

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$  ESASLI CAM SERAMİKLERİN KONTROLLÜ  
KRİSTALİZASYONU VE MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİ

39378

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Met.Müh. Altan ERDOĞAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 8 Eylül 1993

Tezin Savunulduğu Tarih : 21 Eylül 1993

Tez Danışmanı : Doç.Dr.Erdem DEMİRKESEN

Diğer Jüri Üyeleri : Doç.Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU -

: Doç.Dr. Lütfi ÖVENÇOĞLU

EYLÜL 1993

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

## ÖNSÖZ

İleri teknoloji malzemeleri grubu içinde yer alan cam-seramikler, kendilerine özgü yapı ve özelliklerinin sağladığı üstünlükleri nedeniyle teknolojinin değişik dallarında önemli bir ekonomik uygulanabilirlik kazanmışlardır. Kompozit malzeme şeklinde dizayn edilebilen cam-seramiklerin gösterdikleri yüksek performans bu tür malzemelere duyulan ilginin artmasına ve yoğun araştırmaların yapılmasına neden olmuştur.

Seramik teknolojisinde dünyada ve ülkemizde yapılan çalışmalara katkıda bulunmak amacıyla yapmış olduğum bu tez çalışmasında gerek deneylerin irdelenmesinde ve sonuçta ulaşmada gerekse tezin yazımı aşamasında göstermiş olduğu yapıcı eleştirilerinden dolayı sayın Hocam, Doç.Dr. Erdem DEMİRKESEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Mekanik deneylerin gerçekleşmesinde katkılarını gördüğüm fiziksel laboratuvarından teknisyen Mızrap CANIBEYAZ'a ve ayrıca numunelerin SEM'de incelenmesinde , analizlerinde titiz çalışmalarıyla yardımlarını esirgemeyen Elektronik Mikroskobundan tekniker Turgay GÖNÜL ve Teknisyen Hüseyin SEZER'e ayrı ayrı teşekkür ederim.

Tezin son şekli ile yazılmasında emeği geçen sayın Zeynep KILIÇ CERİT'e teşekkürlerimi sunarım. Bu günlere gelmemde desteklerini esirgemeyen ailemin tüm fertlerine teşekkürü bir borç bilirim.

EYLÜL , 1993

Altan ERDOĞAN

## İ Ç İ N D E K İ L E R

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ÖZET.....                                                                              | V  |
| SUMMARY.....                                                                           | VI |
| BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....                                                            | 1  |
| BÖLÜM 2. CAM-SERAMİKLERİN TANIMI VE TARİHÇESİ.....                                     | 3  |
| BÖLÜM 3. CAMLARIN YAPILARI VE CAM OLUŞUM KRİTERLERİ                                    | 5  |
| 3.1. Camların Yapıları.....                                                            | 5  |
| 3.2. Cam Oluşum Kriterleri.....                                                        | 8  |
| 3.2.1. Goldschmidt Teorisi.....                                                        | 8  |
| 3.2.2. Zachariasen Teorisi.....                                                        | 9  |
| 3.2.3. Sun Teorisi.....                                                                | 9  |
| 3.2.4. Stanworth Teorisi.....                                                          | 10 |
| BÖLÜM 4. CAM-SERAMİKLER.....                                                           | 12 |
| 4.1. Camlarda Faz Dönüşümü.....                                                        | 12 |
| 4.1.1. Kristalizasyon.....                                                             | 13 |
| 4.1.2. Faz Ayrışması.....                                                              | 18 |
| 4.2. Camların Kontrollü Kristalizasyonu İçin Çekirdeklenme Elemanları.....             | 21 |
| 4.3. Cam-Seramik Üretimi İçin Cam Seçimi.....                                          | 24 |
| 4.4. Cam-Seramiklerin Üretimi.....                                                     | 26 |
| 4.5. Cam-Seramik Sistemleri.....                                                       | 29 |
| 4.5.1. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Sistemi(LAS Sistemi).. | 29 |
| 4.5.2. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Sistemi(MAS Sistemi)...         | 29 |
| 4.5.3. $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ Sistemi.....                      | 30 |
| 4.5.4. Alkali İçermeyen Yüksek ZnO'li Sistemler.....                                   | 30 |
| 4.5.6. Değişik Alümina Silikat Sistemlerinden Türetilen Cam-Seramikler.....            | 31 |
| 4.5.7. $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ Sistemi.....                      | 31 |
| 4.5.7.1. $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ Sisteminde Faz Dengeleri.....   | 34 |

|                                                                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.5.7.2. $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ Camlarının<br>Kristalizasyonu.....                                                                                | 38  |
| 4.5.7.3. $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ Cam-Seramiklerinin<br>Mekanik Özellikleri.....                                                                    | 41  |
| BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....                                                                                                                          | 48  |
| 5.1. Camların Üretimi.....                                                                                                                                 | 48  |
| 5.2. Kristalizasyon Isıl İşlemleri.....                                                                                                                    | 50  |
| 5.3. X-Işınları Faz Analizleri.....                                                                                                                        | 51  |
| 5.4. Mikroyapı Analizleri.....                                                                                                                             | 51  |
| 5.5. Diferansiyel Termal Analizler (DTA)....                                                                                                               | 51  |
| 5.6. Cam ve Cam Seramiklerin Eğme Mukavemet<br>Testleri.....                                                                                               | 52  |
| BÖLÜM 6. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ                                                                                                         | 54  |
| 6.1. Camların Diferansiyel Termal Analizleri<br>ve Camlaşma Özellikleri.....                                                                               | 54  |
| 6.2. Kontrollü Kristalizasyon ısııl İşlemi<br>Uygulanmış Camların Mikroyapı ve X-<br>Işınları Analizleri İle Belirlenen<br>Kristalizasyon Özellikleri..... | 62  |
| 6.3. Cam ve Cam-Seramiklerin Kırılma<br>Modülleri.....                                                                                                     | 94  |
| SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....                                                                                                                                  | 97  |
| KAYNAKLAR.....                                                                                                                                             | 98  |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                                                                                              | 100 |

## ÖZET

Cam-seramikler, uygun bileşimdeki camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen ve endüstrinin bir çok dalında önemli uygulama potansiyeli kazanmış olan çok kristalli malzemelerdir. Değişik mühendislik uygulamaları için geliştirilmiş bir çok cam-seramik sistemi vardır.

Bu çalışmada incelenen  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  esaslı cam-seramikler, yüksek mekaniksel mukavemet gösterebilen, bileşimleri geniş sınırlar içinde değişebilen,  $\text{P}_2\text{O}_5$  ile çirdeklendirilen cam-seramiklerdir.

Deneyssel çalışmalarda  $\text{P}_2\text{O}_5$  içeriği değiştirilmiş, bileşimleri birbirine yakın iki camın üretimi, camlaşma ve kontrollü kristalizasyon özellikleri incelenmiştir. Saf başlangıç maddeleri kullanılarak hazırlanan ve  $1350^\circ\text{C}$ 'de dökülen cam örneklerine değişik ısı işlemler uygulanarak bu ısı işlem koşullarında meydana gelen faz dönüşümleri ve mikroyapılar, diferansiyel termal analiz, Taramalı Elektron Mikroskopu ve X-ışınları difraksiyon teknikleri ile incelenmiştir. Kristalize olmuş camların kırılma modülleri üç noktalı eğme testi ile ölçülmüştür. Kristalleşmiş camların mikroyapı ve mukavemetleri, uygulanan ısı işlem koşullarına göre irdelenmiştir.

## THE CONTROLLED CRYSTALLIZATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ BASE GLASSES

### SUMMARY

Glass-ceramics are polycrystalline solids prepared by the controlled crystallisation of glasses. Crystallisation is accomplished by subjecting suitable glasses to a carefully regulated heat-treatment schedule which results in the nucleation and growth of crystal phases within the glass. In many cases, the crystallisation process can be taken almost to completion but a small proportion of residual glass-phase is often present.

In glass-ceramics, the crystalline phases are entirely produced by crystal growth from a homogenous glass phase and this distinguishes these materials from traditional ceramics where most of the crystalline material is introduced when the ceramic composition is prepared although some recrystallisation may occur or new crystal types may arise due to solid state reactions. Glass-ceramics are distinguished from glasses by the presence of major amounts of crystals since glasses are amorphous or non-crystalline.

One of the most important criterion in selecting a glass composition for glass-ceramic production is that it shall be capable of being crystallised without the use of prohibitively long heat-treatments. It is also important that the constituents of the glass and their proportions shall be chosen so that crystal types can be developed which will confer upon the final glass-ceramic the desired characteristics.

There are certain glasses which are extremely difficult, if not impossible, to devitrify even with prolonged heating at temperatures at which crystal

growth might be expected. Fairly obviously, glasses of such high stability would be avoided as starting materials for glass-ceramics since, even if devitrification could be achieved by the use of a nucleation catalyst in the glass, the heat-treatment schedule would probably be so long as to be entirely uneconomic. On the other hand, compositions which devitrify so readily that crystal growth occurs during cooling and shaping of the glass are also unsatisfactory.

The requirements, on the one hand for stability during cooling and shaping of the glass, and on the other hand for rapid crystallisation during heat-treatment of the glass, tend to conflict. Glasses which will crystallise reasonably easily during the reheating process will be those containing fairly high proportions of modifying oxides. This is because these oxides weaken the glass network structure by introducing non-bridging oxygen ions in place of bridging oxygen ions which link adjacent  $\text{SiO}_4$  tetrahedra. As the proportion of non-bridging oxygen ions increases, the network structure becomes progressively weakened so that the atomic rearrangements necessary for crystallisation become increasingly probable. There will be upper limiting proportions of modifying oxides which can be present, governed by the requirement to avoid crystallisation of the glass while it is in its molten or semi-molten state.

Generally speaking, the usefulness of a particular modifying oxide in promoting crystallisation of the glass during the controlled heat-treatment process will be determined by the size and charge of the metallic cation. Small cations of high field strength will tend to be surrounded by a more ordered arrangement of oxygen ions than large cations of low field strength. Thus with the small cations the transition to the ordered crystal structure can be accomplished more easily--on this basis, lithium oxide is likely to be a more useful constituent than sodium or potassium oxides and, of the alkaline earthoxides, magnesium oxide will perhaps be the most useful since the field strength of the cation is significantly higher than those of the calcium or barium ions. The latter ions, when present in high concentrations, however, would tend to promote devitrification and calcium or barium oxides could be used as major constituents of certain types of glass-ceramic. Zinc oxide also is a useful constituent of a glass-ceramics since the field strength of the zinc ion is fairly high so that this ion could exert a marked ordering effect on surrounding oxygenions. This would increase the probability of devitrification for glasses

containing high proportions of zinc oxide. The probable effect of zinc oxide upon the glass structure may be even greater than suggested by the simple concept of field strength which treats ions as if they were rigid spheres. The zinc ion, with 18 outer electrons, is not a noble gas cation and it therefore exerts a strong deforming influence upon surrounding anions. For example, the zinc ion in ZnO is surrounded by six oxygen ions. This is evidence of the greater deforming power of the zinc ion and this will be reflected in glass structure by a greater ordering effect of the zinc ion upon neighbouring oxygen ions.

The crystallisation from the glass phase proceeds from distinct centers and crystal growth takes place by deposition of material upon the first tiny crystals or nuclei. Two parts of crystallisation process are therefore distinguished: Nucleation and crystal growth.

Nucleation involves the formation of regions of larger range atomic order than are normally present in the liquid phase. The unstable intermediate states are known as embryos, and the embryos having a critical minimum size which are capable of developing spontaneously into gross particles of the stable phase are known as nuclei. Nucleation may be homogeneous or heterogeneous and it is important to distinguish between the two types. In homogeneous nucleation, the first tiny seeds are of the same constitution as the crystals which grow upon them, but in heterogeneous nucleation the nuclei can be quite different chemically from the crystals which are deposited. One of the chief requirements for a crystallisation catalyst or nucleating agent is that it must be capable of existing in the glass in the form of a dispersion of particles of colloidal dimensions. There are a number of metals and oxides that can be used as nucleation catalyst.

In the present work, the crystallisation behavior of two glasses with compositions  $\text{SiO}_2=69.18$ ,  $\text{Li}_2\text{O}=18.77$ ,  $\text{ZnO}=8.89$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3=0.98$ ,  $\text{CaO}=1.17$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5=0.98$  wt % Glass I. and  $\text{SiO}_2=66.22$ ,  $\text{Li}_2\text{O}=17.96$ ,  $\text{ZnO}=8.51$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3=0.96$ ,  $\text{CaO}=3.43$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5=2.89$  wt % Glass II was investigated.

The dependence of crystallizing phases on the heat-treatment schedule and the influence of  $P_2O_5$  content used as nucleating catalyst on the controlled crystallization process were examined. The aim of the investigation was to understand the relation between properties and microstructure of the glass-ceramics so that suitable heat-treatments schedules could be chosen for producing glass-ceramics with desired properties.

All glasses were prepared by mixing the appropriate amounts of analytical reagents  $Li_2CO_3$ ,  $ZnO$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $SiO_2 \cdot xH_2O$ , and  $Sb_2O_3$ . The mixture, were melted in 75 g. in a platinum crucible at 1200-1259°C for 2-3h and quenched in water. The resulting glass after drying was crushed, mixed and remelted at 1200-1250°C to homogenize the melt. The homogeneous melts were then held at 1350°C for 2 h and poured into preheated graphite molds. The crystalline phases appearing in glasses after various heat-treatments were identified by X-ray diffraction (XRD). The heat-treatment schedules were devised on the basis of differential thermal analysis (DTA) information. The microstructures of several devitrified glasses are investigated by scanning electron microscope (SEM) after polishing, etching in HF solution, and coating with carbon. In addition, fracture modulus of heat-treated samples in composition Glass II were measured as a function of crystallisation conditions.

XRD patterns indicated that,  $Li_2Si_2O_5$  was the first crystallisation product with a spherulitic morphology in both compositions. It was first observed when the samples were held at 510°C for 15 minutes after holding at 450°C for 2 hours. The second crystalline phase is  $Li_2ZnSiO_4$  and was observed above 600°C. The spherulite size was determined to be smaller in Glass II than that of Glass I. This was attributed to the higher  $P_2O_5$  content in Glass II. After this initial crystallisation stage, very fine grained crystals were observed at 650°C in Glass II and at 750°C in Glass II after holding 2 hours at these temperatures.

These microstructural changes may be due to the allotropic transformation of  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ , as indicated in the literature. It was therefore concluded that, the microstructure can be controlled by the phase transformations rather than the  $\text{P}_2\text{O}_5$  content, although the latter have an effect on the microstructure at temperatures at which no phase transformations occur.



## BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Cam-seramikler uygun bileşimdeki camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen çok kristalli malzemelerdir. Kontrollü kristalizasyon çekirdekleşme ve kristal büyüme aşamalarından oluşur. Cama ilave edilen metal veya oksitler çekirdekleşme merkezi etkisi göstererek camın kristalizasyonunda etkin bir rol oynarlar. Kristalin fazlar bu çekirdekler üzerinden büyürler. Kristalizasyon ısı işlemi sonucunda genellikle tamamen kristalleşmiş bir yapı yerine ısı işlem koşullarına ve cam bileşimine bağlı olarak bir miktar artık camsı faz mevcuttur.

Klasik seramik malzemelerle cam-seramik malzemeler arasında gerek üretim teknolojisi ve gerekse yapı ve özellikler açısından önemli farklılıklar vardır. Klasik seramik teknolojisinde başlangıç malzemesi olarak toz halindeki oksit esaslı mineraller kullanılır. Tozlara soğuk presleme ve bunu izleyen sinterleme, sıcak presleme, slip döküm gibi tekniklerle şekil vererek sonuç ürün elde edilir. Cam-seramik teknolojisinde başlangıç malzemelerinin ergitilmesi ile bir ara ürün olarak cam elde edilir. Cama daha sonra uygulanan kontrollü ısı işlem sonucu yüksek oranda kristalleşmiş bir yapı elde edilir. Camların akışkanlık özelliklerinin uygun olması durumunda karmaşık şekilli parçaların üretimleri mümkündür. Kristalizasyon koşullarının iyi seçilmesi durumunda birkaç mikron boyutunda kristalleri içeren bir yapı elde edilir. Klasik seramik teknolojisinde ise karmaşık şekilli parçaların üretimlerinde önemli problemlerle karşılaşılır ve elde edilen malzemede tane boyutu 100-200 mikron kadardır. Tane boyutundaki bu fark cam-seramiklerin üstün mekaniksel

özellikler göstermesine neden olur. Diğer taraftan, klasik seramik malzemelerde yapıda her zaman bir miktar porozite vardır. Tamamen giderilmeyen bu porozite malzeme özelliklerini önemli ölçüde düşürür. Cam-seramiklerde ise porozite sıfır mertebesinde dir. Porozitesiz ve ince taneli yapı cam-seramiklerin üstün mekaniksel davranışlarını açıklar.

Kontrollü kristalizasyon ısı l işlemi uygulanabilecek değişik cam bileşimleri vardır. Bileşim ve ısı l işlem koşullarının uygun olarak seçilmesi ile düşük veya yüksek ısı l genleşmeli, yüksek mukavemetli, kimyasal çözeltilere karşı yüksek korozyon direnci gösterebilen veya arzu edilen dielektrik özelliklere sahip cam-seramikler üretilir. Örneğin, kısaca LAS cam-seramikleri olarak bilinen  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  sisteminin karakteristik özelliklerinden birisi bileşime bağı l olarak ısı l genleşme katsayısı sıfır ile çok yüksek değerler arasında değişebilen cam-seramiklerin üretilmesidir. Düşük genleşmeli cam-seramikler ısı l şok direncinin önemli oldu ğ u uygulamalar için önem kazanırken, yüksek genleşmeli cam-seramikler metaller üzerine seramik kaplamalar için uygundur lar.

Bu çalışmada incelenen  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  esaslı cam-seramikler yüksek mukavemet özelli ğ i gösterebilen, metaller üzerine kaplanabilen malzemelerdir. Mukavemet ve ısı l genleşme özellikleri bileşimlerine bağı l olarak değişir. Yapılan deneysel çalışmalarda değişen çekirdekletirici miktarına bağı l olarak iki bileşim üzerinden çalışıldı. 69,18  $\text{SiO}_2$ , 8.89  $\text{ZnO}$ , 18.77  $\text{Li}_2\text{O}$ , 0.98  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 1.17  $\text{CaO}$ , 0.98 % Ağ.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (Cam I), 66.22  $\text{SiO}_2$ , 8.51  $\text{ZnO}$ , 17.96  $\text{Li}_2\text{O}$ , 2.89  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 3.43  $\text{CaO}$ , 0.96 % Ağ.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (Cam II) içeren camın üretimi, kontrollü kristalizasyonu incelenmiş ve ayrıca Cam II'nin üç-noktalı eğme testi ile mukavemeti belirlenmiştir. Mikroyapı ve mukavemetin ısı l işlem koşullarına bağı l olarak değişiminden, söz konusu cam-seramiğin optimum üretim koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

## BÖLÜM 2. CAM-SERAMİKLERİN TANIMI VE TARİHÇESİ

Cam-seramikler çekirdekleşme ve kristal büyüme adımlarını içeren ve genellikle yapılarında artık camsı faz bulunan malzemelerdir. Cam-seramikleri camlardan ayıran temel öge, yapıda ana faz olarak kristalin fazın bulunmasıdır. Camların uygun bir sıcaklık ve sürede tutulması durumunda seramik malzeme elde edilir.

İlk cam-seramiği üreten Reaumur adındaki Fransız kimyacısıdır. Reaumur yaptığı deneylerde, alçıtaşı ve kum karışımı içine cam şişeleri yerleştirmiş ve bir kaç gün boyunca ısıtarak opak porselen elde etmiştir. Bu çalışmada Reaumur her ne kadar camı çok kristalli bir seramiğe dönüştürmüştü, kontrollü kristalizasyonu başaramamıştır. Bu yöntemle üretilen malzemenin iki özelliği vardır. [4]

- Düşük mekanik mukavemet
- Isıl işlem süresince distorsiyonların olması.

Bu çalışmalardan yaklaşık 200 yıl sonra A.B.D.'de Corning Glass Works'da yapılan araştırmalar cam-seramiklerin günümüzdeki gelişimine yol gösterdi. Bu gelişmelerden elde edilen ilk önemli sonuç fotosensetif (ışığa hassas) camların üretilmiş olmasıdır. Fotosensetif camlar küçük miktarda Cu, Ag, Au içerirler. Camların ısıtılması süresince bu elementler çok küçük kristaller şeklinde yapıya çökerler. Bu işlemi hızlandırmak için, cam ısıtılma işlemine tabi tutulmadan önce ultraviyole ışıkla uyarılır.

S.D.Stoskey yapmış olduğu çalışmalarda fotosensetif camları çekirdekletirici olarak  $TiO_2$  kullanarak kristalleştirmiş ve mukavemetli, elektriksel direnci yüksek cam-seramik elde etmiştir. Bu tür camlarda  $TiO_2$ 'in yanısıra Cu, Ag,Au gibi metaller de çekirdeklenme elemanı olarak kullanılmıştır [1].

Mc Millan ise metalik fosfatları çekirdeklenme elemanı olarak kullanmıştır [1].

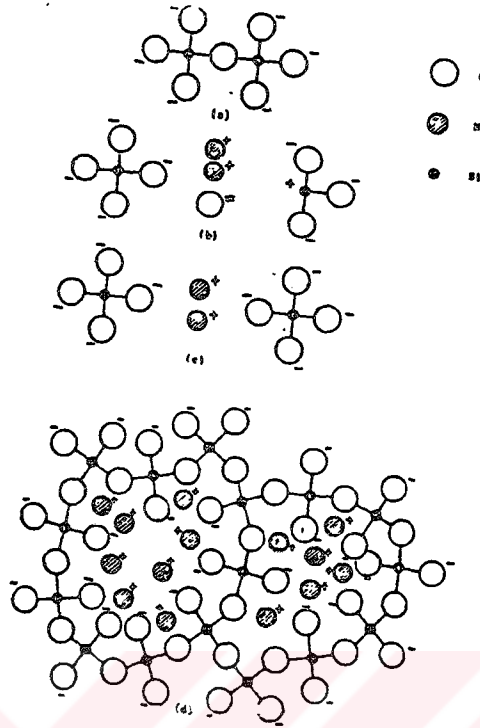
Camların kontrollü kristalizasyon mekanizmaları ve bu mekanizma üzerinde çekirdeklenme elemanlarının etkileri belirlendikten sonra çok değişik bileşimlerdeki camların ısıt işlemleri ile mekaniksel özellikleri, ısıt genleşmeleri geniş bir aralıkta değişebilen cam-seramikler üretilmiştir. Bu tür malzemeler günümüzde değişik uygulamalarda kullanılmaktadır [1].

### BÖLÜM 3. CAMLARIN YAPILARI VE CAM OLUŞUM KRİTERLERİ

#### 3.1. Camların Yapıları

Silikat camları,  $\text{SiO}_4^{4-}$  tetrahedrleri arasında çok sayıda köprü yapıcı oksijenin bulunduğu üç boyutlu bir şebeke yapısına sahiptir. Bu yapıda Si-O ve O-O bağ uzunlukları kristalin silikatlardaki uzunluklara oldukça yakındır. Ancak cam içinde benzer (eşdeğer) bağlar arasındaki açılar her bir tetrahedrde aynı olmayıp belirli sınırlar içinde değişir. Bağ açılarındaki bu düzensizlikler atomlararası mesafenin değişmesine ve kristalin malzemelerin karakteristik özelliği olan simetrisinin bozulmasına neden olur.

Silikat kristallerinde  $\text{Si}^{4+}$  ve  $\text{O}^{2-}$  iyonları dışındaki  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$  gibi diğer iyonlar kristal yapısının belirlenmesinde fonksiyonel bir rol oynarlar. Bu tür iyonlar  $\text{SiO}_4^{4-}$  şebekesindeki arayer boşluklarında veya "hollerde" rastgele biçimde yer alırlar. Cam içersinde tetrahedrlar arasındaki bağ açılarının sabit olmayışı, düzensiz boyut ve şekle sahip hollerin artmasına neden olur. Cam bileşiminde bulunan sodyum ve kalsiyum gibi katyonların şebeke yapısı üzerindeki etkileri ve şebeke içindeki konumları Şekil 3.1 ve 3.2'de iki boyutlu olarak gösterilmiştir.

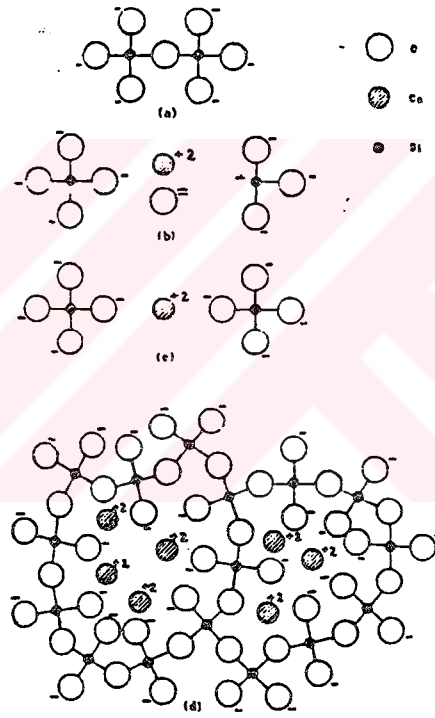


ŞEKİL: 3.1. SiO<sub>2</sub> İle Na<sub>2</sub>O Arasındaki Reaksiyon Ve  
bu Reaksiyon Sonucu Oluşan Camın Yapısı  
(a) SiO<sub>2</sub> yapısı (c) Na<sub>2</sub>O 'in oksijen bağıni koparması [2]  
(b) Na<sub>2</sub>O 'in yapıya girmesi (d) Na<sup>+</sup> iyonlarının hollere yerleşmesi

Şekil 3.1.a'da Si-O şebeke yapısı gösterilmiştir. (b) de, bu yapıya giren Na<sub>2</sub>O'nun Si-O bağıni koparıp köprü yapıcı oksijeni çıkardığı, (c) de ise çıkarılan köprü yapıcı oksijenin, bir oksijen atomu eksik olan sağdaki tetrahedrin silisyum atomu tarafından kuvvetli bir şekilde çekilmesi temsil edilmiştir. Yapıya çok sayıda Na<sub>2</sub>O moleküllerinin girmesi durumunda bunların her biri Si-O bağlarını koparır ve tetrahedrlerdeki doymamış oksijen iyonları sodyum iyonları tarafından nötralize edilirler. Sonuçta oluşan cam yapısı Şekil 3.1.d'de gösterilmiştir. Bu yapıdan anlaşıldığı gibi, sodyum iyonları, elektriksel nötralizasyonu sağlayacak şekilde silikatın "açık yapısında" (holler) yer alırlar. Cam yapısındaki Na<sup>+</sup> iyonlarının O<sup>2-</sup> iyonlarını tutma kuvveti, daha küçük çaplı fakat daha yüksek valanslı Si<sup>4+</sup> iyonlarından daha düşüktür. Bu

nedenle sodyum iyonları yapı içinde hareket etme eğilimi gösterirler. Eğer  $\text{Na}^+$  iyonu içeren bir cama elektrik potansiyeli uygulanırsa sodyum iyonları katoda doğru hareket ederler ve camın anod tarafındaki  $\text{Na}^+$  iyonu konsantrasyonu azalır ve sonuçta akım geçmez.

Cam yapısına sodyum iyonları yerine kalsiyum iyonlarının girmesi ve  $\text{CaO-SiO}_2$  cam yapısını oluşturması Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



ŞEKİL: 3.2.  $\text{SiO}_2$  ile  $\text{CaO}$  Arasındaki Reaksiyon Ve Bu Reaksiyon ile Oluşan Camın Yapısı

(a)  $\text{SiO}_2$  yapısı

(b)  $\text{CaO}$  'in yapıya girmesi

(c)  $\text{CaO}$  'in oksijen bağını koparması

(d)  $\text{Ca}^{++}$  iyonlarının hollere yerleşmesi [2]

Genel mekanizma yine  $\text{SiO}_4^{4-}$  tetrahedrlerindeki köprü yapıcı oksijenlerin Si-O bağlarının koparılması sonucu çıkarılması, pozitif ve negatif yüklerin dengelenmesidir. Ancak,  $\text{Ca}^{2+}$  iyonları yaklaşık olarak  $\text{Na}^+$  iyonları ile aynı boyutta olmakla beraber elektrik yükü sodyum iyonunun iki katı olduğundan oksijen iyonları tutma kuvveti daha yüksektir. Bağ kuvvetinin yükselmesi şebeke yapısındaki hollerde  $\text{Ca}^{2+}$  iyonlarının hareketinin daha sınırlı olmasına neden olur, ve camın elektriksel iletkenliği düşer. Buna göre, cam yapısındaki katyonların hareket yetenekleri boyut ve valanslarına, şebeke yapıcı oksijenlerle olan bağ kuvvetlerine (iyonik bağ) bağlıdır.

### 3.2. Cam Oluşum Kriterleri

Prensip olarak, sıvı fazdan itibaren kristalizasyonu önleyecek kadar hızlı soğutulabilen her malzeme cam haline dönüştürülebilir. Pratikte ise, gerçekleştirilebilecek soğuma hızları sınırlıdır. Buna göre, pratik olarak sağlanabilen soğutma hızlarıyla kristalizasyonun önlenmesi durumunda camsı faz elde edilebilir. Bu açıdan, değişik malzemelerin "camlaşma eğilimleri" arasında farklar vardır.

Oksit esaslı malzemelerin cam oluşturma eğilimleri için değişik araştırmacılar tarafından önerilen kriterler şunlardır;

#### 3.2.1. Goldschmidt Teorisi

A, bir metal katyonunu göstermek üzere,  $\text{A}_m\text{O}_n$  genel formülü ile ifade edilen bir oksit için, camlaşma eğilimi ile iyonik yarıçaplar arasında bir ilişki vardır. Cam yapıcı oksitlerde  $R_A/R_O=0.2-0.4$  arasındadır. Oksit esaslı iyonik bileşiklerde iyonik yarıçapların oranı koordinasyon sayısını belirler.  $R_A/R_O=0.225$  olduğunda

koordinasyon sayısı 4 olmakta ve silikat camlarının çoğunda görülen tetrahedral konfigürasyon ortaya çıkmaktadır. Tetrahedrler ise şebeke yapısı oluşturarak camlaşmayı teşvik ederler.

### 3.2.2. Zachariasen Teorisi

Zachariasen'nin şebeke yapısı hipotezine göre bir oksidin cam yapabilmesi için;

- Oksijen atomu ikiden fazla A atomu ile birleşmemelidir.
- Metal katyonunun (A) koordinasyon sayısı düşük olmalıdır (3 veya 4).
- Tetrahedrler birbiri ile kenar ve yüzeylerinden değil köşelerinden birleşmelidir.
- Tetrahedrlerin en az üç köşesi diğerleri tarafından paylaşılmalıdır (Şebeke yapısı oluşturmalıdır).

### 3.2.3. Sun Teorisi

Sun tarafından ileri sürülen kriter oksitlerdeki tek bağ mukavemeti ile ilgilidir. Bir malzemede kristalleşme atomik yeniden düzenlenme sonucu meydana geldiğinden kristalleşme sırasında bazı bağların kopup yeniden düzenlenmeleri gerekir. Bağlar ne kadar kuvvetli olursa yeniden düzenlenme o derece yavaş olacak ve cam oluşumu kolaylaşacaktır. Sun tarafından ileri sürülen tek bağ mukavemeti yerine bağ mukavemeti ile ergime sıcaklığı arasında ilişki kuran kriter daha doğru ve hassas sonuçlar vermektedir. Bu kritere göre bağ mukavemeti /ergime sıcaklığı oranı, bağların kopması için gerekli ısı enerjisinin bir ölçüsüdür.

### 3.2.4. Stanworth Teorisi

Stanworth tarafından önerilen teoriye göre oksitlerin cam yapıcı özellik taşıyabilmeleri için;

- 1- Katyon valansı 3 veya daha büyük olmalı
- 2- Cam yapma eğilimi katyon boyutunun küçülmesiyle artar.
- 3- Anyon ve katyonun elektronegativiteleri arasındaki fark Pauling skalasında 1.5-2.1 arasında olmalıdır.

Stanworth bu kriterleri kullanarak oksitleri 4 grupta toplamıştır;

- 1- Kuvvetli cam yapıcılar;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ .
- 2- Orta derecede cam yapma eğilimi gösterenler; bunlar ancak hızlı soğutma ile cam oluşturabilirler. Sb, V, W, Mo ve Te metallerinin oksitleri bu gruba girerler.
- 3- Ara oksitler; bunların hızlı soğutma ile tek başlarına cam yapma özellikleri yoktur, ancak cam oluşturmaya oksitlerle ikili kombinasyonlarında cam yapabilirler. Alüminyum, galyum, titanyum, tantalum, niobyum, bizmut ve zirkonyumun oksitleri bu özelliği taşır. Örneğin alüminyum oksit tek başına cam oluşturamaz, ancak cam şebekesinin oluşumunda yer alabilir.
- 4- Cam yapmayan oksitler.

Yukarıda açıklanan bu 4 kriter değişik oksitlerin camlaşma özelliklerini açıklamakla birlikte bu kriterlere uymayan bazı istisnalar vardır [3].

Cam yapma özelliğine sahip bazı oksitlerin ergime sıcaklığı, ergime sıcaklığındaki viskoziteleri, tek bağ mukavemeti ve katyonun koordinasyon sayısı Tablo 3.1'de verilmiştir.

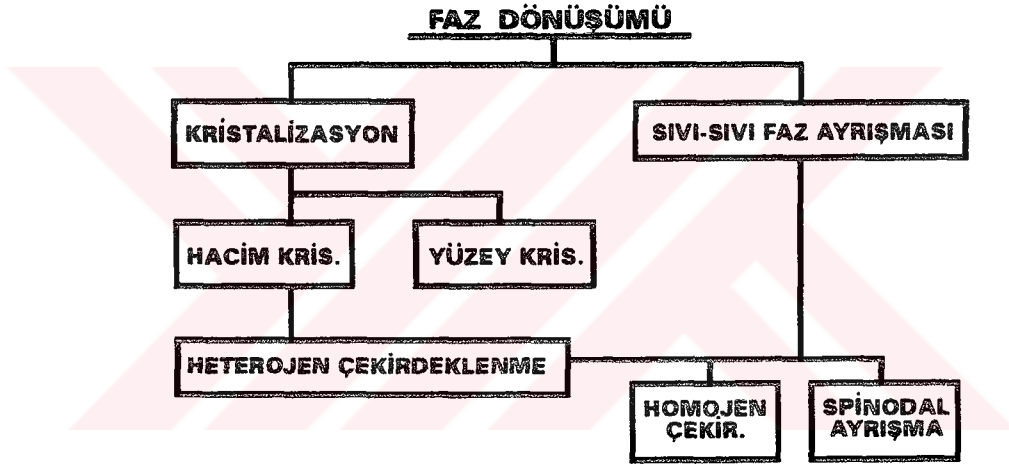
TABLO: 3.1. Bazı Oksitlerin Ergime Sıcaklığı, Ergime Sıcaklığındaki Viskoziteleri, Tek Bağ Mukavemeti ve Katyonun Koordinasyon Sayısı Arasındaki İlişki [3],

| Metal                               | Koordinasyon sayısı | Tek Bağ Mukavemeti (k.cal.mol <sup>-1</sup> ) | Ergime Sıcaklığı (°C) | Viskozite (Paises) |
|-------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------|-----------------------|--------------------|
| B(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )   | 3                   | 119(-B-O)                                     | 450                   | 10 <sup>5</sup>    |
| B(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )   | 4                   | 89(-B-O)                                      |                       |                    |
| Si(SiO <sub>2</sub> )               | 4                   | 106(Si-O)                                     | 1710                  | 10 <sup>7</sup>    |
| Ge(GeO <sub>2</sub> )               | 4                   | 108(Ge-O)                                     | 1115                  | 10 <sup>7</sup>    |
| P(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )   | 4                   | 111(P-O)                                      | 580                   | 5x10 <sup>7</sup>  |
| V(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )   | 4                   | 112(V-O)                                      |                       |                    |
| Sb(Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 4                   | 85(Sb-O)                                      |                       |                    |

## BÖLÜM 4. CAM-SERAMİKLER

### 4.1. Camlarda Faz Dönüşümü

Camlarda görülebilecek faz dönüşümleri aşağıda Şekil 4.1'de verilmektedir.



ŞEKİL: 4.1. Camlarda Görülen Faz Dönüşümleri [4].

Camlarda iki esas faz dönüşümü vardır.

- 1- Kristalizasyon
- 2- Faz ayrışması

#### 4.1.1. Kristalizasyon

Kristalizasyon, cam fazından bir veya daha fazla sayıda kristalin fazın çekirdeklenip büyümesidir. Bu fazlar camın başlangıç bileşimi ile aynı veya farklı bileşimde olabilirler. Cam-atmosfer arayüzeyinde çekirdeklenen fazların büyümesi sonucu yüzey kristalizasyonu meydana gelir. Yüzey kristalizasyonunda kristalleşen fazlar genellikle arayüze dik yönde büyürler.

Hacımsal kristalizasyonda kristal büyümesi malzeme içindeki çekirdeklenme merkezlerinde başlar ve bütün hacımda kristalizasyon meydana gelir. Çekirdeklenmeyi başlatan merkezler yabancı maddeler ise "heterojen çekirdeklenme", camı oluşturan bileşenlerden biri ise "homojen çekirdeklenme" olarak adlandırılır. Yüzey kristalizasyonu sadece, cam yüzeyinde meydana geldiğinden, camın iç kısımlarında kristalizasyon görülmez. Buna karşılık hacımsal kristalizasyonda tüm cam kütlesi kristalize olur. Cam-seramiklerin üretimi açısından hacımsal kristalizasyon önem taşır.

Camlarda sıvı fazdan itibaren meydana gelecek kristalizasyon, diğer malzemelerde olduğu gibi, iki aşamadan oluşur. İlk aşamada çekirdekler oluşur, ikinci aşamada ise bu çekirdekler büyürler. Klasik çekirdeklenme-büyüme teorisinden bilindiği gibi, homojen çekirdeklenmenin meydana gelebilmesi için bu çekirdeklerin belirli bir "kritik boyuta" ulaşmaları gerekir. Bu kritik boyuta ulaşan çekirdekler "kararlılık" kazanırlar ve kristal büyümesi

bu çekirdekler üzerine taşınım (difüzyon) sonucu gerçekleşir. Eğer çekirdekler kritik boyutun altında kalırlarsa "embriyon" olarak adlandırılırlar. Embriyonlar kararsız olup tekrar çözünürler. Kritik çekirdek boyutu sıcaklığa bağlı olup katılaşma noktasında sonsuzdur ve sıcaklık düştüğünde azalır. Homojen çekirdeklenmede  $r$  yarıçapında çekirdeklerin (küresel şekilli) oluşumu ile sıvı - katı faz dönüşümünde serbest enerji değişimi;

$$\Delta G = - \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \Delta G + 4 \pi r^2 \cdot \sigma \quad (4.1)$$

ifadesinden bulunabilir. Bu ifadede serbest enerji değişimini meydana getiren iki terim vardır;  $-\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G$  terimi,  $-\frac{4}{3} \pi r^3$  haciminde çekirdeğin oluşumu (kristal) sonucu meydana gelen serbest enerji değişimidir. İkinci terim ise,  $4 \pi r^2$  yüzey alanına sahip çekirdeğin oluşumu ile yüzey gerilimi (arayüzey enerjisi)  $\sigma$ , nedeniyle meydana gelen enerji artışını temsil eder. Birinci terim ile sağlanan serbest enerjideki azalma, ikinci terime göre sağlanan artıştan daha büyük olduğunda (sonuç negatif çıktığında) toplam serbest enerji azalacağından kristalleşme gerçekleşecektir. Serbest enerjideki bu değişim  $r$  yarıçapındaki çekirdeğin boyutuna bağlı olduğundan, serbest enerjide düşme meydana getirecek  $r^*$  yarıçapındaki kriter çekirdek boyutu (4.1) denkleminde  $\Delta G$ 'nin  $r$ 'ye göre türevini alıp sifıra eşitliyerek bulunabilir;

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = - \frac{12}{3} \pi r^2 \cdot \overline{\Delta G} + 8 \pi r \cdot \sigma = 0$$

$$r^* = \frac{2\sigma}{\overline{\Delta G}} \quad (4.2)$$

Böylece, yarıçapı  $r^*$ 'den daha küçük olan embriyonlar kararsız olacak ve tekrar çözünecek iken, yarıçapı  $r^*$ 'den daha büyük olanlar kararlı çekirdekleri oluşturacak ve büyüyeceklerdir. Kritik boyutta ( $r^*$  yarıçapında) çekirdekler mevcut olduğunda sistemin toplam serbest enerjisiinde meydana gelecek düşme  $\Delta G^*$  ile gösterilirse, bu değer (4.2) eşitliği ile bulunan kritik boyut değerini (4.1) eşitliğinde yerine koyarak bulunabilir;

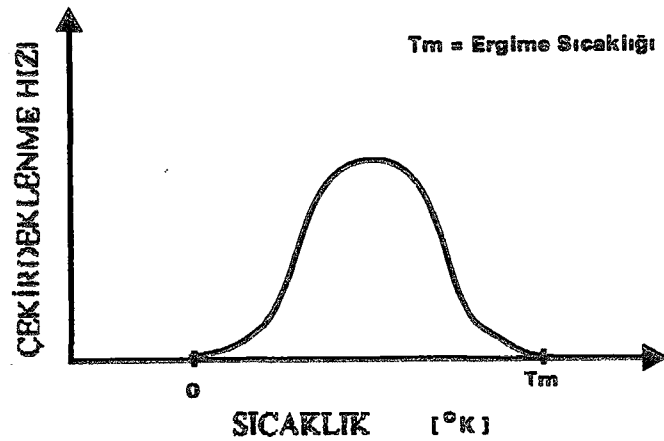
$$\begin{aligned} \Delta G^* &= - \frac{4}{3} \pi \left( \frac{2\sigma}{\overline{\Delta G}} \right)^3 \cdot \overline{\Delta G} + 4 \pi \left( \frac{2\sigma}{\overline{\Delta G}} \right)^2 \cdot \sigma \\ \Delta G^* &= \frac{16 \pi \sigma^3}{3 (\overline{\Delta G})^2} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Buna göre, kristalizasyonun gerçekleşebilmesi için  $r^*$  boyutundaki kritik yarıçaplı çekirdeklerin oluşumu ile serbest enerjide  $\Delta G^*$  değerinde bir düşme sağlanmalıdır.  $\Delta G^*$  "kristalizasyon için (homojen çekirdeklenmede) serbest enerji engeli" olarak adlandırılır. Serbest enerjide ancak bu değerde bir düşme sağlandığı zaman kristalizasyon başlayacaktır. Bu engelin aşılması için de çekirdek boyutunun  $r^*$  değerinde olması gerekir.  $\Delta G^*$  enerji engeli "çekirdeklenme için termodinamik engel" olarak da bilinir. Birim hacimde meydana gelen çekirdeklenme hızı; (I)

$$I = \exp \left( A - \frac{\Delta G_{vis.}}{RT} - \frac{\Delta G^*}{RT} \right) \quad (4.4)$$

Bu ifade de  $\Delta G^*$ , (4.3) eşitliği ile verilen termodinamik engel'i (serbest enerji değişimi) temsil ederken

$\frac{\Delta G_{Vis.}}{RT}$  ifadesinde yer alan  $\Delta G_{Vis.}$  terimi "Viskos akma için gerekli aktivasyon serbest enerjisi" ni temsil eder.  $\Delta G_{Vis.}$  teriminin taşıdığı anlam ve (4.4) eşitliğinde bulunma nedenini şu şekilde açıklayabiliriz; embriyonlardan kararlı çekirdeklerin oluşumu için atomik veya moleküler hareket (taşınım) gereklidir. Bu taşınımın, ortamın viskozitesi (camın viskozitesi) arttığında zorlaşır. Bu nedenle  $\Delta G_{Vis.}$  terimi yerine deneysel olarak bulunan  $E_{Vis.}$  "ölçülmüş aktivasyon enerjisi" terimi alınır. Bu terim  $\frac{d \ln \eta}{d(1/T)}$  ile orantılıdır.  $d \ln \eta - d(\frac{1}{T})$  diyagramında doğrunun eğimi  $E_{Vis.}$  değerini verir. Viskozite ( $\eta$ ) sıcaklığa bağlı olarak değiştiğinden, her bir sıcaklık için viskozite değeri ölçülerek  $E_{Vis.}$  değeri bulunabilir. Bu terim yerine, atomik veya moleküler hareket ile ilgili diğer parametrelerin de alınması mümkündür, ancak, viskozite kolaylıkla ölçülebildiğinden  $E_{Vis.}$  değeri tercih edilir. (4.4) eşitliğindeki A sabiti "çarpışma faktörü" olarak adlandırılır ve difüzyon denklemlerindeki sabit ile aynı anlamı taşır (4.4) eşitliğinde  $\frac{\Delta G_{Vis.}}{RT}$  terimi sıcaklıkla değişmektedir.  $\frac{\Delta G^*}{RT}$  terimi  $\frac{\Delta G_{Vis.}}{RT}$  ise katılaşma noktası ve mutlak sıfır sıcaklığında sonsuz olup ara sıcaklıklarda minimum değeri alır. Bu nedenle çekirdeklenme hızının (I) sıcaklıkla değişim eğrisi Şekil 4.2'deki gibidir.



ŞEKİL: 4.2. Çekirdeklenme Hızı ile Sıcaklık Arasındaki İlişki [4].

(4.4) ifadesine göre viskozitenin artması taşınımı zorlaştıracığından çekirdeklenme hızını düşürecektir. Bu nedenle  $\frac{\Delta G_{vis.}}{RT}$  terimi çekirdeklenmeye karşı "kinetik engel" olarak adlandırılır. Böylece homojen çekirdeklenme ile kristalizasyonun gerçekleşmesi için "termodinamik" ve "kinetik" engellerin aşılması gerekir. Gerek camlarda ve gerekse polimerlerde ergime sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda homojen çekirdeklenmenin sağlanması mümkündür. Bunun yanı sıra, endüstriyel üretim koşullarında sistemde heterojen çekirdeklenmeye neden olabilecek yabancı partiküller de hemen her zaman mevcuttur. Bu durumda, her iki tür malzemede de (cam ve amorf polimerler) çekirdeklenme hızı ve büyüme hızının düşük olmasında kinetik engelin büyük bir öneme sahip olduğu açıktır. Metal veya alaşımların ve diğer anorganik malzemelerin sıvı durumdaki viskoziteleri düşük (dolayısıyla  $E_{vis.}$  aktivasyon enerjileri düşük) olup kolayca kristalleşirler.  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$  gibi "mükemmel cam yapıcı" sistemler de üç boyutlu "şebeke yapısı" vardır. Bu tür bir yapının akışkanlık özelliği zayıftır. Cam bileşimine girdiği zaman şebeke yapısını bozan oksitlerin kristalizasyona neden olmaları veya camlaşma özelliğini düşürmeleri bu şekilde açıklanabilir.

Camların kristalizasyonu heterojen çekirdeklenme sonucu daha hızlı ve kolay meydana gelir. Bunun nedeni sistemde hazır çekirdeklenme merkezlerinin (yüzeylerin) mevcut olmasıdır. Endüstriyel cam üretim koşullarında bu tür emrüteler hemen her zaman vardır. Ancak ergimiş cam banyosu, oksit türündeki pek çok yabancı maddeyi çözme özelliği taşır.

Kristalizasyonun ikinci aşaması, kararlılık kazanmış çekirdeklere atomik veya moleküler hareket ile taşınım sonucu kristal büyümesidir. Kristal büyümesinde de " Kinetik engel " önem taşır. Kinetik engel viskozite ile ilgili olduğundan, sıcaklıktaki artış viskoziteyi düşürüp atomik veya moleküler hareketi (difüzyon) arttıracığından büyüme hızı(kristalleşme) artacaktır. Amorf bir fazdan kristalin fazın veya fazların oluşumu atomik veya moleküler yeniden düzenlenmeyi gerektirdiğine göre, bu düzenlenmenin kolay veya zor olması kristalizasyonun kolay veya zor olmasına bağlı olacaktır. Bu ise cam bileşimi ile ilgilidir. Genel olarak basit yapıllı camlarda kristalizasyon kolay iken, çok bileşenli kompleks yapıllı camlarda kristalleşme zorlaşır.

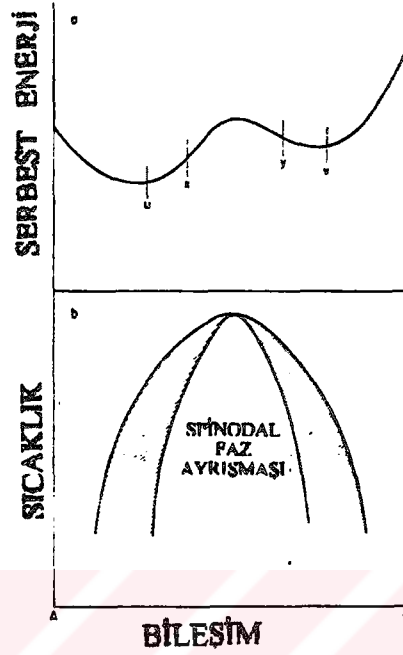
#### 4.1.2. Faz Ayrışması

Cam yapıcı bazı sistemlere uygulanan ısı işlemler kristalin olmayan iki faz ayrışmasına neden olabilir. Bu faz ayrışması likidüs sıcaklığının üstünde olursa "kararlı karışmazlık" likidüs sıcaklığının altında meydana gelirse "yarı kararlı karışmazlık" veya "cam-içinde-cam faz ayrışması" olarak adlandırılır. Faz ayrışmasının çekirdeklenme ve büyümeden önce meydana gelmesi durumunda kristalizasyon kinetiğinde önemli değişimler görülebilir. Cam-seramik malzemelerin üretimi açısından önem taşıyan cam-içinde-cam faz ayrışması iki mekanizma ile meydana gelebilir;

- a)- Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması
- b)- Spinodal faz ayrışması

Birinci mekanizma, kristallerin çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasına benzer şekilde gerçekleşir. İkinci mekanizmada ise kristalizasyon için çekirdeklenmeye ihtiyaç duyulmaz. Faz ayrışmasının meydana geldiği bir ikili

sistemde serbest enerji-bileşim ve bileşim sıcaklık(denge diyagramı) diyagramları aşağıda gösterilmiştir.



ŞEKİL: 4.3. Camlarda Faz Ayrışmasının Görüldüğü Bileşim-Sıcaklık-Serbest Enerji Diyagramı [4].

Serbest enerji-bileşim diyagramında U ve V ile temsil edilen iki minimum nokta U-V bileşim aralığında faz ayrışmasının meydana geleceğini göstermektedir, zira bu noktalardan çizilen ortak teğet, serbest enerjide faz ayrışması sonucu düşmenin görüleceğini ifade etmektedir. Sıcaklık-bileşim diyagramında iki kubbe görülmektedir. Bunlardan dışdaki kubbe, serbest enerjinin sıcaklıkla değişimi sırasında U ve V noktalarının konumlarının geometrik yerini temsil eder. Sıcaklık düştüğünde iki minimum nokta birbirinden ayrılırken (aralarındaki mesafe büyüyüp, kubbenin genişliği artarken), sıcaklık yükseldikçe bu noktalar birbirine yaklaşırlar. Böylece, U ve V noktalarının konumlarının sıcaklığa bağlı olarak değişmesi sonucu dış kubbe çizilmiş olur. İki minimum noktanın çakıştığı

T<sub>c</sub> sıcaklığında kubbenin tepesi oluşur (kritik sıcaklık) serbest enerji eğrisinde X ve y ile gösterilen noktalar "büküm noktaları" dır. X ve y arasındaki bileşim aralığında serbest enerji-bileşim eğrisinin ikinci mertebeden diferansiyeli  $\frac{\partial^2 G}{\partial C^2}$  negatiftir. Bu nedenle, bu bölgede bileşimdeki küçük değişimler serbest enerjide azalmaya neden olur. X-y aralığındaki bileşim değişimleri serbest enerjide düşme meydana getirdiğinden kararlı olup büyüme eğilimi gösterirler. Bu bölge içinde meydana gelen faz ayrışması çekirdeklenmeye ihtiyaç göstermez ve "spinodal ayrışma" olarak adlandırılır. Denge diyagramında içteki kubbe, serbest enerji eğrisinde X ve y büküm noktalarının konumlarının sıcaklıkla değişiminin geometrik yerini oluşturur. T<sub>c</sub> kritik sıcaklığında X ve y noktaları çakışırlar. İçteki kubbenin oluşturduğu spinodal faz ayrışması bölgesindeki çekirdeklenmeye ihtiyaç duyulmadan kristalizasyon meydana gelir. İç ve dış kubbeler arasında yer alan U-x ve V,y bileşim aralığında  $\frac{\partial^2 G}{\partial C^2}$  pozitif olup, bu aralıkta bileşimde meydana gelen değişimler kararsızdırlar ve serbest enerjide artışa neden olurlar. Bu nedenle U-x, V-y aralığında bileşim değişimi sonucu oluşan çekirdeklerin kararlılık kazanabilmeleri için çekirdeklerin kritik boyut engelini aşmaları gerekir. Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ile spinodal faz ayrışması mekanizmaları arasındaki temel farklılıklar şu şekilde özetlenebilir; çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasında ayrılan iki faz arasında belirgin bir arayüzeyin bulunmasına karşılık spinodal faz ayrışmasında arayüzey ancak ayrışmanın ileri aşamalarında belirginleşir. İkinci olarak, spinodal ayrışmada ayrışmanın meydana geldiği bölgeler düzgün bir şekilde birbirinden ayrılmış iken, çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasında fazlar arası mesafelerde düzensizlikler vardır. Faz morfolojisi açısından ise, çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ile kristalleşen fazlar genellikle küresel şekilli iken, spinodal mekanizmayla büyüyen kristaller temas derecesi yüksek iğnesel

şekillidirler. İki mekanizma arasındaki önemli bir fark, spinodal ayrışmada ikinci faz bileşiminin ayrışma sürecince değişmesine karşılık çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasında ayrışan faz bileşimi çekirdeklerin oluşum aşamasından itibaren sabittir.

Faz ayrışması gösteren ikili bir sistemde karışmazlık sınırının üstündeki bir sıcaklıktan itibaren yapılan soğutma sırasında, önce çekirdeklenme-büyüme mekanizmasının daha sonra da spinodal faz ayrışması mekanizmasının geçerli olduğu bölgelerden geçirileceği Şekil 4.3'den anlaşılmaktadır. Bu nedenle normal bir soğutmanın yapıldığı sistemlerde faz ayrışmasının spinodal ayrışmadan çok, çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasıyla meydana gelmesi muhtemeldir.

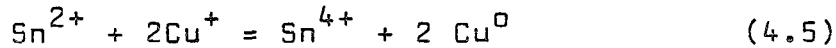
Camlarda kristalizasyondan önce faz ayrışmasının meydana gelmesi camın kristalizasyon davranışını ve mikro yapısını önemli derecede etkileyebilir. Ayrışan fazlar daha sonraki kristalizasyon aşamasında heterojen çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler. Faz ayrışması gösteren camların kontrollü kristalizasyonu ile elde edilen ince mikroyapı kısmen, çekirdeklenme yoğunluğundaki artış, kısmen de ayrışan fazların difüzyon aktivasyon enerjisini yükselterek kristal büyüme hızını düşürmeleri sonucudur [4].

#### 4.2. Camların Kontrollü Kristalizasyonu İçin Çekirdeklenme Elemanları

Kristalizasyon katalisti veya çekirdeklenme elemanından beklenen özellik cam içinde kolloidal boyutlarda partiküller halinde homojen olarak disperse olmasıdır. Bu partiküller kontrollü kristalizasyon sırasında çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler.

Cam-seramik üretiminde çekirdeklenme elemanı olarak metaller veya oksitler kullanılır.

Metaller daha çok renklendirici olarak camlarda kullanılırlar. Cam-seramik üretiminde kullanımları azdır. Bakır, gümüş, altın ve platin grubu metaller bu amaçla kullanılırlar. Cam içinde sıvı durumdayken çözünen metaller hızlı soğutma ile çözeltide atomik boyutlar da kalırlar. Daha sonra camın ısıtılması sırasında difüzyonla yayılan metal atomları bir araya toplanarak 50-500 Å boyutunda partikülleri oluştururlar. Bu partiküller çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler. Bakır, cam içinde oksitleyici koşullarda  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^+$  iyonları halinde bulunurlar.  $\text{Cu}^{2+}$  (küprük) iyonları cama mavi bir renk verir.  $\text{Cu}^+$  iyonları ise absorpsiyona neden olmadığından renklendirici bir etki göstermez. Redükleyici koşullar arttığında  $\text{Cu}^+$  (kupro) iyonlarının miktarı artar ve sonuçta metalik bakıra redüklenir. Bu redüksiyon cama ilave edilen kalay oksit tarafından sağlanır. Kalay oksit oksitleyici koşullarda bile yüksek sıcaklıklarda ayrışarak kalay iyonları verir. Kalay iyonları aşağıdaki reaksiyona göre  $\text{Cu}^+$  iyonunu redükler.



Aynı etkiyi  $\text{Sb}^{3+}$  iyonları da gösterir. Bakır, camlara yakut rengi verir. Yüksek kurşunlu camlar veya soda-silika-kireç camlarında % 0.2-1 oranlarında kullanılır. Cam-seramiklerin üretiminde çekirdekletirici olarak kullanılan bakır miktarı daha azdır. Örneğin  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ve  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  cam-seramiklerinde % 0.05 kadar bakır kullanılır. Bu kadar düşük konsantrasyonlarda renklendirme etkisi yoktur, ancak heterojen çekirdeklenme için yeterlidir. Metalik gümüş sarı ve amber renkli camların, altın ise yakut renkli camların üretiminde kullanılır.

Yüksek kurşunlu camlara 1/100000 oranında altın ilavesi altın rengini, 1/1000 oranında ise koyu kırmızı renkleri verir. Platin açık gri renklerini kazandırır. Platin grubu metaller iki farklı cam-seramik bileşimlerinde çekirdekletirici olarak % 0.001-0.10 oranında kullanılırlar. Bu tür cam-seramiklerin bileşimleri Tablo 4.1'de verilmektedir.

TABLO: 4.1. Seçilmiş İki Sistem İçin Bileşim Oranları [1]

| I.Grup( $R_2O$ -BaO-SiO <sub>2</sub> Sistemi) | II.Grup(Li <sub>2</sub> O-ZnO-SiO <sub>2</sub> Sistemi) |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| SiO <sub>2</sub> = 50-85 % (Ağırlık)          | SiO <sub>2</sub> = 60-85 % (Ağırlık)                    |
| BaO = 3-45                                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 2-25                   |
| Li <sub>2</sub> O = 0-25                      | Li <sub>2</sub> O = 6-15                                |
| Na <sub>2</sub> O = 0-10                      | Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O = 0-40               |
| K <sub>2</sub> O = 0-10                       |                                                         |

Bu tür cam-seramiklerin kristalizasyonunda cam önce 580-650°C'de daha sonra 700-850°C sıcaklık aralığında tutulur. Bu tür cam-seramikler iyi mekanik ve elektrik (yalıtım) özelliklerine sahiptirler. Bakır, altın, gümüş metalleri tek başlarına veya platin grubu metallerle beraber yukarıda verilen iki grup camların kristalizasyon işlemlerinde kullanılırlar. Cam-seramiklerde çekirdeklenme elemanı olarak en çok kullanılan oksitler TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve ZrO<sub>2</sub> dir. Çekirdeklenme etkileri esas olarak katı halde faz ayrışmasına neden olmalarıdır. Cam içinde çözünmüş durumda olan bu oksitler faz ayrışması sırasında genellikle bir oksit bileşiği şeklinde kristalleşir ve diğer fazların büyümeleri için çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler. Örneğin MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminde TiO<sub>2</sub> saf halde değil MgO.TiO<sub>2</sub> şeklinde çöker. TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve ZrO<sub>2</sub>'nin yanı sıra bazı sistemlerde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>'de

çekirdeklenme etkisi gösterirler. Çekirdeklenme elemanının türü ve miktarı cam-seramiklerin özelliklerini etkiler [1].

#### 4.3. Cam-Seramik Üretimi İçin Cam Seçimi

Cam seramik üretimi için camın belirli bazı özelliklere sahip olması gerekir. Bu özellikler;

- 1- Ergitme ve işleme özellikleri
- 2- Camın kimyasal kararlılığı
- 3- Camın kristalizasyon özelliği

1- Ergitme özellikleri açısından kullanılan camın ekonomik olarak ergitmeye ve döküme uygun olması gerekir. Genel olarak ergime sıcaklığının üst sınırının 1600°C'yi geçmemesi gerekir. Ergime sıcaklığının yüksek olması uçucu oksit bileşenlerinin kaybına ve cam fırını refrakterleri ile ergimiş cam arasında reaksiyon sonucu refrakterlerin aşınmasına ve cam bileşiminin değişmesine neden olur. Camın ergime sıcaklığını ve viskozitesini düşürmek için belli oranlarda alkali ilavesi yapılır. Ancak alkali ve toprak alkali oksitlerin refrakterlerle olan reaksiyonları hızlıdır. Bazı çekirdeklenme elemanları da fırın atmosferine karşı duyarlı olup redüklenme eğilimi gösterebilirler. Bu nedenle camın kontrollü koşullarda ergitilmesi gerekir.

Cam-seramik üretiminde kullanılan camlar belirli sıcaklık aralığında işlenip şekillendirilirler. Genel olarak bu sıcaklık aralığının geniş olması arzu edilir. Camın soğutulması sırasında devitrifikasyon (kristalleşme) eğilimi göstermemesi gerekir. Kontrolsüz kristalizasyon iri kristallerin oluşumuna neden olarak cam-seramiğin mekanik özelliklerini düşürür. Bunun yanı sıra

kristallerin oluşması viskoziteyi arttırdığından camın işlenme özelliğini bozar. Alkali metal oksitleri yüksek oranda bulunduklarında devitrifikasyon eğilimi artar. Bazı oksitler çok küçük miktarlarda bile bu eğilimi bastırırlar. Alüminyum oksit, çinko oksit, borik oksit bu amaçla kullanılırlar.

2- Cam-seramiğin değişik ortamlardaki kullanımlarında kimyasal kararlılığı önem taşır. Kimyasal kararlılığı belirleyen cam-seramikteki kristalin fazların türleri ile kalıntı cam fazının hacim oranı ve bileşimidir. Kristalin ve cam fazın su ve diğer kimyasal maddelere karşı davranışı cam-seramiğin kimyasal kararlılığını belirler. Eğer cam-seramiğin üretildiği camın kimyasal kararlılığı yüksekse cam-seramiğin kimyasal kararlılığı da yüksektir. Bu nedenle sodyum ve potasyum oksit gibi cam kararlılığını düşüren oksitlerin yüksek oranda yapıda yer alması istenmez. MgO, CaO gibi alkali toprak oksitleri camın ve cam-seramiğin kimyasal kararlılıklarını arttırır. Benzer etkiyi boroksit de gösterir. Boroksit kalıntı cam fazına geçme eğilimi gösterir ve cam fazın kimyasal kararlılığını arttırır. Ancak cam-seramiğin refrakterliğini düşürdüğünden % 2-3'den fazla ilave edilmez.

Belirli bazı uygulamalarda yüksek sıcaklıklarda redükleyici gazlarla temas eden cam-seramiğin kararlılığını koruması istenir. Bu tür uygulamalar için PbO gibi kolayca metale redüklenen oksitlerin yapıda bulunmaması gerekir. Ayrıca redükleyici veya nötr atmosferde stokiometrik bileşimde olmayan bileşiklerin oluşumundan da kaçınılmalıdır. Örneğin stokiometrik bileşimden sapma gösteren titanyumdioksit veya titanat kristalleri cam-seramiğin elektriksel yalıtım özelliğinin bozulmasına neden olurlar.

3- Camdan beklenen en önemli özellik uzun kristalizasyon sürelerine ihtiyaç göstermeden uygun özelliklere sahip kristalleri verebilmesidir. Bazı camların kristalleşmeleri imkânsız olmasa bile çok zordur ve uzun sürelerle ihtiyaç gösterir. Örneğin potasyum alüminosilikat camlarında  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  fazının kristalleşmesi çok zor ve bu nedenle cam-seramik üretimi için uygun değildir.

Camın şebeke yapısını modifiye eden oksitler yüksek oranlarda bulunduklarında kristalizasyon kolaylaşır. Bu oksitler şebeke yapısındaki köprü yapıcı oksijenleri çıkararak köprü yapmayan oksijenleri sokar böylece şebeke yapısını zayıflatırlar. Köprü yapmayan oksijenlerin miktarı arttıkça zayıflamış şebeke yapısında atomik yeni den düzenlenmeler ve bunun sonucu kristalizasyon kolaylaşır. Ancak modifiye edici oksitlerin miktarı camın soğutulması sırasında kontrolsüz kristalizasyona yol açacak kadar olmamalıdır. Lityum oksit, çinko oksit, kalsiyum ve baryum oksit, sodyum ve potasyum oksit modifiye edici olarak kullanılırlar [1].

#### 4.4. Cam-Seramiklerin Üretimi

Cam-seramiklerin üretimi üç aşamalardan oluşur;

- 1- Cam Üretimi
- 2- Camın şekillendirilmesi
- 3- Camın kontrollü kristalizasyonu

1- Cam-seramiklerin üretimi uygun özelliklere sahip camların üretimi ile başlar. Camın ergime ve işlenme özellikleri, cam-seramiğin fiziksel ve mekaniksel özellikleri cam bileşimi ile kontrol edilir. Küçük miktarlardaki emrüteler bile camların ve cam-seramiklerin özelliklerini etkileyebilirler. Bu nedenle cam

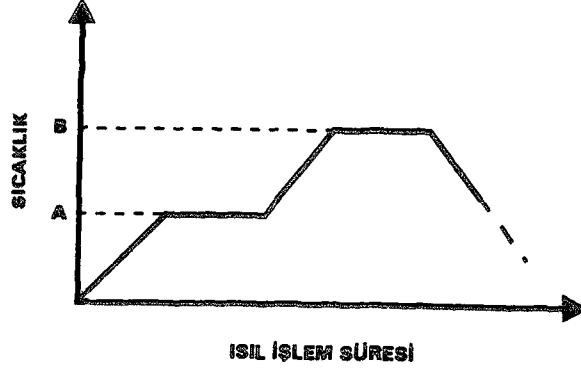
Üretiminde kullanılan başlangıç malzemelerinin yüksek saflıkta olması gerekir. Temel bileşen olan  $\text{SiO}_2$  % 99.5 veya daha yüksek saflıktaki kuvars kumundan sağlanır.  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$  gibi diğer bileşenler genellikle karbonat minerali şeklinde ilave edilirler. Alüminyum oksit ilavesi hidrate alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) veya kalsine alümina, borik oksit borik asit ( $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) veya boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) şeklinde ilave edilir. Başlangıç malzemeleri tartılıp karıştırıldıktan sonra cam fırınında ergitilirler. Ergitme küçük çaplı üretimlerde potalarda, büyük miktarlardaki üretim için tank fırınlarında  $1250-1600^\circ\text{C}$  sıcaklıkları arasında yapılır. Fırın refrakteri olarak yüksek kaliteli müllit esaslı refrakterler, müllit-Zirkon refrakterleri ve bazı bileşimler için platin kaplı potalar kullanılır.

## 2- Şekillendirme İşlemleri;

Camlara şekil vermede kullanılan teknikler cam-seramik üretiminde kullanılacak camların şekillendirilmesinde de kullanılır. En basit teknik dökümdür. Bunun yanı sıra haddeme, çekme, üfleme, presleme gibi tekniklerle levha, şerit, boru, tüp veya çubukların üretimi mümkündür. Üretilen camlarda soğuma sırasında meydana gelen gerilmeleri gidermek için kristalizasyon ısıl işleminden önce gerilme giderme tavlama yapılır.

## 3- Kristalizasyon Isıl İşlemi;

Çekirdeklenme ve kristal büyüme ısıl işlemlerinden oluşan kristalizasyon aşamasında homojen yapıllı cam kristalin yapıya dönüştürülür. Bu amaçla uygulanan ısıl işlemin genel karakteri aşağıda Şekil 4.4'de verilmiştir.



A= Çekirdeklenme sıcaklığı

B= Maksimum kristalizasyon sıcaklığı

ŞEKİL: 4.4. Sıcaklık İle Isıl İşlem Süresi Arasındaki İlişki [1].

Kristalizasyonun ilk aşaması camın, çekirdeklenme sıcaklığına kadar ısıtılmasıdır. Normal olarak  $2-10^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$ 'lık ısıtma hızları kullanılır. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı viskozitenin  $10^{11}-10^{12}$  poise olduğu sıcaklıklara karşı gelir ve deneysel olarak belirlenir. Yaklaşık olarak cam geçiş sıcaklığının  $50^{\circ}\text{C}$  üstündeki sıcaklıklar çekirdeklenme için uygundur. Çekirdeklenme sıcaklığında tutma süresi cam bileşimine bağlı olarak 1/2-2 saat arasında değişebilir.

Çekirdeklenme ısıl işleminden sonra kristallerin büyümesi için cam kontrollü bir hızla daha yüksek sıcaklığa ısıtılıp belirli bir süre bu sıcaklıkta tutulur. Kristal büyüme sıcaklığı, parçada önemli ölçüde distorsiyon meydana getirmeyen, maksimum düzeyde kristalizasyonu sağlamaya uygun bir sıcaklık olmalıdır. Kullanılabilen maksimum sıcaklık, esas kristalin fazların yeniden çözündüğü sıcaklığın  $25-50^{\circ}\text{C}$  altında olup deneysel olarak belirlenir. Kristalin fazların ısıl işlem sırasında

oluşumu X-ışınları analizi, mikroskopik analizler ve D.T.A. (Diferansiyel Termal Analiz) ile belirlenir [1].

#### 4.5. Cam-Seramik Sistemleri

Endüstriyel olarak üretilen cam-seramikleri aşağıdaki gibi gruplandırmak mümkündür.

##### 4.5.1. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Sistemi (LAS Sistemi)

Çok düşük ısıl genleşmeli cam-seramikler bu gruptadır. Çekirdekletirici olarak metal, titanyumdioksit, metalik fosfat veya diğer bazı oksitler kullanılabilir. Camın ergime, işlenme ve kristalizasyon özelliklerini modifiye etmek için alkali metal oksitleri ile alkali toprak oksitleri ilave edilir (Şekil: 4.5.).

##### 4.5.2. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Sistemi (MAS Sistemi)

Bu gruptaki cam-seramikler alkali metal iyonlarını içermezler. Bu nedenle elektrik dirençleri yüksek, dielektrik kayıpları düşüktür. Cam karakteristiklerini modifiye etmek için bazen az miktarda alkali ilavesi yapılır. Çekirdeklendirici olarak  $\text{TiO}_2$  (% 7-15) veya  $\text{P}_2\text{O}_5$  (% 0.5-6) kullanılır. Bu gruptaki bazı cam-seramiklerin bileşimleri Tablo 4.2'de (b1-b6) ve Şekil: 4.6. 'da gösterilmiştir.

TABLO: 4.2. Cam-Seramik Bileşimlerine Örnekler [1]

| CAM NO | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | CaO  | BaO  | ZnO  | PKO  | CdO  | Li <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | ZrO <sub>2</sub> | F   |
|--------|------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-----|
| a1     | 73.5             | 16.2                           | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 4.3               | —                | —                             | 6.0              | —                             | —                | —   |
| a2     | 67.8             | 20.8                           | —    | —    | 1.0  | 1.0  | —    | —    | 3.0               | —                | —                             | 5.5              | —                             | —                | —   |
| a3     | 68.0             | 21.0                           | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 4.0               | 1.0              | —                             | 6.0              | —                             | —                | —   |
| a4     | 63.6             | 19.8                           | 2.8  | 2.7  | —    | —    | —    | —    | 8.1               | —                | —                             | —                | 3.0                           | —                | —   |
| a5     | 55.9             | 18.9                           | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 22.2              | —                | —                             | —                | 3.0                           | —                | —   |
| b1     | 42.8             | 30.2                           | 14.0 | —    | —    | —    | —    | —    | —                 | —                | —                             | 13.0             | —                             | —                | —   |
| b2     | 45.2             | 29.5                           | 10.4 | —    | —    | —    | —    | —    | —                 | 1.8              | —                             | —                | —                             | —                | 2.1 |
| b3     | 46.7             | 28.9                           | 13.3 | —    | —    | —    | —    | —    | 0.9               | —                | —                             | 10.2             | —                             | —                | —   |
| b4     | 64.8             | 18.5                           | 9.3  | —    | —    | —    | —    | —    | —                 | —                | —                             | 7.4              | —                             | —                | —   |
| b5     | 52.3             | 20.3                           | 24.4 | —    | —    | —    | —    | —    | —                 | —                | —                             | —                | 3.0                           | —                | —   |
| b6     | 59.4             | 17.9                           | 19.7 | —    | —    | —    | —    | —    | —                 | —                | —                             | —                | 3.0                           | —                | —   |
| c1     | 73.1             | —                              | 7.0  | —    | —    | —    | —    | —    | 10.5              | —                | 6.4                           | —                | 3.0                           | —                | —   |
| c2     | 67.9             | —                              | 15.5 | —    | —    | —    | —    | —    | 13.6              | —                | —                             | —                | 3.0                           | —                | —   |
| c3     | 64.7             | 7.7                            | 11.7 | —    | —    | —    | —    | —    | 12.0              | —                | —                             | —                | 3.0                           | —                | —   |
| d1     | 58.1             | —                              | —    | —    | —    | 15.8 | —    | —    | 23.1              | —                | —                             | —                | 3.0                           | —                | —   |
| d2     | 48.2             | —                              | —    | —    | —    | 39.2 | —    | —    | 9.6               | —                | —                             | —                | 3.0                           | —                | —   |
| d3     | 44.4             | —                              | —    | —    | —    | 48.1 | —    | —    | 4.5               | —                | —                             | —                | 3.0                           | —                | —   |
| d4     | 37.2             | —                              | —    | —    | —    | 50.5 | —    | —    | 9.3               | —                | —                             | —                | 3.0                           | —                | —   |
| d5     | 59.2             | —                              | —    | —    | —    | 13.1 | 14.0 | —    | 9.0               | 2.0              | —                             | —                | 2.7                           | —                | —   |
| d6     | 47.8             | —                              | —    | —    | —    | 11.0 | 29.9 | —    | 7.3               | 1.6              | —                             | —                | 2.4                           | —                | —   |
| e1     | 50.9             | 21.2                           | —    | —    | —    | 18.5 | —    | —    | —                 | —                | —                             | 7.4              | —                             | —                | —   |
| e2     | 49.0             | 19.6                           | —    | —    | —    | 29.4 | —    | —    | —                 | —                | —                             | 2.0              | —                             | —                | —   |
| e3     | 27.0             | 17.0                           | —    | —    | —    | 36.0 | —    | —    | —                 | —                | 16.0                          | —                | —                             | 4.0              | —   |
| e4     | —                | 6.0                            | —    | —    | —    | 50.0 | —    | —    | —                 | —                | 40.0                          | —                | —                             | 4.0              | —   |
| e5     | —                | 6.0                            | —    | 5.0  | —    | 50.0 | —    | —    | —                 | —                | 39.0                          | —                | —                             | —                | —   |
| f1     | 53.4             | 17.7                           | —    | 17.8 | —    | —    | —    | —    | —                 | —                | —                             | 11.1             | —                             | —                | —   |
| f2     | 66.7             | 15.5                           | —    | 6.7  | —    | —    | —    | —    | —                 | —                | —                             | 11.1             | —                             | —                | —   |
| f3     | 48.2             | 17.6                           | —    | —    | 21.9 | —    | —    | —    | —                 | —                | —                             | 12.3             | —                             | —                | —   |
| f4     | 39.5             | 21.9                           | —    | —    | 26.3 | —    | —    | —    | —                 | —                | —                             | 12.3             | —                             | —                | —   |
| f5     | 11.1             | 15.5                           | —    | —    | —    | —    | 42.3 | —    | —                 | —                | —                             | 11.1             | —                             | —                | —   |
| f6     | 15.6             | 4.4                            | —    | —    | —    | —    | 68.9 | —    | —                 | —                | —                             | 11.1             | —                             | —                | —   |
| f7     | 27.3             | 27.3                           | —    | —    | —    | —    | —    | 36.3 | —                 | —                | —                             | 9.1              | —                             | —                | —   |
| f8     | 44.7             | 22.3                           | —    | —    | —    | —    | —    | 22.3 | —                 | —                | —                             | 10.7             | —                             | —                | —   |

#### 4.5.3. Li<sub>2</sub>O-MgO-SiO<sub>2</sub> Sistemi

Bu gruptaki cam-seramiklerin bileşimleri Tablo 4.2' de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> referans numaraları ile gösterilmiştir. Bazı bileşimlerin ısıl genleşme katsayıları çok yüksek olup  $140 \times 10^{-7}$ 'ye kadar çıkabilir. Metalik fosfatların kristalizasyon katalisti olarak kullanıldığı camların bileşimi; SiO<sub>2</sub>=51-88; MgO=2-27; Li<sub>2</sub>O= 9-27; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=0.5-6 Ağırlık yüzdesi arasında değişir (Şekil: 4.8).

#### 4.5.4. Alkali İçermeyen Yüksek ZnO'li Sistemler

ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sistemlerinde alkali oksitleri içermeyen cam-seramiklerin bileşimleri Tablo 4.2'de e1-e2 olarak gösterilmiştir. SiO<sub>2</sub>'nin B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kısmen yer değiştirdiği bileşim e3, tamamen yer değiştirdiği bileşim e4 ve e5 olup akma karakteristiklerinin uygun olmaları nedeniyle özel kaplamalarda kullanılırlar (Şekil: 4.7).

#### 4.5.6. Değişik Alümina Silikat Sistemlerinden Türetilen Cam-Seramikler

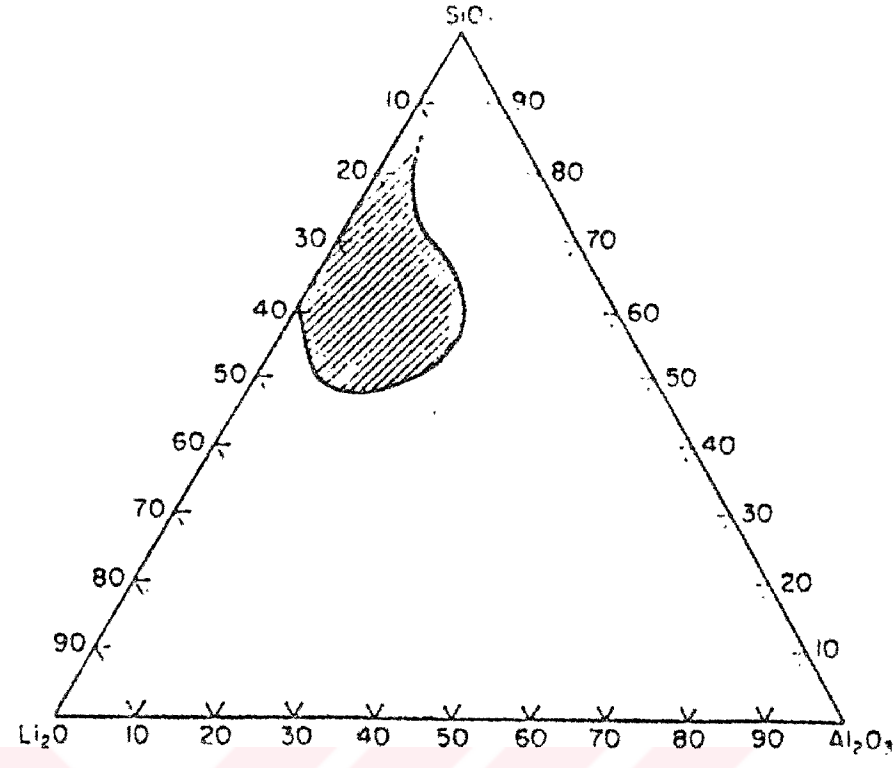
Yukarıda açıklanan bileşimlere ilave olarak diğer değişik oksitleri içeren cam-seramik bileşimleri  $f_1$ - $f_8$  referans numaraları ile gösterilmiştir.

Cam seramiklerin üretiminde kullanılan camlara ait denge diyagramları verilmiştir. Cam yapıcı bileşim aralıkları, bu sistemlerde taranmış alanlarla gösterilmiştir. Ancak esas bileşenlere ilave olarak diğer bazı oksitlerde yapıda yer alırlar.

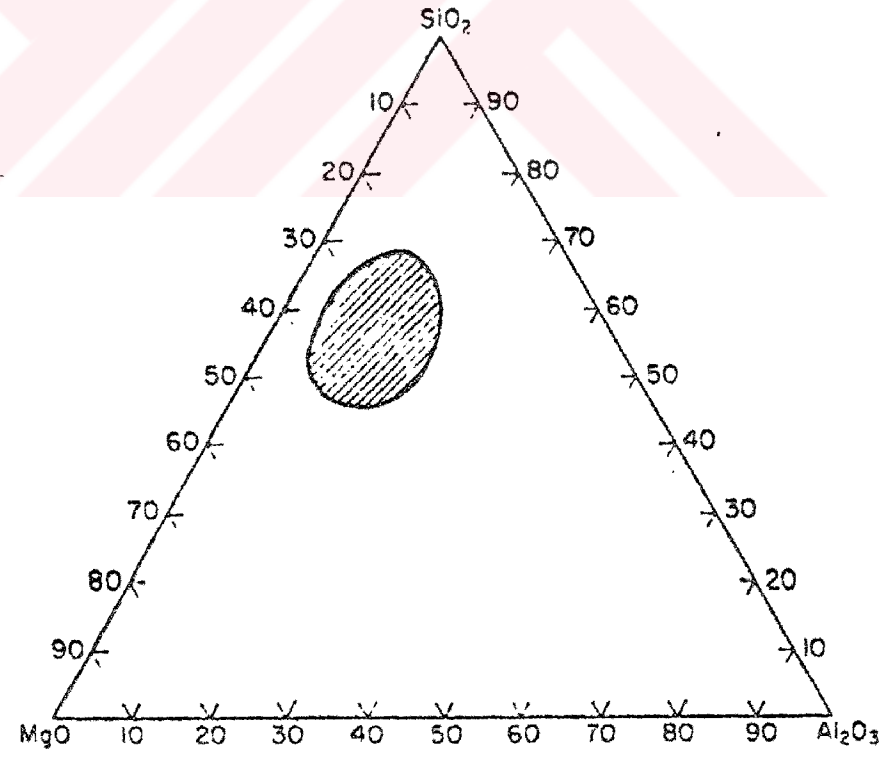
#### 4.5.7. $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{ZnO}$ - $\text{SiO}_2$ Sistemi

$\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{ZnO}$ - $\text{SiO}_2$  sistemi içinde yer alan cam-seramikler yüksek mekaniksel mukavemet ile beraber diğer bazı arzu edilen özelliklere sahip, ısı genleşme katsayıları  $43 \times 10^{-7}$  -  $174 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  arasında değişen malzemelerdir. Esas yapı bileşenlerinin ağırlık yüzdeleri;  $\text{SiO}_2$ =34-81,  $\text{ZnO}$ = 10-59,  $\text{Li}_2\text{O}$  = 2-27 arasında değişebilir (Sakı: 4.9.).

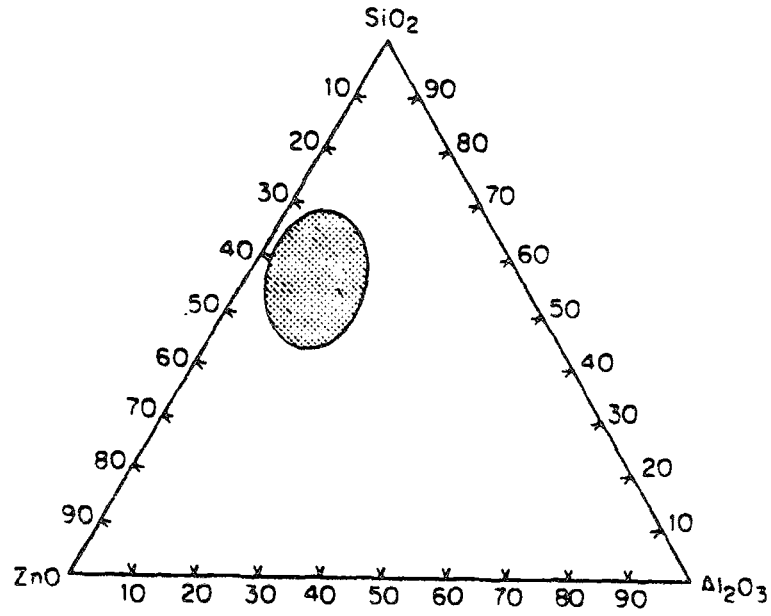
Esas yapı bileşenleri olan  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$  ve  $\text{SiO}_2$  in toplam miktarı en az % 90 olup bu bileşenlerin yanısıra  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  gibi alkali metal oksitleri;  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$  gibi alkali toprak oksitleri; alüminyum oksit; borik oksit ve kurşun oksit küçük oranlarda yapıda yer alabilir. Çekirdeklenme katalisti olarak metalik fosfatlar veya bakır, gümüş, altın gibi metaller kullanılabilir. Fosfor pentoksit ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) miktarı % 0.5-6(Ağ.); altın, % 0.02-0.03,  $\text{AgCl}$ , % 0.02-0.03 ve  $\text{Cu}_2\text{O}$  % 0.5-1 arasında değişir. % 30'a kadar  $\text{PbO}$  içerebilen cam-seramikler  $d_5$  ve  $d_6$  referans numaralı bileşimlere sahip olup yüksek ısı genleşme katsayısı ve düşük dielektrik kayıp özelliklerine sahiptirler [1].



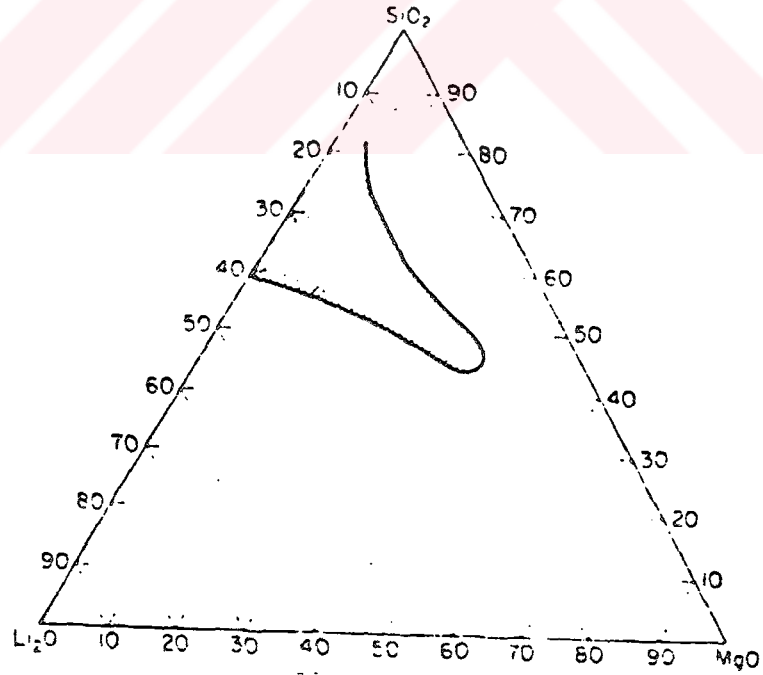
ŞEKİL: 4.5.  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  Sisteminde (% mol) Cam Oluşum Bölgesi [1].



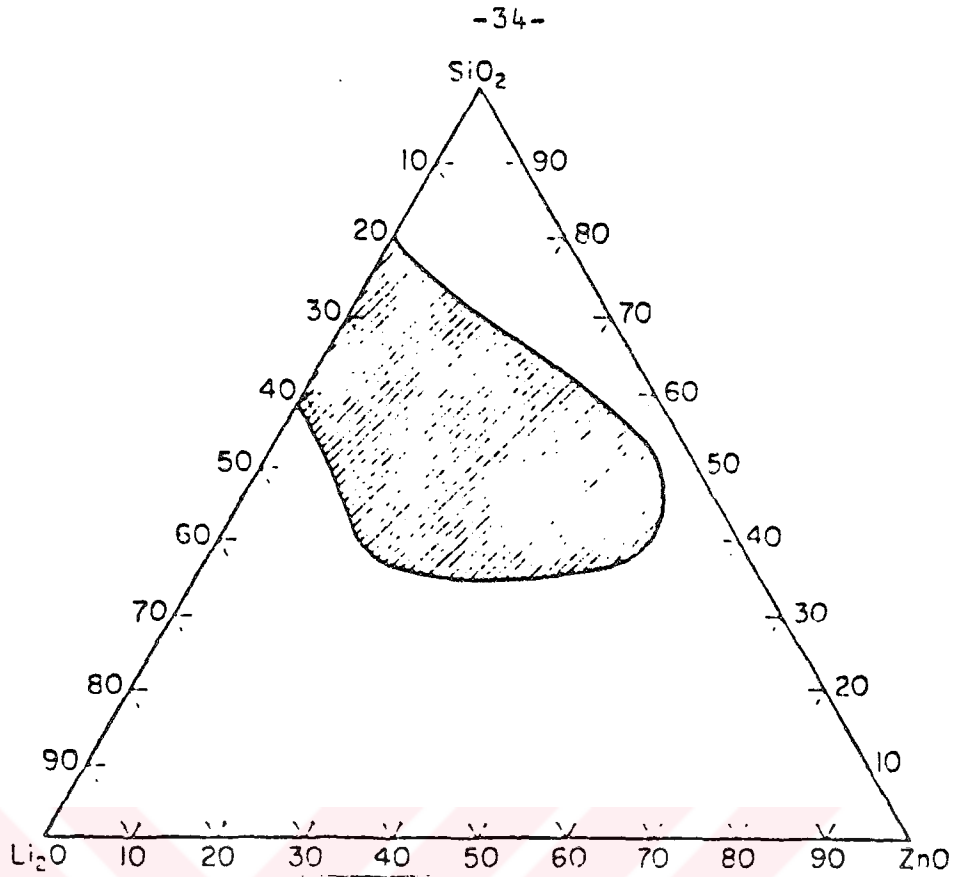
ŞEKİL: 4.6.  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  Sisteminde (% mol) Cam Oluşum Bölgesi [1].



ŞEKİL: 4.7. ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Sisteminde (% mol)  
Cam Oluşum Bölgesi [1].



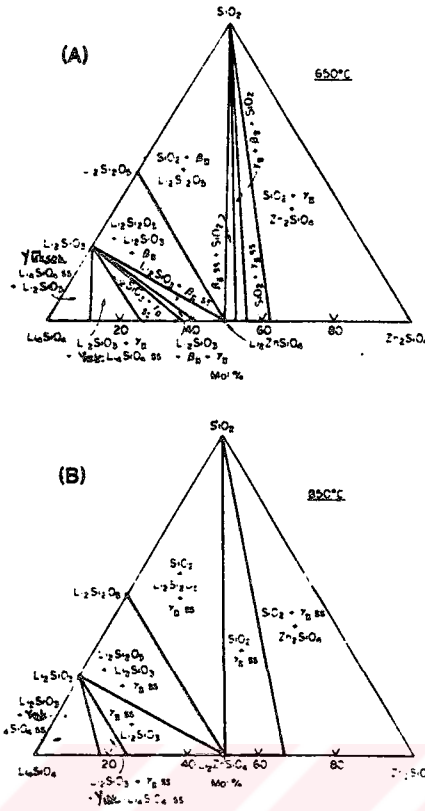
ŞEKİL: 4.8. Li<sub>2</sub>O-MgO-SiO<sub>2</sub> Sisteminde (% mol)  
Cam Oluşum Bölgesi [1].



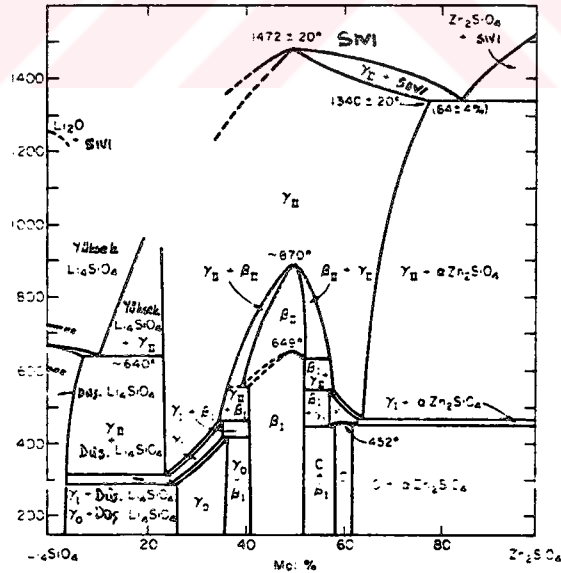
ŞEKİL: 4.9.  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  Sisteminde (% mol)  
Cam Oluşum Bölgesi [1].

#### 4.5.7.1. $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ Sisteminde Faz Dengeleri

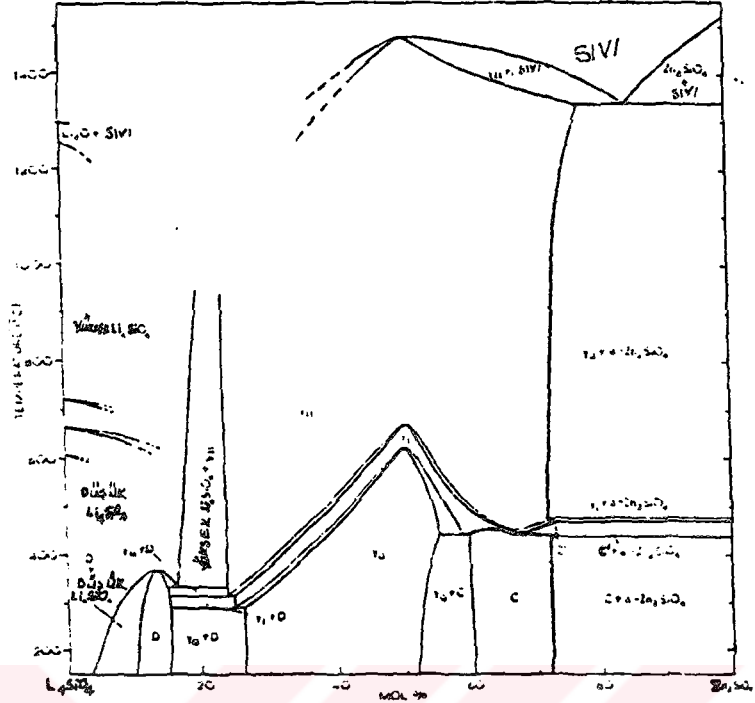
$\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  sisteminde cam-seramik üretimine uygun bileşim aralığında kalan bölgelerdeki kararlı ve yarıkararlı faz ilişkileri A.R.West ve F.P.Glasser tarafından ayrıntılı incelenmiştir [5,6,7].  $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Zn}_2\text{SiO}_4-\text{SiO}_2$  sisteminin 650 ve 850°C sıcaklıklarındaki izotermal kesitleri Şekil 4.10'da  $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  sistemindeki faz denge ilişkileri Şekil 4.11.'de gösterilmiştir.  $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  sisteminde 2-20°C/dak.'lık soğutma hızlarında meydana gelen dengesiz faz dönüşümleri ile 50-500°C/dak.'lık soğutma hızlarında belirlenen dengesiz faz dönüşümleri sırasıyla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de verilmiştir.



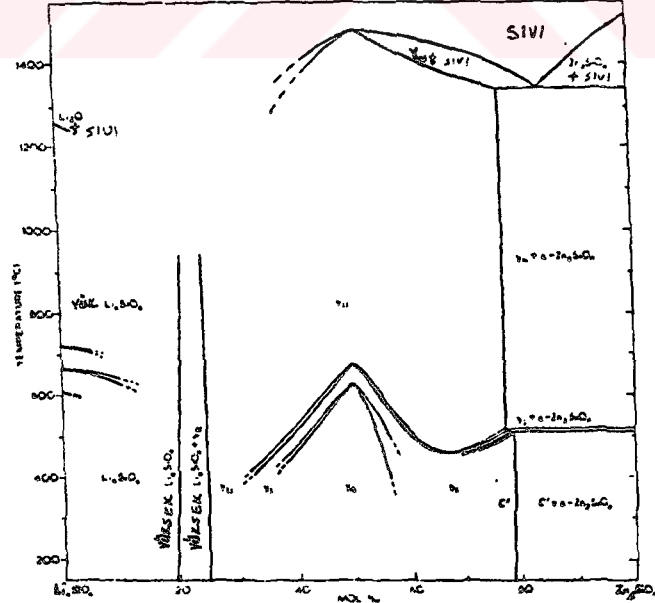
ŞEKİL: 4.10.  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ - $\text{SiO}_2$  Sistemi (A)  $650^\circ\text{C}$ 'deki İzotermal Kesit, (B)  $850^\circ\text{C}$ 'deki İzotermal Kesit [5].



ŞEKİL: 4.11.  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  Sisteminin Faz Denge Diyagramı. Yüksek Lityum Kaybı Nedeniyle İncelenmemiş Olan Bölgeler Noktalarla Gösterilmiştir [6].



ŞEKİL: 4.12. Likidüs Veya Solidüs Sıcaklıklarından Yaklaşık 2-20°C/dak.'lık Hızlarda Soğutma Durumunda  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$  Sisteminde Meydana Gelen Dengesiz Faz Dönüşümleri [7].



ŞEKİL: 4.13. Likidüs Veya Solidüs Sıcaklıklarından Yaklaşık 50-500°C/dak.'lık Hızlarla Soğutma Durumunda  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$  Sisteminde Meydana Gelen Dengesiz Faz Dönüşümleri [7].

$\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  sistemine ait cam-seramiklerin en önemli yapı bileşenlerinden olan lityum silikat  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , muhtemelen anormal ergiyen bir faz olup  $900-950^\circ\text{C}$  sıcaklıklarında yapısına yaklaşık % 18(mol) kadar  $\text{ZnSiO}_4$  alarak katı çözelti oluşturur. DTA çalışmalarında  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 'ün  $608$ ,  $666$  ve  $724^\circ\text{C}$  sıcaklıklarında tersinir ısı etkileri belirlenmiştir. Yapısına  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  alarak katı çözelti oluşturduğunda  $600-750^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında X-ışınları difraksiyon çizgilerinin açısal konum ve rölatif şiddetlerinde önemli değişimler meydana gelir. Bu katı çözeltiler  $\sim 640^\circ\text{C}$ 'de peritektoid faz ayrışması gösterirler. Katı çözeltideki  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  miktarı % 10'dan daha fazla olduğunda oda sıcaklığına kadar hızlı bir soğutmada ayrışmadan kalabilir ve  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 'ün yüksek sıcaklık formunu korurlar.

$\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$  bileşiği normal ergiyen bir faz olup erime sıcaklığı  $1472 \pm 20^\circ\text{C}$ 'dir. Bu faz yapısına  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  ve  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  alarak  $\gamma$  ve  $\beta$  katı çözelti ailelerini oluşturur.  $\gamma$  -katı çözeltileri  $\gamma_0$ ,  $\gamma_1$  ve  $\gamma_{11}$  ile temsil edilen benzer yapıli 3 polimorfa sahip olup bu polimorflar hızlı bir şekilde ve tersinir olarak birbirine dönüşürler. Bu dönüşümler X-ışınları yüksek sıcaklık difraktometresi ile izlenebilmekle beraber, % 25-30  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  içeren katı çözeltilerdeki dönüşümler DTA ile belirlenemeyecek kadar yavaştır.

$\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$  oranının 1:1'e yakın olduğu bölgede ve  $\sim 870^\circ\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklarda  $\gamma$  - ailesine ait fazlar  $\beta$  -ailesine ait fazlara dönüşürler.  $\beta$  fazının ideal bileşimi 1:1 olup yüksek ısı kararlılığına sahiptir. Bu bileşimdeki  $\gamma_{II}$  fazı  $650^\circ\text{C}$ 'de birkaç saat içinde  $\beta_{II}$  fazına dönüşür. Bu dönüşüm yavaş soğutma hızlarında tersinir olmakla beraber  $20^\circ\text{C}/\text{dak.}$ 'nin üstündeki soğutma hızlarında oda sıcaklığında  $\gamma$  ailesinden  $\gamma_0$  fazı

oluşur. (Şekil 4.12). Lityumoksit oranı arttıkça  $\gamma \rightarrow \beta$  dönüşümü yavaşlar. % 18'e kadar  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  içerebilen  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  katı çözeltileri hızlı bir soğutma ile yüksek sıcaklıklardaki yapılarını koruyabilirler. Yaklaşık % 5 kadar  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  içeren katı çözeltiler nispeten daha yavaş soğuma hızlarında martenzitik türde bir dönüşüm gösterirler. Oluşan bu faz Şekil 4.12'de D harfi ile temsil edilmiştir. 1:1 bileşimindeki  $\beta$  katı çözeltilerinin  $\beta_1$  ve  $\beta_{II}$  ile gösterilen fazlarının  $\beta_1'$   $\beta_{II}''$  ile temsil edilen iki modifikasyonu vardır. Bu modifikasyonlar da soğutma hızına bağlı olarak yarı kararlılık gösterebilirler.  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  sisteminin yüksek  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  içeren bölgesinde, soğutma sırasında  $\gamma_{II}$  katı çözeltilisinin  $\gamma_I$ 'e dönüştüğü ancak daha ileri derecede bir soğutma ile  $\gamma_I$ 'in  $\gamma_0$ 'a dönüşmediği, bunun yerine C ile gösterilen ve ideal bileşimi  $\text{Li}_8\text{Zn}_6\text{Si}_5\text{O}_{20}$  veya  $\text{Li}_6\text{Zn}_5\text{Si}_4\text{O}_{16}$  olan fazın oluştuğu Şekil 4.11'de görülmektedir. Soğuma hızının yüksek olması durumunda % 72'den fazla  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  içeren bileşimlerde  $\gamma_{II}$ 'nin doğrudan doğruya C'ye dönüşmeden önce, C' ile gösterilen ve C'ye yakın bir yapıya sahip olan arafaza dönüştüğü Şekil 4.12'de görülmektedir. Soğuma hızının daha yüksek olması durumunda ise C yerine C' fazı oluşur (Şekil 4.13).

#### 4.5.7.2. $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ Camlarının Kristalizasyonu

$\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$  sisteminde değişik bileşimlerdeki camların kristalizasyonu, çekirdeklenme elemanı ve diğer bazı ilavelerin kristalizasyon davranışı ve mikroyapı üzerindeki etkileri değişik araştırmacılar tarafından incelenmiştir [1,8,9,10,11].  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$  esaslı camseramiklerde  $\text{Li}_2\text{O}$  miktarının artması cam viskozitesini düşürerek kristalizasyonu kolaylaştırır.  $\text{Li}_2\text{O}$  miktarının düşük olduğu sistemlere yapılan  $\text{K}_2\text{O}$  ve  $\text{Na}_2\text{O}$  ilaveleri benzer etkiyi gösterirler.  $\text{K}_2\text{O}$  ve  $\text{Na}_2\text{O}$  oksitleri

düşük oranlarda bulunduklarında genellikle kalıntı cam fazında yer alır ve bu fazın viskozitesini düşürürler. Sodyum çinko silikat camlarında ZnO şebeke yapıcı veya şebeke yapısını modifiye edici bir etki gösterebilir. Çinko oksidin bu etkisi sodyum oksidin konsantrasyonuna bağlı olup yüksek sodyum konsantrasyonlarında şebeke yapıcı bir etki gösterir.

$\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$  oranının 1'den büyük olduğu sistemlerin pek çoğunda esas yapı bileşeni lityumdisilikat ( $\text{LS}_2$ ) fazı olup ilk kristalizasyon ürünü olarak görülür. Fosforpentoksit'in çekirdeklenme katalisti olarak kullanıldığı bu tür camlara genellikle  $440-560^\circ\text{C}$  aralığında çekirdeklenme ısı işlemi uygulandıktan sonra daha yüksek sıcaklıklarda kristallerin büyümeleri sağlanır.  $\text{LS}_2$  fazı  $570-600^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında oluşurken,  $\text{LS}_2$  kristallerini çevreleyen cam fazında ZnO konsantrasyonu artar ve kristalizasyonun ikinci aşamasında lityumçinkosilikat ( $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ ) fazı oluşur.  $\text{Li}_2\text{O}$  ve Zn'nun kristalin fazlarda yer almasından sonra, cam bileşiminde fazla  $\text{SiO}_2$  bulunması durumunda, kuvars, kristobalit veya tridimit şeklindeki  $\text{SiO}_2$  kristalleri oluşur. İlk oluşan  $\text{LS}_2$  fazı genellikle sferülitik bir morfoloji gösterir. Ancak bu yapı, ısı işlem süresinin uzaması veya daha yüksek sıcaklıklarda tutma durumunda yeniden kristalleşme eğilimi gösterir. Yeniden kristalleşme, sferüliti oluşturan lifsi kristallerin kabalaşması şeklinde yorumlanır.

Sferülitik yapının yeniden kristalleşmesi bu morfolojiye sahip kristalleri içeren diğer sistemlerde de görülür. Yeniden kristalleşmiş fazın tane boyutu başlangıçtaki boyutundan çok daha küçük olup başlangıçtaki çekirdeklenme yoğunluğundan bağımsızdır. Bu olay, ince düşük sıcaklıklarda oluşan sferülit veya rozet morfolojisinin yüksek sıcaklıklarda yeniden kristalleşme veya faz dönüşümü ile inceltilmesidir.

$\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$  oranının yaklaşık olarak 1 olduğu yüksek çinko oksitli cam bileşimleri lityumdisilikat fazının kararlılık alanının dışında kalır. Düşük sıcaklıklarda ( $\sim 650^\circ\text{C}$ )  $\gamma_{\text{II}}$  fazı kristalleşirken  $\sim 850^\circ\text{C}$ 'de  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$  ve kristobalit kristalleri oluşur.  $\gamma_{\text{II}}$  fazının  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$  fazına dönüşümü çinko iyonlarının difüzyonu ile olur. Bu dönüşümler uygulanan ısıtma işlem koşullarına ve kristalizasyon sonrası soğutma hızına bağlıdır.  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  sistemindeki faz ilişkileri konusunda açıklandığı gibi, dönüşümlerin çok yavaş olduğu bileşim aralığında hızlı soğutma yapıldığında, yüksek sıcaklık fazları normal sıcaklıklarda yarıkararlılık kazanabilirler. Yüksek çinko oksit,  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$  fazının kristalizasyonunu hızlandırır, silika kristallerinin daha düşük sıcaklıklarda oluşumunu sağlar. Ve faz Diyagramlarından tahmin edilen denge fazlarının kararlılıklarını değiştirici etki gösterir.

Alüminyumoksidin  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{ZnO}$ - $\text{SiO}_2$  sistemine ait yüksek çinkolu bir camın kristalizasyonu üzerindeki etkisini belirtmek amacıyla yapılan bir araştırmada [11]  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içermeyen cam ile % 1 (Ağırlık %)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içeren camın kristalizasyonları incelenmiştir. Camların bileşimleri  $\text{SiO}_2=54$ ,  $\text{ZnO}=21$ ,  $\text{Li}_2\text{O}=9$ ,  $\text{Na}_2\text{O}=5$ ,  $\text{MgO}=3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3=5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5=3$  % Ağırlık. (I. Bileşim);  $\text{SiO}_2=54.2$ ,  $\text{ZnO}=21.4$ ,  $\text{Li}_2\text{O}=9$ ,  $\text{Na}_2\text{O}=5$ ,  $\text{MgO}=3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3=4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5=2.4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3=1$  % Ağırlık. (II. Bileşim)

Her iki camda maksimum çekirdeklenme yoğunluğuna  $465^\circ\text{C}$ 'de ulaşılmasına karşılık, alüminyumoksit içermeyen camda çekirdeklenme yoğunluğunun alüminyumoksit içeren bileşimden 30-40 kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içeren camın viskozitesi,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içermeyen camdan yaklaşık 15 defa daha büyüktür. Viskozitedeki bu artış, ilave edilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün camsı şebeke yapısını daha rijit hale getirdiğini göstermektedir. Alüminyumoksit cam

bileşiminde bulunan  $P_2O_5$  ile birleşerek cam içinde  $AlPO_4$  gruplarını oluşturur.  $AlPO_4$  grupları  $SiO_2$  ile benzer yapıya sahip olup şebeke yapıcı karakterdedir. Diğer taraftan, alüminyumoksidin sistemdeki fosforpentoksit ile birleşmesi, çekirdeklenme katalisti olarak kullanılan  $P_2O_5$  konsantrasyonunu düşürdüğünden çekirdeklendirici etkisini azaltarak çekirdeklenme yoğunluğunda düşmeye neden olmaktadır.

#### 4.5.7.3. $Li_2O-ZnO-SiO_2$ Cam- Seramiklerinin Mekanik Özellikleri

Cam ve seramik malzemelere benzer şekilde cam-seramikler de normal sıcaklıklarda gevrek davranış gösterirler. Genel bir kural olarak, cam-seramiklerin mukavemetleri camlara ve geleneksel seramiklere göre daha yüksektir. Tane boyutunun çok daha küçük olması, porozite içermemeleri mekaniksel özelliklerinin geleneksel seramiklere göre üstün olmasını sağlayan esas faktörlerdir.

Cam-seramiklerin elastik modül ve mekaniksel mukavemetlerini etkileyen faktörler şunlardır [1,3,12].

- Tane boyutu ve morfolojisi
- Yapıdaki kalıntı cam fazının oranı ve bileşimi
- Kristalin fazların ısı genleşme katsayıları arasındaki fark
- Yapıdaki porozite miktarı

Porozite dışındaki faktörler camın kimyasal bileşimi ve cama uygulanan kristalizasyon ısı işlemleri ile kontrol edilirken porozite, uygun döküm sıcaklığı ve rafinasyon işlemlerinin seçilmesi ile sıfır düzeyine düşürülebilir. Mekaniksel davranışı etkileyen faktörlerle bu faktörleri kontrol eden bileşim ve ısı işlem

parametreleri arasındaki genel bağıntılar şu şekilde özetlenebilir;

Tane boyutunun küçülmesi ile cam-seramiğin mukavemeti yükselir. Kristalin fazların boyutları, uygun tür ve miktarda çekirdeklenme katalistinin kullanılması durumunda kristalizasyon ısı işlemi ile kontrol edilir. Çekirdeklenme sıcaklığı ve süresi maksimum çekirdeklenme yoğunluğunu verecek şekilde seçildiğinde ince taneli bir mikroyapının elde edilmesi mümkündür. Çekirdeklenme sonrası uygulanan kristal büyüme ısı işleminde sıcaklık ve sürenin aşırı tane büyümesine neden olmaması gerekir. Kristalizasyon ısı işlem sürecinde faz dönüşümü ve yeniden kristalleşmenin meydana gelmesi durumunda tane boyutu değişebilir.

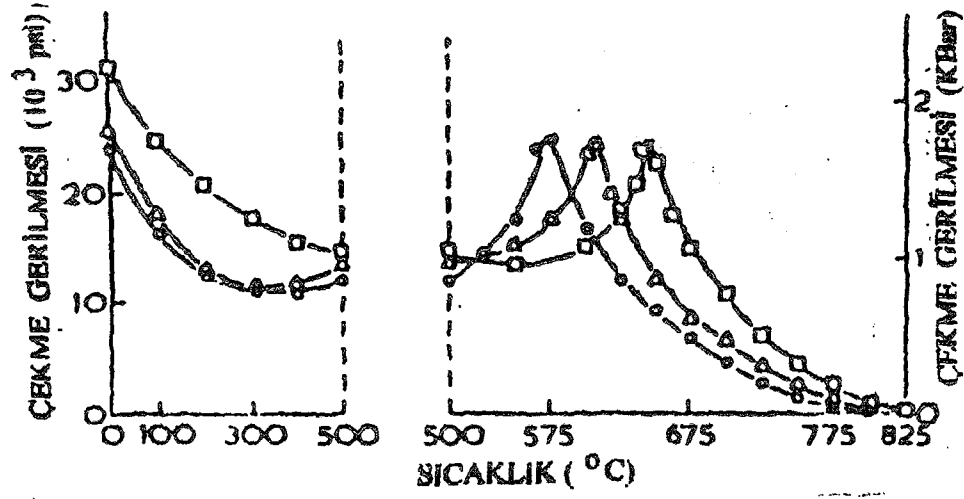
Kristalin fazların morfolojisi de bileşim ve ısı işlem koşullarına bağlı olarak değişir. Seferülitik, dentritik, eş eksenli, yapraksı veya çok yüzlü kristaller oluşabilir. Camın ergime entropisi, kristallerin anizotropik özellikleri başlangıçtaki morfolojiyi etkiler. Ancak, kristalizasyon koşullarında kristal morfolojisi ve boyutu tamamen değişebilir. Sferülitik yapıları kristalleri içeren cam-seramiklerin mekaniksel mukavemetlerinin genel olarak düşük olduğu bilinmektedir.

Camın elastik modül ve mukavemeti genel olarak kristalin fazdan daha düşük olduğundan camı fazın hacim oranının azalması ile cam-seramiğin mukavemetinin artması beklenen bir sonuçtur. Camın kristalizasyon eğilimi veya yeteneği kimyasal bileşimine bağlı iken, belirli bileşimdeki camın kristalizasyon oranı uygun ısı işlem koşullarının seçilmesi ile kontrol edilir.

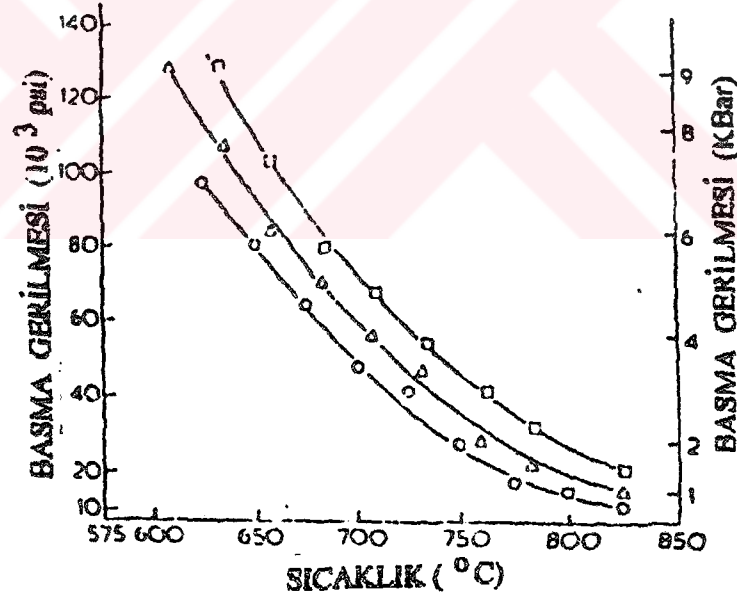
Cam-seramiklerin mekaniksel mukavemetlerini önemli ölçüde etkileyebilecek diğer bir faktör yapılarındaki iç gerilmelerdir. İç gerilmeleri doğuran en önemli etken ise kristalin fazların veya kristal ile cam fazının ısı genleşme katsayıları arasındaki farktır. Isıl özellik uyumsuzluğunun büyük olması durumunda ortaya çıkan ısı gerilmeler mikroçatlaklar oluşturarak cam-seramiğin mukavemetinin düşmesine neden olur. Kristallerin ve kalıntı cam fazının ısı genleşme özellikleri kullanılan camın bileşimine bağlıdır.

Yukarıda özetlenen genel bağıntılar  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  sisteminde yer alan cam-seramiklerin normal sıcaklıklardaki mekaniksel davranışlarının açıklanmasında kullanılabilir. Bu sistem üzerinde yapılan çalışmalar esas olarak kristalizasyon özelliklerinin belirlenmesine yönelik olup, kristalleşmiş ürünleri karakterize etmek amacıyla yapılan test sonuçları bu genel bağıntılarla yorumlanmıştır.

Lityumçinkosilikat cam-seramiklerinin yüksek sıcaklıklardaki mekaniksel davranışları K.H.G. Ashbee ve çalışma arkadaşları tarafından incelenmiştir [13,14,15,16]. 12.5  $\text{Li}_2\text{O}$ , 11.5  $\text{ZnO}$ , 71.4  $\text{SiO}_2$ , 2.1  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 2.5  $\text{K}_2\text{O}$  % (ağ.) bileşimindeki camın yüksek sıcaklık plastisitesini incelemek amacıyla yapılan çalışmada [13], 475°C'de 1 saat çekirdeklenme 850°C'de 1 saat kristal büyüme ısı işlem uygulanmış örneklerin  $3 \times 10^{-5} \text{Sn}^{-1}$ ,  $3 \times 10^{-4} \text{Sn}^{-1}$  ve  $3 \times 10^{-2} \text{Sn}^{-1}$ 'lik nominal deformasyon hızlarında sıcaklığa bağlı olarak nominal çekme ve basma mukavemetleri ölçülmüştür. Kristalize olmuş örneklerin lityumdisilikat, çinkosilikat ve lityumçinkosilikat kristallerinin yanısıra hacmen %20 oranında cam fazı içerdiği belirlenmiştir. Çekme ve basma deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de verilmiştir.



ŞEKİL: 4.14. Sıcaklığa Bağlı Olarak Nominal Maksimum Çekme Gerilmesi. Nominal Deformasyon Hızları,  $3 \times 10^{-5} \text{ Sn}^{-1}$ ,  $3 \times 10^{-4} \text{ Sn}^{-1}$ ,  $3 \times 10^{-3} \text{ Sn}^{-1}$  [13].



ŞEKİL: 4.15. Nominal Maksimum Basma Gerilmesinin Sıcaklığa Bağlı Olarak değişimi; Nominal Deformasyon Hızları;  $3 \times 10^{-5} \text{ Sn}^{-1}$ ,  $3 \times 10^{-4} \text{ Sn}^{-1}$ ,  $3 \times 10^{-3} \text{ Sn}^{-1}$  [13].

Şekil 4.14'de görüldüğü gibi çekme gerilmesi, oda sıcaklığından itibaren sıcaklıktaki artış ile yaklaşık 500°C'ye kadar azaldıktan sonra deformasyon hızına bağlı olarak değişen sıcaklıklarda (610-625°C arası) bir pik mukavemetine ulaşmakta ve daha yüksek sıcaklıklarda hızla azalmaktadır. 500°C'nin altındaki sıcaklıklarda cam-seramik örnekleri gevrek katı davranışı gösterirken yüksek sıcaklıklarda ısı aktivasyonlu mekanizmalar etkinlik kazanmaktadır.

Mukavemet-sıcaklık diyagramında görülen pik mukavemeti transgranüler ve intergranüler karışımı şeklindeki kırılmadan, tamamen intergranüler kırılmaya geçişin meydana geldiği sıcaklığa karşı gelmektedir. Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 karşılaştırıldığında plastik deformasyona karşı direncin basma durumunda çok daha yüksek olduğu görülmektedir.

Yüksek sıcaklıklarda çekme ve basma gerilmeleri altında plastik olarak deforme olmuş örneklerde kristalin fazın boyut, şekil ve yönlenmesinde herhangi bir değişim görülmemiştir. Bu durum, deformasyon sırasında kristalin faz tanelerinin birbirine göre rijit olarak yer değiştirdiklerini göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda kalın tı cam fazı içeren cam-seramik malzemeler katı/sıvı karışımlarının tipik davranışlarını gösterirler. Taneler arası kayma hacımsal bir genleşmeye neden olur. Bu genleşme sonucu, yüksek sıcaklıklarda ergiyen camsı faz hacmindeki artış sonucu iç kısımlardaki akışkan basıncı düşer. Basıncıdaki bu düşme taneler arası kaymaya karşı sürtünme direncini arttırır. Yüksek sıcaklıklarda yüksek deformasyon enerjisi yoğunluğuna sahip kristallerin çözünmesi ile tane sınırı kaymasının meydana gelmesi mümkündür.

Yüksek sıcaklıktaki plastisite üzerine tane boyutunun etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde yukarıda bileşimi verilen camdaki  $P_2O_5$  miktarı % 0-2.0 arasında değiştirilmiştir.  $P_2O_5$  içermeyen cam-seramiklerde ortalama tane boyutu 20  $\mu m$ 'den büyük iken, % 1  $P_2O_5$  içerenlerde 15  $\mu m$ , % 2.1  $P_2O_5$  içerenlerde ise 2.6-2.9  $\mu m$  kadardır. Tane boyutunun büyümesi ile makroskobik plastisite de belirgin bir artış gözlenmiştir. Tane boyutunun diğer bir etkisi, gerilme gevşemesi üzerinde belirlenmiştir. Tane boyutu büyük olan örneklerde gerilme gevşemesi daha hızlıdır. Araştırmacılar bu sonucu, tanelerin büyümesi sonucu tanelerarası kanalların genişlemesiyle sıvı fazın bu kanallardan sızmasının daha kolay ve hızlı bir şekilde gerçekleştiği şeklinde yorumlamışlardır.

R.Morrell ve K.H.G.Ashbee [15,16] lityumçinkosilikat cam-seramiklerinin yüksek sıcaklıktaki sürünme ve toparlanma özelliklerini belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmada iki farklı bileşimde cam örneklerini kristalize etmişlerdir. Kullanılan camların bileşimi % ağırlık olarak şöyledir; cam I  $SiO_2=66.50$ ,  $Li_2O=23.20$ ,  $ZnO=7.96$ ,  $K_2O=1.46$ ,  $P_2O_5=0.84$ ; Cam II;  $SiO_2=66.83$ ,  $Li_2O=23.40$ ,  $ZnO=8.01$ ,  $K_2O=1.45$ ,  $P_2O_5=0.33$ . 500°C'de 1 saat çekirdeklenme, 850°C'de 1 saat kristal büyüme ısıtma işlemi uygulanmış örneklerde cam fazın hacim oranı % 80 olarak tahmin edilmiştir. Lityumdisilikat,  $\beta$ . lityumçinkosilikat ve  $\beta$ -kuvars kristallerini içeren örneklerin sürünme testleri çekme ve basma gerilmeleri altında 600 ve 800°C'de yapılmıştır. Sürünme testlerinde, gerilmenin yüksek olması durumunda her iki malzemenin de düşük kopma deformasyonu gösterdikleri, aynı gerilme ve sıcaklıkta çekme altındaki ikincil sürünme hızının basmaya göre çok daha yüksek olduğu ve ikincil sürünme aktivasyon enerjisinin  $600 \pm 60$  kJ/mol düzeyinde olduğu belirlenmiştir. Bu aktivasyon enerjisi çekme ve basma için

aynı olup gerilmeden bağımsızdır. Araştırmacılar uygulanan test sıcaklıklarında cam-seramiğin sıvı/katı karışımının davranışını gösterdiğini, sürünme hızının esas olarak cam fazının viskos akması ile kontrol edildiğini kristalin fazın deformasyonunun sürünme toplam deformasyonu üzerindeki etkisinin ihmal edilecek düzeyde olduğunu belirlemişlerdir. Tekrarlı basma gerilmeleri altında yapılan sürünme ve toparlanma, deneylerinden, birincil sürünmede deformasyonun viskoelastik karakterli olduğu ve yine viskos cam fazının kontrolünde olduğu belirlenmiştir.



## BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çekirdeklenme katalisti miktarı farklı, bileşimleri birbirine yakın iki camın kontrollü kristalizasyonu üzerinde yapılan deneysel çalışmaları aşağıdaki gibi gruplandırmak mümkündür;

- Camların Üretimi
- Kristalizasyon ısı işlemleri
- Kristalleşmiş camların mikroyapı analizleri
- Kristalleşmiş camların eğme mukavemetlerinin belirlenmesi.

Camların kristalizasyon davranışlarını belirlemek, ısı işlem sıcaklık ve sürelerine bağlı olarak oluşan kristalleri tanımlamak ve kristalizasyona eşlik eden mikroyapısal değişimleri izlemek için Diferansiyel Termal Analiz (DTA), X-ışınları faz analizi ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) teknikleri kullanılmıştır. Kristalizasyon parametrelerinin mukavemet üzerindeki etkileri ile Instron çekme cihazında yapılan üç noktalı eğme deneyi ile belirlenmiştir.

### 5.1. Camların Üretimi

Deneylerde kullanılan camlar yüksek saflıkta (Merc kalitesi) toz halindeki başlangıç malzemelerinden üretilmiştir. 75 gram cam verecek şekilde hesaplanan bileşenler, elektronik tartım cihazında  $\pm 0.01$  gr. doğruluk derecesi ile tartıldıktan sonra agat/porselen havanlarda 20-30 dakikalık sürelerle kuru olarak karıştırılarak

homojenleştirilmiştir. Karışımların ergitilip homojen yapıllı camların üretimi ve dökümü platin kröze içerisinde silisyum karbür dirençli elektrik fırınında yapılmıştır. 1300-1350°C'de yapılan ilk ergitmeden sonra suya dökülerek granüler hale getirilen cam, öğütülüp kurutulduktan sonra 1200-1250°C'de 12-16 saat tutularak homojenleşmesi sağlanmıştır. Homojenleştirilmiş camın rafinasyonunu sağlamak için fırın sıcaklığı 1350°C'ye yükseltilip bu sıcaklıkta 2 saat tutulduktan sonra ön ısıtılmış grafit kalıplara döküm yapılmıştır. Tablo 5.1'de bileşimleri verilen her iki cam aynı koşullarda hazırlanıp dökülmüşlerdir.

TABLO: 5.1. Deneysel Çalışmalarda Hazırlanan ve Kontrollü Kristalizasyon Isıl İşlemleri Uygulanan Camların Bileşimleri

| Bileşenler                     | Başlangıç Malzemesi                             | Cam I<br>mol % | Bileşim |                 |       |
|--------------------------------|-------------------------------------------------|----------------|---------|-----------------|-------|
|                                |                                                 |                | Ağ.%    | Cam II<br>mol % | Ağ.%  |
| SiO <sub>2</sub>               | SiO <sub>2</sub> .X.H <sub>2</sub> O            | 59.95          | 69.18   | 58.26           | 66.22 |
| ZnO                            | ZnO                                             | 5.68           | 8.89    | 5.49            | 8.51  |
| Li <sub>2</sub> O              | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                 | 32.74          | 18.77   | 31.77           | 17.96 |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 0.17           | 0.98    | 0.17            | 0.96  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 0.36           | 0.98    | 1.05            | 2.89  |
| CaO                            | Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 1.08           | 1.17    | 3.23            | 3.43  |

Verilen bileşim değerlerinden de görülebileceği gibi, her iki cam, yakın bileşimde, yüksek alkali, nispeten düşük çinkolu camlardır. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, camın rafinasyon özelliğini geliştirmek, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ise, çekirdeklenme katalisti etkisi gösteren P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'i sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Cam bileşiminde yer alan CaO, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nin ayrışması sonucu yapıya girmiştir.

## 5.2. Kristalizasyon Isıl İşlemleri

Isıl işlemler, grafit levhalar üzerinde elektrik fırınına yerleştirilen cam örneklerine normal atmosferde, değişik sıcaklık ve sürelerde, yaklaşık  $10^{\circ}\text{C}/\text{dak.}'\text{lık}$  ısıtma  $5^{\circ}\text{C}/\text{dak.}'\text{lık}$  soğutma hızlarında uygulanmıştır. Camın tavlanması, çekirdeklenme ve kristal büyütme ısııl işlemleri şeklinde uygulanan bu işlemlerde, camların DTA diyagramlarında ısııl etkilerin görüldüğü sıcaklıklar esas alınmıştır. Kristalizasyon sırasında, ısııl işlem süresine bağlı olarak gelişen faz ve mikroyapıların analizi için bazı örnekler belirli periyotlarla fırından alınarak havada soğutulmuşlardır. Uygulanan ısııl işlemler Tablo 5.2' de özetlenmiştir.

TABLO: 5.2. Cam Örneklerine Uygulanan Isıl İşlemler

| Cam I                                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $450^{\circ}\text{C}/2$ saat                                                                      |
| $400^{\circ}\text{C}/2$ saat                                                                      |
| $450^{\circ}\text{C}/2$ saat + $510^{\circ}\text{C}/1/4, 1/2, 1, 1^{1/2}, 2$ saat                 |
| $450^{\circ}\text{C}/2$ saat + $510^{\circ}\text{C}/2$ saat + $750^{\circ}\text{C}/1,2,3,6$ saat  |
| $450^{\circ}\text{C}/2$ saat + $510^{\circ}\text{C}/2$ saat + $850^{\circ}\text{C}/1,2,3,8$ saat  |
| Cam II                                                                                            |
| $450^{\circ}\text{C}/2$ saat                                                                      |
| $440^{\circ}\text{C}/1,2$ saat                                                                    |
| $465^{\circ}\text{C}/2$ saat                                                                      |
| $450^{\circ}\text{C}/2$ saat + $510^{\circ}\text{C}/1/4, 1/2, 1, 1^{1/2}, 2$ saat                 |
| $450^{\circ}\text{C}/2$ saat + $510^{\circ}\text{C}/2$ saat + $650^{\circ}\text{C}/1,2,3,4$ ,saat |
| $450^{\circ}\text{C}/2$ saat + $510^{\circ}\text{C}/2$ saat + $750^{\circ}\text{C}/1,2,3$ ,saat   |
| $450^{\circ}\text{C}/2$ saat + $510^{\circ}\text{C}/2$ saat + $850^{\circ}\text{C}/1,2,3$ ,saat   |
| $450^{\circ}\text{C}/2$ saat + $510^{\circ}\text{C}/1$ saat + $750^{\circ}\text{C}/1,2,3$ ,saat   |

### 5.3. X-Işınları Faz Analizleri

Farklı sıcaklıklarda kristalizasyon ısıt işlemleri uygulanmış örneklerde, ısıt işlem süresine bağılı olarak oluşan kristal yapılı fazlar karakterize etmek için X-ışınları difraktometresinde sistematik faz analizleri yapılmıştır. Difraksiyon diyagramlarındaki veriler X-ışınları ASTM kartlarındaki verilerle karşılaştırılarak oluşan fazlar tanımlanmıştır. X-ışınları analizleri Cu K $\alpha$  radyasyonu ile ve  $2\theta = 5-75^\circ$  aralığında yapılmıştır.

### 5.4. Mikroyapı Analizleri

Kristalizasyon ısıt işlem koşullarına bağılı olarak gelişen mikroyapılar Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) incelenmiştir. 20 mm çapında ve 15 mm boyundaki silindirik cam örneklerine değışik sıcaklık ve sürelerde ısıt işlemler uygulandıktan sonra parlatılıp HF çözeltilisi ile dağılanan örnekler karbon ile kaplanıp elektron mikroskopunda incelenmişlerdir.

### 5.5. Diferansiyel Termal Analizler (DTA)

Camların kristalizasyon eğilimlerine, cam-geçiş sıcaklığını, fazların kristalleşme ve ergime sıcaklıklarını belirlemek, böylece cama uygulanacak ısıt işlem sıcaklıklarını tahmin etmek amacıyla cam örneklerinin diferansiyel termal analizleri yapılmıştır. Analizler  $5^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $20^\circ\text{C/dak.}$  ısıtma hızlarında toz (  $100\ \mu\text{m}$  boyutunda) ve taneli örneklere uygulanmıştır. Elde edilen verilerle camların kristalizasyon aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda 5.1 denklemi ile tanımlanan modifiye olmuş Kissenger yöntemi kullanılmıştır;

$$\ln (T^{\circ n}/T_p^2) = - \left( \frac{m E}{R T_p} \right) + \text{Sabit} \quad (5.1)$$

$T^{\circ}$  = Isıtma hızı

$T_p$  = Kristalizasyon pik sıcaklığı

$E$  = Aktivasyon enerjisi

$R$  = Gaz sabiti

$n, m$  = kristalizasyon mekanizmasına bağlı sayısal faktörler olup yüzey kristalizasyonunda  $n=m=1$ , üç boyutlu hacımsal kristalizasyonunda  $n=m=3$ 'dür. Bu çalışmada, kristalizasyon ısı işlemleri ile hacımsal kristalizasyon sağlandığından  $n=m=3$  değeri alınmıştır. 5.1 denkleminde göre çizilen  $\ln(T^{\circ n}/T_p^2) - \frac{1}{T_p}$  eğrisinin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

#### 5.6. Cam ve Cam-Seramiklerin Eğme Mukavemet Testleri

Cam II bileşimindeki tavlanmış cam ile, bunlara farklı sıcaklık ve sürelerde kristalizasyon ısı işlemlerinin uygulanması ile elde edilen cam-seramiklerin eğme mukavemetleri (kırılma modülü), Instron Universal Çekme cihazında üç noktadan eğme testi ile belirlenmiştir. Deneyler 10 mm çapında, 70 mm boyundaki örnekler üzerinde 0.5mm/dak. çene hızında yapılarak,

$$\sigma_{e, \max.} = 2,546 \frac{P_{\max.} L}{D^3} \quad (5.2)$$

$P$  = Kırılma yükü (kg)

$L$  = Mesnetler arası mesafe (50 mm)

$D$  = Test numunesinin çapı

$\sigma_e$  = Eğme mukavemeti veya kırılma modülü (kg/mm<sup>2</sup> veya MPa)

bağıntısından eğme mukavemeti hesaplanmıştır.

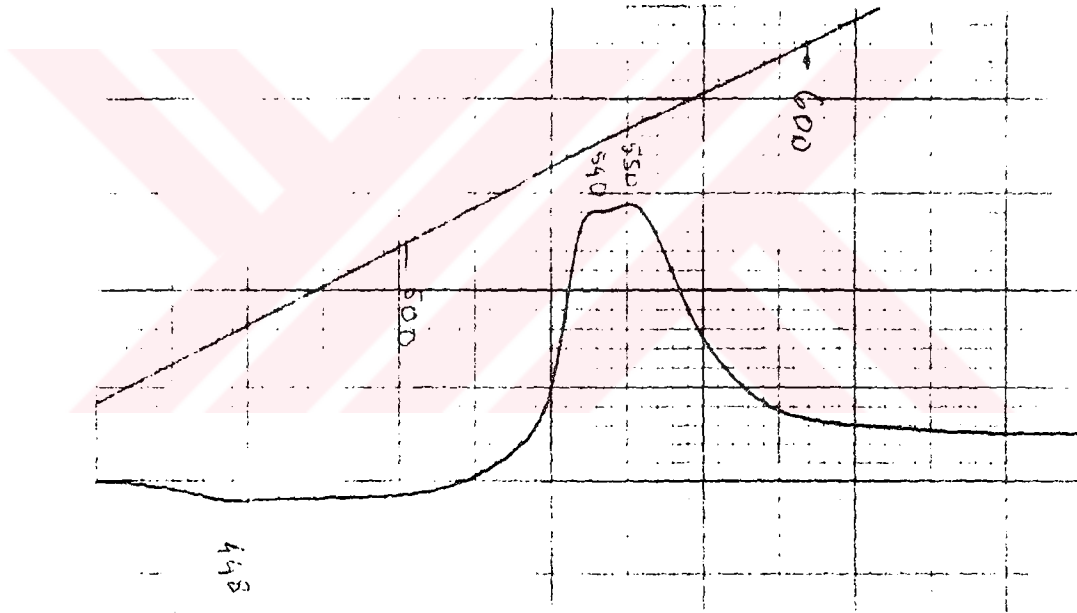
Her bir mukavemet değeri, üç deney örneğinden sağlanan verilerin ortalaması olarak alınmıştır. Mukavemet ölçümleri 450°C'de 2 saat tavllanmış camlarla, tavlama işleminin sonra 510°C'de 1,2 saat, 650°C ve 750°C sıcaklıklarında 1,2,3 saat süreyle ısıtıl işlem görmüş örneklere uygulanmıştır.



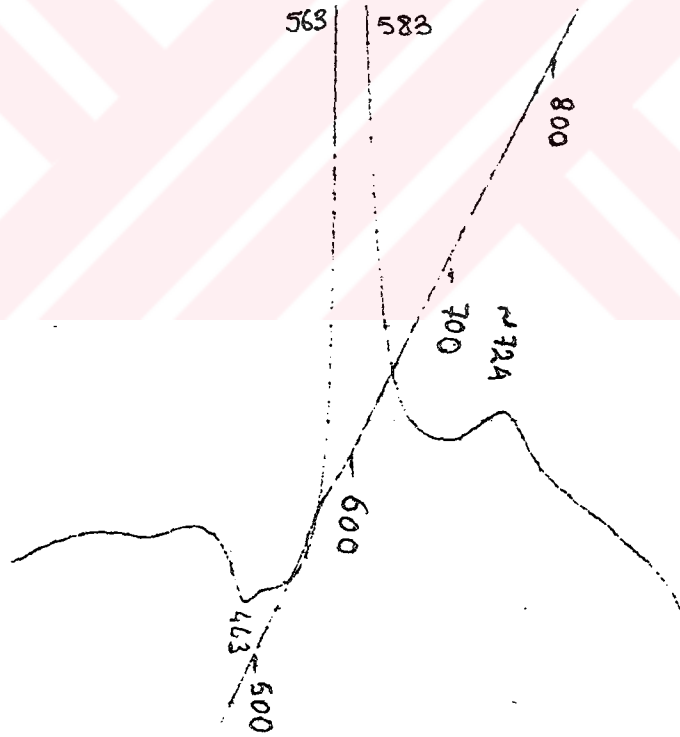
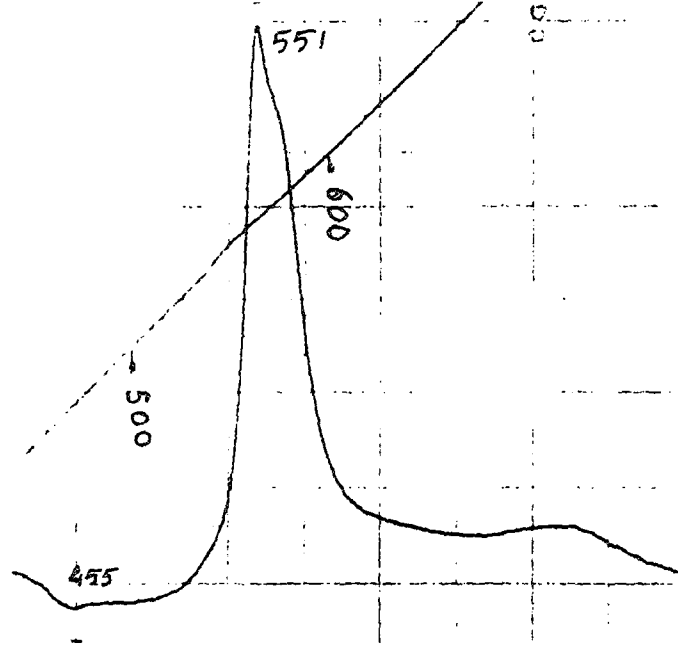
## BÖLÜM 6. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ

### 6.1. Camların Diferansiyel Termal Analizleri ve Camlaşma Özellikleri

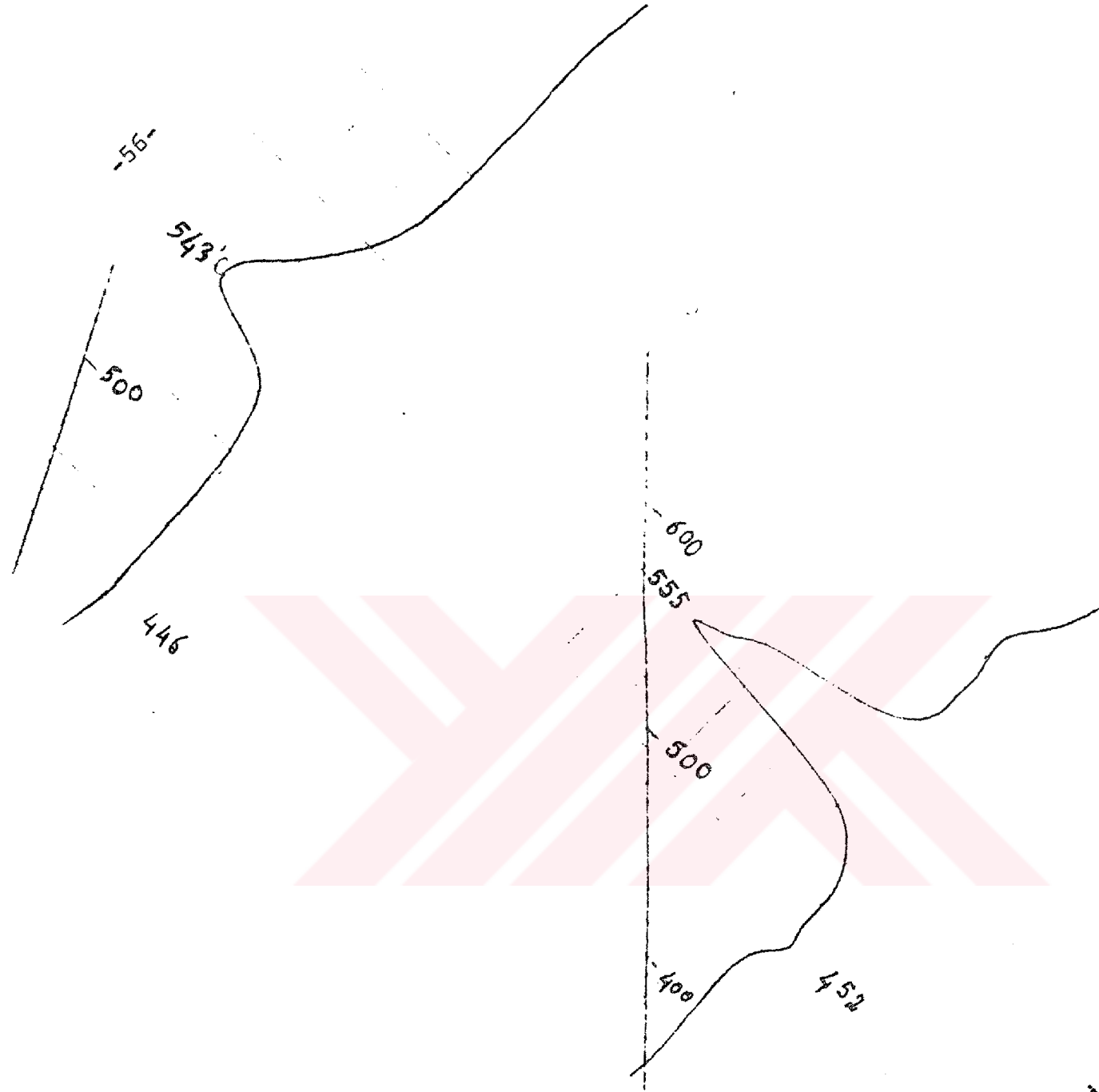
Toz halindeki Cam I ve Cam II örnekleri ile kütleli haldeki Cam II'nin 5, 10 ve 20°C/dak.'lık ısıtma hızlarında elde edilen DTA diyagramları Şekil 6.1,a,b,c, 6.2,a,b,c, ve 6.3,a,b,c,'de verilmiştir.



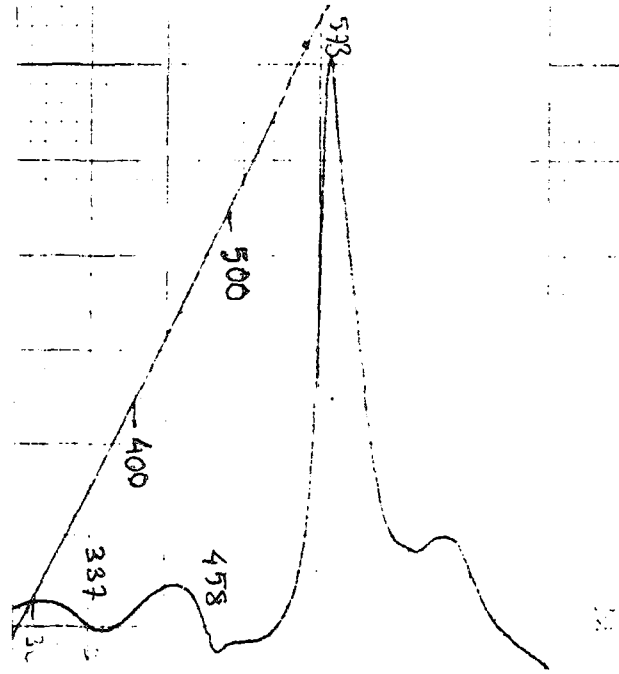
ŞEKİL: 6.1.a., Toz Halindeki Cam I'in DTA Diyagramları. (5°C/dak. Isıtma Hızı)



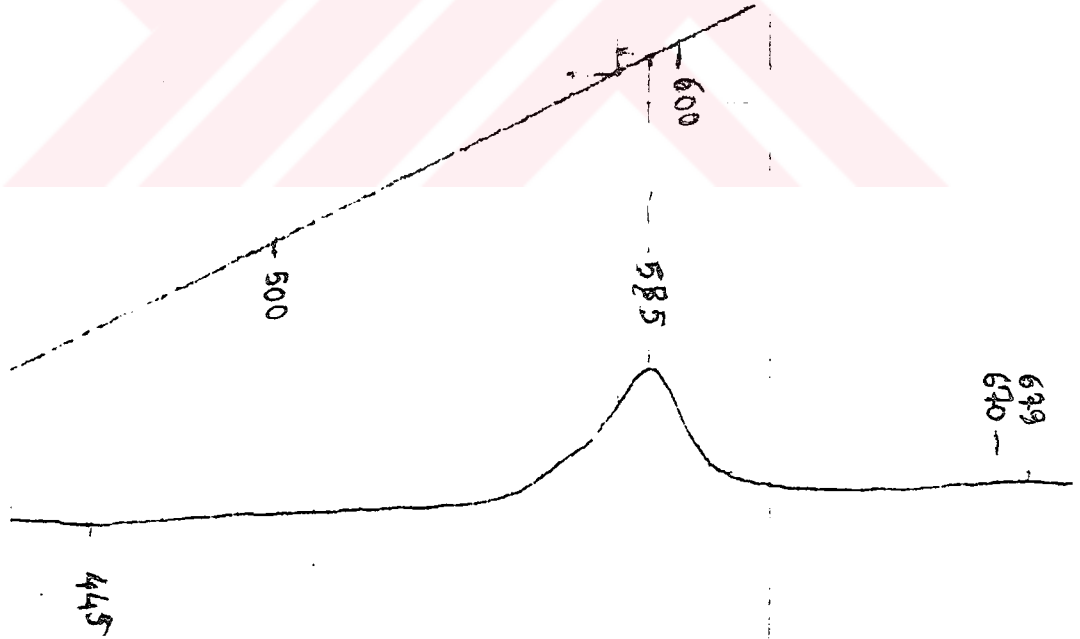
ŞEKİL: 6.1.b,c, Toz Halindeki Cam I'in DTA Diyagramları, (b) 10°C/dak, (c) 20°C/dak. Isıtma Hızı



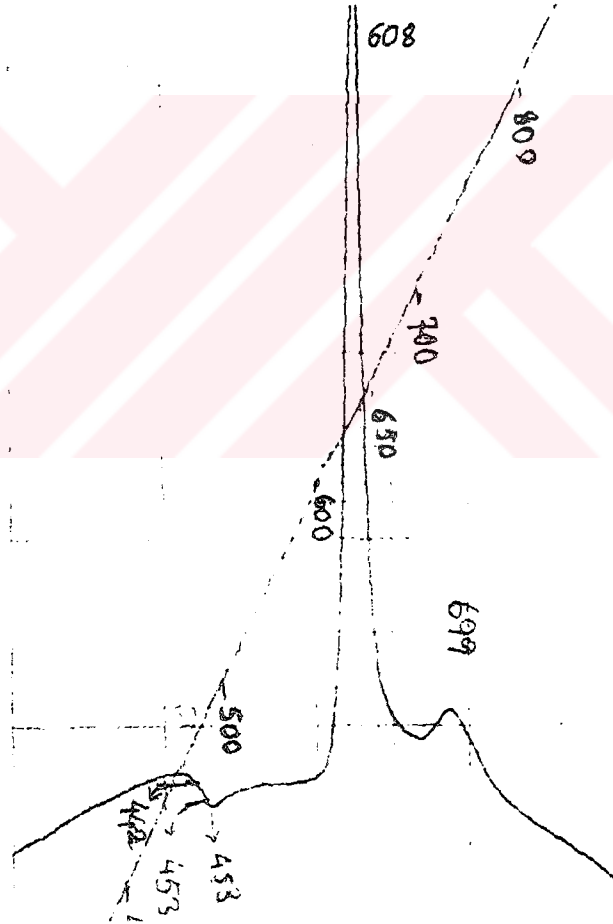
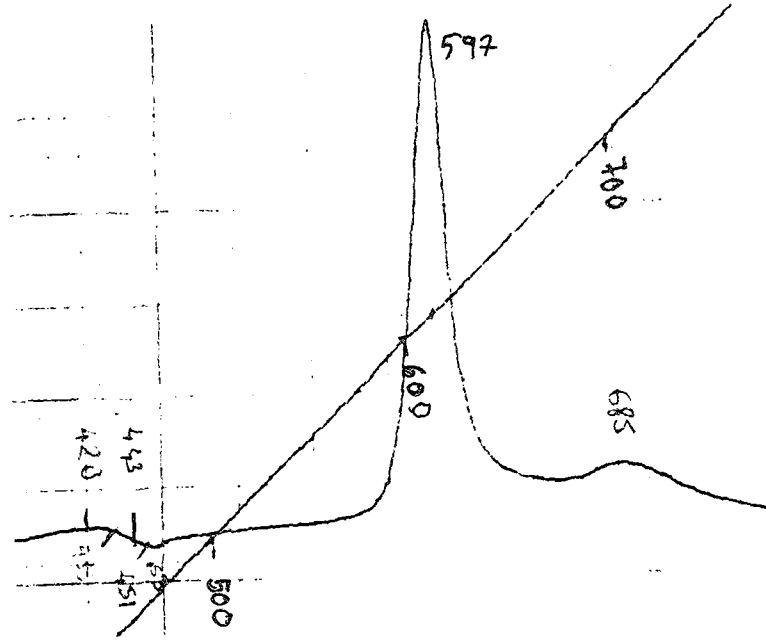
ŞEKİL: 6.2. a, b, Toz Halindeki Cam II'nin DTA Diyag-  
ramları, (a) 5°C/dak., (b) 10°C/dak.  
Isıtma Hızı



ŞEKİL: 6.2.c., Toz Halindeki Cam II'nin DTA Diyagramları, ( 20°C/dak. Isıtma Hızı )



ŞEKİL: 6.3. a., Kütleli Haldeki Cam II'nin DTA Diyagramları ( 5°C/dak. Isıtma Hızı)



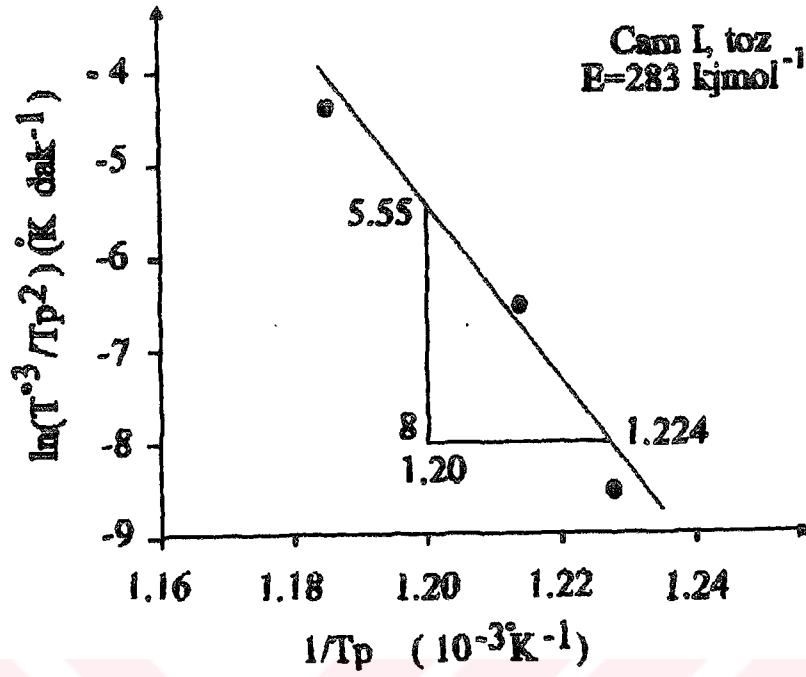
ŞEKİL: 6.3.b.c., Kütlesel Haldeki Cam II'nin DTA Diyagramları (b) 10°C/dak., (c) 20°C/dak. Isıtma Hızı

DTA diyagramlarında 445-463°C sıcaklıkları arasında görülen endotermik ısı etki cam-geçiş sıcaklığını ( $T_g$ ), 543-608°C arasında görülen ekzotermik ısı etkiler ise birincil kristalizasyon sıcaklığını karakterize etmektedir. Yüksek ısıtma hızlarında küçük ve geniş (yaygın) ekzotermik etkiler ikincil kristalizasyon ürünlerine ait olup yaklaşık olarak 685-730°C sıcaklıkları arasında kalmaktadır. X-ışınları faz analizleri ilk kristalizasyon ürününün lityumdisilikat ( $Li_2O \cdot 2SiO_2$ ), ikinci kristalizasyon ürününün ise lityumçinkosilikat ( $Li_2ZnSiO_4$ ) olduğunu göstermiştir. Her iki cam bileşimi için elde edilen DTA verileri Tablo 6.1'de özetlenmiştir.

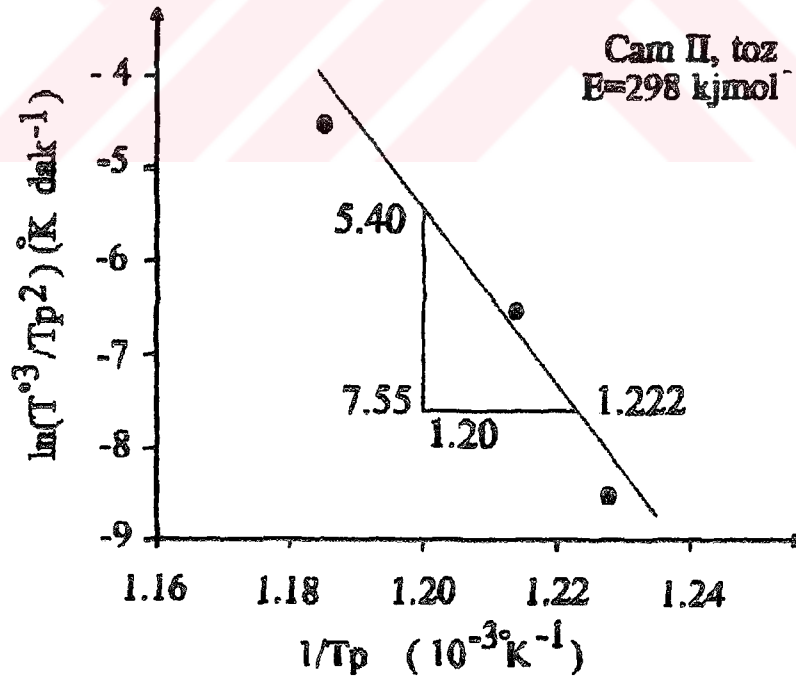
TABLO: 6.1. Cam I ve II'nin Farklı Isıtma Hızlarında DTA Verileri

| Isıtma Hızı<br>°C/dak. | Cam I(toz)    |                  | Cam II(toz)   |                  | Cam II(Kütle) |                  |
|------------------------|---------------|------------------|---------------|------------------|---------------|------------------|
|                        | $T_g$<br>(°C) | $T_{p1}$<br>(°C) | $T_g$<br>(°C) | $T_{p1}$<br>(°C) | $T_g$<br>(°C) | $T_{p1}$<br>(°C) |
| 5                      | 448           | 543              | 446           | 543              | 445           | 585              |
| 10                     | 455           | 551              | 452           | 555              | 453           | 597              |
| 20                     | 463           | 570              | 458           | 573              | 458           | 608              |

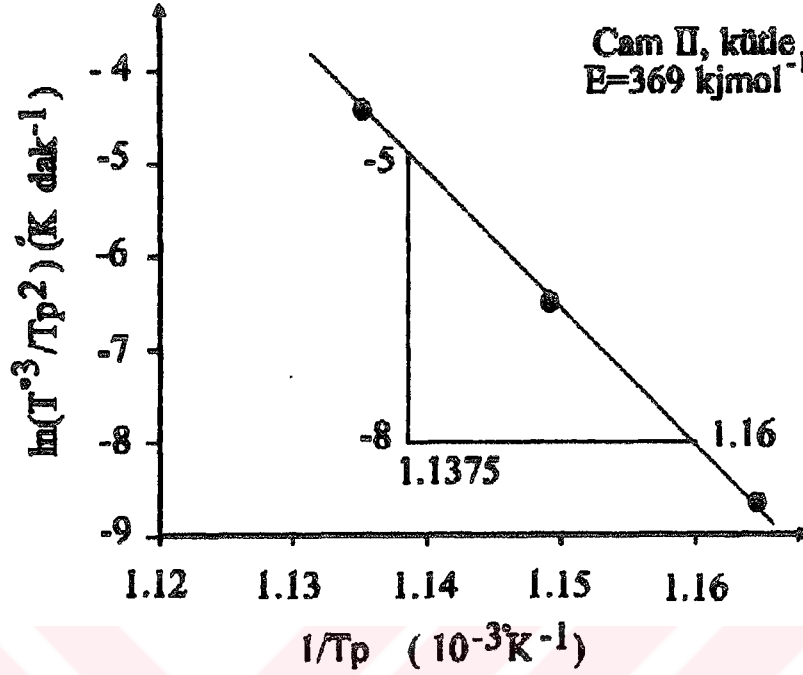
Tablodaki veriler ve 5.1 eşitliği ile tanımlanan yöntem kullanılarak birincil kristalizasyon aktivasyon enerjisi, toz halindeki Cam I için  $283 \text{ kJmol}^{-1}$ , toz halindeki Cam II için  $298 \text{ kJmol}^{-1}$  ve kütsesel Cam II için  $369 \text{ kJmol}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi diyagramları Şekil 6.4 , 6.5 ve 6.6'da verilmiştir.



ŞEKİL: 6.4. Toz Halindeki Cam I İçin Aktivasyon Enerjisi Diyagramı



ŞEKİL: 6.5. Toz Halindeki Cam II için Aktivasyon Enerjisi Diyagramı



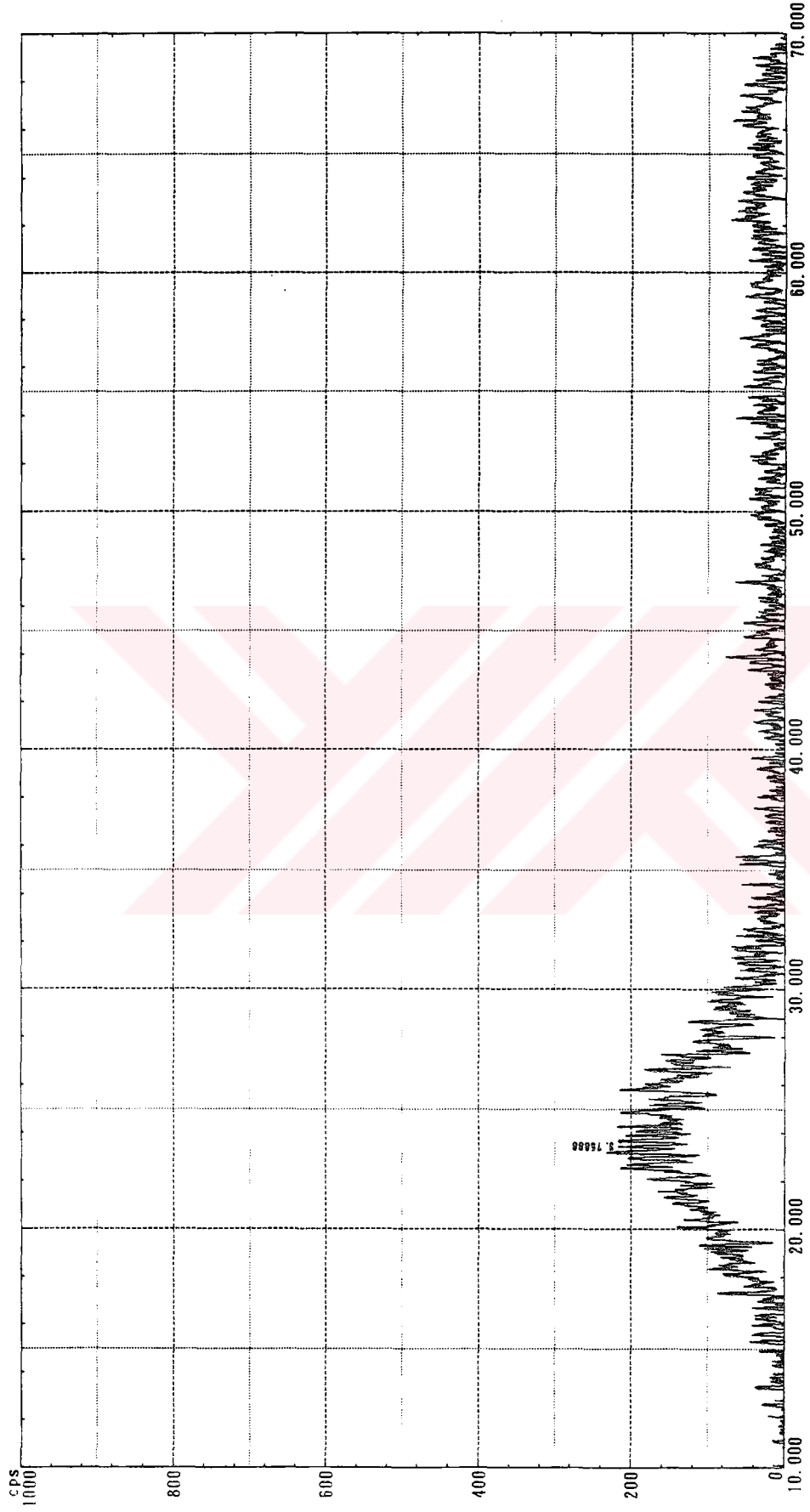
ŞEKİL: 6.6. Kütlesel Cam II İçin Aktivasyon Enerjisi Diyagramı

Çekirdeklenme katalisti olarak kullanılan  $P_2O_5$ 'in % 1'den % 3'e çıkarılması durumunda, toz halindeki camın kristalizasyon aktivasyon enerjisinin düşük bir miktarda arttığı görülmektedir. Bu artış "cam yapıcı" oksit olarak bilinen  $P_2O_5$ 'in camın şebeke yapısına kararlılık kazandırma etkisiyle ilgilidir. Toz ve kütlesel haldeki Cam II'nin aktivasyon enerjileri arasındaki önemli fark yüzey kristalizasyonundan kaynaklanmaktadır. Isıtma hızının artması ile kristalizasyon pik sıcaklığı ve cam geçiş sıcaklıklarının yükseldiği Tablo 6.1'den anlaşılmaktadır.

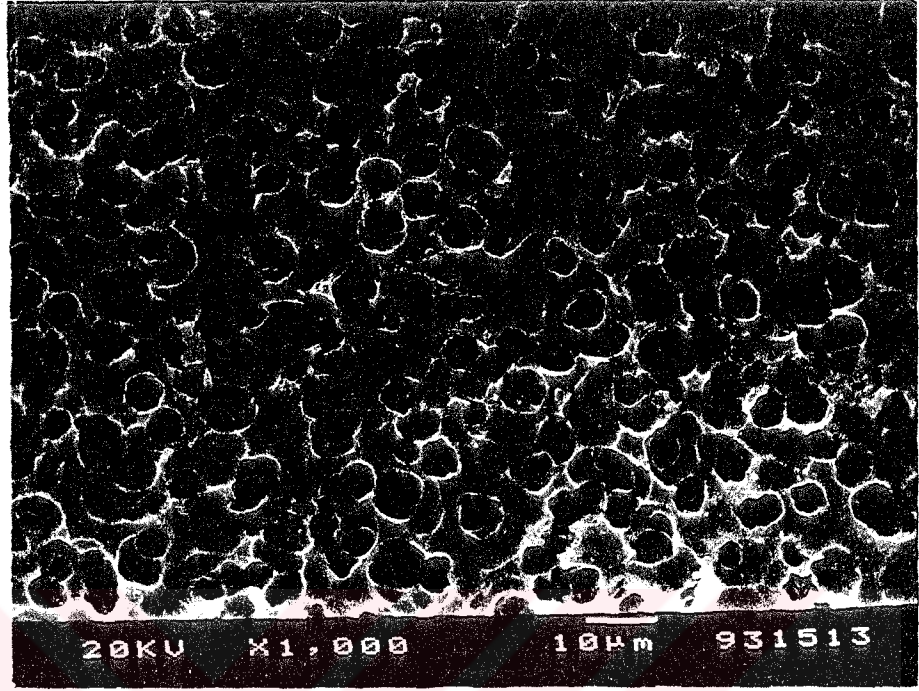
Çalışılan cam bileşimlerinde ilk ergime yaklaşık 870-880°C'de meydana gelir. Homojenleştirilmiş camların 1350°C'de 2 saatlik bir rafinasyon süresi sonunda dökülmeleri durumunda, kalıbı kolayca doldurulabilecek bir akışkanlığa sahip oldukları, yaklaşık 350°C'ye ısıtılmış grafit kalıplara dökümleri ve katılaşmaları sırasında devitrifikasyon eğilimi göstermedikleri, boşluksuz ve saydam camların elde edildiği belirlenmiştir. Camlaşma ve döküm özellikleri açısından iki cam bileşimi arasında herhangi bir farklılık gözlenmemiştir.

#### **6.2. Kontrollü Kristalizasyon Isıl İşlemi Uygulanmış Camların Mikroyapı ve X-Işınları Analizleri İle Belirlenen Kristalizasyon Özellikleri**

400,430,450 ve 465°C'de 1-2 saat tutulduktan sonra havada soğutulan cam örneklerinin gözle yapılan muayenelerinde saydamlıklarını korudukları görülmüştür. Bu örneklerin elektron mikroskobu ile yapılan muayenelerinde kristalin fazlara rastlanmamıştır. 450°C'de 2 saat tavlandıktan sonra havada soğutulan Cam II örneğinin X-ışınları diyagramı Şekil 6.7'de verilmiştir. Diyagramda düşük difraksiyon açılarında görülen yüksek back ground bu sıcaklık ve sürede, camın optik saydamlığını bozmayacak boyutta bir çekirdeklenmenin meydana geldiğini göstermektedir. 450°C'de 2, 480°C'de 1 saat tutulduktan sonra havada soğutulmuş Cam II örneğinin Şekil 6.8'de verilen mikroyapı fotoğrafında, yoğun bir çekirdeklenme ve kristal büyümesinin meydana geldiği görülmektedir.

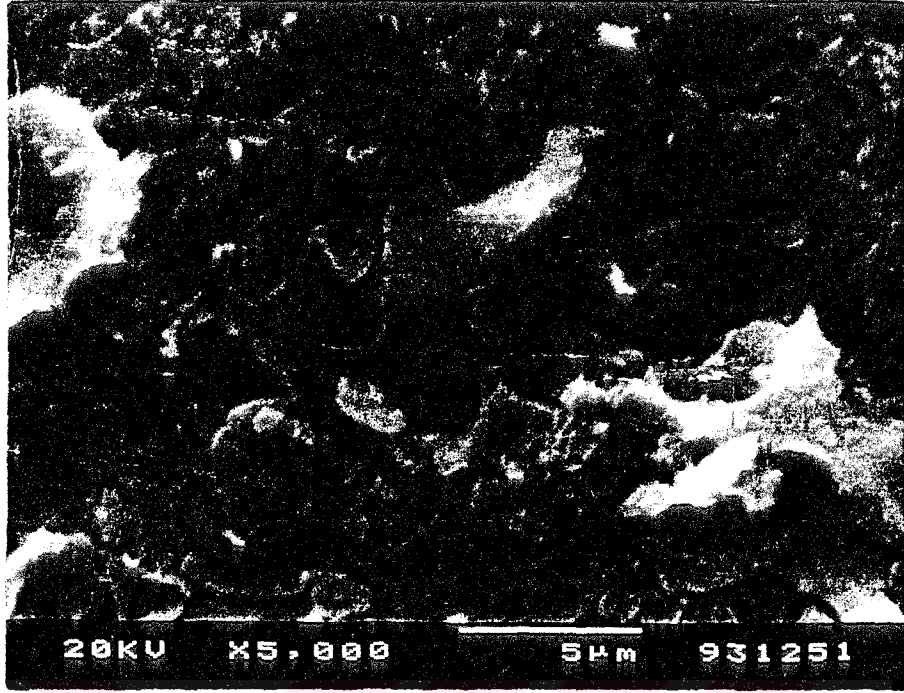


ŞEKİL: 6.7. 450°C'de 2 Saat Tavlanmış Cam II'nin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı

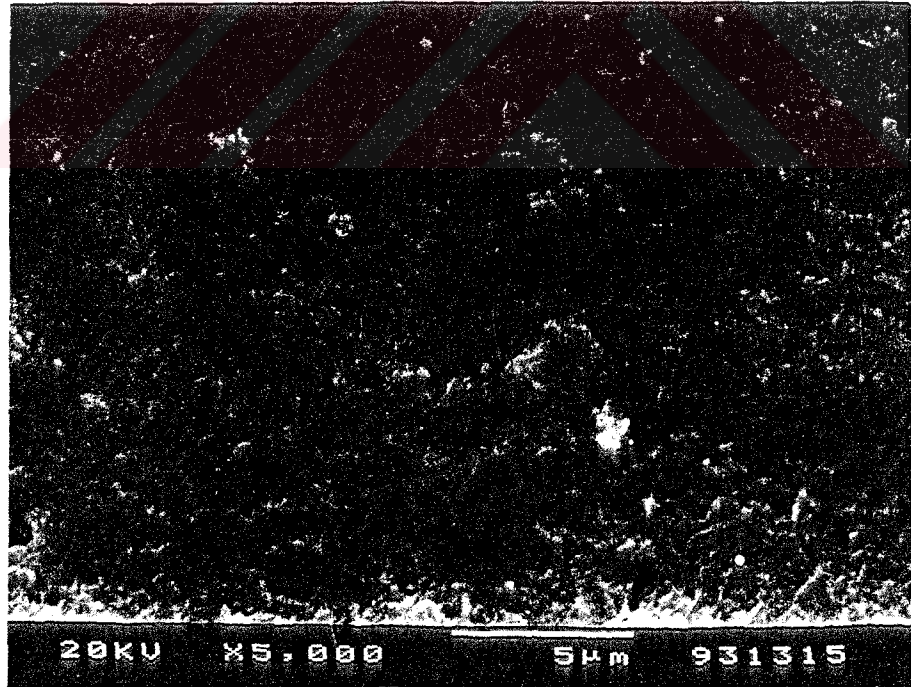


ŞEKİL: 6.8. 450°C'de 2, 480°C'de 1 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam II'nin Mikroyapısı (x1000)

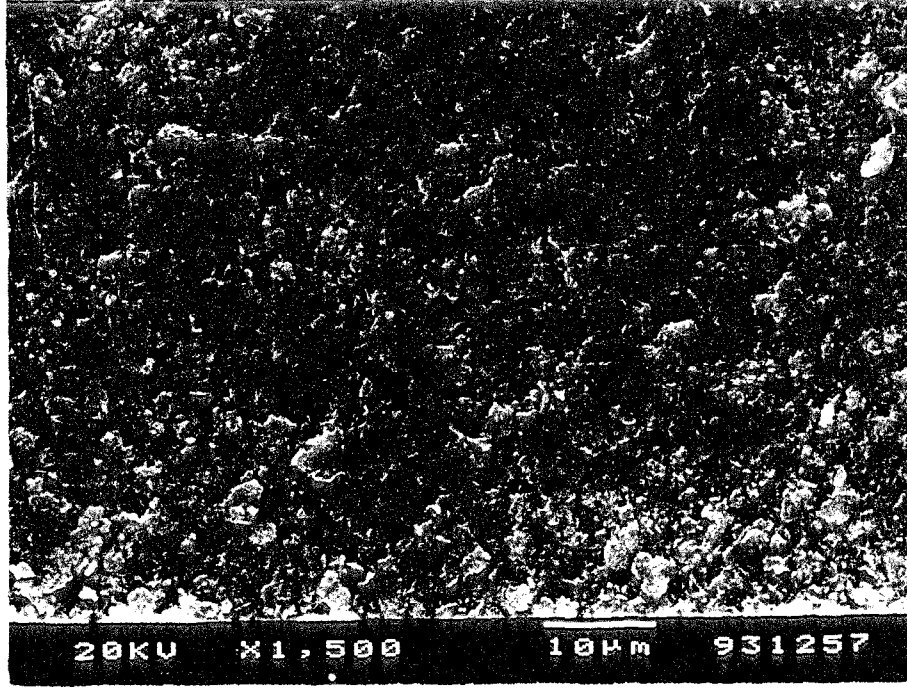
450°C'de 2 saat tutulduktan sonra 510°C'de 1/4, 1/2, 1, 1 1/2 ve 2 saat süreyle ısıtılma işlemi görüp havada soğutulmuş Cam I ve Cam II örneklerinde, ilk 15 dakikalık süreden itibaren kristal büyümesinin gerçekleştiği belirlenmiştir. X-ışınları faz analizleri, kristalleşen fazın lityumdisilikat olduğunu göstermektedir. Cam II bileşimine ait mikroyapı fotoğrafları ile X-ışınları diyagramları Şekil 6.9-6.18'de, Cam I bileşimine ait olanlar Şekil 6.19-6.21'de görülmektedir. Cam I bileşiminde kristalitlerin gelişiminin Cam II örneklerine göre daha yavaş olduğu ve farklı bir morfoloji gösterdiği belirlenmiştir.



ŞEKİL: 6.9. 450°C'de 2, 510°C'de 1/4 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam II'nin Mikroyapısı (X5000)



ŞEKİL: 6.10. 450°C'de 2, 510°C'de 1/2 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam II'nin Mikroyapısı (X5000)



ŞEKİL: 6.11. 450°C'de 2, 510°C'de 1 Saat Isıl İşlem  
Görmüş Cam II'nin Mikroyapısı(X1500)

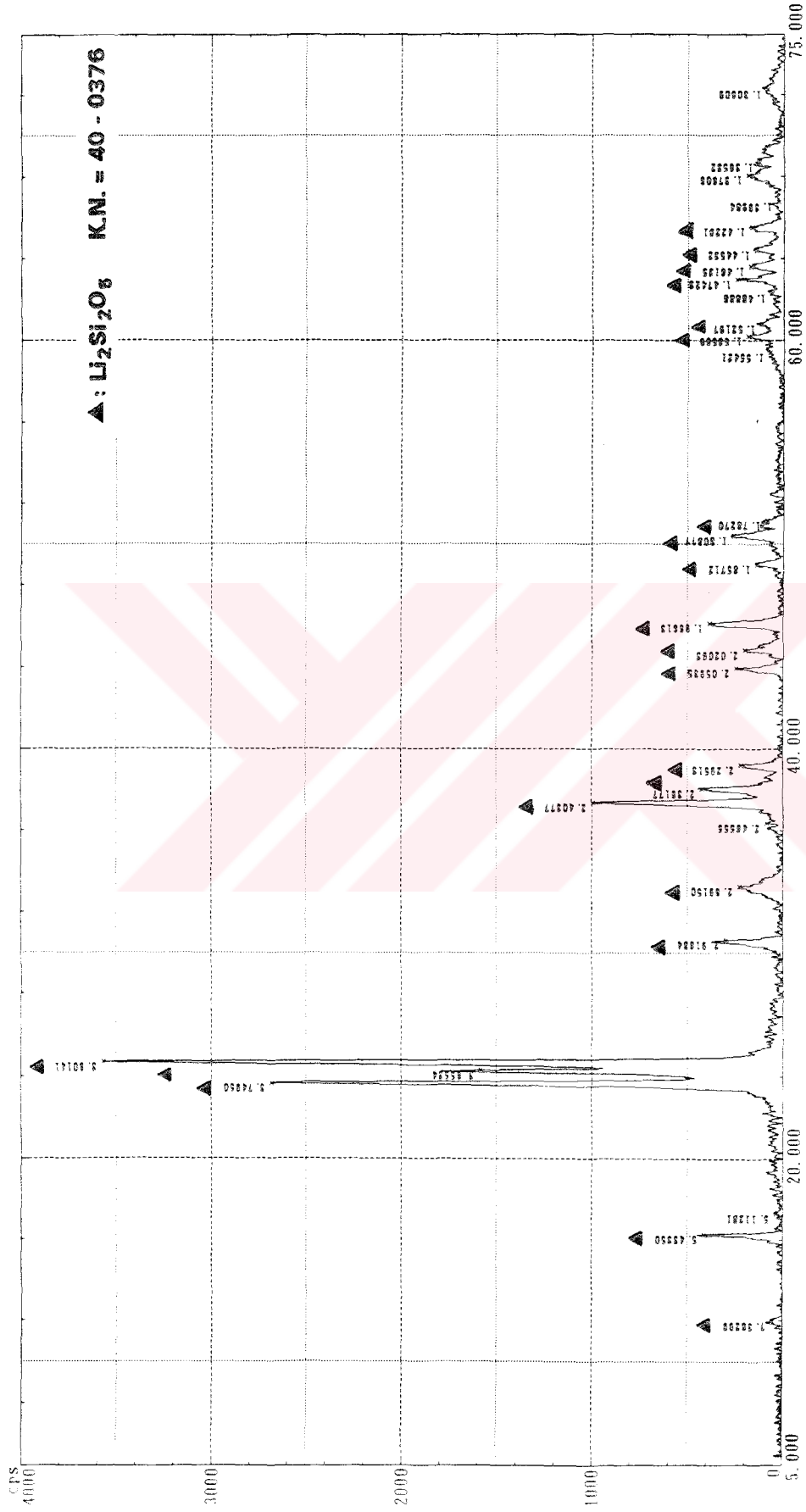


ŞEKİL: 6.12. 450°C'de 2, 510°C'de 1<sup>1/2</sup> Saat Isıl  
İşlem Görmüş Cal II'nin Mikroyapısı  
(X5000)

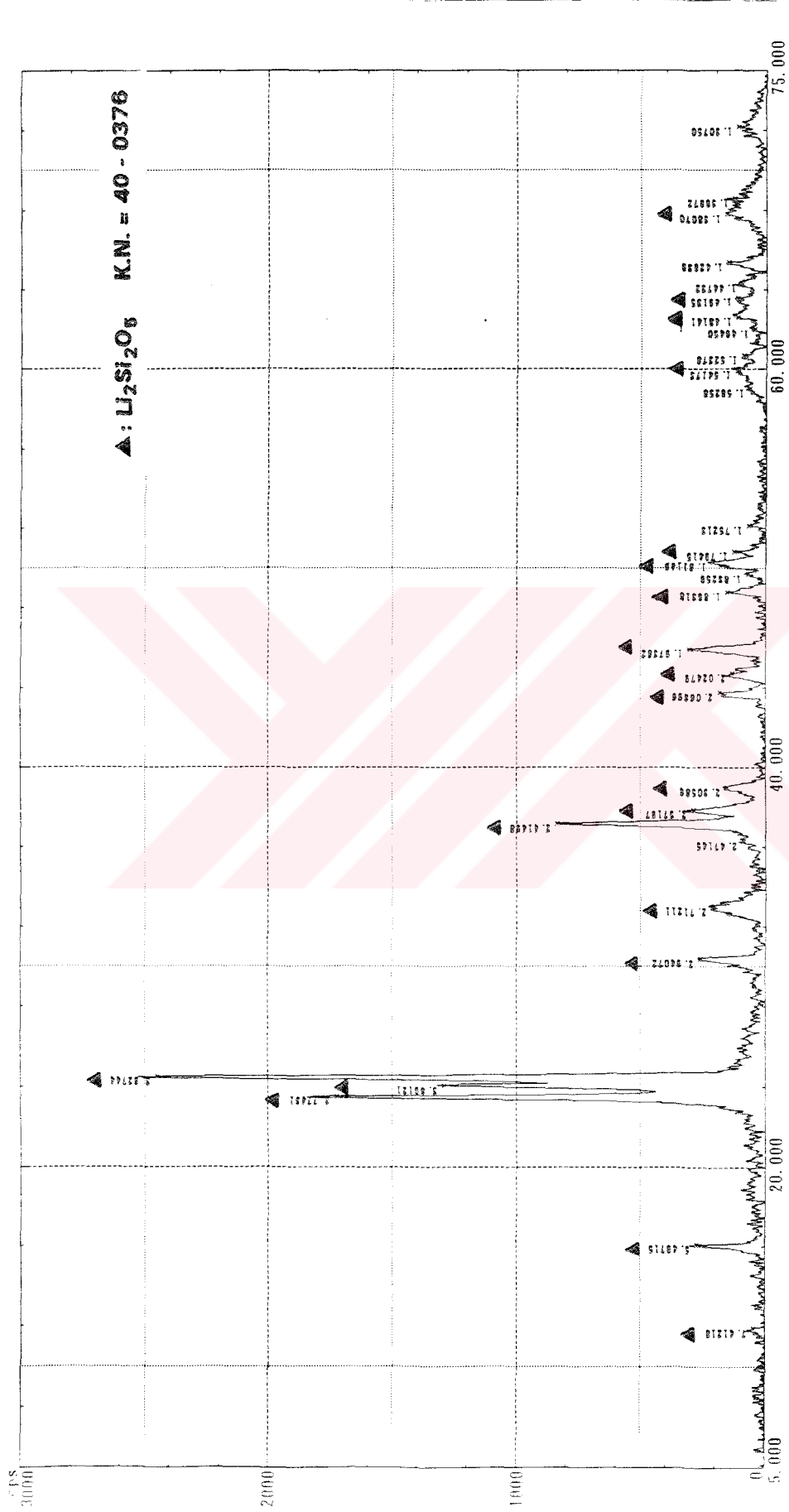


ŞEKİL: 6.13. 450°C'de 2, 510°C'de 2 Saat Isıl İşlem  
Görmüş Cam II'nin Mikroyapısı (X5000)

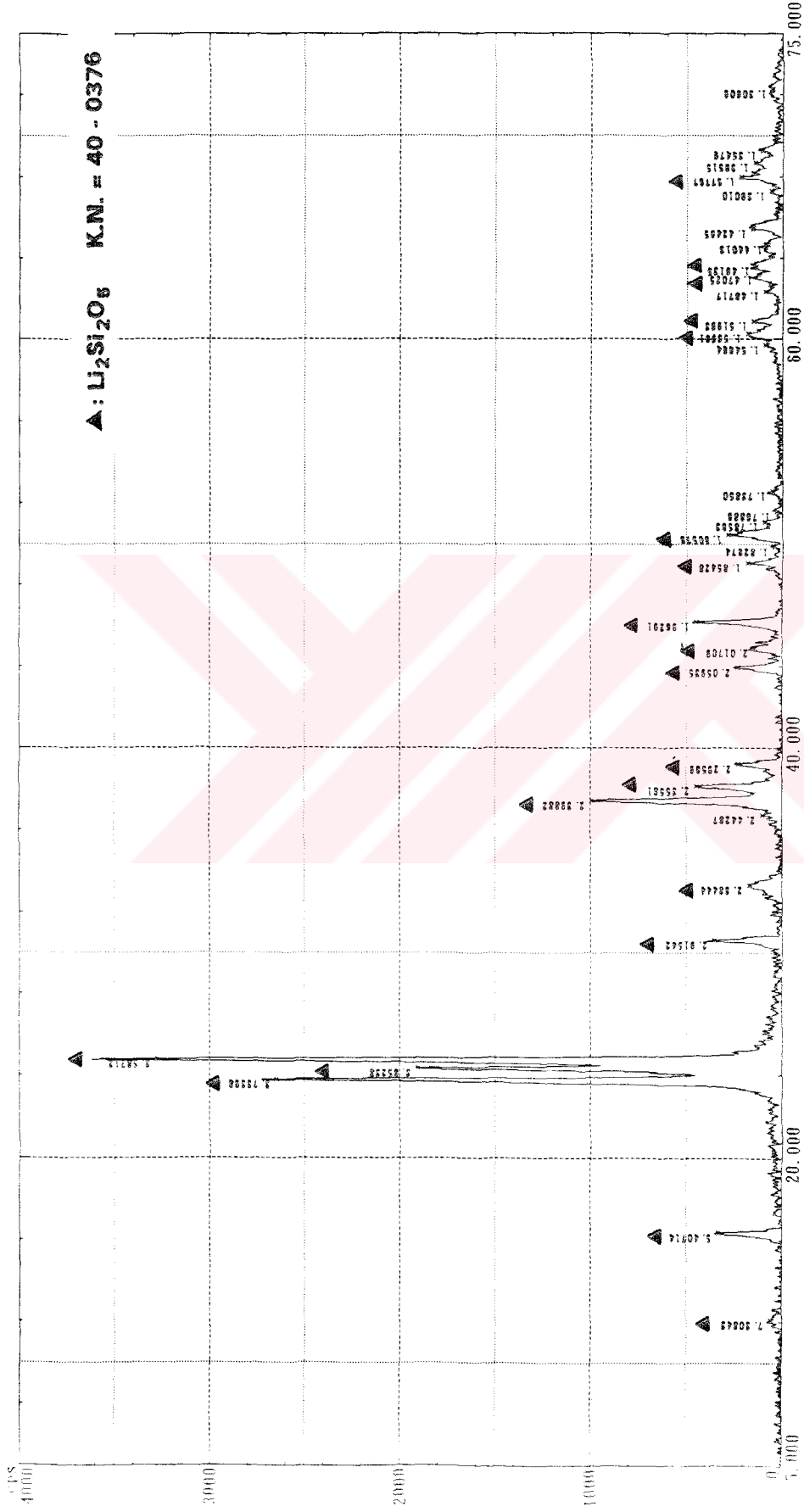




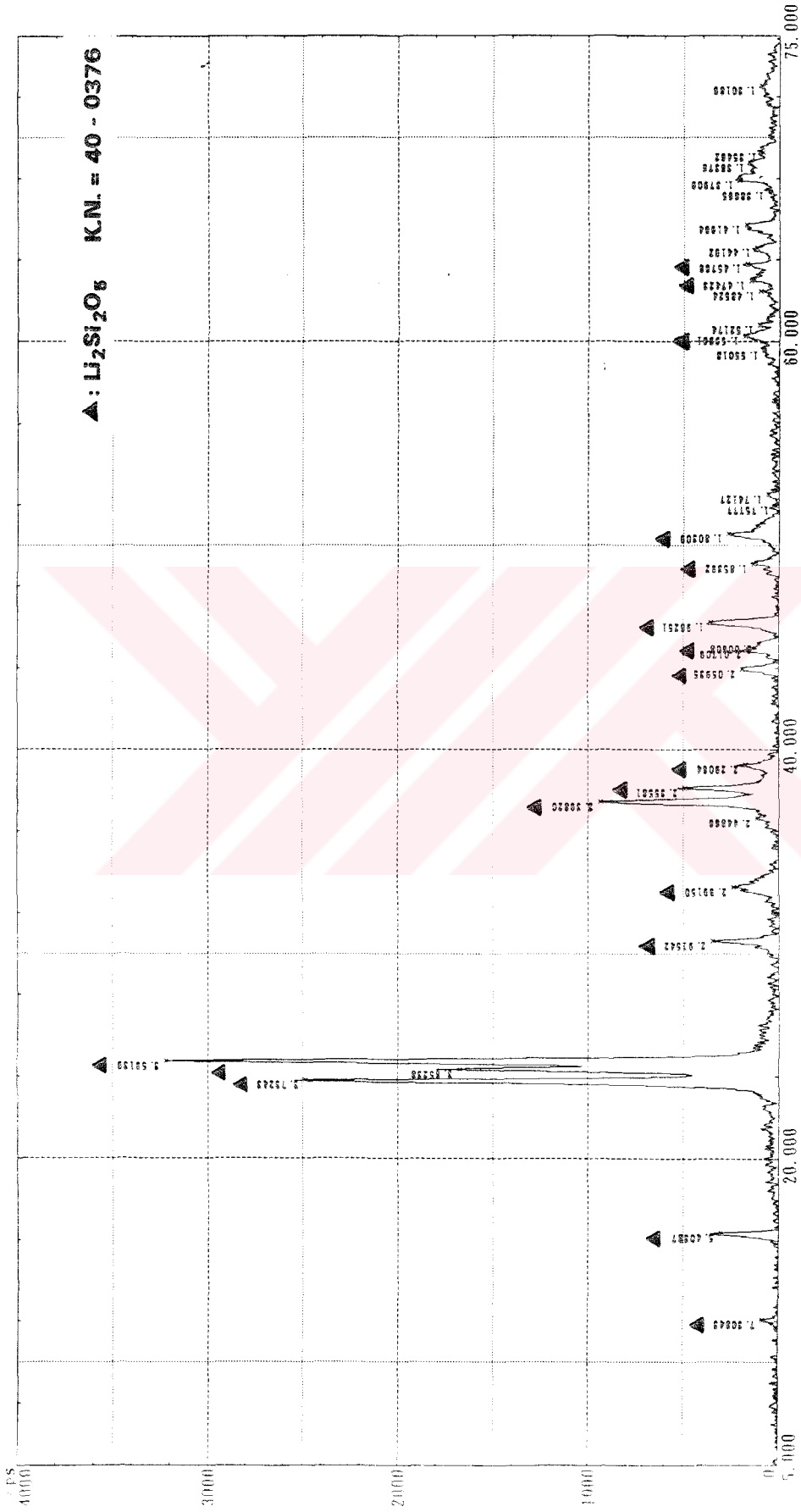
ŞEKİL: 6.15. 450°C'de 2, 510°C'de 1/2 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam II'nin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı.



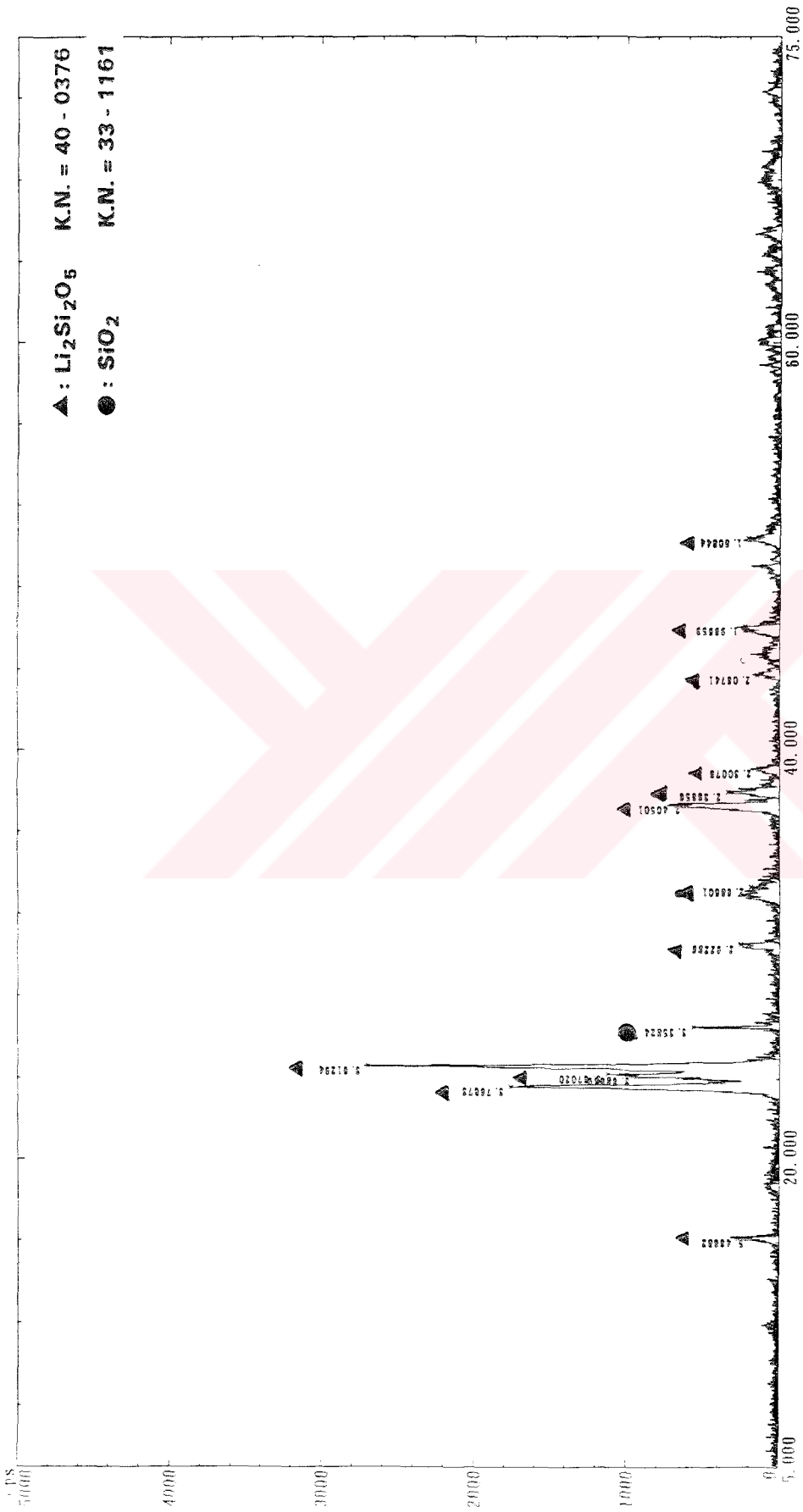
ŞEKİL: 6.16. 450°C'de 2, 510°C'de 1 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam II'nin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı.



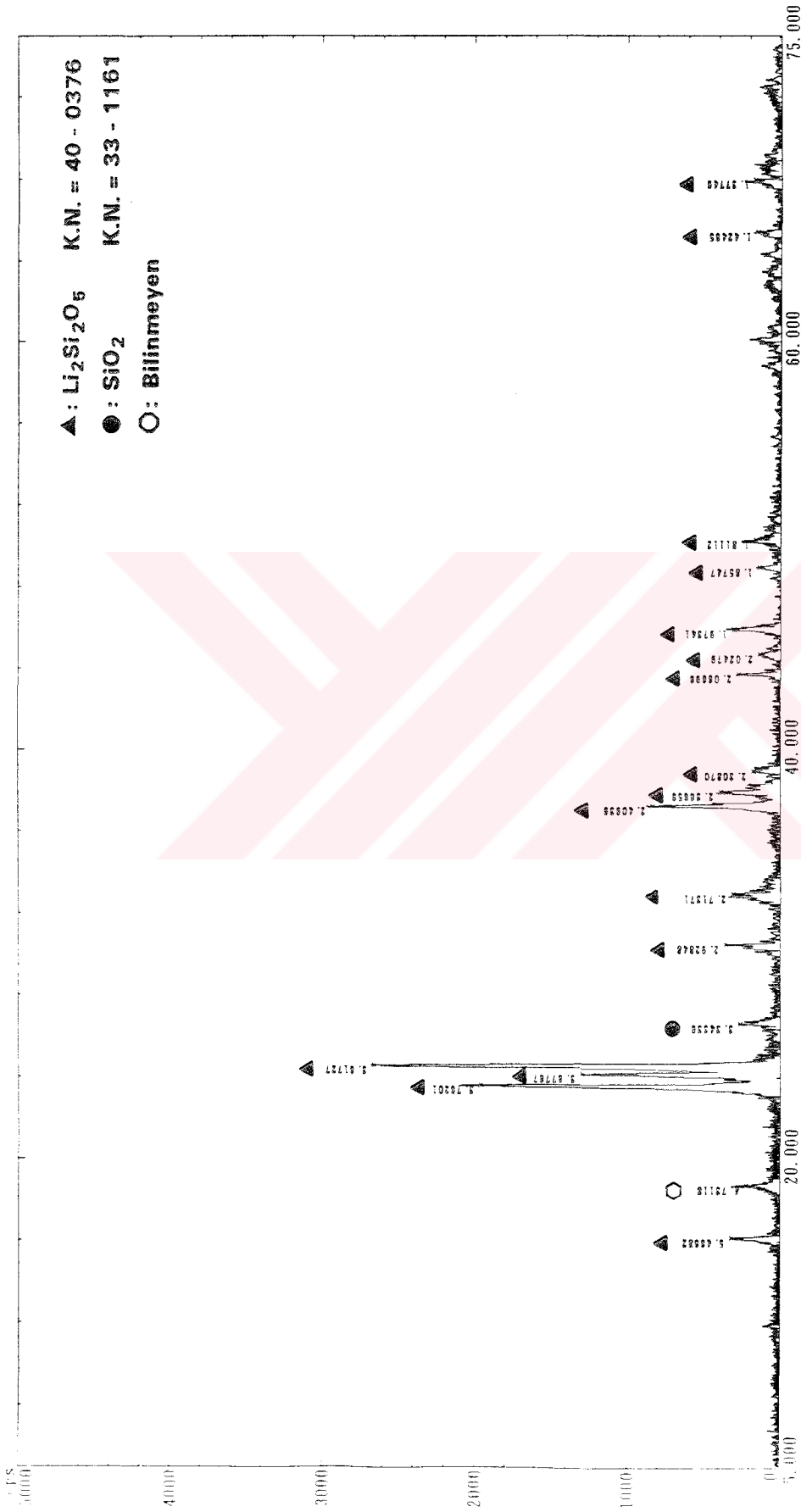
ŞEKİL: 6.17. 450°C'de 2, 510°C'de 1<sup>1/2</sup> Saat Isıl İşlem Görmüş Cam II'nin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı.

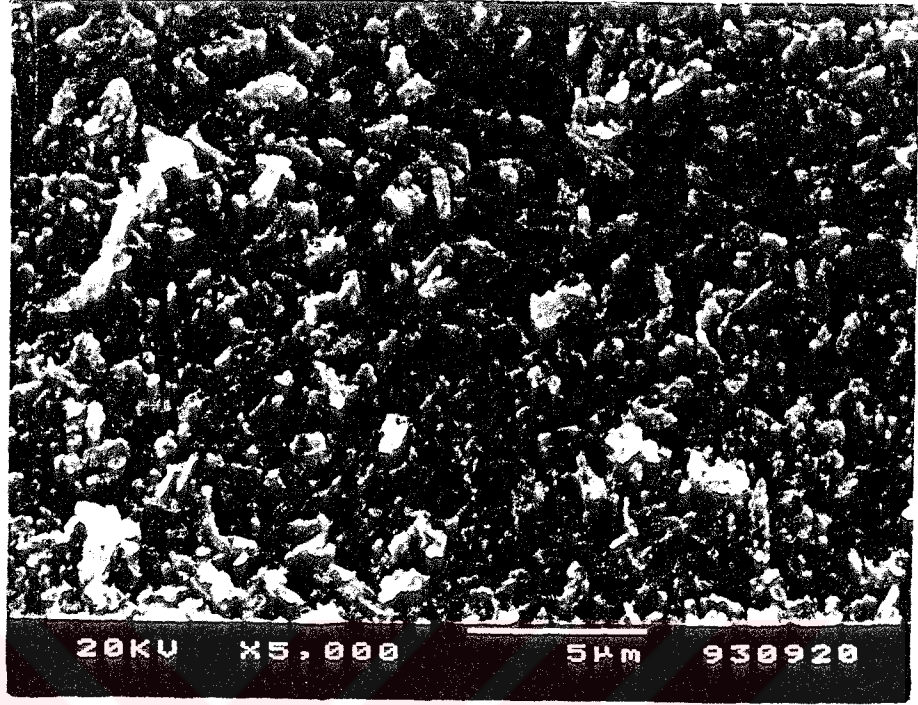


ŞEKİL: 6.18. 450°C'de 2, 510°C'de 2 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam II'nin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı.



ŞEKİL: 6.19. 450°C'de 2, 510°C'de 1/4 Saat ıslı İşlem Görmüş Cam I'ın X-Işınları Difraksiyon Diyagramı.





ŞEKİL: 6.21.  $450^{\circ}\text{C}$ 'de 2,  $510^{\circ}\text{C}$ 'de 2 Saat Isıl İşlem  
Görmüş Cam I'in Mikroyapısı (X5000)

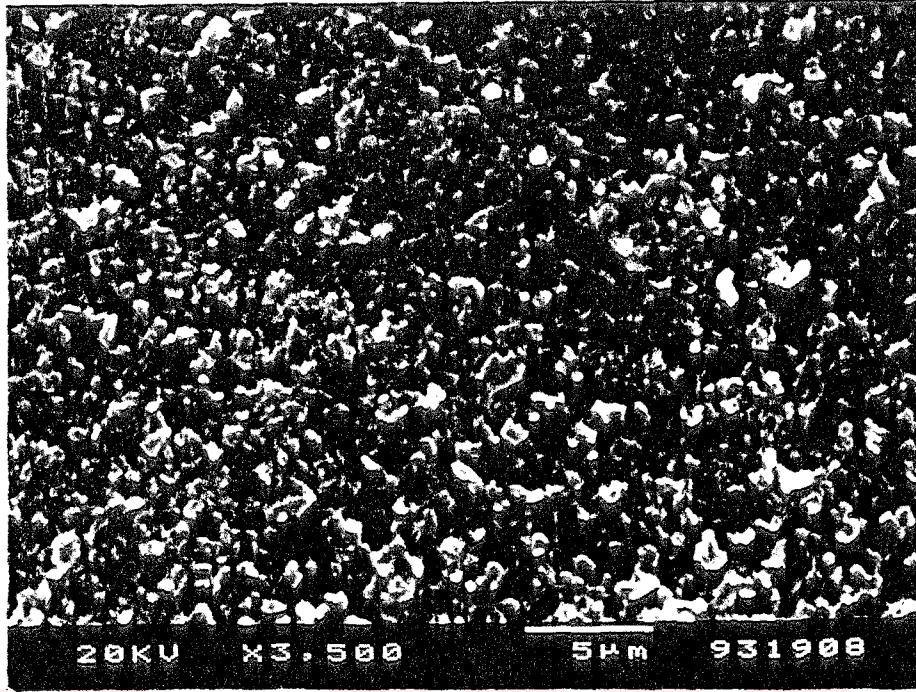
$450^{\circ}\text{C}$ 'de 2,  $510^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat tutulan Cam II örneklerine  $650$ ,  $750$  ve  $850^{\circ}\text{C}$ 'de, 1,2,3, saat süreyle uygulanan ısıt işlemlerden sonra fırında soğutma sonucu oluşan mikroyapılar Şekil 6.22-6.30'da verilmiştir.



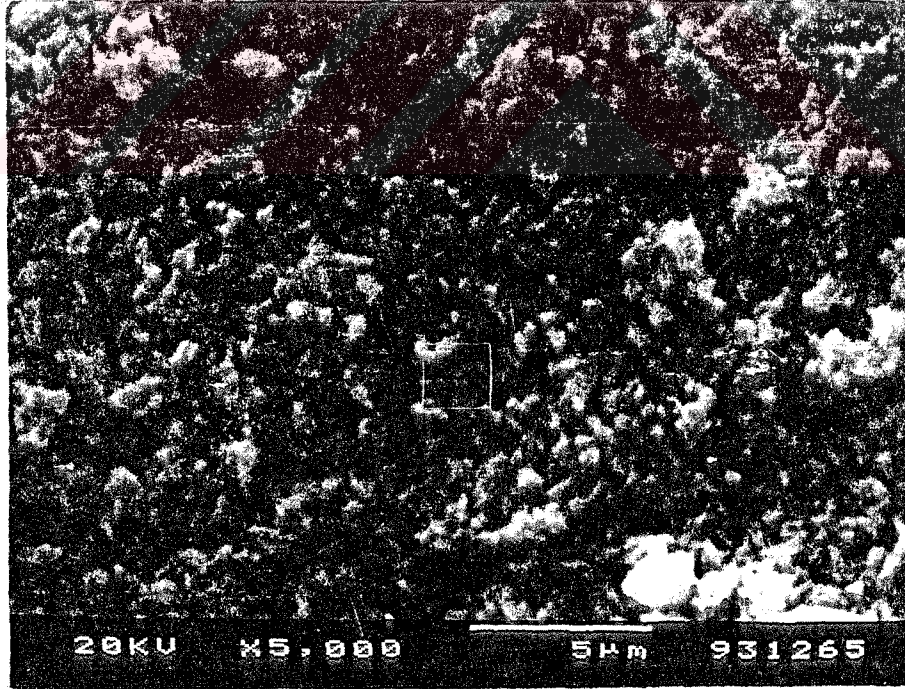
ŞEKİL: 6.22. 450/2, 510/2, 650°C'de 1 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam II'nin Mikroyapısı (x3500)



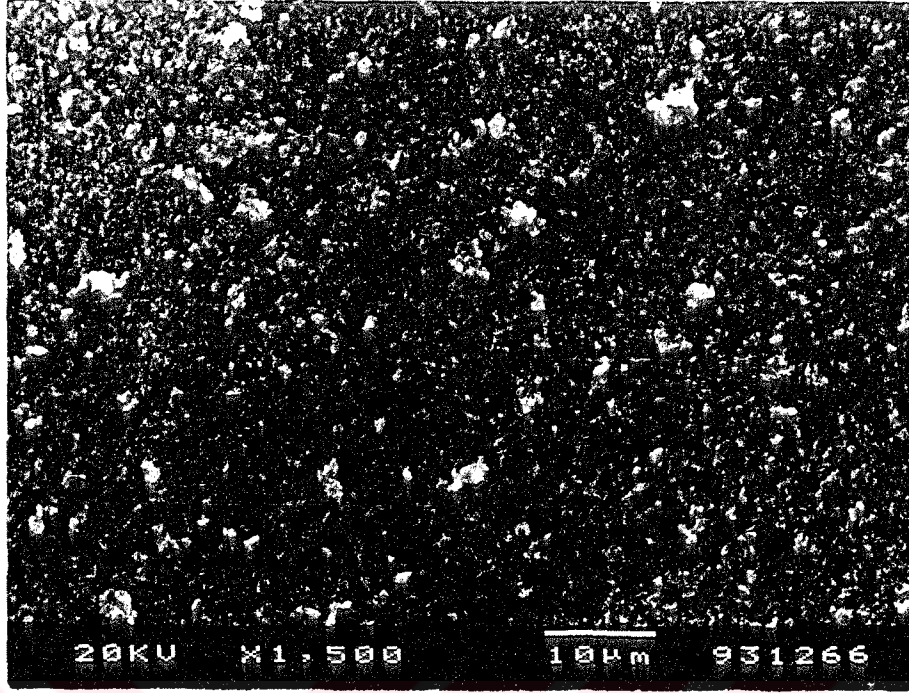
ŞEKİL: 6.23. 450/2, 510/2, 650°C'de 2 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam II'nin Mikroyapısı (x3500)



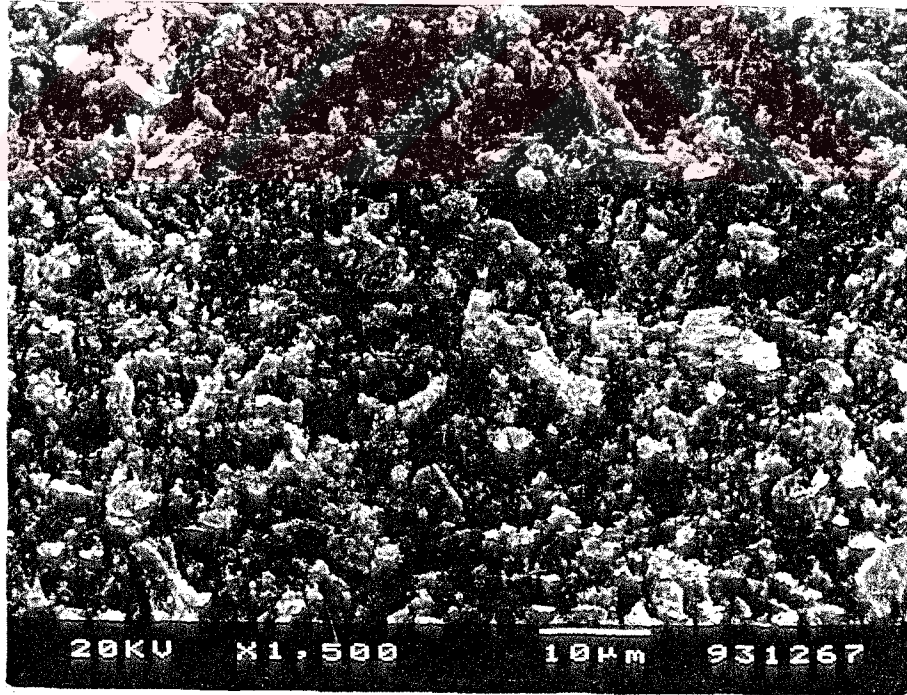
ŞEKİL: 6.24. 450/2, 510/2, 650°C'de 3 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam II'nin Mikroyapısı (x3500)



ŞEKİL: 6.25. 450/2, 510/2, 750°C'de 1 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam II'nin Mikroyapısı (x5000)



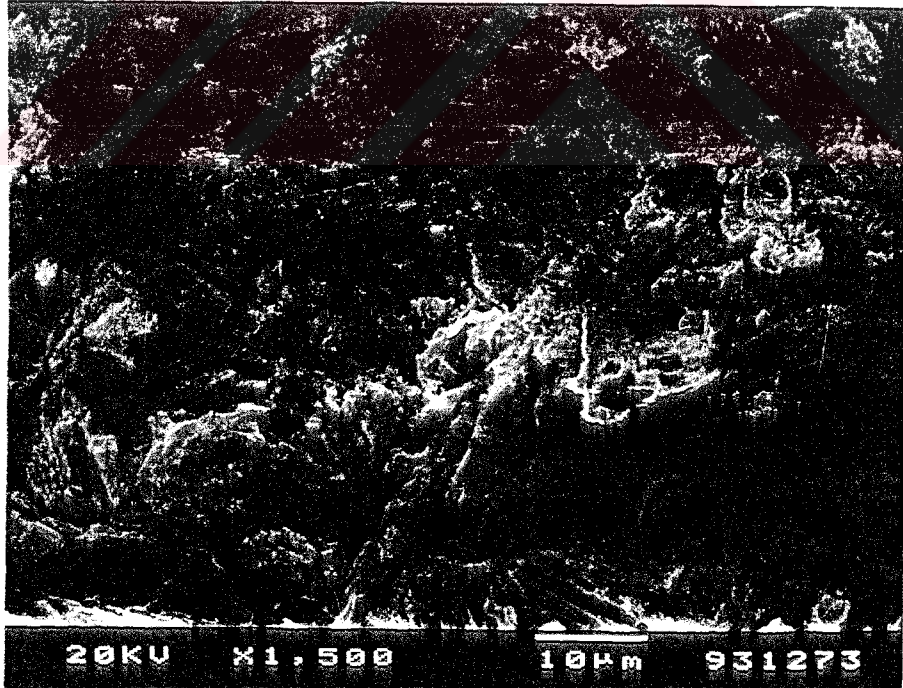
ŞEKİL: 6.26. 450/2, 510/2, 750°C'de 2 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam II'nin Mikroyapısı (x1500)



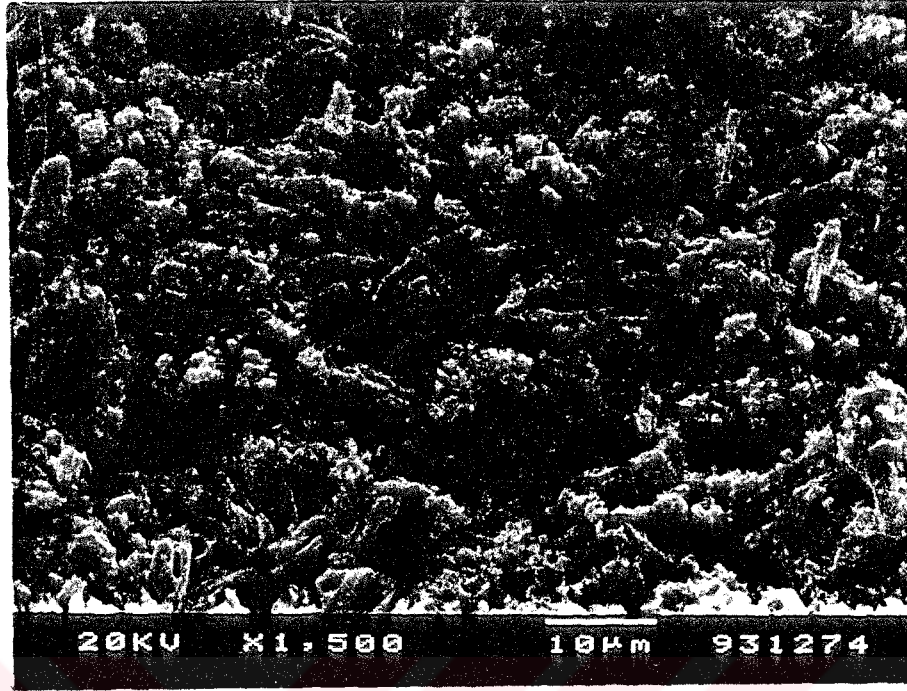
ŞEKİL: 6.27. 450/2, 510/2, 750°C'de 3 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam II'nin Mikroyapısı (x1500)



ŞEKİL: 6.28. 450/2, 510/2, 850°C'de 1 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam II'nin Mikroyapısı (x1500)



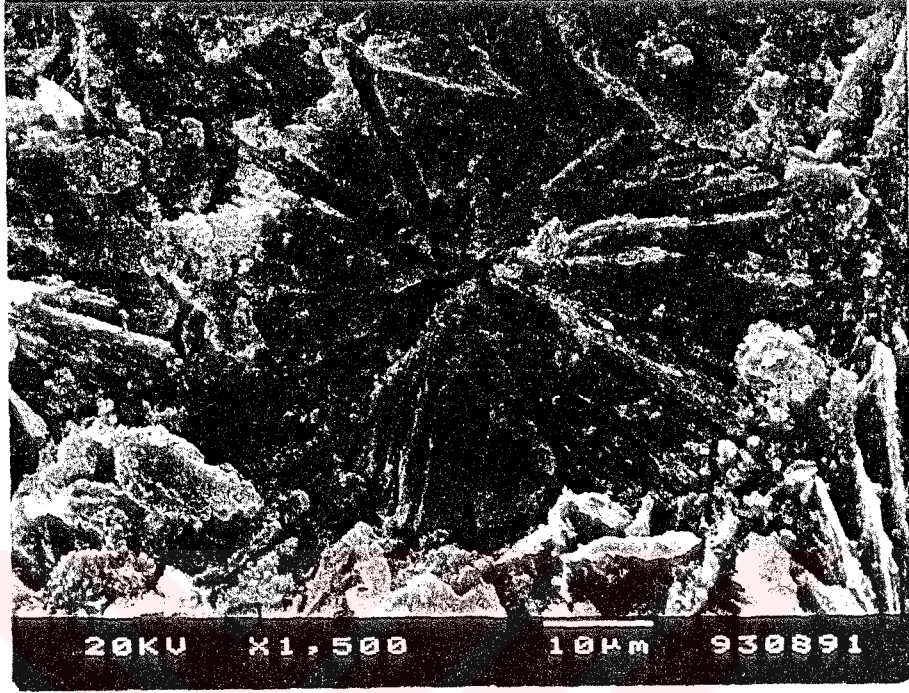
ŞEKİL: 6.29. 450/2, 510/2, 850°C'de 2 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam II'nin Mikroyapısı (x 1500)



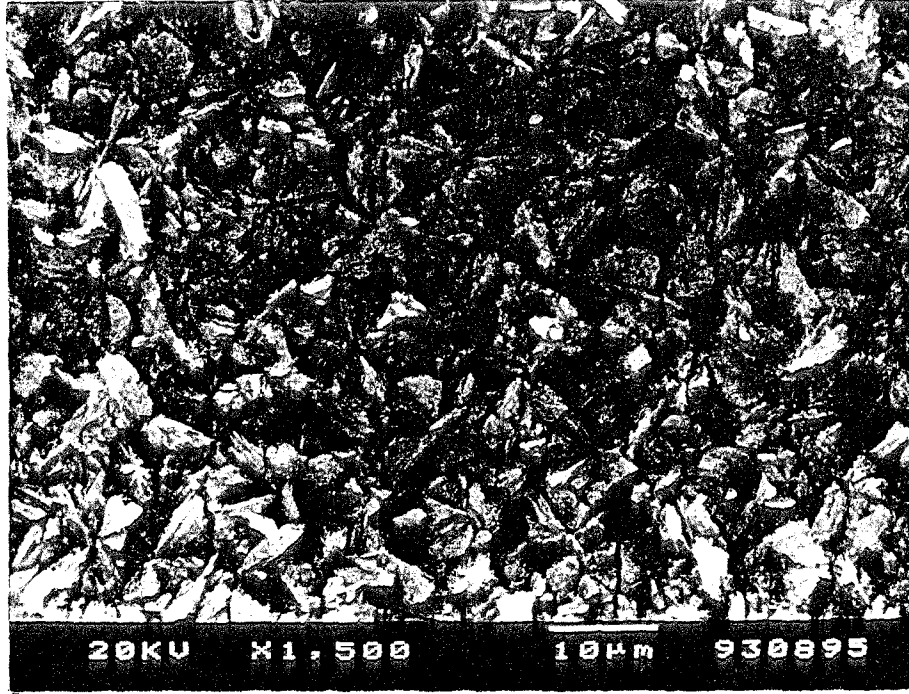
ŞEKİL: 6.30. 450/2, 510/2, 850°C'de 3 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam II'nin Mikroyapısı (x1500)

650°C'de 1 saat tutulmuş örneklerin mikroyapıları incelendiğinde,  $LS_2$  kristallerinin yaklaşık 5 µm boyutundaki sferülitik morfolojilerini korudukları, 2 saatlik sürede bozulma eğilimi gösterdikleri, 3 saatlik süre sonunda ise bu yapının tamamen kaybolarak 2-3 µm kristal boyutuna sahip yeniden kristalleşmiş bir yapının oluştuğu görülmektedir. 650°C'de 3 saatlik ısıtma işlemi sırasında görülen bu mikroyapısal değişim, 750°C'de ilk 1 saat içinde görülmüştür. 850°C'de uygulanan ısıtma işlemleri mikroyapıda bir miktar kabalaşmaya neden olmaktadır. 650-850°C arasındaki sıcaklıklarda gözlenen mikroyapısal değişimler  $Li_2ZnSiO_4$  fazlarının allotropik dönüşümlerinin sonucu olabilir. Cam II bileşiminde 650°C'de 3 saatlik tutma sürecinde başlayan bu değişimler Cam I örneklerinde 750°C'de 3 saatte ortaya çıkmaktadır. 750°C ve 850°C sıcaklıklarında 1,2,3 saat tutulmuş (450°C'de 2, 510°C'de 2 saat

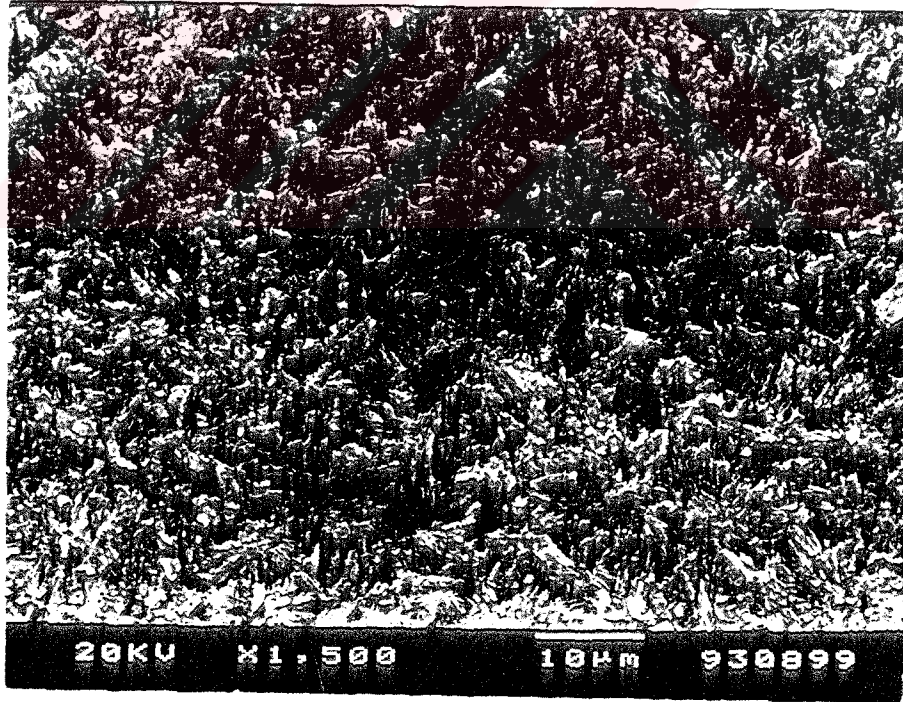
tutulduktan sonra) Cam I örneklerinin mikroyapı fotoğrafları Şekil 6.31-6.36'da verilmiştir.



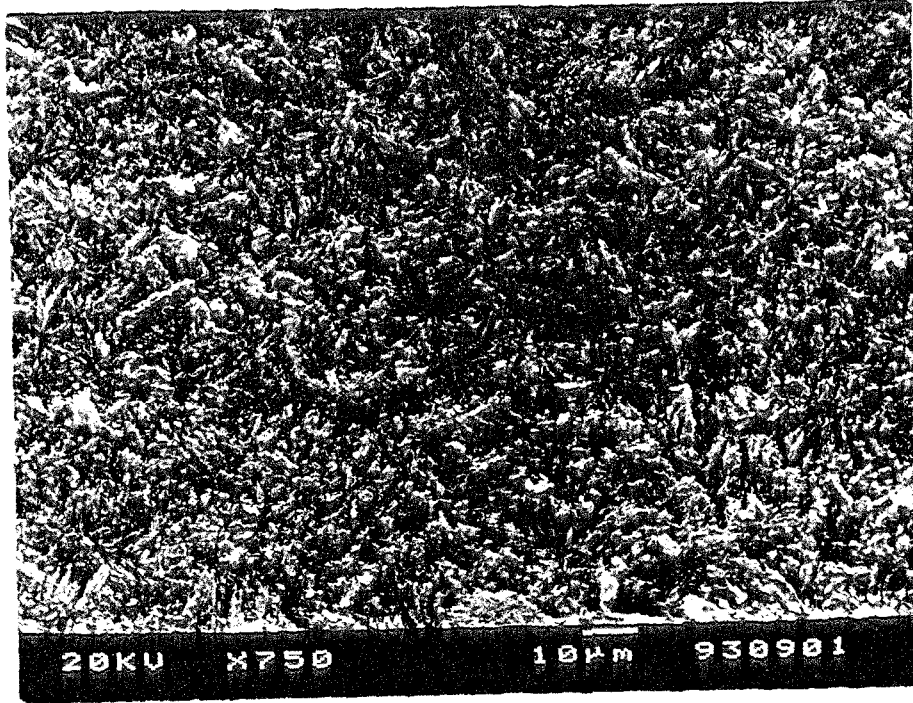
ŞEKİL: 6.31. 450/2, 510/2, 750°C'de 1 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam I'in Mikroyapısı (x1500)



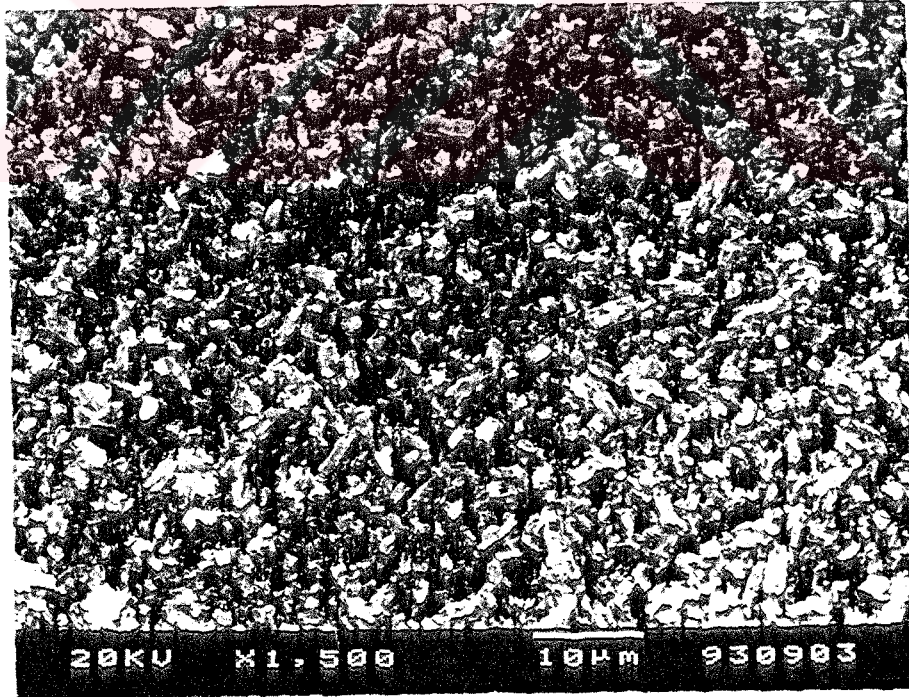
ŞEKİL: 6.32. 450/2, 510/2, 750°C'de 2 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam I' in Mikroyapısı (X1500)



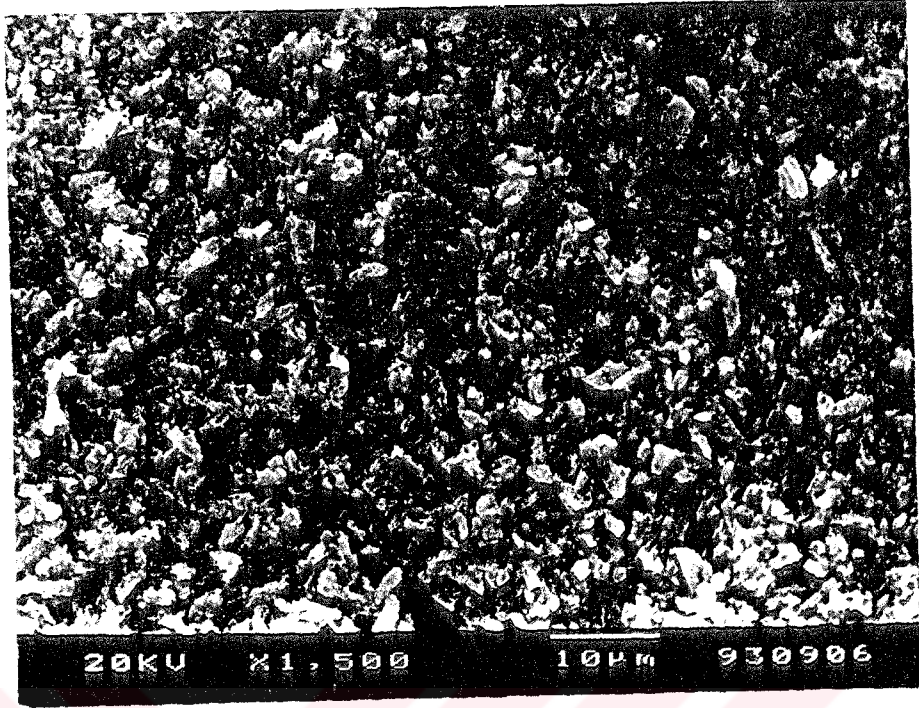
ŞEKİL: 6.33. 450/2, 510/2, 750°C'de 3 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam I' in Mikroyapısı (X1500)



ŞEKİL: 6.34. 450/2, 510/2, 850°C'de 1 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam I'in Mikroyapısı (X750)



ŞEKİL: 6.35. 450/2, 510/2, 850°C'de 2 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam I'in Mikroyapısı (X1500)



ŞEKİL: 6.36. 450/2, 510/2, 850°C'de 3 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam I'in Mikroyapısı (X1500)

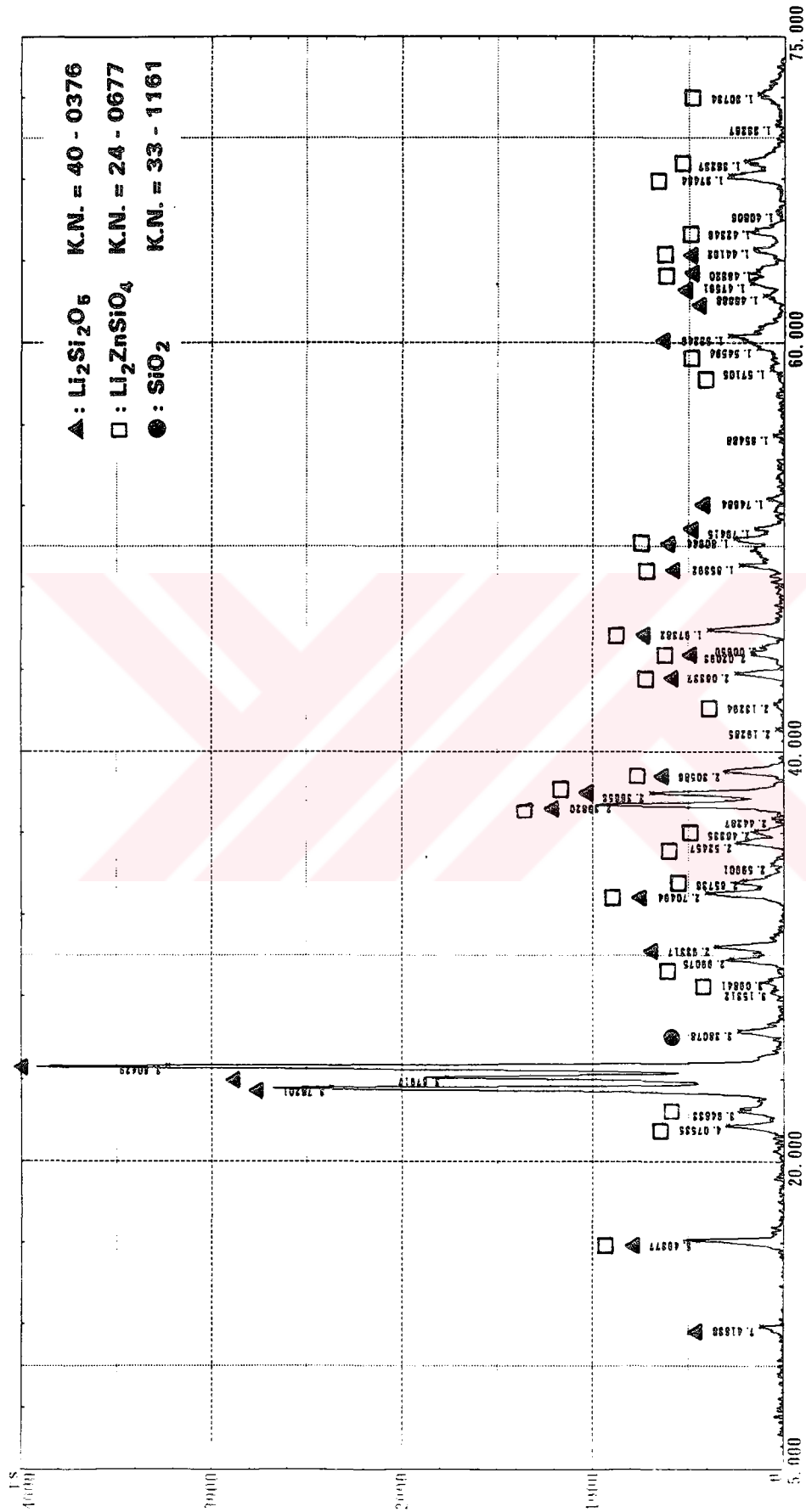
Sferülitik morfolojinin kararlılığını Cam II'ye göre daha yüksek sıcaklıklara kadar koruyabilmesinin yanısıra boyutununda daha büyük olduğu mikroyapılardan anlaşılmaktadır. Faz dönüşümlerinin olmadığı sıcaklık aralıklarında  $P_2O_5$  miktarının % 1'den % 3'e(ağırlık) çıkarılması durumunda kristal boyutunun küçüldüğü açıkça görülmektedir. Diğer taraftan katı halde çekirdeklenme büyüme mekanizmasıyla faz dönüşümlerinin gerçekleştiği sıcaklıklarda çekirdeklenme katalisti miktarının kristal boyutu üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı anlaşılmaktadır.

Cam I ve Cam II bileşimlerinde birincil kristalizasyon ürünü olan lityumdisilikat oluşumunu tanımlarken, bu kristalleri çevreleyen cam fazındaki çinkooksit konsantrasyonunun artması ile lityumçinkosilikat ( $Li_2ZnSiO_4$ )

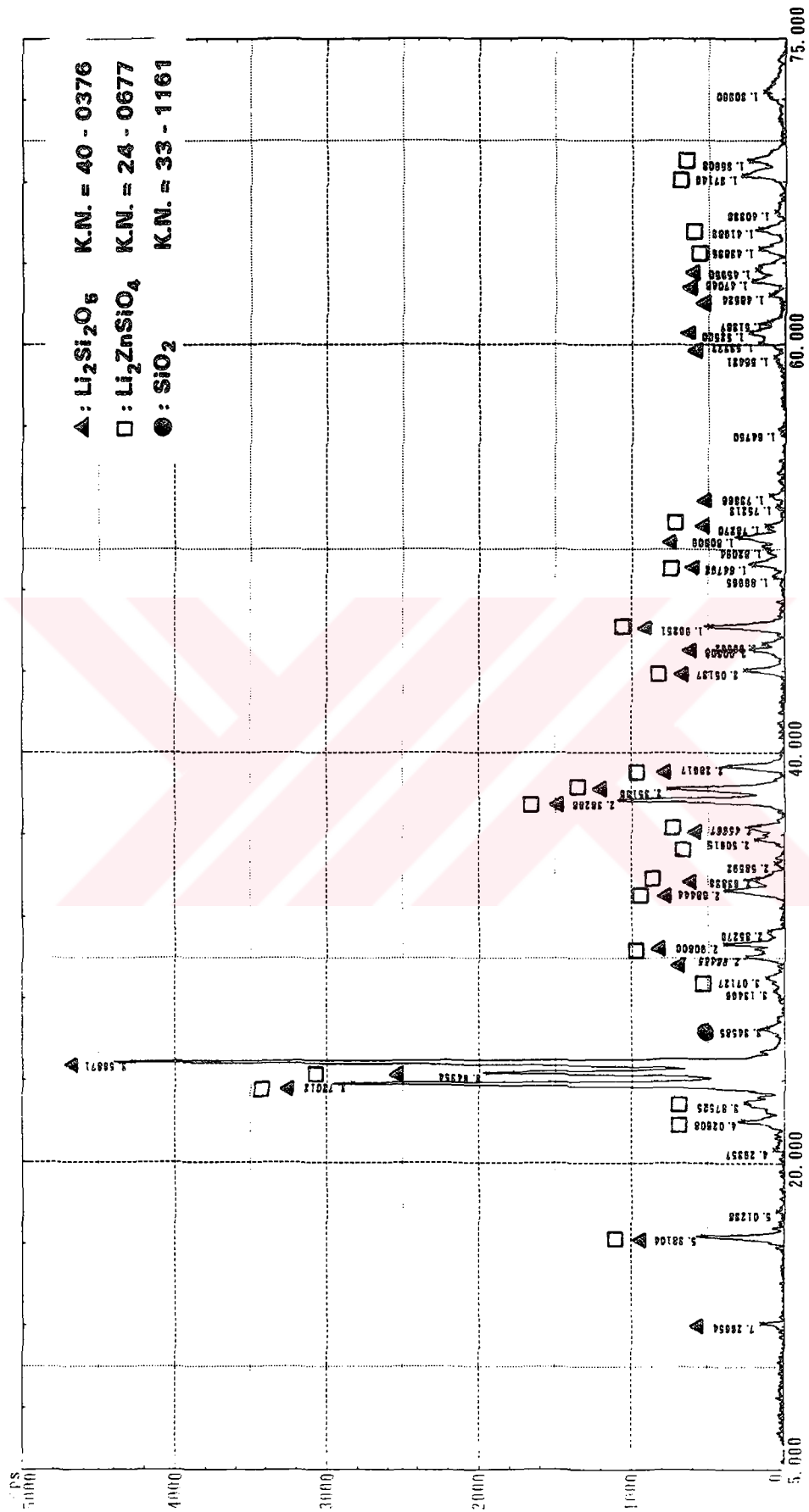
kristalleri oluşmaya başlar. Bu oluşum  $600^{\circ}\text{C}$ 'nin üstündeki sıcaklıklarda gerçekleşir.  $450^{\circ}\text{C}$ 'de 2,  $510^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat tutulduktan sonra  $750^{\circ}\text{C}$ 'de 1,2,3,6 saat ısıtılma işlem görmüş Cam II örneklerinin Şekil 6.37-6.40'daki difraksiyon diyagramları incelendiğinde, artan ısıtılma işlem süresi ile  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$  fazına ait difraksiyon çizgilerinin şiddetlerinin arttığı, 3 saatlik süreden sonra farkedilir bir değişimin meydana gelmediği görülmektedir.

$850^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat tutulmuş Cam II örneğinin Şekil 6.41'de verilen difraksiyon diyagramında aynı fazlar seçilmektedir. Benzer durum Şekil 6.42-6.44'de verilen Cam I bileşimlerine ait difraksiyon diyagramlarında da görülmektedir.

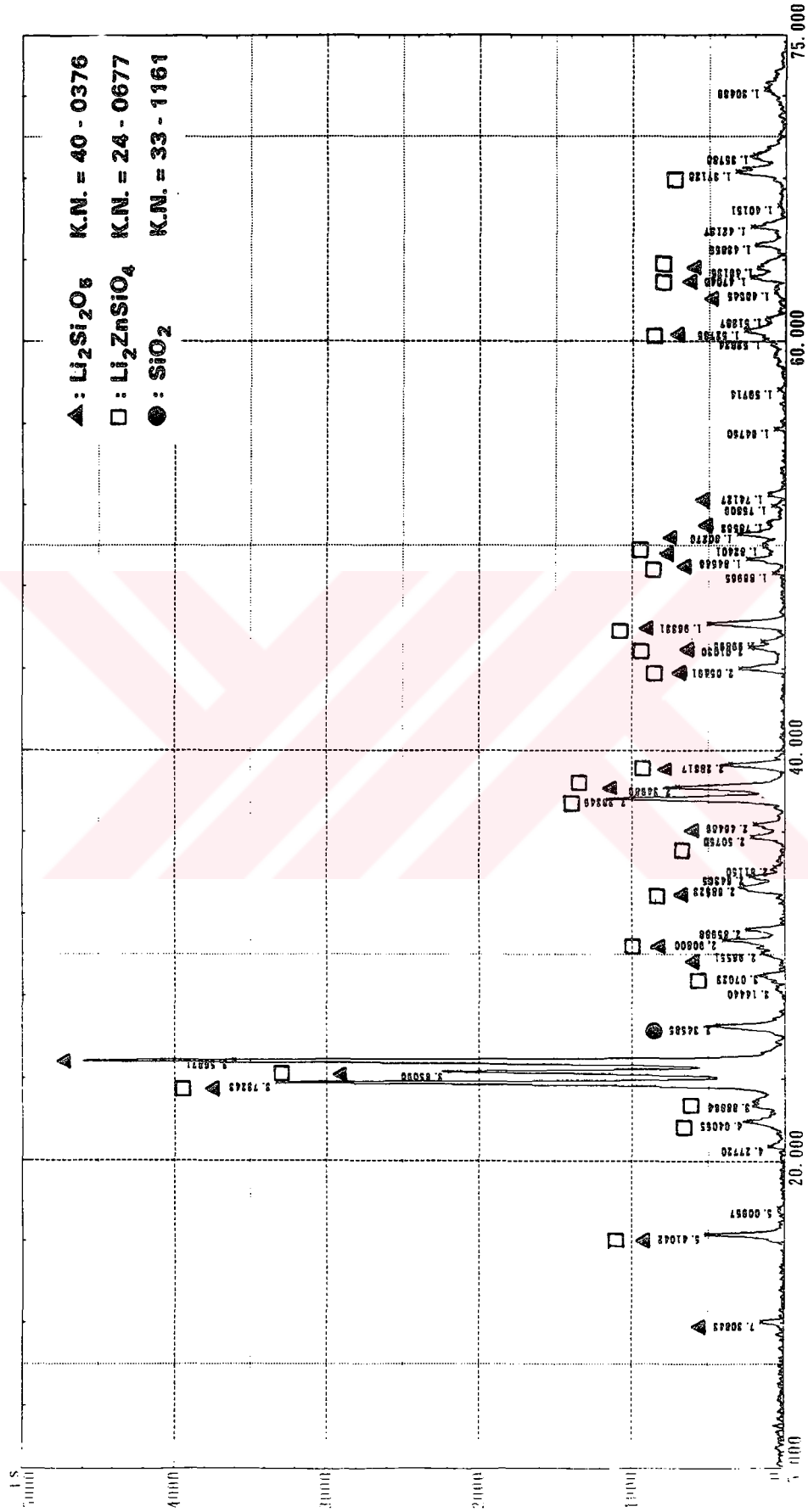




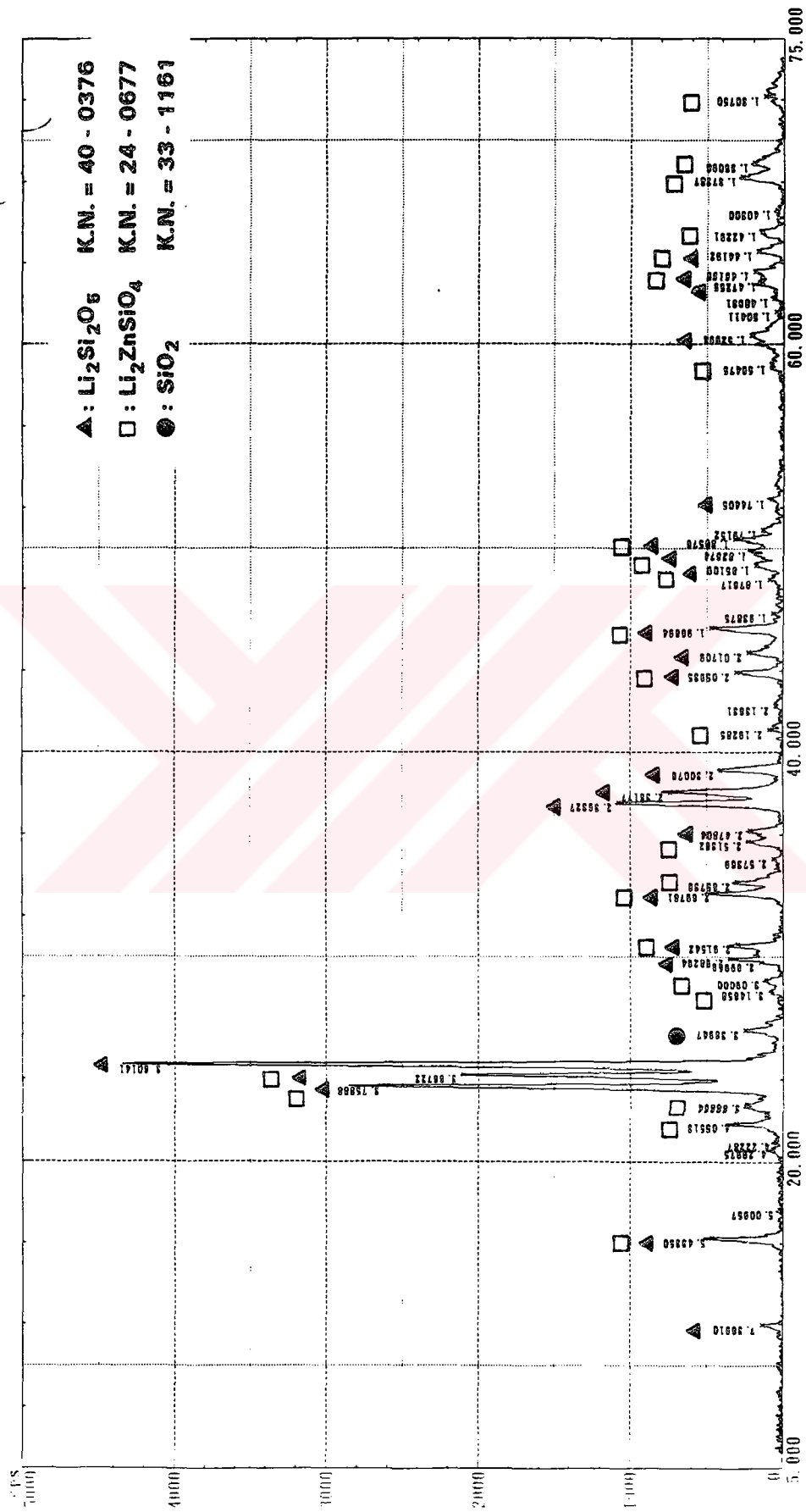
ŞEKİL: 6.37. 450/2, 510/2, 750<sup>0</sup>C'de 1 Saat Isıl işlem Görmüş Cam II'nin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı



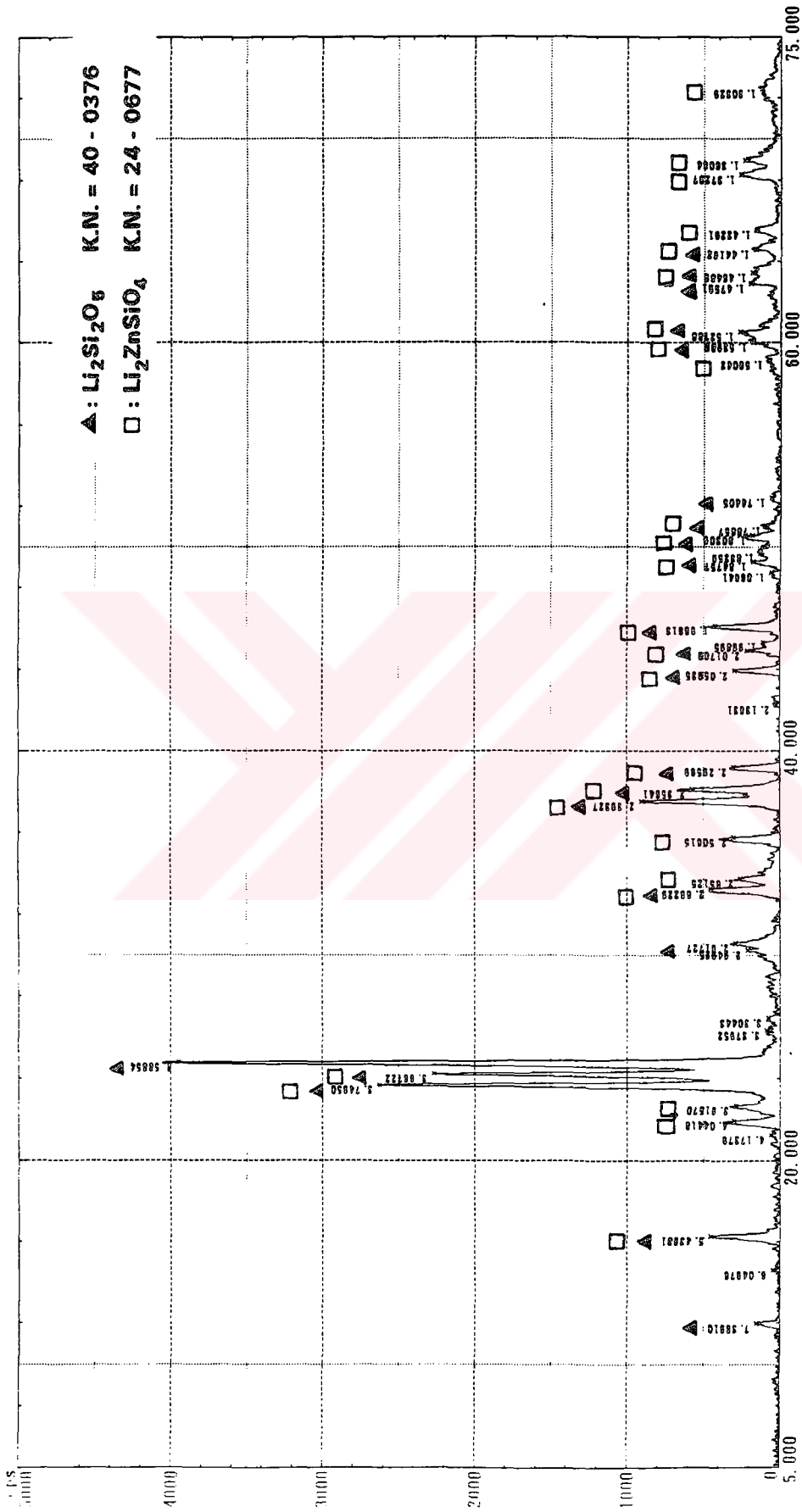
ŞEKİL: 6.38. 450/2, 510/2, 750°C'de 2 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam II'nin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı



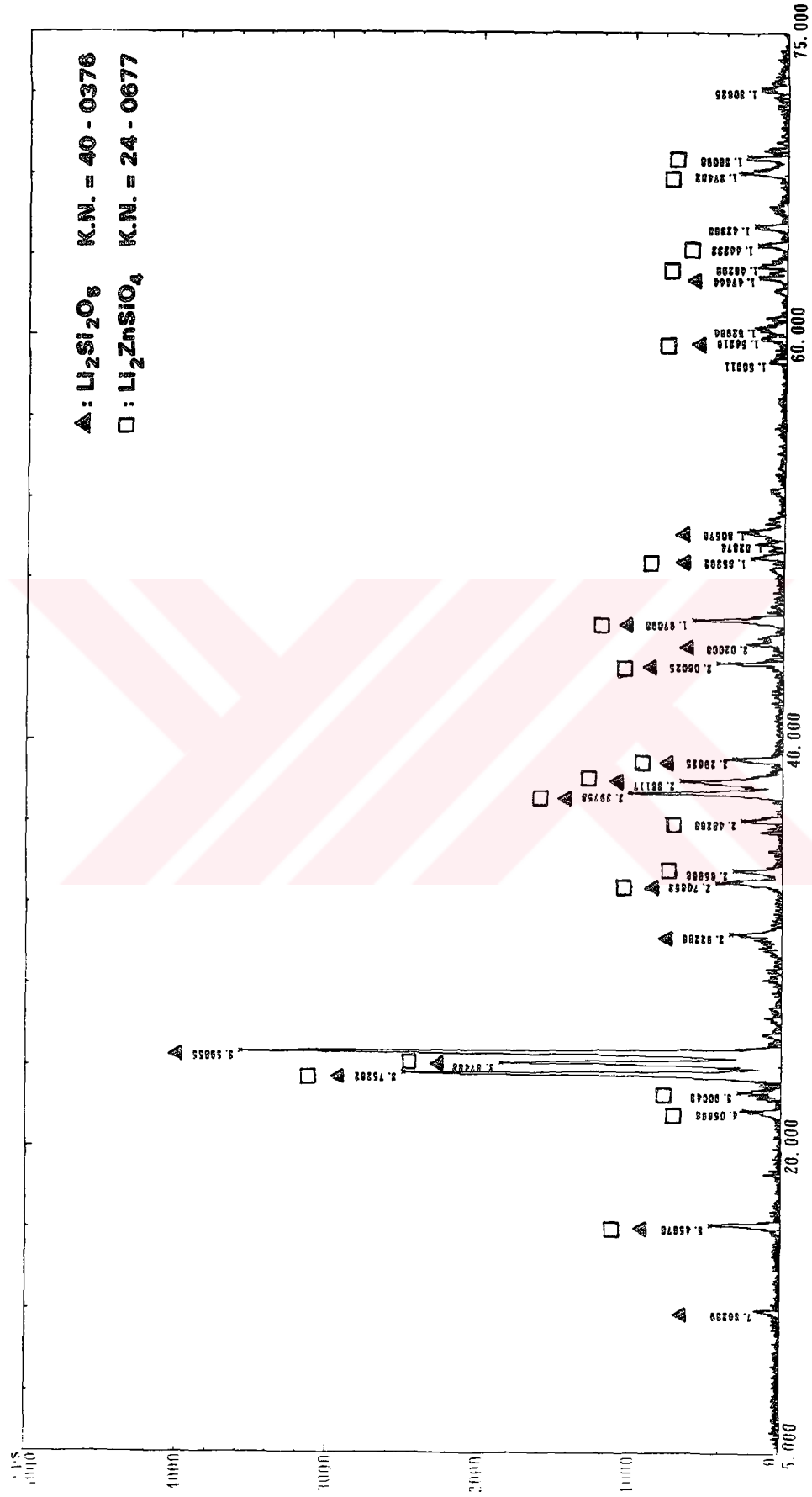
ŞEKİL: 6.39. 450/2, 510/2, 750°C'de 3 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam II'nin X-Işınları  
Difraksiyon Diyagramı



ŞEKİL: 6.40. 450/2, 510/2, 750°C'de 6 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam II'nin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı

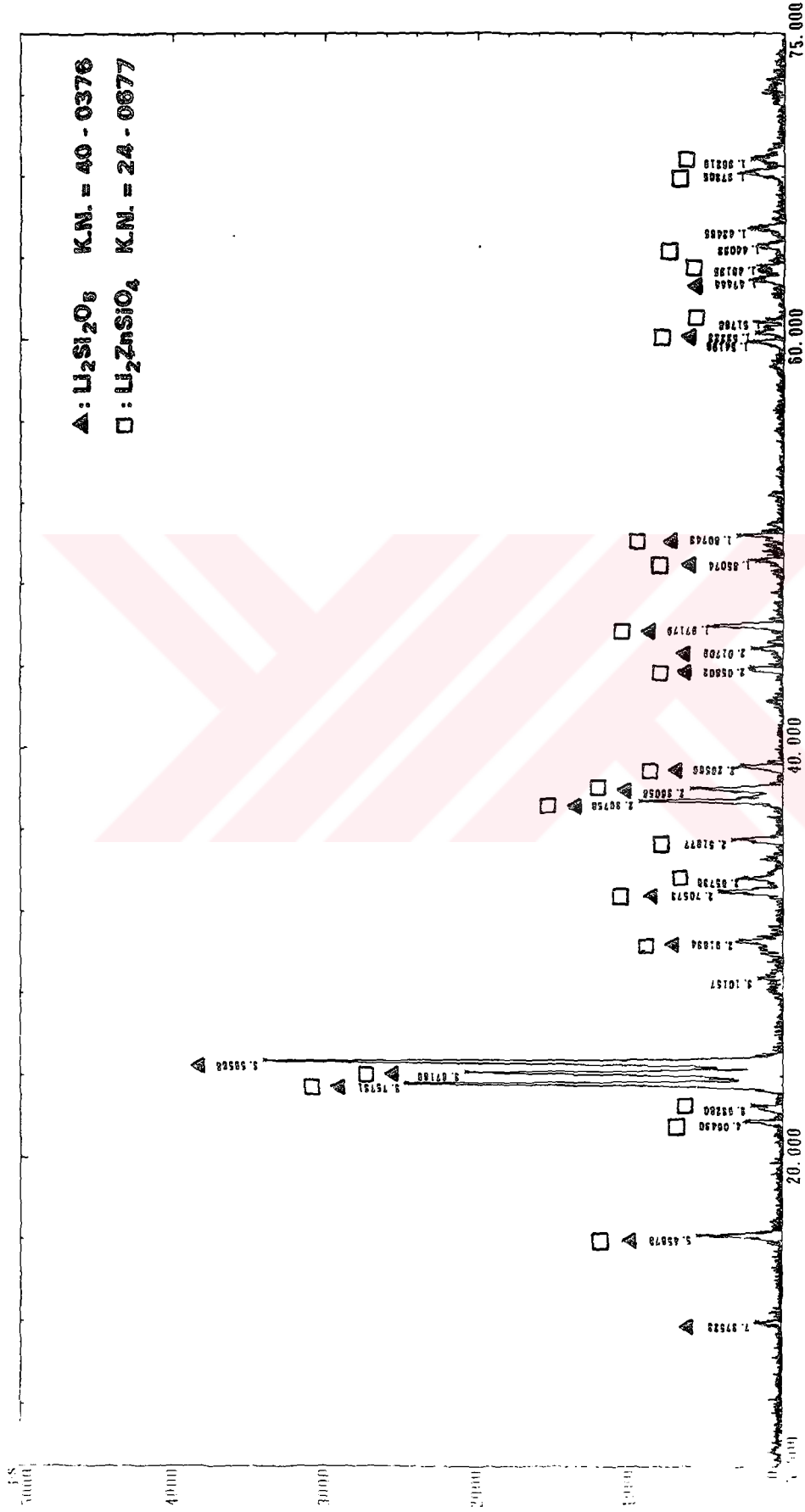


ŞEKİL: 6.41. 450/2, 510/2, 850°C'de 3 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam II'nin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı



ŞEKİL: 6.42. 450/2, 510/2, 750°C'de 3 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam I'nin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı





ŞEKİL: 6.44. 450/2, 510/2, 850°C'de 1 Saat Isıl İşlem Görmüş Cam I'in X-Işınları Difraksiyon Diyagramı

### 6.3. Cam ve Cam-Seramiklerin Kırılma Modülleri

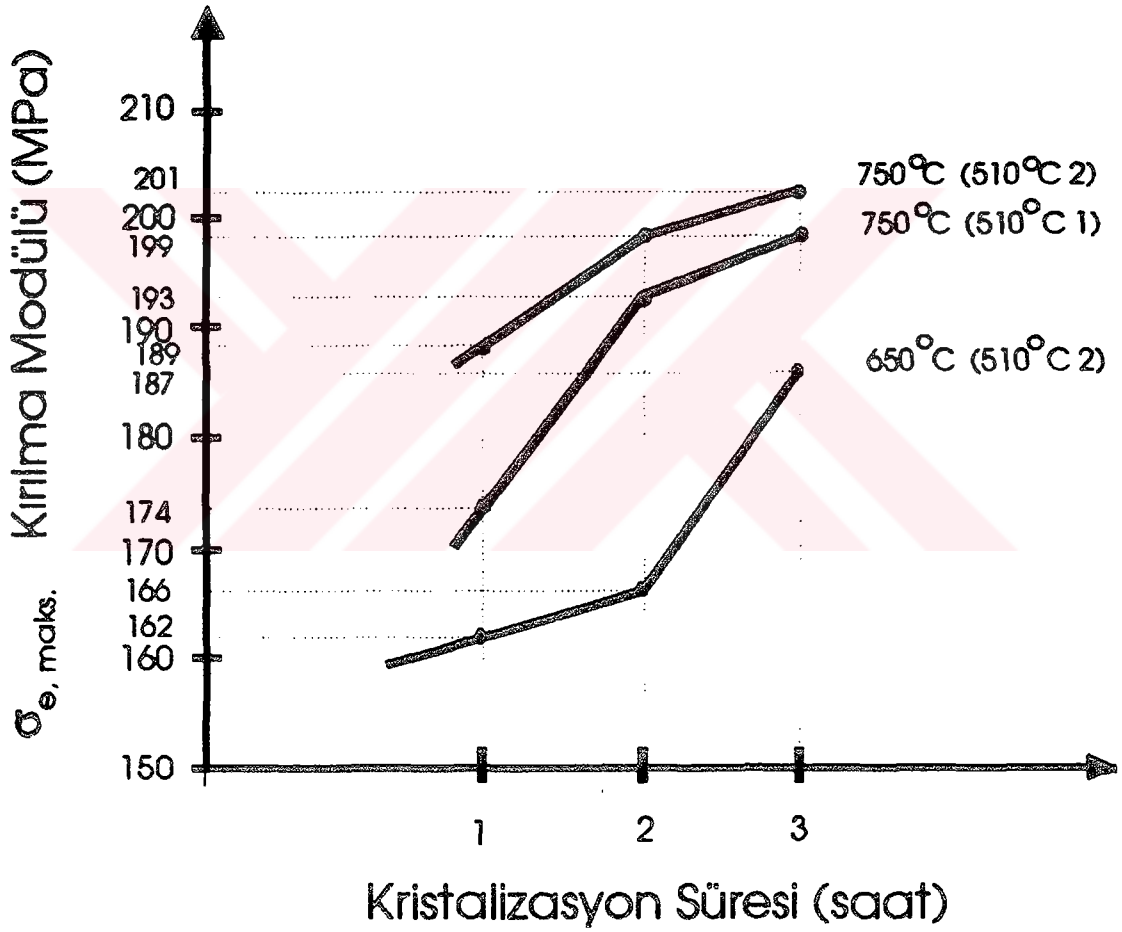
Cam II örnekleri üzerinde yapılan mukavemet testlerinde 450-480°C sıcaklıkları arasında çekirdekendirme ısıtıl işleminden sonra 650, 750 ve 850°C sıcaklıklarında 1,2,3 saat süreyle kristal büyüme ısıtıl işleminin mukavemet üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ancak yapılan deneylerde, 450 veya 480°C'de çekirdeklenmeden sonra 5-10°C/dak.'lık ısıtma ve soğutma hızlarıyla 650,750 veya 850°C'ye çıkılıp bu sıcaklıkta tutulan ve soğutulan cam-seramiklerde çatlama görülmüştür. Bu çatlamların nedeni tam olarak araştırılmamakla beraber, 650°C ve daha yüksek sıcaklıklarda  $\text{Li}_2\text{SiO}_5$  fazının  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$  fazı ile birlikte çökmesi sırasında, bu fazların ısıtıl genleşme özellikleri arasındaki uyumsuzluğun yol açtığı gerilmelerden kaynaklanması mümkündür. 450°C de 2 saat süreyle çekirdekendirilip 510°C'de  $\text{Li}_2\text{SiO}_5$  fazının kristalleştirilmesi ve daha sonra 650, 750°C sıcaklıklarında 1,2,3 saat süreyle tutulması durumunda deney örneklerinde çatlamların önlenmiş olması bu kanıyı kuvvetlendirmektedir. Bu nedenle, mukavemet testleri, 450°C'de 2 saatlik çekirdeklenme periyodundan sonra 510°C de 1 ve 2 saatlik "ön kristalizasyon" uygulanmış örnekler üzerinde yapılmıştır. Üç noktadan eğme testi ile ölçülen kırılma modülleri Tablo 6.2 ve 6.3 ve Şekil 6.45'de verilmiştir.

TABLO: 6.2. 450°C'de 2 Saat, 510°C'de Tutulduktan Sonra 650 ve 750°C Sıcaklıklarında 1,2,3 Saat Süreyle Kristalleştirilmiş Cam Seramiklerin Kırılma Modülleri

| Kristalizasyon Sıcaklığı(°C) | Kristalizasyon Süresi (saat) | $\sigma_e$ , Kırılma Modülü (MPa) |
|------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| 650                          | 1                            | 162                               |
| 650                          | 2                            | 166                               |
| 650                          | 3                            | 187                               |
| 750                          | 1                            | 189                               |
| 750                          | 2                            | 199                               |
| 750                          | 3                            | 210                               |

TABLO: 6.3. 450°C'de 2 Saat 510°C'de 1 Saat Tutulduktan Sonra 750°C'de 1,2,3 Saat Süreyle Kristalleştirilmiş Cam-Seramiklerin Kırılma Modülleri

| Kristalizasyon Sıcaklığı(°C) | Kristalizasyon Süresi (Saat) | $\sigma_e$ , Kırılma Modülü (MPa) |
|------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| 750                          | 1                            | 174                               |
| 750                          | 2                            | 193                               |
| 750                          | 3                            | 199                               |



ŞEKİL: 6.45. Cam II Bileşimindeki Cam-Seramik Örneklerinin Kırılma Modüllerinin Kristalizasyon Koşullarına Bağlı Olarak Değişimi

Kristalizasyon ısııl işlemleri uygulanmadan önce 450°C de 2 saat tutulan ve fırında soğutulan cam örneklerinin eğme mukavemetleri 120 MPa olarak belirlenmiştir. Kristalizasyon ısııl işleminin mukavemet üzerindeki etkisi Şekil 6.45'de açıkça görülmektedir. Artan kristalizasyon sıcaklığı ve sürelerinde cam faza göre daha yüksek mukavemet ve modüle sahip kristalin faz oranının artması kırılma modülünün yükselmesine neden olmaktadır. Mukavemetteki bu artışa cam fazının azalmasından çok, 650°C'nin üstündeki sıcaklıklarda ve 650°C'de uzun süre bekletme durumunda iri boyutlu sferulitik yapının kaybolarak bunun yerine çok daha ince bir mikroyapının oluşması etkili olmaktadır. Ünkristalleşme sıcaklığı olan 510°C'de tutma süresinin 2 saatten, 1 saate indirilmesi durumunda kristalizasyonun ilk 2 saatlik süre içinde daha düşük mukavemet elde edilmesine karşılık 3 saatlik sürede aynı mukavemet değerine ulaşmaktadır.

## SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1)- Deneysel çalışmalarda kullanılan ve kontrollü kristalizasyon ısıı işlemleri uygulanan camlar, camlaşma özellikleri oldukça yüksek, 1350°C'de iki saatlik bir sürede kolayca rafine olabılen bu sıcaklıkta kalıbı kolaylıkla doldurabilecek kadar yeterli düşük viskoziteye sahip olan ve katılaşma sırasında devitrifikasyon eğilimi göstermeyen camlardır.

2)- Camların 500 ile 850°C arasındaki sıcaklıklarda kristalleşme ürünleri lityumdisilikat ve lityumçinkosilikatdır. İlk kristalleşen lityumdisilikat olup kristalleşmesi 500°C civarında başlamaktadır. İkinci kristalizasyon ürünü olan lityumçinkosilikat 600°C'nin üstündeki sıcaklıklarda oluşmaktadır.

3)- Her iki cam bileşimi için de 450°C'de 2 saatlik bir çekirdeklenme ve 510°C'de 1 saatlik ön kristalizasyon ısıı işlemlinden sonra 750°C'de 3 saatlik kristal büyüme ısıı işleminin uygulanması maksimum kırılma modülüne ulaşmak için kontrollü kristalizasyon ısıı işlemleri olarak önerilebilir.

4)- Mikroyapı ve mukavemet testleri, cam-seramik ürünlerinin mikroyapılarının çekirdeklenme katalisti olarak kullanılan P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'den çok faz dönüşümleri ile kontrol edildiğini göstermektedir.

5)- Elde edilen cam-seramiklerin kullanım potansiyellerinin belirlenebilmesi için ısıı genleşme, dielektrik ve korozyon özelliklerinin incelenmesi yararlı olacaktır.

## KAYNAKLAR

- [1] MC MILLAN, P.W., "Glass-Ceramics", Second Edition, Academic Press, London, New York, San Francisco. (1979).
- [2] TOOLEY, F.V., "The Handbook of Glass Manufacture" Volume II Books For Industry, Inc.(1974).
- [3] DEMİRKESEN, E., Metaldışı Mühendislik Malzemeleri Ders Notları.
- [4] PAUL, A., "Chemistry of Glasses", Chapman and Hall Ltd, London, New York, (1982).
- [5] ROBERT, S.R., NEGAS, T., and LAWRANCE, P.C."PHASE DIAGRAMS FOR CERAMISTS" Volume IV (Edited and Published by THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, INC.) (1981).
- [6] WEST, A.R., GLASSER, F.P., "Crystallization of Lithium Zinc Silicates" Part 1 Phase Equilibria in the System  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$  Journal of Materials Science pp. 557-565 5(1970).
- [7] WEST, A.R., GLASSER, F.P., "Crystallization of Lithium Silicates "Part 2 Comparison of The Metastable and Stable Phase Relations and The Properties of the Lithium Zinc Orthosilicates Journal of Materials Science pp. 676-688 5(1070).
- [8] LEWIS, M.H., METCALFJOHANSEN, J., BELL, P.S., "Crystallization Mechanisms in Glass-Ceramics" J.Am.Ceram. Soc. 62|5-6| pp. 278-288(1979).
- [9] ROSENTHAL, A.B., GAROFALINI, S.H., "Structural Role of Zinc Oxide in Silica and Soda-Silica Glass" J.Am.Ceram.Soc. 70|1| pp.821-26 (1987).

- [10] XIONG, ZU., MC MILLAN, P.W., "Crystallization Behaviour of a High-Zinc-Content  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$  Glass-Ceramic and The Effect of  $\text{K}_2\text{O}$  Additions." J.Am.Ceram. Soc., 68|4|<sup>2</sup> pp. 220-224 (1985).
- [11] FAIRWEATHER, M.J., TOPPING, J.A., MURTHY, M.K., "Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on a Complex  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$  Glass-Ceramic". J.Am. Ceram. Soc. 58 |5-6| pp. 260 (1975).
- [12] HING, P., MC MILLAN, P.W., "The Strength and Fracture Properties of Glass-Ceramics" Journal of Materials Science pp. 1041-1048 8(1973).
- [13] LYALL, R., ASHBEE, K.H.G., "High Temperature Plasticity of Lithium Zinc Silicate Glass-Ceramics". Part I Constant Strain-rate tests Journal of Materials Science pp. 576-582 9(1974).
- [14] LYALL, R., JAMES, K., ASHBEE, K.H.G., "High Temperature Plasticity of Lithium Zinc Silicate Glass-Ceramics. Part 2 A Model Bases on Dilatancy and Stress-Induced Dissolution. Journal of Materials Science pp. 581-590 9(1974).
- [15] MORRELL, R., ASHBEE, K.H.G., "High Temperature Creep of Lithium Zinc Silicate Glass-Ceramics", Part 1 General Behavior and Creep Mechanisms Journal of Materials Science pp. 1253-1270 8 (1973).
- [16] MORRELL, R., ASHBEE, K.H.G., "High Temperature Creep of Lithium Zinc Silicate Glass-Ceramics". Part 2 Compression Creep and Recovery Journal of Materials Science pp. 1271-1277 8(1973).

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

## ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında İstanbul'da doğdu. İlk öğrenimini Fatih Riyaziyeci Salih Zeki İlkokulunda tamamladı. Orta ve Lise öğrenimini Bakırköy Kocasınan Lisesi'nde tamamladıktan sonra 1986 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliğine girdi. 1990 yılında lisans tezini verdi ve aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Programında Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

