T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TiO_2 VE ZrO_2 ÇEKİRDEKLEYİCİ KATKILARININ MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3 CAM-SERAMİKLERİNİN KRİSTALLENME DAVRANIŞI, MEKANİK VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melih TÜMER

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

Ağustos 2022

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TiO_2 VE ZrO_2 ÇEKİRDEKLEYİCİ KATKILARININ MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3 CAM-SERAMİKLERİNİN KRİSTALLENME DAVRANIŞI MEKANİK VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melih TÜMER

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 05.08.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı **Üye** **Üye**

BEYAN

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

Melih TÜMER
05.08.2022

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans süreci boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Nil TOPLAN'a, tezin deneysel ve teorik kısımlarında bilgi ve önerilerini paylaşarak destek olan Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN'a, tezin her aşamasında desteğini esirgemeyen Arş. Gör. Bahadır AYDIN ve yüksek mühendis Zafer Yavuz MERKİT'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na teşekkür ederim. Çalışmalarımda yardımlarından dolayı Öğr. Gör. Fuat KAYIŞ'a, Laboratuvar Sorumlusu Erkut TAŞ'a, Tekniker Murat KAZANCI'ya, Arş. Gör. Erhan DURU'ya, Arş. Gör. Abdülkadir KIZILARSLAN'a, ve Arş. Gör. Derya KIRSEVER'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince manevi desteklerinden dolayı Prof. Dr. Şenol YILMAZ'a, sınıf arkadaşlarım Arş. Gör. Muhammed Ömer İBİŞ ve Aybars ÖZEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2021-7-24-7) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR…….. i
İÇİNDEKİLER ……..... ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ ……..... vi
ŞEKİLLER LİSTESİ ……..... vii
TABLOLAR LİSTESİ …….. xii
ÖZET ……. xiii
SUMMARY …….. xiv

BÖLÜM 1.
GİRİŞ……...……..……..……..... 1

BÖLÜM 2.
CAMLAR…….…….…..……...…….. 3
2.1. Camların Yapıları…… 3
2.2. Camların Üretimi ve İşlenmesi…….……..……... 4
2.3. Cam Şekillendirme……..…….……. 6
2.4. Camların Isıl İşlemi..... 7
2.5. Cam Temperleme……..…….…… 7

BÖLÜM 3.
CAM-SERAMİKLER…….……...….……... 9
3.1. Cam-Seramiklerin Tarihçesi…….……..…….……. 10
3.2. Camlarda Faz Dönüşümleri…….……...…….…….. 11
3.2.1. Kristalizasyon….....……..…...…….……. 11
3.2.1.1. Homojen çekirdeklenme…….…… 12

3.2.1.2. Heterojen çekirdeklenme……..…..…….……... 13
3.2.2. Faz ayrışması…….…….. 14
3.3. Cam-Seramiklerde Kristalizasyon Türleri……..…..…….……. 14
3.4. Cam-Seramik Üretimi…….…….…..…..…... 15
3.4.1. Klasik yöntem ile cam-seramik üretimi……...……..... 15
3.4.1.1. Cam üretimi…….……...……... 15
3.4.1.2. Camın şekillendirilmesi…….……..……. 16
3.4.1.3. Camın kontrollü ısıl işlemi…….....…..…..… 16
3.4.2. Toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi……..…..…….. 19
3.4.3. Sol-jel tekniği ile cam-seramik üretimi…….……... 20
3.5. Isıl İşlem ile Fiziksel Özelliklerde Meydana Gelen Değişimler.… 20
3.6. Cam-Seramik Üretimi için Cam Seçimi…….……..…… 22
3.7. Cam-Seramik Üretim İçin Kullanılan Çekirdekleyici Katkıların Özellikleri…….…….…….. 22
3.8. Cam-Seramiklerin Genel Özellikleri…….…….……. 24
3.8.1. Fiziksel ve kimyasal özellikler…….……..…….. 24
3.8.1.1. Tane boyutu ve porozite…….…..…… 24
3.8.1.2. Yoğunluk……...……..…… 25
3.8.1.3. Kimyasal kararlılık……..……. 25
3.8.2. Mekanik özellikler…….…….. 25
3.8.2.1. Mukavemet…….……..….. 25
3.8.2.2. Elastik özellikler….……..…….……. 26
3.8.2.3. Sertlik ve aşınma dayanımı……..……..…… 26
3.8.2.4. Elektriksel ve manyetik özellikler...…….…….. 26
3.8.2.5. Dielektrik kaybı…….……..…….. 27
3.8.2.6. Dielektrik mukavemet…….……..……. 27
3.8.3. Isıl özellikler……...…….……... 27
3.8.3.1. Isıl genleşme katsayısı…….……... 27
3.8.3.2. Isıl iletkenlik…….……..….…… 27
3.8.4. Optik özellikler…….…….…... 28
3.8.5. Biyolojik özellikler…….……...…..…. 29
3.9. Cam-Seramiklerde Tasarım Parametreleri…….……..... 29

3.10. Cam-Seramik Sistemleri……..…….…… 29
3.10.1. Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 (LAS) sistemi…….....……..…. 29
3.10.2. Li_2O-ZnO-SiO_2 (LZS) sistemi…….…… 29
3.10.3. Li_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2 (LZAS) sistemi…….……..... 30
3.10.4. LS_2 ($Li_2O.2SiO_2$) sistemi…….…… 30
3.10.5. CaO-Al_2O_3-SiO_2 (CAS) sistemi…….....……...…… 31
3.10.6. BaO-Al_2O_3-SiO_2 (BAS) sistemi…….……..……... 31
3.10.7. MgO- Al_2O_3-SiO_2 (MAS) sistemi……... 32
3.10.7.1. MAS cam-seramiklerine ilave katkılar……. 33
3.10.8. Li_2O-MgO-SiO_2 (LMS) sistemi……...…….. 34
3.11. Cam-Seramiklerin Kullanım Alanları……..…… 34

BÖLÜM 4.
DENEYSEL ÇALIŞMA…….…….…… 36
4.1. Deney Programı..... 36
4.2. Ergitme ve Şekillendirme…….. 38
4.3. Kristalizasyon İşlemi……..... 40
4.4. Diferansiyel Termal Analiz……..…. 40
4.5. X-Işını Kırınım Analizi (XRD)……..…… …….. ……..…. 41
4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)……. ….….. 42
4.7. Mikro Sertlik Analizi……..…….…….. 43
4.8. Yoğunluk Testi…….……..……..…… 45
4.9. Aşınma Testi……..……..……... 46

BÖLÜM 5.
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA…….……..…… 48
5.1. Termal Analiz Sonuçları…….……..… 48
5.2. Kinetik Analiz Sonuçları……..…… 50
5.3. X-Işını Kırınım Analizi (XRD) Sonuçları……..…….. 59
5.3.1. MASB-T cam seramikleri……..……..…….…….. 59
5.3.2. MASB-Z cam seramikleri……..……..….. 63
5.3.3. MASB-TZ cam seramikleri…….…….... 67

5.4. Mikro yapı Analiz (SEM ve EDS) Sonuçları…… 71
5.5. Yoğunluk Testi…… 76
5.6. Vickers Sertlik Testi……... 80
5.7. Aşınma Testi Sonuçları……... 85
5.8. Aşınma Sonrası Mikroyapı İncelemeleri……..……...…. 95

BÖLÜM 6.
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER……...……...……. 100
6.1. Genel Sonuçlar…….……. 100
6.2. Öneriler……..…… 101

KAYNAKLAR……..……..…… 103
EKLER……..……...……...… 110
ÖZGEÇMİŞ……..……..……...……. 119

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
Ea	: Aktivasyon Enerjisi
EDS	: Enerji Dağılım Spektroskopisi
HV	: Vickers Sertlik
MASB	: $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}B_2O_3$
MASB-T	: Çekirdekleyici olarak TiO_2 içeren MASB
MASB-TZ	: Çekirdekleyici olarak hem TiO_2 hem de ZrO_2 içeren MASB
MASB-Z	: Çekirdekleyici olarak ZrO_2 içeren MASB
N	: Kristalizasyon Mekanizması Avrami üssü
R	: İdeal Gaz Sabiti
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Tg	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
Tp	: Kristalizasyon Pik Sıcaklığı
XRD	: X-ışını Kırınım Analizi
β	: Isıtma Hızı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Cam formundaki bir sıvının kristalizasyon başlangıcı için zaman - sıcaklık dönüşüm diyagramı..... 2

Şekil 2.1. SiO_4^{-4} tetrahedronu kristal yapısının şematik gösterimi..... 3

Şekil 2.2. Sodyum silikat camı ağ yapısının iki boyutlu temsili gösterimi 4

Şekil 2.3. Camlaşan bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisi..... 5

Şekil 2.4. Farklı camların viskozitelerinin sıcaklık ile değişimi..... 5

Şekil 3.1. Bir camdan kristallenmiş dentritler ve sferülitler..... 9

Şekil 3.2. Cam-seramik üretiminde kontrol değişkenleri..... 10

Şekil 3.3. Camın cam-seramiğe dönüşümü..... 10

Şekil 3.4. Çekirdek oluşumu için gerekli serbest enerjinin kritik çekirdek yarpıçapına (r*) göre değişimi..... 12

Şekil 3.5. Bir sıvının bir çekirdekleyici üzerinde heterojen çekirdeklenmesi..... 13

Şekil 3.6. Zamanın fonksiyonları olarak çekirdeklenme sayısı (N) ve çekirdeklenme oranı (I)..... 14

Şekil 3.7. Camın cam-seramiğe kristalizasyonu..... 17

Şekil 3.8. Camlarda çekirdek sayısı ve kristal hızı ile süper soğuma (aşırı soğuma) arasındaki ilişki..... 17

Şekil 3.9. Tek kademeli ısıl işlem ile camın cam-seramiğe kristalizasyonu..... 18

Şekil 4.1. Deney programı akış şeması..... 37

Şekil 4.2. Başlangıç tozlarının karıştırıldığı bilyalı değirmen..... 38

Şekil 4.3. a)Başlangıç tozlarının ergitildiği fırın b)Dökülmüş camın tavlandığı fırın..... 39

Şekil 4.4. Ergitilmiş camların döküldüğü grafit kalıp..... 39

Şekil 4.5. Camlar..... 39

Şekil 4.6. Kristalizasyon işleminin yapıldığı fırın..... 40
Şekil 4.7. X-ışını kırınım analizi cihazı..... 42
Şekil 4.8. Taramalı elektron mikroskobu cihazı..... 43
Şekil 4.9. Vickers sertlik ölçüm cihazı..... 44
Şekil 4.10. Yoğunluk test cihazı..... 46
Şekil 4.11. Aşınma test cihazı..... 47
Şekil 5.1. MASB-T cam tozuna ait DTA sonuçları (5 ve 10°C/dk)..... 48
Şekil 5.2. MASB-Z cam tozuna ait DTA sonuçları (5 ve 10°C/dk)..... 49
Şekil 5.3. MASB-TZ cam tozuna ait DTA sonuçları (5 ve 10°C/dk)..... 49
Şekil 5.4. MASB-T DTA sonuçları (5,10 ve 20°C/dk)..... 50
Şekil 5.5. MASB-Z DTA sonuçları (5,10 ve 20°C/dk)..... 51
Şekil 5.6. MASB-TZ DTA sonuçları (5,10 ve 20°C/dk)..... 51
Şekil 5.7. MASB-T kodlu cam-seramik bileşime ait $Ln(Tg^2/\beta)–1/Tg$ grafiği..... 54
Şekil 5.8. MASB-Z kodlu cam-seramik bileşime ait $Ln(Tg^2/\beta)–1/Tg$ grafiği..... 54
Şekil 5.9. MASB-TZ kodlu cam-seramik bileşime ait $Ln(Tg^2/\beta)–1/Tg$ grafiği..... 55
Şekil 5.10. MASB-T kodlu cam-seramik bileşime ait $Ln(Tp^2/\beta)–1/Tp$ grafiği..... 55
Şekil 5.11. MASB-Z kodlu cam-seramik bileşime ait $Ln(Tp^2/\beta)–1/Tp$ grafiği..... 56
Şekil 5.12. MASB-TZ kodlu cam-seramik bileşime ait $Ln(Tp^2/\beta)–1/Tp$ grafiği..... 56
Şekil 5.13. 5°C/dk ısıtma hızında 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-T cam-seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800, 900, 1000, 1100 ve 1200°C)..... 59
Şekil 5.14. 5°C/dk ısıtma hızında 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-T cam-seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800, 900, 1000, 1100 ve 1200°C)..... 60
Şekil 5.15. 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-T cam- seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800,

900, 1000, 1100 ve 1200°C)..... 61
Şekil 5.16. 10°C/dk ısıtma hızında 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-T cam-seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800, 900, 1000, 1100 ve 1200°C)..... 62
Şekil 5.17. 5°C/dk ısıtma hızında 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-Z cam-seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800, 900, 1000, 1100 ve 1200°C)..... 63
Şekil 5.18. 5°C/dk ısıtma hızında 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-Z cam-seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800, 900, 1000, 1100 ve 1200°C)..... 65
Şekil 5.19. 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-Z cam- seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800, 900, 1000, 1100 ve 1200°C)..... 66
Şekil 5.20. 10°C/dk ısıtma hızında 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-Z cam-seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800, 900 ,1000, 1100 ve 1200°C)..... 67
Şekil 5.21. 5°C/dk ısıtma hızında 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-TZ cam- seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800, 900, 1000, 1100 ve 1200°C)..... 68
Şekil 5.22. 5°C/dk ısıtma hızında 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-TZ cam-seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800, 900, 1000, 1100 ve 1200°C)..... 69
Şekil 5.23. 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-TZ cam-seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800, 900, 1000, 1100 ve 1200°C)..... 70
Şekil 5.24. 10°C/dk ısıtma hızında 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-TZ cam-seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800, 900, 1000, 1100 ve 1200°C)..... 71
Şekil 5.25. MASB-T 5-900-1h 1000x büyütme altında mikroyapı görüntüsü..... 72
Şekil 5.26. MASB-T 5-1000-3h 1000x büyütme altında SEM görüntüsü... 73
Şekil 5.27. MASB-T 5-1100-3h 1000x büyütme altında SEM görüntüsü... 74

Şekil 5.28. MASB-Z 5-1100-1h 3000x büyütme altında mikroyapı görüntüsü..... 74
Şekil 5.29. MASB-Z 10-1000-3h 1000x büyütme altında mikroyapı görüntüsü…… 75
Şekil 5.30. MASB-TZ 10-1200-1h 1000x büyütme altında mikroyapı görüntüsü…… 76
Şekil 5.31. MASB-T cam-seramiklerinin arşimed yoğunluk testi sonuçları..... 78
Şekil 5.32. MASB-Z cam-seramiklerinin arşimed yoğunluk testi sonuçları..... 78
Şekil 5.33. MASB-TZ cam-seramiklerinin arşimed yoğunluk testi sonuçları..... 79
Şekil 5.34. MASB-T cam-seramiklerinin ısıtma hızı ve bekleme süresine göre sertlik değişim grafikleri..... 81
Şekil 5.35. MASB-Z cam-seramiklerinin ısıtma hızı ve bekleme süresine göre sertlik değişim grafikleri..... 82
Şekil 5.36. MASB-TZ cam-seramiklerinin ısıtma hızı ve bekleme süresine göre sertlik değişim grafikleri……..…… 83
Şekil 5.37. Aşınma yapılmış 800°C'de kristalizasyonlu cam-seramik numunelerin 10cm/s ve 20cm/s kayma hızlarında sürtünme katsayısının kayma yoluna bağlı değişim grafikleri…….. 85
Şekil 5.38. Aşınma yapılmış 900°C'de kristalizasyonlu cam-seramik numunelerin 10cm/s ve 20cm/s kayma hızlarında sürtünme katsayısının kayma yoluna bağlı değişim grafikleri……... 86
Şekil 5.39. Aşınma yapılmış 1100°C'de kristalizasyonlu cam-seramik numunelerin 10cm/s ve 20cm/s kayma hızlarında sürtünme katsayısının kayma yoluna bağlı değişim grafikleri…….. 87
Şekil 5.40. Aşınma yapılmış 1200°C'de kristalizasyonlu cam-seramik numunelerin 10cm/s ve 20cm/s kayma hızlarında sürtünme katsayısının kayma yoluna bağlı değişim grafikleri……. 88
Şekil 5.41. Aşınma testi sonrası ortalama sürtünme katsayısı değerleri……...…….. 90

Şekil 5.42. MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ cam-seramiklerinin farklı hızlardaki aşınma oranları……..…….. 93
Şekil 5.43. Aşınma yapılmış cam-seramiklerin aşınma izlerinin SEM görüntüleri…….. 96
Şekil 5.44. 5°C/dk ısıtma hızı ile 900°C'de 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-TZ cam-seramiğinin 20cm/s kayma hızındaki aşınma sonrası SEM görüntüsü…….. 97
Şekil 5.45. 5°C/dk ısıtma hızı ile 800°C'de 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-TZ cam-seramiğinin 20cm/s kayma hızındaki aşınma sonrası SEM görüntüsü…….. 97
Şekil 5.46. 5°C/dk ısıtma hızı ile 1000°C'de 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-T cam-seramiğinin 10cm/s kayma hızındaki aşınma sonrası SEM görüntüsü…….. 98
Şekil 5.47. 5°C/dk ısıtma hızı ile 1100°C'de 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-Z cam-seramiğinin 10cm/s kayma hızındaki aşınma sonrası SEM ve EDS görüntüsü……. 98
Şekil 5.48. 5°C/dk ısıtma hızı ile 1100°C'de 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-T cam-seramiğinin 20cm/s kayma hızındaki aşınma sonrası SEM görüntüsü……. 99

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Corning 9606® cam-seramiğinde kristalizasyon sırasında oluşan fazlar..... 32

Tablo 4.1. MASB-T, MASB-Z ve MASB-T başlangıç bileşimleri..... 37

Tablo 5.1. MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ'ye ait Tg, Tp ve ΔT değerleri.. 52

Tablo 5.2. MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ için hesaplanmış aktivasyon enerjileri..... 57

Tablo 5.3. MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ için kristalizasyon mekanizması "n" sabiti..... 58

Tablo 5.4. MASB-T,MASB-Z ve MASB-TZ için cam-seramiklerine ait yoğunluk ölçüm sonuçları..... 77

Tablo 5.5. MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ camlarının vickers sertlik değerleri..... 81

Tablo 5.6. MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ cam-seramiklerinin vickers sertlik değerleri..... 84

Tablo 5.7. Aşınma yapılmış bileşimlerin aşınma hızına göre ortalama sürtünme katsayıları..... 89

ÖZET

Anahtar kelimeler: MASB camları, cam-seramik, spinel, safirin, kristalizasyon, çekirdekleyici katkı

Bu çalışmada TiO_2 ve ZrO_2 çekirdekleyici katkılarının $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}B_2O_3$ cam-seramiklerinin kristallenme davranışı, mekanik ve fiziksel özelliklerine etkisinin incelenmesi çalışılmıştır. Bu amaçla TiO_2 katkılı bileşim (MASB-T), ZrO_2 katkılı bileşim (MASB-Z) ve hem TiO_2 hem de ZrO_2 katkılı bileşim (MASB-TZ) olmak üzere üç farklı bileşim hazırlanıp ergitilip dökülerek camlar elde edilmiştir. Camların bir kısmı DTA için toz haline getirilmiştir. Diğer parçalar 800-900-1000-1100-1200°C sıcaklıklarda 5°C/dk ve 10°C/dk ısıtma hızlarında 1 saat ve 3 saat bekleme süreleri ile kristalizasyon yapılarak cam-seramikler üretilmiştir. Camlara DTA ve vickers sertlik, cam-seramiklere kinetik analiz, vickers sertlik, aşınma, Arşimed yoğunluk, XRD ve SEM-EDS analizleri uygulanmıştır. TiO_2 katkısının ZrO_2 katkısına göre cam sertliğini daha çok artırdığı, kristalizasyonu kolaylaştırdığı ve camın rengini sararttığı tespit edilmiştir. TiO_2 katkılı numunelerin yüksek sıcaklıklarda kristalizasyonu sonucunda görülen baskın faz safirin iken ZrO_2 katkılı numunelerde spineldir.

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF TiO_2 AND ZrO_2 NUCLEATING ADDITIVES ON THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOR, MECHANICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF $MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ GLASS-CERAMICS

SUMMARY

Keywords: MASB glasses, glass-ceramic, spinel, sapphirine, crystallization, nucleating additive

In this study, the effects of TiO_2 and ZrO_2 nucleating additives on the crystallization behavior, mechanical and physical properties of $MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ glass-ceramics were studied. For this purpose, three different compositions were prepared as TiO_2 added compound (MASB-T), ZrO_2 added compound (MASB-Z) and both TiO_2 and ZrO_2 added compound (MASB-TZ). The prepared compositions were melted and poured into the graphite mold. Thus, glasses were obtained. Some of the glasses are powdered for DTA. Glass-ceramics were produced by crystallization of other parts at 800-900-1000-1100-1200°C temperatures at 5°C/min and 10°C/min heating rates with 1 hour and 3 hours waiting times. DTA and vickers hardness tests were applied to the glasses. Kinetic analysis, vickers hardness, wear, Archimedean density, XRD and SEM-EDS analyzes were applied to glass-ceramics. It was determined that the TiO_2 additive increased the glass hardness more than the ZrO_2 additive, facilitated the crystallization and turned the color of the glass yellow. While the dominant phase seen as a result of crystallization of TiO_2 doped samples at high temperatures is "sapphirine", it is "spinel" in ZrO_2 doped samples.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

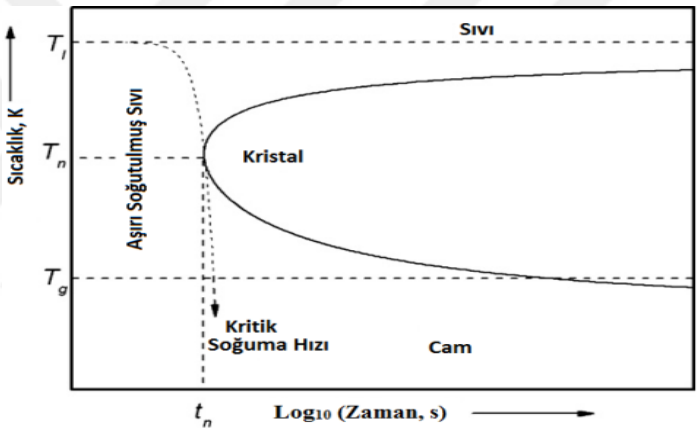
İyi korozyon ve optik özellikleriyle beraber yeterli mekanik mukavemetleri ile pek çok mühendislik uygulamasında yer alan camlar, en genel tanım olarak inorganik yapılı bileşiklerden elde edilmiş amorf yapılı malzemelerdir. Camların elde edilmesi genellikle inorganik yapılı bileşiklerin yüksek sıcaklıkta ergitilmesi ve kristallenmeye imkân vermeyecek şekilde hızla soğutulması ile meydana gelmekte olup bunun yanında sol-jel teknikleri ile oda sıcaklığında da cam elde edilmesi mümkün olabilmektedir. Ayrıca sol-jel ile üretilen camlar daha homojen bir yapıya sahip olmaktadır [1,2].

Camın temel bileşeni amorf silikatlar olmakla birlikte diğer katkılar ile çok farklı özellik ve kimyasal bileşimlere sahip camlar üretilebilmektedir. Camların özelliklerini etkileyen en önemli unsur, camın kimyasal bileşimidir. Örneğin bileşiminde %99,5 SiO_2 içeren ergitilmiş (fused) silika camları yüksek ergime sıcaklığı ve çok düşük ısıl genleşme katsayısına sahip iken yapısında %70 SiO_2 ve geri kalanı Na_2O ve CaO'dan meydana gelen soda kireç camı düşük ergime sıcaklığına sahiptir [3].

Günümüzde yapısında amorf silikatlar içermeyen camlar da mevcuttur. Örneğin CD-RW'lar kalkojenit içerikli camlardan üretilmektedir [4]. Silika içermeyen camlar, günümüz modern iletişim teknolojilerinde kullanılmaktadır. Silikasız camlar; metaller, alüminatlar, fosfatlar, boratlar, kalkojenitler, florürler, germanatlar, tellüritler, arsenatlar, titanatlar, tantalatlar, nitratlar, karbonatlar veya antimonatlardan oluşabileceği gibi plastikler ve akrilik malzemelerden de cam üretilebilmektedir. Silikasız hammaddelerin cam oluşum eğilimleri zayıf olup gaz akımı üzerinde yüzerken ergiyiğin soğutulması (aerodinamik levitasyon) veya iki

merdane arasına ergiyiğin bastırılması (splat söndürme/splat quenching) metotları ile üretilmektedir [5].

Camlara uygulanacak kontrollü ısıl işlem prosesleri ile inorganik yapılı amorf camlar, kristal yapılı hale dönüşebilir. Bu kristalizasyon neticesinde oluşan ürünler "cam-seramik" olarak adlandırılmaktadır. Cam-seramikler, geleneksel metotlarla sinterlenmiş seramiklerin özelliklerini camların özellikleri ile birleştirme imkânı sunar [6]. İnce ve çok kristalli tanelere sahip cam-seramikler bir anlamda çekirdeklenme ve tane büyümesi aşamalarını içeren bir faz dönüşümüdür. Bu bağlamda cam-seramiklerin kristalizasyon mekanizması sıcaklık ve zamana bağımlıdır.



Şekil 1.1. Cam formundaki bir sıvının kristalizasyon başlangıcı için zaman-sıcaklık dönüşüm diyagramı [7]

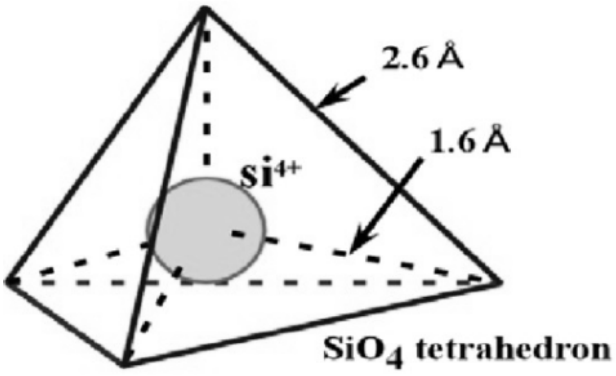
Şekil 1.1.'de cam formundaki bir sıvının kristalizasyon başlangıcı için zaman-sıcaklık dönüşüm diyagramı görülmektedir. Sıvı, kritik soğuma hızından daha hızlı soğutularak katılaştırılırsa amorf yapılı cam oluşur. Bununla birlikte kritik soğuma hızından daha yavaş soğutularak katılaştırılırsa bünyesinde kristaller oluşur.

Bu tez çalışmasında çekirdekleyici olarak katılan TiO_2 ve ZrO_2'nin MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3 (MASB) sistemi cam-seramiklerin fiziksel, mekanik ve kristalizasyon özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışma ile üstün mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olmasının yanında kristalizasyonu kolay olan cam-seramiklerin üretimi amaçlanmaktadır. Ayrıca kullanılan çekirdekleyici türünün nihai cam-seramik ürün üzerine etkisi de incelenmiştir.

BÖLÜM 2. CAMLAR

2.1. Camların Yapıları

Camın yapısında cam yapıcı oksitler, ağ değiştirici oksitler ve ara oksitler bulunmaktadır. Başlangıç hammaddeleri olarak inorganik bileşiklerin seçildiği camların çoğu kuvvetli bir cam yapıcı olan SiO_2 esaslıdır. Silika asıllı camların çoğunda temel alt birim SiO_4^{4-} dörtyüzlüsü olup, silisyum iyonu ile dört oksijen iyonu bağ yapar. B_2O_3'de kuvvetli bir cam yapıcı oksit olup bor iyonu ile oksijen iyonlarının bağlanması ile oluşur. B_2O_3 esaslı camlara alkali iyonlar ilave edilerek yapıdaki BO_3^{3-} üçgenleri BO_4^{4-} dörtyüzlülerine dönüşebilir [1]. SiO_2 ve B_2O_3'den başka GeO_2, P_2O_5 ve As_2O_5 bileşikleri de önemli cam yapıcı oksitli bileşiklerdir [8].



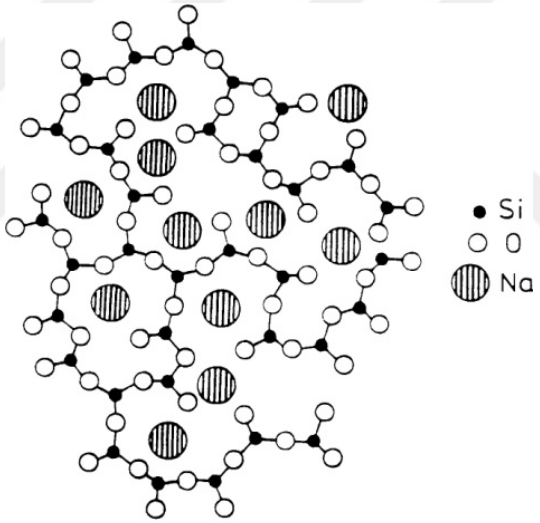
Şekil 2.1. SiO_4^{-4} tetrahedronu kristal yapısının şematik gösterimi [9]

SiO_4^{4-} tetrahedronu kristal yapısının şematik gösterimi Şekil 2.1.'de görülmektedir.

Li_2O, Na_2O gibi alkali oksitler ve CaO gibi toprak alkali oksitler silika camı içeriğine katıldığında bu alkali ve toprak alkali oksitlerin oksijen iyonları SiO_4^{4-} dörtyüzlülerinin birleşim noktalarından araya girerek ağ yapısını bozup bağ

yapmamış oksijen atomlarını meydana getirirler. Bu sebeple bu tür oksitler "ağ değiştirici oksitler" olarak tanımlanırlar [1,8].

Camlarda TiO_2, ZrO_2, BeO gibi bazı oksitler, kendi kendilerine silika gibi cam ağı oluşturamamakla birlikte var olan bir ağa dâhil olabilir ki bu oksitlere "ara oksitler" adı verilir. Örneğin Al_2O_3 oksitli bileşiği, silika ağında bazı SiO_4^{4-} grupları yerine AlO_4^{4-} dörtyüzlüsü olarak girer. Ancak alüminyumun değerlik elektronu (+3) ve silisyumun değerlik elektronu (+4) olduğu için elektron dengesini sağlamak için yapıya alkali oksitlerin ilave edilmesi gerekir. Ayrıca kurşun oksit gibi bazı bileşikler bazı durumlarda ağ değiştirici olarak bazı durumlarda da ağ yapıcı olarak görev yapar [1,8].



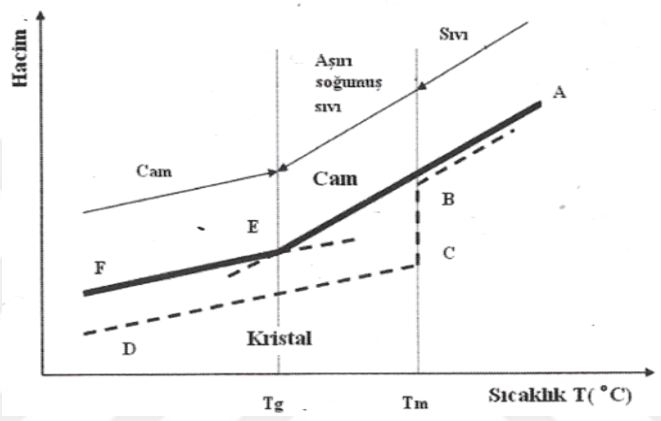
Şekil 2.2. Sodyum silikat camı ağ yapısının iki boyutlu temsili gösterimi [10]

Şekil 2.2.'de sodyum silikat camı ağ yapısının iki boyutlu temsili gösterimi görülmektedir.

2.2. Camların Üretimi ve İşlenmesi

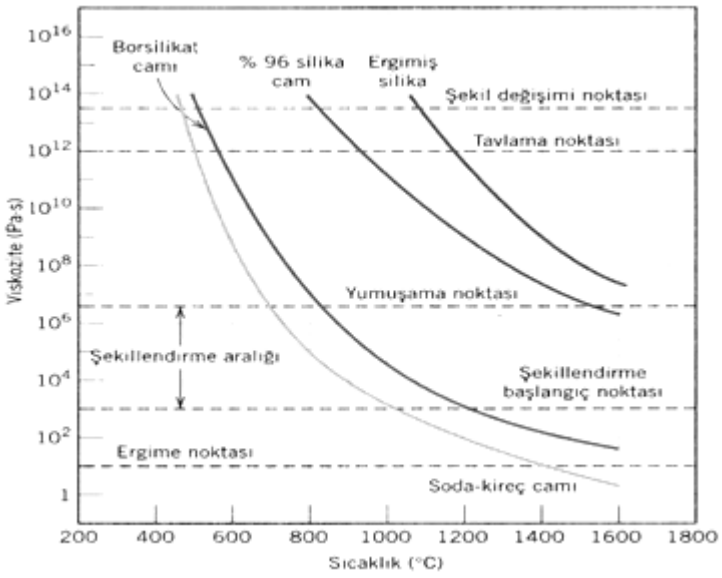
Cam-seramik üretmenin ilk adımı camın üretilmesi aşamasıdır. Camların katılaşması, kristal malzemelerin katılaşmasından farklıdır. Soğuma sırasında, camlar azalan sıcaklık ile sürekli daha viskoz hale gelir. Ayrıca camlarda katı sıvı faz dönüşümü için kesin bir dönüşüm sıcaklığı yoktur [3].

Cam üretimi; başlangıç harmanının hazırlanıp homojen olarak karıştırılması, harmanın ergitilmesi ve şekillendirilmesi aşamalardan meydana gelir. Ergitme işlemi potalı fırınlarda, tank fırınlarda veya elektrikli cam fırınlarında yapılabilmektedir [8]. Cam oluşumunda ergiyiğin sıcaklığının azalması neticesinde meydana gelen özgül hacimdeki azalma bir noktadan sonra ivme kaybeder. Diğer bir ifade ile sıcaklık-özgül hacim eğrisinin bir noktadan sonra azalır. Eğimin azalmaya başladığı bu nokta "camsı geçiş sıcaklığı" olarak ifade edilir. Camsı geçiş sıcaklığı altındaki malzemeler cam olarak kabul edilir [3].



Şekil 2.3. Camlaşan bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisi [8]

Şekil 2.3.'de camlaşan bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisi görülmektedir.



Şekil 2.4. Farklı camların viskozitelerinin sıcaklık ile değişimi [3]

Camın şekillendirilmesinde camın viskozite-sıcaklık özellikleri çok önemlidir. Şekil 2.4.'de farklı camların viskozitelerinin sıcaklık ile değişi grafiği görülmektedir.

Viskozitenin 10 Pa.s değerini aldığı sıcaklık erime noktası olarak kabul edilmekle birlikte bu sıcaklıkta cam, bir akışkan olarak kabul edilebilecek kadar sıvıdır [3].

Vizkozitenin 10^3 Pa.s değerini aldığı sıcaklık şekillendirme sıcaklığı olarak ifade ediliyor olup camlar bu viskozite değerinde kolayca şekil alır [3].

Viskozitenin $4x10^6$ Pa.s değerini aldığı sıcaklık yumuşama sıcaklığı olarak ifade ediliyor olup camın boyutunda önemli değişimler söz konusu olmaksızın işlem görebileceği en yüksek sıcaklıktır [3].

Vizkozitenin 10^{12} Pa.s değerini aldığı sıcaklık tavlama sıcaklığı olup difüzyonun oldukça hızlı olduğu noktadır [3].

Viskozitenin $3x10^{13}$ Pa.s değerini aldığı sıcaklık şekil değişim sıcaklığı olup şekil değişim sıcaklığı altında malzeme plastik deformasyona uğramadan kırılır. Camsı geçiş sıcaklığı, camın şekil değişimi noktasının üzerinde olacaktır [3].

2.3. Cam Şekillendirme

Cam şekillendirilmesinde; döküm, üfleme, dökme silindirleme, çekme, yüzdürme, presleme, haddeleme ve elyaf halinde şekil verme metotları ile gerçekleşmektedir [1, 8, 11, 12, 13].

Optik olarak transparan özellikte camların elde edilebilmesi için camın homojen kompozisyona sahip ve porozitesiz olması gerekmektedir [3]. Zira transparan özelliğin iyileşmesi; gelen ışınların saçılımının çok az olması, malzeme yüzeyinden minimum şekilde yansıması ve malzeme içerisinde absorbsiyon miktarının düşük olması ile mümkündür [14].

Camlarda homojen kompozisyonun sağlanması için başlangıç hammaddelerinin homojen karışmış olması ve yeterli sıcaklıkta yeterli süre bekleyerek tamamen ergimesi gerekmektedir. Camlarda gözeneklilik, gaz kabarcıkları (habbe) oluşumu sonucu meydana gelmekle birlikte bu habbeler ergimiş başlangıç hammaddelerinin malzeme içerisinde kalması sebebiyle meydana gelir [3].

Ergimiş camda gaz kabarcıklarının (habbelerin) giderilmesi işlemine "afinasyon" adı verilir. Habbe oluşumuna yol açan gazlar, başlangıç tozlarında taneler içi havadan, başlangıç tozlarının ergime sırasında oluşturduğu reaksiyonlardan veya başlangıç tozlarının kimyasal bozunmasından kaynaklanır. Camlarda habbelerin giderilmesi kimyasal ve fiziksel metotlarda olabilmekle birlikte fiziksel yollar ergimiş camın viskozitesini düşürmek amacıyla fırının sıcaklığının yükseltilmesi ve kimyasal yollar ise B_2O_3, As_2O_3, Sb_2O_3 gibi afinasyon hammaddelerinin başlangıç harmanına katılmasıdır [12].

2.4. Camların Isıl İşlemi

Ergimiş cam soğuyup katılaşırken camın merkezi ile dış yüzeyleri arasında soğuma hızı ve büzülme oranı farklı olduğu için cam, dış yüzeyde basma iç yüzeyde çekme gerilimlerine maruz kalır. Bunun sonucunda camda termal şok oluşup cam çatlar veya kırılır. Bu tür termal gerilmelerin şiddetini azaltmak için cam malzemeye “tavlama” işlemi yapılır [3,11].

Tavlama camın camsı geçiş sıcaklığı altındaki bir sıcaklıkta (tavlama sıcaklığında) bir süre bekletilip yavaşça oda sıcaklığına soğutulması işlemidir.

2.5. Cam Temperleme

Camlarda temperleme, camların dayanımının camın yüzeyinde kontrollü şekilde oluşturulacak kalıntı gerilmeler sayesinde artırılması işlemidir. Temperleme işleminde camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ancak yumuşama sıcaklığı altındaki bir sıcaklıkta cam bekletilir. Daha sonra cam, basınçlı hava veya yağ banyosu içerisinde

soğutulur. Soğutma sonucu yüzey ve iç bölgedeki soğuma hızı farklılıkları kalıntı gerilimleri meydana getirir [3].

Başlangıçta parçanın yüzeyinin daha hızlı soğuması ve sıcaklığın şekillendirme sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa düşmesi ile cam rijit hale gelir. Ancak parçanın iç kısmı daha yavaş soğuduğu için sıcaklığı nispeten daha yüksek olup bu sıcaklıkta cam henüz plastik formdadır. Soğuma sırasında camın iç kısmı, dış kısmına göre daha fazla büzülmeye çalışacağı için parçanın iç kısmı, dış bölgeler tarafından çekilme eğiliminde olup içe doğru radyal gerilimlerin oluşması söz konusudur. Sonuç olarak, oda sıcaklığına soğuyan camın iç bölgesi çekme, yüzey ve yüzeye yakın kısımları ise basma gerilimlerine maruz kalır [3].

Çeşitli kimyasal işlemlerle camların dayanımı temperleme ısıl işlemi olmaksızın da artırılabilmektedir. Örneğin sodyum alüminosilikat camı yaklaşık 450°C'de potasyum nitrat banyosuna 6-10 saat süre ile daldırılması ile yüzeye yakın sodyum iyonları ile potasyum iyonları arasında iyon değişimi olur. Potasyum iyonları, sodyum iyonlarına nispetle daha büyük olduğu için yüzeyde basma gerilimleri ve bunun sonucu merkezde de çekme gerilimleri oluşarak camın mukavemeti artırılmış olur [1].

Temperli bir camın kırılabilmesi için öncelikli olarak dışarıdan uygulanan çekme gerilmesinin yüzeydeki kalıntı basma gerilimini aşacak kadar büyük olması ve ayrıca yüzeyde bir çatlak başlatıp ilerletecek derecede yüksek olması gerekir [3].

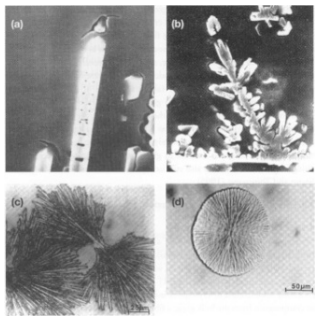
Temperli camlar, düz camlara göre 4 kat daha dayanıklı olup otomobil camlarında başarıyla kullanılabilirler [15,16].

BÖLÜM 3. CAM-SERAMİKLER

Amorf yapıya sahip camların içerisinde çekirdeklerin oluşumu ve bu çekirdeklerin kristallere dönüştürülmesi ile elde edilen malzemelere cam-seramikler adı verilmektedir. Cam-seramikler en az bir cam faz ve en az bir kristal fazdan meydana gelmekte olup genellikle mikro ve nano kristaller tüm malzemenin yarısından fazlasını oluşturmaktadır. Kristallerin ince taneli olması mekanik mukavemeti olumlu yönde etkilemektedir [6,8].

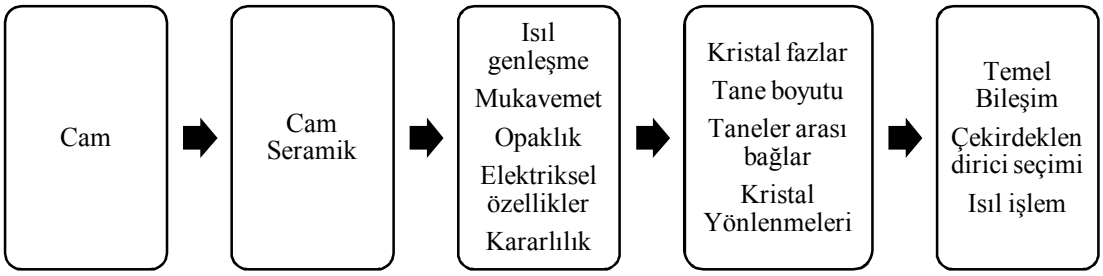
Camlar, kontrollü ısıl işlem ile yapısında %100'e yakın kristal faz (veya fazlar) içeren cam-seramiklere dönüşmekte olup bu kristallenme işlemi çekirdeklenme temelinde olmaktadır. Kontrollü kristalizasyonun temelinde porozite ve mikro çatlaktan uzak, ince ve rastgele yönlendirilmiş tanelerin gelişimine izin veren çekirdeklenme yatmaktadır [6]. Cam-seramiklerde kristalizasyonu istenilen şekilde sağlamak için $1cm^3$ hacimde yaklaşık olarak 10^{12}-10^{15} adet çekirdek gerekmektedir [8].

Cam-seramiklerde kristallerin büyümesi dentritik, çubuksal, levhasal, spiral, lamelar, sferülit ve epitaksiyel olmak üzere çeşitli şekillerde meydana gelebilir [8].



Şekil 3.1. Bir camdan kristallenmiş dentritler ve sferülitler a) 763°C'de kristallenmiş %15 K_2O - %85 SiO_2 içerikli camda [100] düzlemi boyunca kristobalitin anizotropik büyümesi b) [100] ve [111] yönlerinde dallanma gösteren aynı camdaki dentritik kristaller c) P_2O_5 çekirdekli kurşun silikat camda 550°C'de dentritik/sferülitik büyümenin demet formu ve d) aynı camdaki 450°C'de büyümüş sferülitler [6]

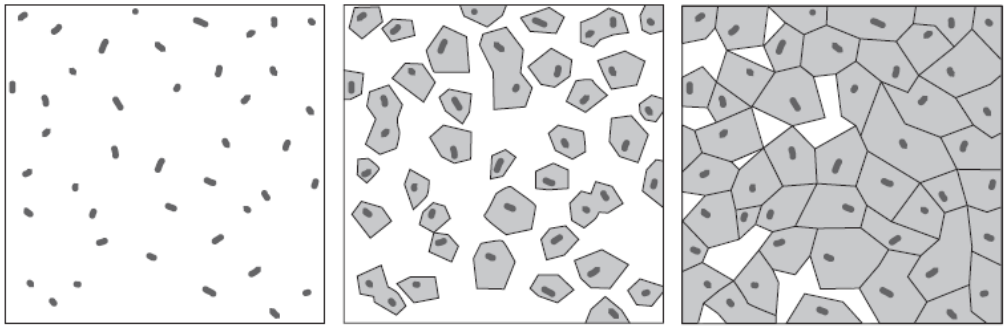
Şekil 3.1.'de bir camdan kristallenmiş dentritler ve sferülitler görülmektedir.



Şekil 3.2. Cam-seramik üretiminde kontrol değişkenleri [8]

Şekil 3.2.'de cam-seramik üretiminde kontrol değişkenleri görülmektedir.

Camdan cam-seramiğe dönüşümde önce cam içerisinde çekirdekler meydana gelir. Daha sonra çekirdekler üzerinde kristaller büyür. Şekil 3.3.'de camın cam- seramiğe dönüşümü gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Camın cam-seramiğe dönüşümü (a) çekirdeklerin meydana gelmesi (b) çekirdekler üzerinde kristallerin büyümesi [6]

3.1. Cam-Seramiklerin Tarihçesi

1739 yılında Reamur, cam şişeleri kum ve alçıtaşı karışımına gömüp yüksek sıcaklıkta bekleterek opak görünümlü seramik elde etmiş olsa da ısıl işlem parametreleri yeterli ayarlanmadığı için oluşan son ürünün mekanik dayanımı iyi değildi ve malzemede ısıl deformasyonlar mevcuttu. 1950'lerin ortalarında ışığa duyarlı (photosensitive) camların elde edilmiş olması günümüzdeki cam-seramiklerin üretiminin önünü açmıştır. Zira ışığa duyarlı camlar az miktarda bakır, gümüş veya altın metali içerirler. Bu metaller, camlardan cam-seramik elde edilmesinde

çekirdekleyici görevi üstlenirler. Önceleri seramik ile ilgilenmeyen Stookey, kalıcı bir fotografik görüntü elde etmek için camda gümüş çökertme ile meşguldü. Stookey bu amaçla ilk önce Li_2O-SiO_2 camında ışığa duyarlı (photosensitive) gümüş çökelmesi gerçekleştirmiştir. Bu malzemeyi fırında ısıtması sonucu çöken Li, Si, O, Ag çekirdekleri kristalleşerek alışılmışın dışında dayanım sergileyen ilk cam-seramik elde edilmiştir. Daha sonra LAS sisteminde Hummel ve Roy termal genleşmesi sıfıra yakın fazlar tanımlamıştır [6,8].

Günümüzde ise çok çeşitli amaçlar ile çok farklı özelliklere sahip cam-seramikler elde edilmekte ve endüstriyel anlamda kullanılmaktadır. Ayrıca günümüzde cam-seramik üretimi klasik metot ile camın üretilip yüksek sıcaklıkta ısıtılması ile sınırlı kalmayıp sol-jel prosesleri ile de cam-seramik elde edilebilmektedir.

3.2. Camlarda Faz Dönüşümleri

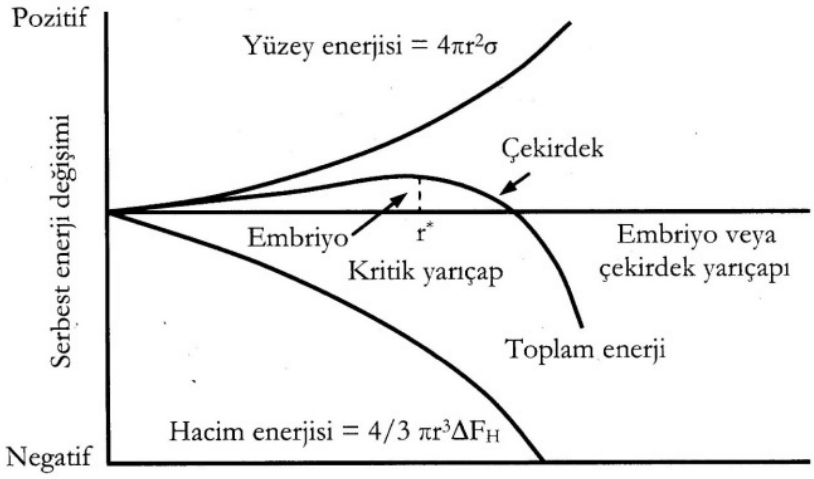
Camlardan cam-seramik elde edilmesinde iki temel faz dönüşümü olup bunlar kristalizasyon ve faz ayrışmasıdır [8].

3.2.1. Kristalizasyon

Camlardan cam-seramik elde edilmesi kristalizasyon ile olmaktadır. Kristalizasyon, amorf camda oluşan çekirdeklerin büyüyerek düzenli kristalleri oluşturmasını ifade eder. Bir cam bileşiminin dönüşüm sıcaklığı ve kristallenme sıcaklığı arasındaki fark ne kadar yüksek olursa cam oluşum özelliği ve işlenebilirliği, ayrıca ısıl işlem ile cam-seramiğe dönüşümü o kadar kolay olur [8].

Cam ile atmosfer arasındaki ara yüzeyde çekirdeklerin oluşup büyümesi sonucu yüzey kristalizasyonu meydana geliyor olup yüzey kristalizasyonu ile çekirdeklenen fazlar genellikle ara yüzeye dik yönde büyüme gösterirler. Hacim kristalizasyonunda ise kristal büyümesi malzeme içerisindeki bir çekirdeklenme merkezinden başlayıp bütün hacme çekirdeğin büyümesi durumu söz konusudur ki burada çekirdeklenmeyi başlatan merkezler yabancı maddeler (çekirdekleyici katalistler) ise heterojen

çekirdeklenme mekanizması, camı oluşturan bileşenlerden biri ise homojen çekirdeklenme mekanizması meydana gelir [8].



Şekil 3.4. Çekirdek oluşumu için gerekli serbest enerjinin kritik çekirdek yarpıçapına (r^*) göre değişimi [17]

Şekil 3.4.'de çekirdek oluşumu için gerekli serbest enerjinin kritik çekirdek yarıçapına göre değişimi verilmektedir.

3.2.1.1. Homojen çekirdeklenme

Gerek sıvı fazdan kristalizasyon olsun gerekse de bulk camın kristalizasyonu olsun tüm kristalizasyon işlemlerinin ilk basamağı çekirdeklenmedir. Atomların kümeleşmesi ile oluşan ilk tanede homojen çekirdeklenmenin meydana gelebilmesi için tanenin küresel olduğu kabul edilirse tanenin belirli bir kritik partikül çapına ulaşması gerekir. Kritik çekirdek boyu sıcaklık ile değişmekte olup sıcaklık düştüğünde azalır.

Homojen çekirdeklenmede kritik çekirdek boyu sıcaklık düştüğünde azalma eğiliminde olup r yarıçapında çekirdeklerin oluşumu ile sıvı-katı faz dönüşümünde serbest enerji değişimi aşağıdaki eşitlik (Denklem 3.1) ile bulunur.

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta Gv + 4\pi r^2 \sigma_{s-k} \qquad (3.1)$$

ΔGv, küresel hacimdeki kristalin oluşumunda ortaya çıkan serbest enerji değişi olup $\sigma_{s\text{-}k}$ ise küresel yüzeydeki sıvı-katı yüzey gerilimini ifade eder. İfadedeki r değerinin büyük olması durumunda yüzey gerilimi düşük olacak olup ΔG negatif değer alacağı için kristalizasyon meydana gelecektir. Serbest enerji değişimi r yarıçapına bağımlı olduğu için kritik çekirdek boyutu ΔGv'nin r'ye göre türevi anılıp sıfıra eşitlenmesi ile aşağıdaki şekilde (Denklem 3.2) bulunabilir.

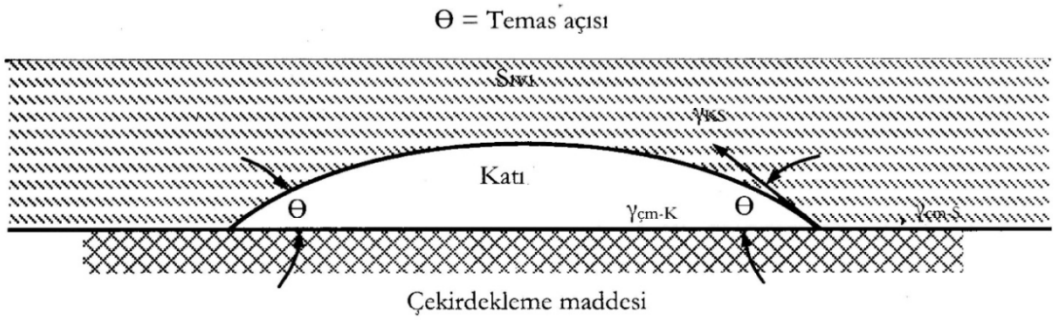
$$\frac{d\Delta Gv}{dr} = -\frac{12}{3}\pi r^2 \Delta Gv + 8\,\pi r \sigma_{s-k} = 0$$

$$r^* = \frac{2\sigma_{s-k}}{\Delta Gv} \qquad (3.2)$$

Gerek camlarda ve gerek polimerlerde ergime sıcaklığının altında homojen çekirdeklenme teorik olarak mümkün olsa da pratikte heterojen çekirdeklenmeye neden olacak partiküllerin mevcudiyeti dolayısıyla baryum-silikat camlarının çekirdeklenmesi gibi istisna durumlar haricinde camlar homojen çekirdeklenme göstermez [8].

3.2.1.2. Heterojen çekirdeklenme

Heterojen çekirdeklenme, yabancı bir katı yüzey (substrat) üzerinde meydaa gelmekte olup bu yüzey kalıp cidarları veya sıvı içerisinde rahatça ıslanabilen çekirdeklenme katalistleri olabilir. Heterojen çekirdeklenmede heterojen bölge ile çekirdeklenen faz arasındaki ara yüzey gerilimi düşüktür.



Şekil 3.5. Bir sıvının bir çekirdekleyici üzerinde heterojen çekirdeklenmesi. çm = çekirdekleyici madde, KS=katı-sıvı, K=katı, S=sıvı, Θ=temas açısı [17]

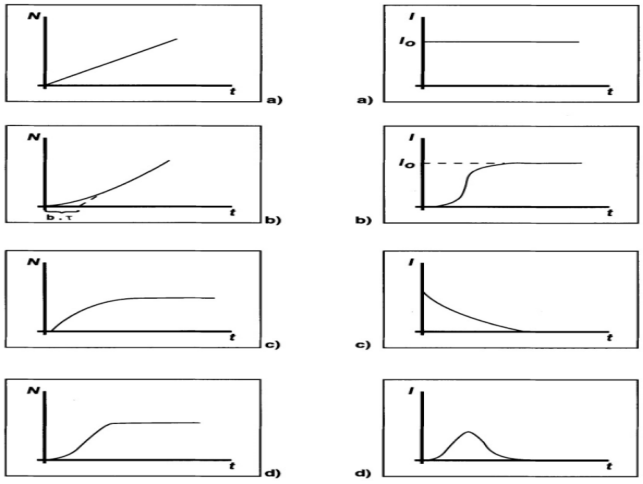
Şekil 3.5.'de bir sıvının çekirdekleyici üzerinde heterojen çekirdeklenmesi temsili olarak gösterilmektedir.

3.2.2. Faz ayrışması

Camlara uygulanan bazı ısıl işlemler ile amorf iki faz ayrışabilir. Bu faz ayrışması likidüs sıcaklığı üzerinde ise "kararlı karışmazlık", likidüs sıcaklığı altında ise "yarı kararlı karışmazlık" veya "cam içinde cam fazı ayrışması" denilir. Çekirdeklenme ve büyüme öncesinde faz ayrışması olduğu durumlarda kristalizasyon kinetiğinde ve mikro yapıda değişimler görülebilir ki bu durum ayrışan fazların kristalizasyon aşamasında heterojen çekirdeklenme merkezi etkisi yapması ile olur. Faz ayrışması gösteren camlarda ince mikro yapı elde edilir. Zira faz ayrışması ile çekirdeklenme yoğunluğu artmış ve ayrışan fazların difüzyona yönelik aktivasyon enerjileri yükselerek kristal büyüme hızı düşmüş olur [8].

3.3. Cam-Seramiklerde Kristalizasyon Türleri

Cam-seramiklerde hacim kristalizasyonu ve yüzey kristalizasyonu olmak üzere iki tür kristalizasyon mevcuttur. Hacim kristalizasyonu ile üretilmiş ilk cam-seramik Stookey tarafından 1959 yılında geliştirilen cam-seramiktir.



Şekil 3.6. Zamanın fonksiyonları olarak çekirdeklenme sayısı (N) ve çekirdeklenme oranı (I) a) Homojen kararlı durum b) Homojen kararsız durum c)Heterojen kararlı durum d)Heterojen kararsız durum [6]

Şekil 3.6.'da çekirdeklenme sayısı ve çekirdeklenme oranının zamana göre değişimi görülmektedir. Çekirdeklenme süresi arttıkça çekirdek sayısı her durumda artmakla birlikte homojen kararlı durumda çekirdeklenme süresinin artışına göre çekirdek sayısı doğrusal olarak artar.

3.4. Cam-Seramik Üretimi

3.4.1. Klasik yöntem ile cam-seramik üretimi

Klasik metotlarla cam-seramik üretimi, inorganik tozların homojen karıştırılıp ergitilmesi, ardından istenilen şekle getirilmesi ile cam üretimi ve bu camın kontrollü ısıl işlemler ile kristalizasyonu gerçekleştirilerek cam-seramiğe dönüştürülmesidir.

3.4.1.1. Cam üretimi

Cam üretimi, klasik metot ile cam-seramik elde edilmesinin ilk basamağını oluşturmaktadır. Cam, genellikle inorganik tozların homojen karıştırılıp bir potada ergitilmesi ve ardından dökümü ile üretilmektedir.

Cam üretimi, cam-seramik üretimindeki en hassas noktalardan biridir. Zira cam bileşimine istenmeden karışan yabancı bileşimler, camın kristalizasyonu aşamasında heterojen çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek nihai cam-seramik bileşiminde istenmeyen fazların meydana gelmesine sebep olabilir. Ayrıca bazı katkılar bazı fazların oluşumunu teşvik edici veya baskılayıcı olabilmektedir. Bununla birlikte cam üretiminde dikkat edilmesi gereken bir diğer husus ise potaların kimyasal içeriğidir. Potadan sıvı cam bileşimine empüriteler difüze olmamalıdır. Ayrıca başlangıç cam tozlarında karbonatlar veya hidratlı bileşikler kullanılıyorsa bu bileşiklerin yüksek ısı etkisi sebebiyle parçalanması ile meydana gelecek bozunma reaksiyonlarında ortaya çıkacak olan gaz kabarcıkları camda habbelerin (boşlukların) oluşumuna yol açacaktır. Böyle durumlarda kabarcık giderici katkıların başlangıç toz harmanına katılması gerekmektedir.

3.4.1.2. Camın şekillendirilmesi

Cam hali ile kullanılacak malzemelerin şekillendirilmesi ile cam-seramiğe dönüşmesi için üretilen camların şekillendirilmesi arasında fark bulunmamaktadır.

3.4.1.3. Camın kontrollü ısıl işlemi

Camlardan cam-seramik üretiminde daha az ve daha kaba kristaller yerine daha sık ve daha ince kristaller üretmek istendiği için çekirdeklenme kademesi çok iyi ayarlanmalıdır. Isıtma boyunca camın bileşimi çöken kristallere göre değişmekte olup ısıtma ve soğuma hızları çok önemlidir. Çünkü oluşan kristal fazların yoğunluğu başlangıç camının yoğunluğundan farklı olacağı için cam ile kristal fazlar arasında oluşan gerilimler cam-seramiklerde çatlama ve kırılmalara sebep olabilmektedir [8].

Camların kontrollü kristalizasyonu ile cam-seramik üretiminde kristalizasyon işlemi iki kademeli kristalizasyon, tek kademeli kristalizasyon ve Petrurcig metodu ile kristalizasyon olmak üzere üç çeşittir.

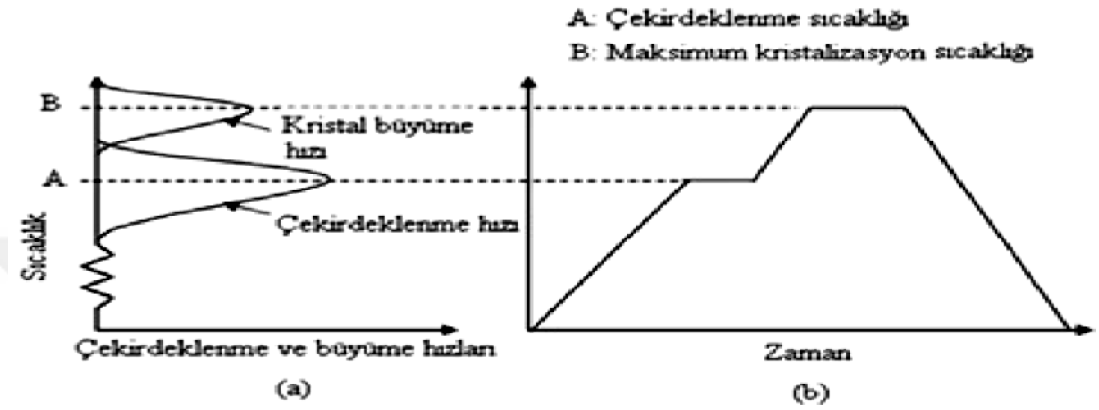
3.4.1.3.1. İki Kademeli Isıl İşlem ile Kristalizasyon

İki kademeli kristalizasyon metodunda kristalizasyon prosesinin ilk aşaması camın çekirdeklenme sıcaklığına kadar genellikle 2-10°C/dk hızla ısıtılıp belirli bir süre beklenilmesidir. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı viskozitenin 10^{11}-10^{12} poise olduğu sıcaklıklar olup deneysel olarak belirlenmektedir. Pratik olarak genellikle camsı geçiş sıcaklığının 50°C kadar üzeri sıcaklıklar çekirdeklenme sıcaklığı için uygundur. Çekirdeklenme sıcaklığında bekleme süresi genellikle 0,5 saat ile 5 saat aralığında değişmektedir [8].

İki kademeli kristalizasyon prosesinin ikinci aşaması kristal büyüme aşaması olup bu durum sıcaklık daha yüksek değerlere ısıtılıp bir süre beklenilmesi ile gerçekleşir. Bu ikinci aşamada sıcaklığın ne olacağı genellikle camların diferansiyel termal analizi

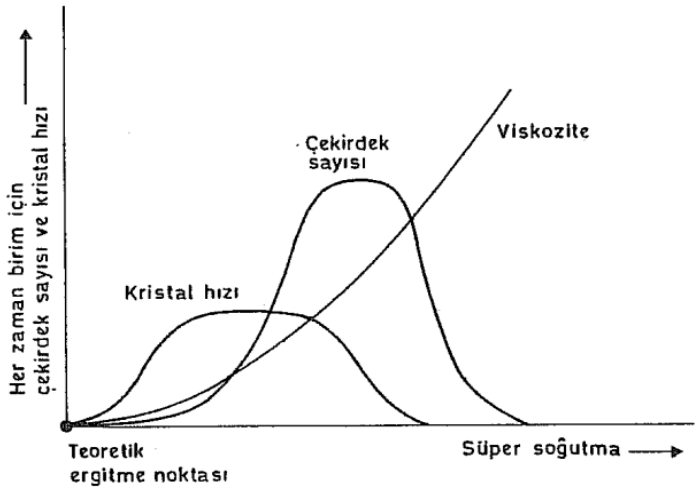
(DTA) sonucu istenilen fazların oluşturduğu pikler referans alınarak belirlenir. Kristal büyüme sıcaklığı, parçada önemli çarpılmalara yol açmayan ve maksimum şekilde kristalizasyon sağlamaya uygun bir sıcaklık olmalıdır [8].

Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızı, camın viskozitesi ile doğrudan ilişkilidir [8].



Şekil 3.7. Camın cam-seramiğe kristalizasyonu. a)çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının sıcaklıkla değişimi, b)İki kademeli ısıl işlem [8]

Şekil 3.7'de çekirdeklenme ve büyüme hızlarının sıcaklık ve bekleme süresine bağlı değişim grafikleri görülmektedir.

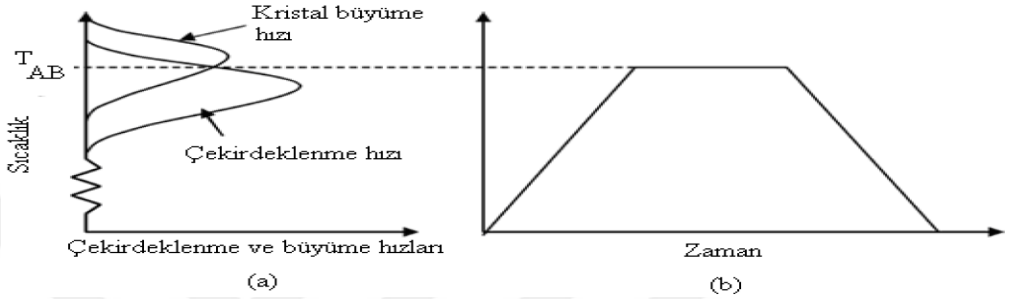


Şekil 3.8. Camlarda çekirdek sayısı ve kristal hızı ile süper soğuma (aşırı soğuma) arasındaki ilişki [18]

Şekil 3.8.'de camlarda çekirdek sayısı ve kristal hızı ile süper soğuma arasındaki ilişkiyi gösteren bir grafik verilmiştir.

3.4.1.3.2. Tek Kademeli Isıl İşlem ile Kristalizasyon

Camların çekirdeklenme ve kristal büyüme eğrileri birbirleri ile çakışıyor olduğu durumlarda çekirdeklenme ve kristal büyüme eğrilerinin çakıştığı noktada tek kademeli kristalizasyon işlemi yapılabilir. Tek kademeli ısıl işlem ile cam-seramik üretimi ilk kez "silceram" isimli cam-seramik sisteminde kullanılmıştır.



Şekil 3.9. Tek kademeli ısıl işlem ile camın cam-seramiğe kristalizasyonu a)Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızı eğrilerinin sıcaklığa bağımlılığı ve üst üste çakışması, b)Tek kademeli ısıl işlem [8].

Şekil 3.9.'da çekirdeklenme ve kristal büyüme eğrilerinin çakıştığı durumu gösteren grafik verilmiştir.

3.4.1.3.3. Petrurcig Metodu ile Kristalizasyon

Petrurcig metodu, ana camın soğutulduktan sonra yeniden ısıtılmasını gerektirmeme avantajına sahip olup 1970'li yıllarda "silceram" cam-seramiklerinin üretimi ile bulunmuştur. Francis ve diğerleri 1500°C'de eritilmiş kömür külü ve sodalı kireç camı karışımlarından elde edilen kontrollü soğutma (1 ila 10°C/dak.) üzerinde kristalleşmenin uygulanabilirliğini bildirmiştir [19]. Camın oda sıcaklığından çekirdeklenme ve kristal büyüme eğrilerinin çakıştığı sıcaklığa kadar ısıtılması ile daha yüksek sıcaklığa önceden ısıtılmış camın bu sıcaklığa soğutulması farklı proseslerdir. Petrurcig metodu ile kristalizasyonda camın erimiş halden çok yavaş şekilde çekirdeklenme ve kristal büyüme eğrilerinin çakıştığı sıcaklığa kadar soğutularak cam-seramik elde edilir. Bu yöntem tek kademeli ve iki kademeli kristalizasyon proseslerine göre daha ekonomiktir [8].

Soğutma hızı, özellikle demir içeren hammaddelerle ilgili olarak kristal fazın oluşumunu ve morfolojisini kontrol etmede baskın bir faktördür. Daha hızlı soğutma oranları, manyetik özellikler sergileyen örneklerle manyetit oluşumuna izin verirken, yavaş soğutma hızları plajiyoklaz ve ojit oluşumuna neden olur [19].

3.4.2. Toz yöntemleri ile cam-Seramik üretimi

Klasik cam-seramik üretimine alternatif yöntemlerden biri de toz yöntemi ile cam-seramik üretimi olup tozların soğuk preslenerek sinterlenmesi ile gerçekleşir. Bu yöntemin geleneksel seramik üretiminden farklı başlangıç tozlarının amorf olmasıdır [8].

Klasik cam-seramik üretim yöntemlerinde parametrelerin kontrol zorlukları ve birkaç kademe ısıtma gerekmesinden dolayı ekonomik anlamda maliyetli olmasından hareketle toz yöntemi önem kazanmıştır. Klasik metotlarla cam üretimi sırasındaki habbeler ve empüriteler nihai cam-seramik ürünün mekanik özelliklerini ve meydana gelmesi istenen fazların gelişimini olumsuz yönde etkilemesi ve camlarda hataların kalmaması için rafinasyon işlemi yapılmasının uzun süre gerektirmesi de toz yöntemi ile cam-seramik üretimini ilgi çekici kılmaktadır.

Toz metodunun dezavantajı ise belirli boyut ve şekle sahip tozların kullanılması ve bu tozların üretiminin maliyetli olmasıdır [8].

Toz yöntemiyle cam-seramik üretiminde inorganik hammaddelerin ergitilmesi ile meydana gelmiş sıvı cam, su içerisine dökülerek firit elde edilir. Firitin öğütülmesi ile istenilen tane boyut dağılımı sağlanmaktadır [8].

Toz yöntemi ile cam-seramik üretiminde iki farklı metot izlenmesi mümkün olup birinci yöntemde preslenen cam malzeme camsı bir yapıda olacak şekilde sinterlenip ısıl işlem uygulanır. Diğer yöntemde ise sinterleme ve kristalizasyonun birlikte yapılmasıdır ki bu bu yönteme “sinterkristalizasyon” adı verilir. Ayrıca cam tozlarının (fritlerin) direkt olarak sıcak preslenmesi ile de cam-seramik üretimi

mümkün olabilmekte olup bu durum camların akışkanlığı ile gerçekleşiyor olup presleme sıcaklığı camların yumuşama ve oluşum sıcaklıkları arasındadır [8].

Toz yöntemi ile cam-seramik üretiminde kristalizasyon, cam yüzeylerinde gerçekleşmektedir. Öğütülmüş cam tozları yekpare camdan daha kolay kristallenmekte ve çekirdekleyici gerekmemektedir.

3.4.3. Sol-jel tekniği ile cam-seramik üretimi

Sol-jel tekniği ile cam-seramik üretiminin geleneksel cam-seramik üretiminden farkı cam üretim aşamasının oda sıcaklığında meydana gelmesidir. Başlangıç hammaddeleri genellikle alkoksitler ve metal tuzları olup su, asit veya alkol ile karıştırılarak hazırlanan çözeltiler hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile jel haline gelir. Oluşan jeller ısıl işleme tabi tutularak cam haline dönüştürülür. Ancak bu metotta büyük hacimli camların elde edilmesi çok zordur ve hidroliz ürünlerinin ve organik kalıntıların bünyeden uzaklaştırılması sırasında çatlama riski vardır. Sol-jel yöntemi ile elde edilen amorf cam tozları preslenip sinterlenerek cam-seramik üretilir. Sol-jel tekniği ile cam seramik üretiminin avantajları, başlangıç malzemelerinin temiz olmasından dolayı saf ve temiz camların elde edilmesi ve cam üretiminin yüksek sıcaklık gerektirmemesidir [8].

3.5. Isıl İşlem ile Fiziksel Özelliklerde Meydana Gelen Değişimler

Camdan cam-seramik elde edilmesinde optik özellikler bağlamında en belirgin değişim saydam camın opak cam-seramiğe dönüşümüdür. Ancak kristallerin çok küçük ve farklı fazların birbirine çok yakın olduğu durumlarda cam-seramik saydam veya yarı saydam olabilmektedir. Cam-seramik malzemelerde cam-seramik malzemeyi oluşturan kristaller görünür ışığın dalga boyundan daha küçükse veya kristallerde optik anizotropi (çift kırılma) ve cam fazı ile kristaller arasındaki kırılma indeks farkı çok küçükse cam-seramik malzemeler görünür ışığa karşı transparan özellikte olabilirler [8, 20].

Yüzeysel özellikler bağlamında en belirgin değişim cam-seramiklerin yüzeylerinin oldukça pürüzsüz görünüm kazanmasıdır. Ancak elektron mikroskobu ile yapılan gözlemlerde yüzey pürüzlülüğünün camlar kadar pürüzsüz olmadığı görülür. Yüzey pürüzlülüğünün nedeni, ısıl işlem sonucu yuvarlak kristal sınırların elde edilmesi ile birlikte bu durum dalgalı bir yüzey oluşturmakta, ayrıca yüzey seviyesini yansıtan kristallerin olması da yüzey pürüzlülüğüne neden olmaktadır [8].

Camlardan cam-seramik üretimi maddesel bağlamda incelendiğinde ısıl işlem ile hacimsel değişim meydana geleceği için cam-seramiğin yoğunluğu camın yoğunluğuna göre değişiklik göstermektedir. Ancak bu değişiklik %3'ü aşmamaktadır. Bu değişim, camlardan meydana gelen kristal fazların ana cam ile aynı yoğunluğa sahip olmamasından kaynaklanmaktadır [8].

Termal özellikler bağlamında inceleme yapıldığında cam-seramiklerin ısıl genleşme katsayıları, ana camın ısıl genleşme katsayılarına göre değişiklik gösterir. Oluşan kristallerin cinsine bağlı olarak ısıl genleşme katsayısı daha yüksek veya daha düşük olabilir. Ayrıca ısıl işlem sonucu cam-seramiğin refrakterlik özelliği ana cama göre artmaktadır ki bu, dilatometrik yumuşama sıcaklığı ile tespit edilir [8].

Mekanik özellikler bağlamında inceleme yapıldığında ısıl işlem sonucu cam-seramiklerin ana cama göre mekanik mukavemeti oldukça yüksektir. Camların çoğunun kırılma modülleri 50-120 MPa arasında iken aynı camlardan elde edilen cam-seramikler için kırılma modül değerleri 100-750 MPa arasında olabilmekte ve bazı özel cam-seramiklerde bu değerlerden çok daha yüksek mukavemet değerleri görülebilmektedir [8].

Elektriksel özellikler bağlamında inceleme yapıldığında camlar ve cam-seramikler genel olarak yalıtkan malzemeler olmakla birlikte süper iletken cam-seramikler de mevcuttur. 1900'lü yılların sonunda BiSrCaCuO sisteminde süper iletken cam-seramikler üretilmiş ve çeşitli elementlerin katkıları ile özellikleri iyileştirilmiştir [21].

3.6. Cam-Seramik Üretimi için Cam Seçimi

Cam-seramik üretimi için seçilen camların belirli özelliklere sahip olması gerekmektedir [8].

Ergime özellikleri bağlamında camın ekonomik olarak ergitme ve döküme uygun olması ve genellikle refrakterlerin aşınması söz konusu olduğundan ergime sıcaklığının 1600°C'yi geçmemesi gerekir. Ergitme sırasında oluşan gaz kabarcıklarının uzaklaştırılması için rafinasyon katalistlerinin cam harmanına ilave edilmesi gerekmektedir. Ayrıca camın soğutulması sırasında kristallenme eğilimi göstermemesi gerekir [8].

Cam-seramiğin kimyasal kararlılığının iyi olması için üretilen camın kimyasal kararlığı iyi olmalıdır. Bu sebeple sodyum ve potasyum oksit gibi cam kararlılığını düşüren oksitlerin miktarı camda düşük olmalıdır. Ayrıca MgO, CaO, Al_2O_3 veya ZnO gibi camın kimyasal kararlılığını artırıcı bileşikler camda bulunmalıdır [8].

Camların ısıl işlem prosesinde uzun bekleme süreleri gerekmeksizin kristaller oluşturabilmesi gerekmektedir. Camda modifiye edici oksitlerin yüksek oranda bulunması kristalizasyon işlemini kolaylaştırmaktadır. Ancak modifiye edici oksitlerin miktarı kontrolsüz kristalizasyona yol açacak kadar olmamalıdır [8].

3.7. Cam-Seramik Üretim İçin Kullanılan Çekirdekleyici Katkıların Özellikleri

Cam-seramik üretilebilmesi için cam-seramiğe dönüştürülmesi istenen camın içerisinde bazı çekirdekleyici katkıların bulunması gerekmektedir. Bu çekirdekleyici katkılar (kristalizasyon katalistleri) metaller veya oksitler olup en yaygın olanları TiO_2, Cr_2O_3, ZrO_2 ve P_2O_5 oksitleri ile platin grubu metaller, diğer asil metaller ve floritlerdir [8]. MAS esaslı cam-seramiklerde yaygın olarak TiO_2, ZrO_2 ve Cr_2O_3 kullanılmaktadır.

Çekirdekleyici katkıların cam-seramik üretimindeki rolü, camdan cam-seramik üretimi sırasında meydana gelmesi gereken kristalizasyon işlemi için çekirdeklenme merkezi etkisi göstermektir. Bu etkiyi cam içerisinde homojen olarak dağılarak sağlarlar.

Cam içerisinde sıvı halde çözünen metaller hızlı soğumanın etkisi ile atomik boyutlarda çözelti içerisinde kalırlar ve camın ısıtılması sırasında metal atomları difüzyon ile bir araya toplanarak 50-500A^o boyutuna sahip partiküller oluştururlar. Bu partiküller kristalizasyon için çekirdeklenme merkezi oluştururlar [8].

Cam içerisinde çözünmüş durumda olan çekirdekleyici oksitler, faz ayrışması sırasında genellikle bir oksit bileşiği olarak kristallenir ve diğer fazların büyümesi için çekirdeklenme merkezi etkisi gösterir [8].

Çekirdekleyici katkıların türü ve miktarı cam-seramiklerin nihai özellikleri üzerinde etkiye sahiptir. Xingzhong Guo ve ark. CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 (CMAS) sistemine çekirdekleyici katkı olarak sadece CaF_2 kullanıldığı, CaF_2 ve TiO_2'nin beraber kullanıldığı, CaF_2 ve ZrO_2'nin beraber kullanıldığı ve ayrıca CaF_2 ve P_2O_5'in beraber kullanıldığı bileşimler olmak üzere dört farklı bileşim hazırlayarak çekirdekleyici katkıların türünün CMAS sistemine etkisini incelemiş ve P_2O_5'in katkısı ile daha küçük kristallerin oluştuğu ve bunun sonucu olarak diopsit fazı yerine piroksen fazını çökelttiği sonucuna ulaşmışlardır. Ayrıca çekirdekleyici katkı olarak CaF_2 ve TiO_2'nin beraber kullanıldığı bileşimin Vickers sertliği ve kimyasal direncinin çekirdekleyici katkı olarak CaF_2 ve P_2O_5'in beraber kullanıldığı bileşime göre daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir [22].

Cam-seramiklerin üretiminde çekirdekleyicilerin önemli üç özelliği bulunmaktadır:
- Cam oluşum sıcaklığında çabuk ergiyebilme
- Çekirdeklenme için gerekli enerjinin homojen çekirdeklenme durumuna göre daha düşük olması
- Çekirdekleyici atom veya iyonların düşük sıcaklıklarda difüze olabilmeleridir.

3.8. Cam-Seramiklerin Genel Özellikleri

Cam fazı içerisinde rastgele yönlenmiş kristallere sahip cam-seramiklerin özellikleri yönlere bağımlı olarak değişiklik göstermez. Çok ince ve homojen yapı, malzemenin bulk hali içerisindeki dağılımı ve gözenek içermiyor olması, cam-seramikler için önemli karakteristik özelliklerdir [8].

Cam-seramik malzemelerin özellikleri; ana kristal fazın fiziko-kimyasal özelliklerine ve kristal boyutuna, kalıntı cam fazın miktarına, bulk kütle içerisindeki camın morfolojisine ve kristal faz ile cam fazı arasında oluşan ara yüzeye bağlıdır.

3.8.1. Fiziksel ve kimyasal özellikler

3.8.1.1. Tane boyutu ve porozite

Genelde çok kristalli ve ince taneli mikroyapıya sahip cam-seramiklerin kristalleri benzer tane boyutlarına sahip ve rastgele yönlenmiş durumdadır. Genellikle cam-seramik kristallerinin ortalama tane boyutu birkaç mikrondan daha düşüktür. Ancak düşük çekirdeklenme yoğunluğuna ve küresel şekilde büyüyen kristallere sahip cam-seramiklerde daha büyük ortalama tane boyutları gözlemlenmekle birlikte bu tür kristallere sahip cam-seramiklerin mekanik mukavemetleri düşüktür [8].

Camlardan kristallendirilerek elde edilen cam-seramiklerde kristal fazların yanında bir miktar kalıntı cam fazı da bulunmaktadır. Bu kalıntı cam fazın kimyasal içeriği ana camın kimyasal içerisinden kristalleri oluşturan oksitler yönünden eksiktir [8].

Cam-seramik elde edilmesi için üretilen cam, gaz kabarcıklarından arındırıldığı için geleneksel seramiklerin aksine olarak cam-seramikler poroz değildir. Camdan cam-seramiğe geçiş süresince gözenek oluşmaz, toplam hacimdeki değişiklik ise çok küçüktür. Hacimsel değişim çoğu zaman çekme olmakla birlikte malzeme içinde boşluklar oluşmaz. Hacimsel artış, ana camdan daha düşük yoğunluğa sahip kristallerin oluşumundan kaynaklanmaktadır [8].

3.8.1.2. Yoğunluk

Bazı cam-seramiklerde mevcut olan oksitler kristal fazların tiplerini etkiledikleri için yoğunluk üzerinde etki gösterebilmekle birlikte oksitlerin cam-seramiğin yoğunluğuna etkilerinin geleneksel camlarda gözlemlenen etkilerle aynı olması beklenmektedir [8].

3.8.1.3. Kimyasal kararlılık

Cam-seramik kimyasal bir reaksiyona girdiğinde reaksiyonun ilk aşamalarını camda hidrojen ve alkali metal iyonları arasındaki iyon değişimi oluşturduğundan dolayı ilk etki de cam-seramik içerisinde mevcut olan cam faza olmaktadır [8]. Cam fazdaki alkali metal iyonlarının kristal fazlardaki benzer iyonlarla karşılaştırıldığında daha yüksek olan hareketliliği, cam fazın daha reaktif olmasına ve kimyasal maruziyetlere karşı düşük dayanım göstermesine sebep olur.

Cam-seramiklerde özellik kombinasyonları mekanik ve termal özellikler, termal özellikler ve kimyasal kararlılık, mekanik dayanım ve optik özellikler, mekanik dayanım ve transparanlıkla birlikte biyolojik özelliklerin ön plana çıkması şeklinde olabilmektedir [6].

3.8.2. Mekanik özellikler

3.8.2.1. Mukavemet

Bazı istisna durumlar olmakla birlikte yüksek mekanik mukavemet, malzemelerin geneli için istenilen bir özelliktir. Bununla birlikte malzemelerin sadece oda sıcaklığında değil, yüksek sıcaklıklarda da mekanik mukavemetini koruması istenir. Ayrıca bir malzemenin termal şok dayanımı gibi önemli karakteristikleri mukavemetten etkilenmektedir [8].

Cam-seramiğin mukavemeti; camın bileşimine, kristalizasyon prosesindeki sıcaklık parametrelerine, cam-seramiğin yüzeyine ve kesitine bağlıdır. Cam-seramiklerin aşınma mukavemetleri genel olarak seramiklerden ve camlardan yüksektir.

3.8.2.2. Elastik özellikler

Cam-seramiklerin elastik modülü, sıradan camlar ve bazı geleneksel seramiklerden daha düşük olup camlar için elastik modül, kabaca kimyasal bileşimle ilişkilidir. Yüksek elastik modül değerlerinin gelişimine neden olan oksitlerin (özellikle de CaO, MgO ve Al_2O_3) cam fazlarının varlığı, camların elastik modülleri üzerinde belirgin etkiler göstermesine rağmen cam-seramikte elastik modülünün öncelikli olarak ana kristal fazın elastik sabitleri ile belirlenmesi gerekir [8].

3.8.2.3. Sertlik ve aşınma dayanımı

Sertlik, numunelerin çizilme ve delinme gibi yüzey hasarlarına karşı gösterdiği direnç olup bilimsel anlamda plastik deformasyona karşı numunenin gösterildiği direnç olarak ifade edilir. Cam-seramik içindeki kristal fazların sertliği başlangıç camının sertliğinden daha yüksek olduğu için cam-seramik içerisindeki kristal fazların hacim oranı arttıkça cam-seramiğin sertliği artar [8, 23].

Her ne kadar bazı süper elastik alaşımlarda sertlik ve aşınma mukavemeti arasında ters orantılı bir ilişki olsa da [24] genel anlamda sertlik arttıkça aşınma mukavemeti artmaktadır.

3.8.2.4. Elektriksel ve manyetik özellikler

Cam-seramiklerin elastik özellikleri başlangıç harmanının kimyasal içeriğine ve bünyesindeki fazlara göre değişmekle birlikte kullanım alanlarına göre cam-seramiklerden farklı elektriksel özellikler beklenmekte olup cam-seramiklerin elektriksel özellikleri çok çeşitlidir. Cam-seramiklerde manyetik özellikler, sinterlenmiş cam seramiklere benzer şekilde olmaktadır [6].

3.8.2.5. Dielektrik kaybı

Cam-seramikler için dielektrik kayıplar, camlara göre daha karmaşık olup çeşitli fazların ve kalıntı cam fazın etkilerini kesin olarak belirlemek oldukça zordur. Tek kristallerin dielektrik kayıpları küçük olup esas olarak safsızlıklarla belirlenmektedir [8].

Cam-seramiğin cam fazı, dieletrik kaybının temel yardımcısı olup düşük dielektrik kayıplara ulaşmak için kalıntı cam faz miktarı mümkün olduğunca az olması gerekmektedir [8].

3.8.2.6. Dielektrik mukavemet

Bünyesinde kapalı porlar içermemesi sebebiyle cam-seramikler, geleneksel seramiklerle karşılaştırıldığında yüksek dielektrik duraksatma mukavemetine sahiptir. Çünkü gözenekler, bölgesel elektrik alanda farklılık yaratma eğiliminde olup ölçülen değerlerin yükselmesine sebep olmaktadır. Ayrıca cam-seramiklerin ince taneli ve homojen yapısı, yüksek duraksatma mukavemetlerini geliştiren diğer bir faktör olabilmektedir [8].

3.8.3. Isıl Özellikler

3.8.3.1. Isıl genleşme katsayısı

Cam-seramikler çok farklı ısıl genleşme katsayılarına sahip olabilmekle birlikte bir cam-seramiğin, yüksek termal şok dayanımına sahip olması için düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olması gerekmektedir. Bu şekilde termal gradyant sebebiyle oluşan deformasyonlar en aza indirilebilir [8]. Camdan cam-seramik üretiminde neredeyse sıfır büzülme gösteren malzemeler üretilebilmektedir [6].

Diana Tauch ve ark. stokiyometrik $BaO\text{-}Al_2O_3\text{-}B_2O_3$ camından elde edilen cam-seramiklerin sıfır veya negatif termal genleşmeye sahip olabileceğini göstermiştir [25].

Cam-seramiklerin termal özellikleri, sadece yapılarındaki kristallerin özellikleri ile değil, aynı zamanda kimyasal bileşimi ve kristalizasyon parametreleri ile de doğrudan ilişkilidir. Eldera, Samah S. ve ark. TiO_2 çekirdekleyici katkı ilaveli $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}B_2O_3$ (MASB) sistemi tabanlı kordiyerit fazı içeren negatif termal genleşmeye sahip cam-seramik üretmiştir [26]. Bununla birlikte Wei Luo ve ark. $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}B_2O_3$ sisteminde TiO_2 ilavesi olmaksızın pozitif termal genleşmeye sahip kordiyerit fazı içeren cam-seramik üretmiştir [27].

3.8.3.2. Isıl iletkenlik

Genellikle cam-seramiklerin ısıl iletkenlikleri, üretildikleri camların ısıl iletkenliklerinden biraz daha yüksek olmakla birlikte çok farklı ısıl özelliklere sahip cam-seramikler mevcuttur.

Eung Soo Kim, $CaMgSi_2O_6$ içeriğine sahip cam-seramiğe hacimce %2'den %10'a kadar Al_2O_3 katkılamış ve termal iletkenliğin hacimce %4 Al_2O_3 içeriğine kadar arttığını ancak %4'den sonra %10'a kadar düştüğünü, hacimce %8 Al_2O_3 içeren bileşimin hacimce %2 Al_2O_3 içeren bileşimden daha düşük termal iletkenliğe sahip olduğunu belirlemiş ve bu değişimi kristal boyu ile cam ağının rijitliğinden kaynaklandığını belirtmiştir [28].

3.8.4. Optik özellikler

Cam-seramiklerin en önemli optik özellikleri hem görünür bölgede hem de kızılötesi floresans oluşudur [6]. Her ne kadar bazı cam-seramikler transparan özellikte olsa da cam-seramiklerin çoğu opaktır. Işığın geçişi kristal boyutundan doğrudan etkilenir. Eğer kristaller görünür ışığın dalga boyundan (380-700nm) daha küçük ise cam-seramik malzemeler transparan özellik gösterir [8].

Ayrıca cam-seramikler çeşitli kimyasal katkılar ile çok farklı renklerde elde edilebilmektedir. Ayrıca ışıkla indüklenmiş prosesler, cam-seramik üretmek ve yüksek hassasiyetli ve desenli son ürünleri şekillendirmek için kullanılabilir [6].

3.8.5. Biyolojik özellikler

İnsan tıbbı ve diş hekimliği alanlarına yönelik olarak biyouyumlu cam-seramikler mevcuttur. Ayrıca implantolojide biyoaktif materyaller kullanılmaktadır [6].

3.9. Cam-Seramiklerde Tasarım Parametreleri

Cam-seramiklerin tasarımında en önemli faktör kompozisyon ve mikro yapıdır. Kompozisyon, kimyasal içerik ve cam-seramiğin çekirdeklenme mekanizmasını ifade eder. Mikro yapı, mekanik ve kimyasal özelliklere doğrudan etki yapar [6].

3.10. Cam-Seramik Sistemleri

3.10.1. Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 (LAS) sistemi

Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 (LAS) cam-seramik sistemi, termal gradyant farklılıklarına dayanıklı cam-seramikler olup bu özelliği β-spodümen ve β-ökriptit fazından gelmektedir. β-ökriptit fazı, hem artı hem de eksi değerlikli termal genleşme katsayısına sahip olabilmektedir. Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 (LAS) cam-seramik sistemlerinde Al_2O_3 miktarı düşük olduğu durumda mikroyapıda lityum disilikat veya silika türevleri meydana gelmektedir. Bununla birlikte Al_2O_3 miktarı yüksek olduğu durumda ise β-spodümen ve β-ökriptit fazları meydana gelmektedir [8].

3.10.2. Li_2O-ZnO-SiO_2 (LZS) sistemi

McMillian'ın öncülüğünü yaptığı lityum çinko silikat (LZS) cam sistemindeki malzemeler, yüksek mekanik mukavemete [8] geniş bir bileşim aralığı üzerinde çok iyi cam oluşum yeteneğine ve orta dereceli sızdırmazlık sıcaklıklarına (<1000°C) ve

yüksek akışkanlık, mükemmel ıslatma karakteristiklerine ve yüksek elektrik direncine sahiptir. LZS tabanlı cam-seramiklerin ısıl genleşme davranışı, diğer cam-seramiklerde olduğu gibi orjinal camın bileşenlerine ve ısıl işlem prosesine bağlıdır. Bu sistemlerde çekirdeklenme katalisti olarak Ag ve Au [8], P_2O_5, TiO_2, ZrO_2, HfO_2, V_2O_5, Nb_2O_5, Cr_2O_3, MoO_3, WO_3, NiO ve CuO, fluks ajanı olarak Na_2O ve B_2O_3, şebeke ağ oluşturucu olarak ise Al_2O_3, rafinasyon ajanı olarak Sb_2O_3, alkali metal oksitleri olarak K_2O ve MgO, toprak alkali metal oksiti olarak ise BaO kullanılmaktadır. Ayrıca Goswami ve ark. nihai kristal faz bileşiminin hem düşük hem de yüksek ZnO içerikli LZS sistemleri için ısıtma ve soğutma prosesine bağlı olarak farklılıklar bulmuştur. CaO katkısı bazı düşük ZnO içerikli LZS sistemlerinde de kullanılmış olsa da yüksek ZnO içerikli LZS sistemlerinde kristallenme ve termal davranışlara ilişkin çalışmalar çok azdır [29].

3.10.3. Li_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2 (LZAS) sistemi

Li_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2 (LZAS) sistemindeki cam-seramikler, özellikle termal genleşme katsayılarının ayarlanabilmesi sebebiyle üzerinde çalışılmış cam-seramiklerdir. Genel olarak ısıl genleşme katsayısı, çökelmiş fazların türüne, hacmine ve uygulanan ısıl işlem prosesine bağlı olarak değişmektedir [30].

A.X.Lu ve ark. bu sistemde (LZAS) P_2O_5 çekirdekleyicisini kullanarak sistemin kristalizasyon ve termal davranışını inceleyerek oluşan fazların türüne ve oranına bağlı olarak termal özelliklerin değiştiğini tespit etmiştir [30, 31]. Ke et ve ark. LZAS cam-seramik sistemine K_2O katkılayarak K_2O'nun $Li_2Al_2Si_3O_{10}$ fazının kristalleşmesini ve ayrıca β_{II}'-Li_2ZnSiO_4 ile daha kararlı bir faz olan γ_o-Li_2ZnSiO_4 fazının dönüşümünü engelleyebileceğini göstermiştir [30].

3.10.4. LS_2 ($Li_2O.2SiO_2$) sistemi

Cam-seramik olarak sınıflandırılan ilk malzeme, Stookey tarafından Lityum disilikat ($Li_2Si_2O_5$) olarak geliştirilmiştir. Lityum disilikat cam-seramikleri lityum oksit ve silikanın bir kompozisyonundan oluşabileceği gibi çok bileşenli yapılar olarak da

incelenmektedir. Headley ve Loehmann, lityum disilikat bileşimine Al_2O_3, K_2O, B_2O_3 ve P_2O_5 ilavesi ile hacim kristalizasyonu ile cam-seramik elde etmiştir. Headley ve Loehmann, lityum metasilikat, lityum disilikat ve kristobalit çekirdeklenmesinin epitaksi prensibiyle heterojen çekirdeklenme mekanizması tarafından meydana geldiği sonucuna varmiştir. Mc.Millian ve ark., lityum disilikat cam içeren P_2O_5'in çekirdeklenme oranını incelemiştir [32].

3.10.5. $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (CAS) sistemi

$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (CAS) sistemi camları, yüksek refrakterlik, optik ve mekanik özelliklerinden dolayı birçok kullanım alanı mevcut olup bu sistemdeki bazı camlar nükleer atıkların depolanmasında kullanılır. CAS sistemi camlarının kristalizasyonu ve kristalizasyon kinetiği üzerine birçok çalışma bulunmaktadır [33,34,35].

CAS cam-seramikleri, cam fazın içinde genleşme katsayısı daha düşük volastonit içermesinden dolayı heterojen bir kompozit malzemedir. Ayrıca birçok endüstriyel atıkta $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ bileşimi bulunduğu için endüstriyel atıklardan da üretimi mümkündür [8].

3.10.6. $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ (BAS) sistemi

Yüksek mekanik mukavemetlerinden dolayı mutfak eşyalarında ve katı oksit yakıt hücreleri için sızdırmazlık elemanı olarak kullanılan $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ (BAS) sistemi cam-seramiklerinde hâkim olan ana fazlar genellikle Selsian ve $BaTiO_3$'tür. BAS sisteminde kristalizasyon kinetiği, bileşimine MgO katılarak ayarlanabilir [8,36].

Maviael J. Da Silva ve ark. %3 oranında B_2O_3 katkılı BAS sisteminde yüksek BaO içerikli (%72) ve düşük Al_2O_3 içerikli (%4,5) bileşimin düzlemsel katı oksit yakıt pilleri uygulamasında orta sıcaklıkta (700-850°C) sızdırmazlık için umut verici olduğunu gözlemlemiştir [37].

3.10.7. MgO- Al_2O_3-SiO_2 (MAS) sistemi

MgO-Al_2O_3-SiO_2 (MAS) sistemi cam-seramiklerin temel karakteristikleri, alkali iyonları içermemelerinden dolayı dayanımlarının ve elektriksel dirençlerinin yüksek olmasıdır. MAS cam-seramik sistemlerinde safirin, spinel, kordiyerit, kristobalit, tridimit, müllit, enstatit, forsterit, korundum ve periklas fazları görülmektedir. β-kuvars katı çözeltisi çekirdekleri içerisinde dentritik olarak büyüyen kordiyerit fazı, α ve μ formuna sahip olup α-kordiyerit ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) "indiyalit" olarak tanımlanmaktadır. İndiyalit, 950^oC ile 1470^oC arasında kristallenmektedir. μ-kordiyerit fazı 950^oC'nin altında kristallenmektedir. %50 SiO_2 içeren ergitilmiş MAS camlarında kristallenen fazlar kordiyerit ve spineldir [8, 38, 39].

Genellikle ZnO, TiO_2, ZrO_2, B_2O_3, P_2O_5, V_2O_5 katkıları yapılan MAS cam-seramiklerinde klinioenstatit fazının oluşumu için genellikle çekirdekleyici olarak ZrO_2 kullanılmaktadır. Klinioestatit esaslı malzemeler, başlangıç camının 550-700°C arasında çekirdeklendirme ve 800-1100^oC arasında kristallendirme prosesine tabi tutularak üretilirler. Isıl işlemin ilk aşamasında yüksek miktarda tetragonal zirkonya çekirdekleri oluşmaktadır [8, 27]. $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ içeriğine sahip kordiyerit esaslı cam-seramikler, 850-900^oC aralığında çekirdeklenmekte olup devamında 1250^oC'ye kadar ısıtılarak istenilen kristal fazın elde edilebilmesi mümkün olmakta olup bu tipteki ilk cam-seramikler Corning Glass Works'te geliştirilmiştir [6, 8].

Tablo 3.1. Corning 9606® Cam-Seramiğinde Kristalizasyon Sırasında Oluşan Fazlar [6]

Sıcaklık (^oC)	Faz
700	Cam
800	Cam, $MgTi_2O_5$
900	$MgTi_2O_5$, β-kuvars katı çözeltisi
1010	$MgTi_2O_5$, β-kuvars katı çözeltisi, safirin, enstatit, rutil
1260	$MgTi_2O_5$, kordiyerit katı çözeltisi, rutil

3.10.7.1. MAS cam-seramiklerine ilave katkılar

MASB temel bileşimine F ve K_2O katılması ile elde edilen mika tabanlı işlenebilir cam-seramikler dental uygulamalarda kullanılabilmektedir [40].

Çok bileşenli MAS esaslı cam-seramiklerde ağırlıkça yaklaşık %9 TiO_2 ilavesi heterojen çekirdekleyici ajan görevi görerek magnezyum dititanat ($MgTiO_5$) fazını meydana getirir. Kristallenme sürecinde kordiyerit altıgen şekli görünümlü bir faz olarak meydana gelir [6].

MAS camlarına katılan B_2O_3, MAS camlarının tamamen yoğunlaşması için gereken sıcaklıkları azaltmakla birlikte aşırı miktarda ilave edilmesi durumunda kordiyerit fazının oluşumunu engelleyici etki yapar. Ayrıca yüksek miktarda katılan B_2O_3 sonucu nihai oluşan cam-seramiğin sertliği düşer, termal genleşme katsayısı yükselir. Ancak uygun miktarlarda katılan B_2O_3, α-kordiyeritin oluşumunu α-kordiyeritin kristalizasyon yolunu kısaltmak suretiyle teşvik eder. α-kordiyeritin kristalizasyon yolunun kısalması, $Mg_{0.6}Al_{1.2}Si_{1.8}O_6$ ara fazının oluşmaması ile mümkün olur [27,41].

Geçiş metallerinin MAS bileşimine eklenmesi, görünür ve kızıl ötesi bölgelerdeki geniş emisyon ve soğurma bantları nedeniyle optik uygulamalar için MAS cam-seramiklerinin önünü açmaktadır. Bu bağlamda MASB cam-seramiklerine uygun miktarda Cr_2O_3 katkısı, lüminesans etki üzerinde olumlu davranışa sahip olup bu cam-seramiklerin optik alanda kullanılabilmesinin önünü açmakla birlikte Cr_2O_3 miktarının çok yükselmesi durumunda malzemenin eğilme direnci olumsuz etkilenir [38,42].

MAS cam-seramiklerine ZnO katkısı ile müllit ve gahnit ana fazlarına sahip transparan cam-seramikler elde edilebilmektedir [43]. BMAS cam-seramiklerine ilave edilen ZnO miktarı belirli miktarlarda cam oluşturma kabiliyetini yükseltmekle birlikte nispeten yüksek miktarda katılan ZnO, ağ değiştirici olarak hareket etmesi

sebebiyle cam oluşum yeteneğini zayıflatır. ZnO, $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (CAS) cam-seramiklerinde de benzer davranış göstermektedir [44,45]

$MgO-Al_2O_3-SiO_2-Li_2O$ (MASL) cam-seramiklerine ilave edilen B_2O_3, camın kristalizasyon davranışı ve termal özelliklerine etki yapmakta olup B_2O_3 miktarının artması ile birlikte MASL camının camsı geçiş sıcaklığı ve kristalizasyon sıcaklığı düşmektedir [46].

3.10.8. $Li_2O-MgO-SiO_2$ (LMS) sistemi

İki veya üç değerlikli oksitlerin katkılandığı üçlü ötektik $Li_2O-MgO-SiO_2$ sisteminden 6523 MPa'a kadar üstün sertliğe sahip manyetik cam-seramikler üretilebilmektedir. Bu ürünler kemik tümörlerinin hipertermi tedavisi için ve manyetik disk altlıkları olarak elektronik cihazlar için yararlı manyetizasyon ve mekanik özelliklere sahiptir [47].

LMS sistemi cam-seramiklerinde çekirdekleyici ajan olarak metalik fosfatlar [8], TiO_2, Cr_2O_3 ve P_2O_5 kullanılmaktadır. TiO_2 ve P_2O_5 içeren LMS cam-seramik sistemlerinde, TiO_2 ve P_2O_5 içeren numunelerin termal genleşme katsayısı düşük iken ($3.44\text{-}42.96x10^{-7}°C^{-1}$) Cr_2O_3 içerenlerde nispeten daha yüksektir ($58.10\text{-}75.27x10^{-7}°C^{-1}$) [48].

3.11. Cam-Seramiklerin Kullanım Alanları

Günümüzde cam-seramiklerin birçok uygulama alanı bulunmakta olup cam-seramiklerin hangi alanda kullanılacağı noktasında belirleyici öncül cam-seramiğin ana kristal fazıdır. Zira bütün mekanik ve fiziksel özellikler cam-seramiğin içerdiği ana kristal faz ile doğrudan ilişkilidir.

TiO_2 katkısı ile üretilmiş MAS cam-seramiklerinde ana kristal faz Mg-Al titanat olup sert oluşları, aşınma ve mekanik mukavemetlerinin yüksek olması sebebiyle inşaat sektöründe kullanılmaktadır.

TiO_2 ve P_2O_5 katkısı ile elde edilen MAS cam-seramiklerinde ana kristal faz kordiyerit olup radar geçirgen oluşu, düşük genleşme ve yüksek mukavemet özellikleri ön plana çıkması sebebiyle füze başlığı, roket radomları ve radar kubbesi olarak kullanılmaktadır [8,11].

Çeşitli çekirdekleyicilerle katkılanmış MAS cam-seramiklerinin temel bileşenlerine alkali oksitlerin ilavesi ile de farklı kristal fazlar elde edilebilmektedir. MAS-C ($MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaO$) temel bileşimine sahip florit veya sülfit çekirdekleyicili cam-seramiklerde volastonit, anortit, piroksen, diopsit ana fazları meydana gelmekte olup bu cam-seramik grubu yer karosu ve dış cephe malzemesi olarak ayrıca pompa ve boru sistemlerinde kullanılmaktadır. Flor çekirdekleyici katkısı ile üretilmiş MAS-K ($MgO-Al_2O_3-SiO_2-K_2O$) temel bileşimine sahip cam-seramiklerde flogopit ve mika fazları meydana gelmekte olup bu cam-seramiklerin en belirgin özellikleri işlenebilir olmasıdır. Ayrıca dielektrik özellikleri sebebiyle izolatör malzemesi olarak kullanılmaktadır [8].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Deney Programı

Bu tez çalışması için yüksek saflıkta MgO, Al_2O_3, SiO_2, B_2O_3, ZrO_2, TiO_2 ve Sb_2O_3 tozları kullanılmıştır. MgO tozları, nemli olmadığından emin olmak için etüvde 100^oC'de 1 saat bekletilmiştir. B_2O_3 eldesi için; borik asitin (H_3BO_3) yüksek sıcaklıkta B_2O_3 ve H_2O'ya parçalanacağından [49] hareketle bileşime granül halinde borik asit (H_3BO_3) ilave edilmiştir.

MgO, Al_2O_3, SiO_2 ve B_2O_3 cam-seramiğin temel bileşimini oluşturması için, ZrO_2 ve TiO_2 çekirdeklenme katalisti olarak ve Sb_2O_3 kabarcık oluşumunu engelleyici afinasyon hammaddesi olarak ilave edilmiştir.

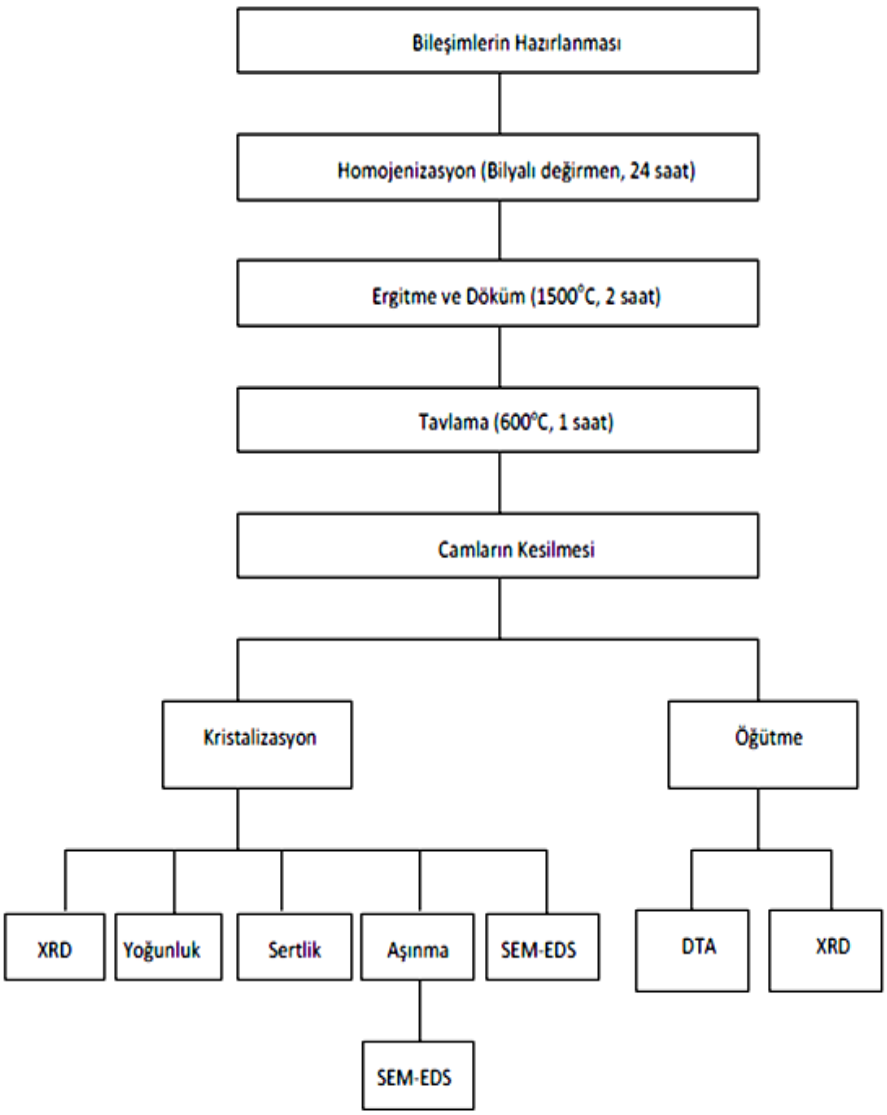
Çalışmada üç farklı kompozisyon hazırlanmış olup bunlar; çekirdekleyici olarak sadece TiO_2 içeren bileşim (MASB-T), çekirdekleyici olarak sadece ZrO_2 içeren bileşim (MASB-Z) ve çekirdekleyici olarak hem TiO_2 hem de ZrO_2 içeren bileşimdir (MASB-TZ).

Sadece TiO_2 ve sadece ZrO_2 içeren bileşimler, MASB cam-seramiklerinde TiO_2 ve ZrO_2'nin etkisini görmek amacıyla üretilmiştir. Bununla birlikte TiO_2 ve ZrO_2'nin beraber kullanıldığı bileşim ise birden fazla çekirdekleyici kullanılması durumunda çekirdekleyici katkıların birbirlerine olan etkisini incelemek üzere üretilmiştir.

Hazırlanan üç kompozisyonun bileşimleri ve oranları Tablo 4.1.'de verilmektedir.

Tablo 4.1. MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ başlangıç bileşimleri

%mol	MASB-T	MASB-Z	MASB-TZ
MgO	37,7	37,7	37,7
Al_2O_3	20,4	20,4	20,4
SiO_2	24,3	24,3	24,3
B_2O_3	12,8	12,8	12,8
TiO_2	4,46	-	2,23
ZrO_2	-	4,46	2,23
Sb_2O_3	0,22	0,22	0,22



Şekil 4.1. Deney programı akış şeması

4.2. Ergitme ve Şekillendirme

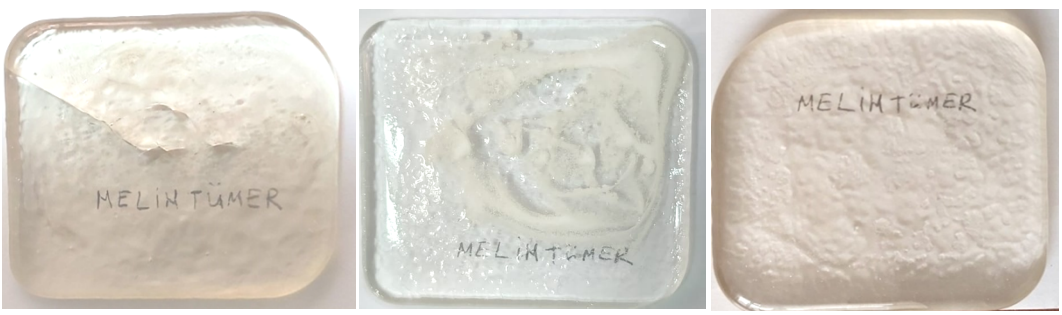
MASB esaslı cam-seramiklerin üretilebilmesi için ilk basamak, MASB camının üretilmesidir. MASB camının üretilmesi amacıyla başlangıç hammaddeleri Tablo 4.1.'de verilen oranlarda karıştırılmış olup alümina bilyeler ile Şekil 4.2.'de gösterilen karıştırıcıda 24 saat boyunca homojenizasyonu sağlanmıştır. Homojenizasyonu sağlanan başlangıç hammadde tozları alümina pota içerisinde asansörlü fırında 5°C/dk ısıtma hızı ile 1500°C'de 2 saat bekletilip grafit kalıba dökülerek 600°C'deki tav fırınına termal gerilimleri gidermek için koyulmuştur. Şekil 4.3a.'da başlangıç tozlarının ergitildiği fırın ve Şekil 4.3b.'de ise dökülmüş camların tavlandığı fırın görülmektedir. Şekil 4.4.'de ise ergitilmiş camların döküldüğü grafit kalıp görülmektedir. Tav fırınında 1 saat bekleyen numuneler fırında oda sıcaklığına yavaşça soğumasının ardından çıkarılıp ısıl işlem ile cam-seramiğe dönüştürülmek üzere elmas kesici ile kesilmiştir. Ayrıca üretilen üç farklı camdan birer parça havanda toz haline getirilerek diferansiyel termal analiz (DTA) ve X-ışını kırınım analizi (XRD) için ayrılmıştır. Şekil 4.5.'de üretilen camlar görülmektedir.

Şekil 4.2. Başlangıç tozlarının karıştırıldığı bilyalı değirmen

(a) (b)

Şekil 4.3. a) Başlangıç tozlarının ergitildiği fırın b) Dökülmüş camın tavlandığı fırın

Şekil 4.4. Ergitilmiş camların döküldüğü grafit kalıp



Şekil 4.5. Camlar a)MASB-T b)MASB-Z c)MASB-TZ

4.3. Kristalizasyon İşlemi

MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ olmak üzere üretilip kesilen üç farklı MASB cam bileşiminin parçaları 5°C/dk ve 10°C/dk ısıtma hızları ile 800-900-1000-1100-1200°C'de 1 saat ve 3 saat tek kademeli kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Bekleme sıcaklıkları, üretilmiş MASB camlarının diferansiyel termal analiz (DTA) eğrilerindeki Tg (camsı geçiş sıcaklığı) ve Tp (kristalizasyon pik sıcaklığı) değerleri referans alınarak belirlenmiştir. Şekil 4.6.'da kristalizasyon işleminin yapıldığı fırın görülmektedir.

Şekil 4.6. Kristalizasyon işleminin yapıldığı fırın

4.4. Diferansiyel Termal Analiz

MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ olmak üzere üç farklı bileşimde üretilen MASB camlarından kesilip toz haline getirilen numunelere Tg ve Tp sıcaklıklarını belirlemek ve kristalizasyon kinetiği çalışması yapmak üzere diferansiyel termal analiz uygulanmıştır. Analizler oda sıcaklığından 1200°C sıcaklığa kadar 5°C/dk, 10°C/dk ve 20°C/dk ısıtma hızları ile kuru hava ortamında alümina esaslı kroze ve referans olarak inert alümina kullanılarak çekilmiştir.

Bünyedeki nemin uzaklaşması, parçalanma, camsı geçiş veya kristalizasyon reaksiyonları gibi fiziksel ve kimyasal tepkimeler diferansiyel termal analiz metodu ile belirlenebilmektedir.

Günümüzde 2000°C sıcaklıklarına kadar ısınabilen ve bünyesindeki hassas terazi ile birlikte termal analiz ve sıcaklığa kütle kaybını eş zamanlı belirleyebilen cihazlar mevcut olup cihaz, hassas terazi, iki adet inert kroze ve bu krozelere bağlı termokupldan oluşmaktadır. İki krozeden birine analizi yapılacak numune, diğerine çalışma sıcaklığında tepkime vermeyen referans numune yerleştirilir ve eş zamanlı ısıtma ile iki kroze arası sıcaklık farkı ölçülerek kaydedilir. Sıcaklık farkının yönüne bağlı olarak ekzotermik ve endotermik pikler tanımlanır. Bu endotermik ve ekzotermik pikler, ısıtma hızı veya tane boyutundan etkilenirler [50].

4.5. X-Işını Kırınım Analizi (XRD)

MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ olmak üzere üç farklı bileşimde üretilen MASB camlarından kesilip toz haline getirilen numunelere Cu-Kα ışıması altında Şekil 4.7.'de görülen cihazda XRD analizi yapılmıştır. Ayrıca MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ camlarına uygulanan tek kademeli kristalizasyon ısıl işlemleri sonucu elde edilen cam-seramik numunelerin her birine metalografik numune hazırlama işlemleri uygulanmasının ardından XRD analizi yapılarak ısıl işlem sonrası elde edilen nihai cam-seramik fazları tespit edilmiştir.

Metalografik numune hazırlama işlemi için cam-seramik yüzeyi önce su ile yıkanmış, ardından sırasıyla 60-120-240-400-600-800-1200 mesh ölçülerinde SiC sulu zımpara kağıtları ile zımparalama işlemi yapılmış, ardından %50 alümina tozu ve %50 saf su karışımından oluşan parlatma çözeltisi ile zımparası biten numuneler parlatılmıştır.

X-ışını kırınım analizi (XRD), mineral türlerinin belirlenmesinde kullanılırken minerallerin kimyasal içerikleri için X-Işını Floresansı (XRF), Atomik absorbsiyon

spektrometresi (AAS) veya indüktif çiftlenmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) kullanılmaktadır. XRD sonuçlarının kantitatif analizi için çeşitli bilgisayar yazılımları kullanılmaktadır [51].

Şekil 4.7. X-ışını kırınım analizi cihazı

4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

XRD analizinden çıkan cam-seramik numunelerinin yüzeyleri %5 HF ve %95 saf sudan oluşan dağlama çözeltisi ile dağlanmış olup ardından Şekil 4.8.'de görülen cihaz ile SEM ve EDS analizleri alınmıştır.

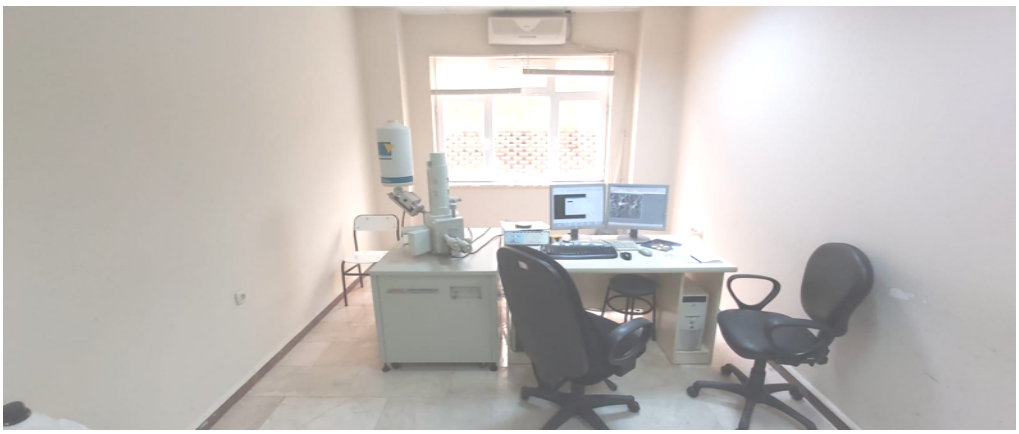
Elektron kaynağı, anot plaka, mercek, tarama bobinleri, numune odası (yuvası), bilgisayar, dedektörler ve vakum sisteminden oluşan taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektron kaynağından gelen ışınların numune yüzeyi ile etkileşimi neticesinde oluşan ikincil (sekonder) elektronların ve geri saçılan elektronların kaydedilmesi ile görüntü oluşturur. Düşük enerjiye sahip sekonder elektronlar numune yüzeyinden absorblanır ve voltaj miktarına bağlı olarak aydınlık, karanlık veya çukur kısımlar olarak görüntü oluşur. Atom numarasına bağlı olarak numune yüzeyinden geri saçılan elektronlar ile de BES (back-scatter) görüntüleri elde edilebilir [50].

SEM ile incelenecek numunelerin elektriksel olarak iletken olması gerekmekte olup seramik gibi elektriksel iletkenliği olmayan numunelerin yüzeyleri altın veya karbon ile kaplama yapılarak görüntü alınabilir [50].

Klasik SEM cihazları ile genel anlamda yüksek vakum altında kuru ve elektriksel iletken malzemelerin incelemesi yapılabiliyor olmakla birlikte düşük vakum altında ve nemli koşullarda, farklı sıcaklık aralıklarında çalışabilen cihazlar da geliştirilmiştir. Numune yüzeyine gelen voltaj miktarı, çalışılan yüzeyin genişliği ve objektif açıklığı görüntü kalitesini etkileyen faktörlerdir [52].

SEM, bilimsel incelemelerde, adli tıpta ve medikal sektöründe kullanım alanına sahiptir [53].

Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS), SEM'e bağlı bir analiz yöntemi olup yüzeyden birkaç mikron seviyesine kadar numunelerin elementel analizleri için kullanılır. Ancak arkafon saçılımı (background) dolayısıyla yüzdesel miktarı belirli bir limitin altında kalan elementler EDS analizinde gözlemlenemeyebilir [50].



Şekil 4.8. Taramalı elektron mikroskobu cihazı

4.7. Mikro Sertlik Analizi

MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ camlarına uygulanan tek kademeli kristalizasyon ısıl işlemleri sonucu elde edilen cam-seramik numunelerin XRD, SEM ve EDS

analizlerinin mikro sertlik değerleri 50grf yükün 10 saniye uygulanması ile Şekil 4.9.'da görülen Vickers sertlik cihazında ölçülmüştür. Numunelerin farklı noktalarından alınan 5 ölçümün ortalaması alınarak nihai mikro sertlik değerleri elde edilmiştir.

Şekil 4.9. Vickers sertlik ölçüm cihazı

Vickers sertlik testi, uygulaması basit ve belirli kriterler altında tek bir numuneden çok fazla sayıda farklı ölçüm alınabilen bir yöntem olup test için malzemenin çok küçük bir kısmına ihtiyaç duyar ve iz çapı çok küçük olduğu için bir anlamda tahribatsız bir test olarak nitelendirilebilir [54].

Vickers sertlik testi veya Knoop sertlik testi gibi farklı sertlik testlerinde ölçülen sertlik, uygulanan yüke ve yükün uygulama süresine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Ayrıca bu sertlik testlerinde prensip, sertlik izinin incelemesine dayandığı için cihazdaki optik sistemin çözünürlüğü, işlemi yapan operatörün hatası ve malzemenin elastik geri kazanımı testlerin sınırlarını oluşturmaktadır. Ayrıca aynı numune üzerinde oluşturulmuş farklı sertlik izleri arasında bir korelasyon elde edilemeyebilir [55].

4.8. Yoğunluk Testi

Yoğunluk kavramı, birim hacimdeki kütle miktarını ifade eden bir kavramdır. Malzeme içerisindeki gözenek (porozite) miktarı arttığında birim hacimdeki kütle miktarı azalacağı için yoğunluk da azalır. Bu bağlamda yoğunluk ve porozite birbiri ile ilişkilidir. Ayrıca malzemedeki porozite miktarı, malzemenin mekanik, kimyasal ve termal özellikleri üzerinde etkilidir.

Yoğunluk; küme yoğunluğu, gerçek yoğunluk ve görünür yoğunluk gibi farklı sınıflarda değerlendirilmektedir. Küme yoğunluğu, partikül hacmi ve gözenek hacmini kapsamakta olup ağırlığın hacme bölünmesi ile elde edilir. Birimi g/mL'dir. Kristalizasyon, küme yoğunluğuna etki eder. Gerçek yoğunluk, genellikle tozlarla ilgili bir kavram olup toz taneleri arasındaki porları ve kanalları çıkardıktan sonra hesaplanan yoğunluğu ifade eder. Ancak toz yatağı boş hacmi ve porozitesinin hesaplanması için gerçek yoğunluk bilinmelidir. Porozite; gerçek hacmin kütle hacmine oranı ile bulunur. Görünür yoğunluk kavramı, bulk yoğunluğun gerçek yoğunluğa oranını ifade eder [56].

Yoğunluk; atomların kütlesine, boyutlarına ve paket türlerine bağlıdır. Örneğin metaller yoğunluğu yüksek malzemelerdir. Çünkü ağır atomlara sahiptirler ve sıkı paket dizilimleri vardır. Seramikler C, N ve O gibi hafif atomlar içermelerinden dolayı metallerden daha düşük yoğunluğa sahiptirler [57].

Mevcut çalışmada yoğunluk ölçümü Arşimed metodu ile hesaplanmıştır. Yöntemin esası, numunelerin hassas terazide tartılıp kuru ağırlığının bulunması ve ardından saf su içinde askıda iken tartılıp ıslak ağırlığının bulunması ve son olarak su emdirilmiş halinin ağırlığının bulunarak formülde yerine yazılmasına dayanır.

$$\rho = \frac{Wk}{Ws-Wa} ds \tag{4.1}$$

Formülde (Denklem 4.1) ;

ρ = Yoğunluk (g/cm^3)

Wk = Kuru ağırlık (g)

Ws = Numuneye sıvı emdirildikten sonraki ağırlığı (g)

Wa = Numunenin sıvı içinde askıda olduğu halinin ağırlığı (g)

ds = Saf sıvının yoğunluğunu (g/cm^3) ifade eder.

Şekil 4.10.'da yoğunluk ölçümünün yapıldığı cihaz görülmektedir.

Şekil 4.10. Yoğunluk test cihazı

4.9. Aşınma Testi

Hareket ve yük birçok faktörün etki ettiği aşınmanın temel elemanları olup yükün şiddeti malzemenin yüzeyine ve türüne bağlı olarak değişebilmektedir [58].

Seramiklerin aşınmasındaki etkin mekanizma, genellikle yüzeydeki tanelerin mekanik ve/veya kimyasal etkilerle bünyeden uzaklaşması şeklinde olmakla birlikte yüzeyden mikron altı büyüklükteki tanelerin kopması şeklinde de olabilmektedir. Aşınmada yüzeyden kopan partiküller yüzeyi başlangıç aşındırıcısından daha fazla aşındırıcı etki yapar. Seramik malzemelerde aşınmayı etkileyen parametreler; sertlik, termal iletkenlik, kırılma tokluğu, korozyon direnci, birleştirme yöntemleri ve

porozite miktarıdır. Ayrıca malzemenin izotropik özellikleri de aşınma davranışını etkilemektedir. İri taneli yapılarda çatlaklar tane içine doğru büyürler [59].

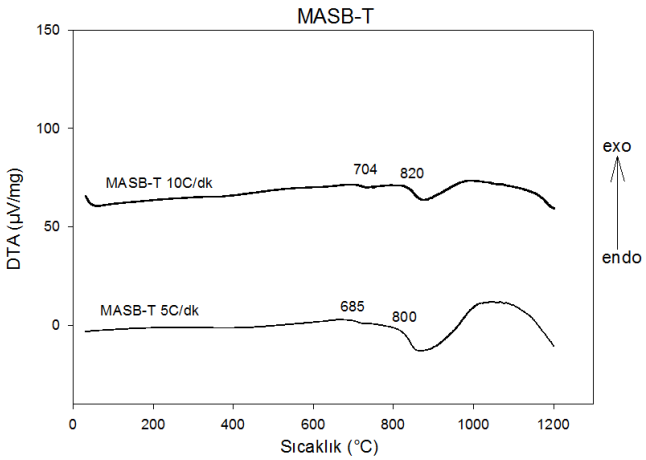
Bu tez çalışması kapsamında uygulanan aşınma testlerinde 10mm çaptaki alümina bilyenin kullanıldığı ball-on-disk metodu kullanılmıştır. Numunelerin yüzeyleri metalografi usulleri ile zımpara ve parlatma yapılmış olup %25'lik ortam neminde oda sıcaklığında Şekil 4.11.'de görülen cihaz ile aşınma testleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.11. Aşınma test cihazı

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Termal Analiz Sonuçları

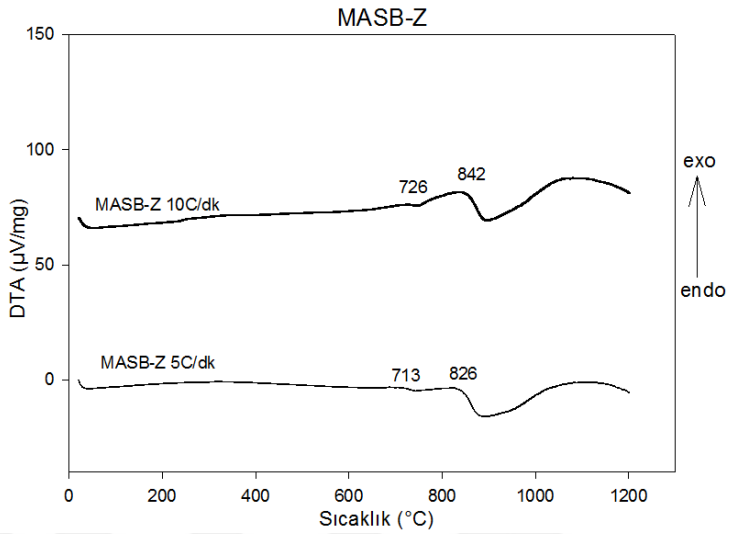
MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ olmak üzere üç farklı camdan birer numune elmas disk ile kesilip havanda (agat) toz haline getirilmiş ve üç farklı cam tozu elde edilmiştir. Elde edilen bu üç farklı cam tozu, cam-seramik elde etmek amacıyla cam numunelere yapılacak olan kristalizasyon ısıl işlemine yönelik olarak gerekli camsı geçiş sıcaklığının (Tg) ve kristalizasyon pik sıcaklığının (Tp) tespiti için 5°C/dk ve 10°C/dk ısıtma hızları ile oda sıcaklığından 1200°C'ye kadar diferansiyel termal analiz (DTA) işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 5.1.'de MASB-T, Şekil 5.2.'de MASB-Z ve Şekil 5.3.'de MASB-TZ kodlu cam tozlarının diferansiyel termal analiz sonuçları görülmektedir.



Şekil 5.1. MASB-T cam tozuna ait DTA sonuçları (5 ve 10°C/dk)

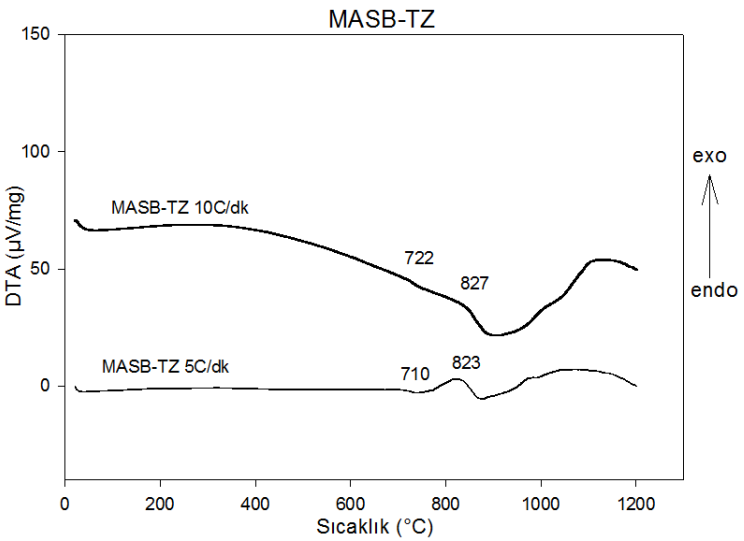
Şekil 5.1.'deki DTA sonucu incelendiğinde MASB-T camının 5°C/dk ısıtma hızındaki termal analizi sonucu 685°C'de camsı geçiş sıcaklığına ulaştığı ve 800°C sıcaklıkta kristalizasyon piki oluştuğu görülmektedir. 10°C/dk ısıtma hızındaki

termal analizi sonucuna göre 704°C'de camsı geçiş sıcaklığına ulaştığı ve 820°C sıcaklıkta kristalizasyon piki oluştuğu görülmektedir.



Şekil 5.2. MASB-Z cam tozuna ait DTA sonuçları (5 ve 10°C/dk)

Şekil 5.2'deki DTA sonucu incelendiğinde MASB-Z camının 5°C/dk ısıtma hızındaki termal analizi sonucu 713°C'de camsı geçiş sıcaklığına ulaştığı ve 826°C sıcaklıkta kristalizasyon piki oluştuğu görülmektedir. Aynı cam bileşiminin 10°C/dk ısıtma hızındaki termal analizi sonucu 726°C'de camsı geçiş sıcaklığına ulaştığı ve 842°C sıcaklıkta kristalizasyon piki oluştuğu görülmektedir.

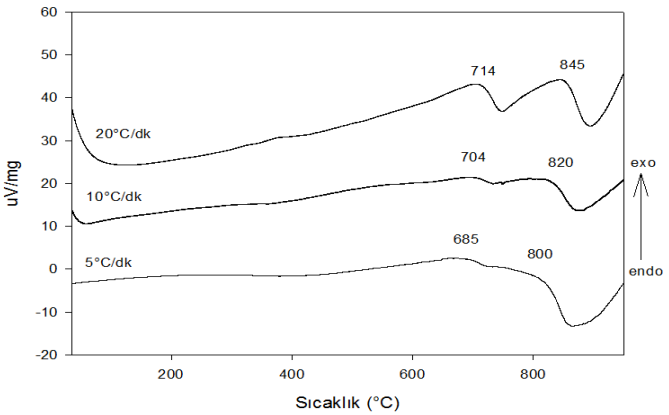


Şekil 5.3. MASB-TZ cam tozuna ait DTA sonuçları (5 ve 10°C/dk)

Şekil 5.3.'deki DTA sonucu incelendiğinde MASB-TZ camının 5°C/dk ısıtma hızındaki termal analizi sonucu 710°C sıcaklıkta viskoz akışa ulaştığı ve 823°C sıcaklıkta kristalizasyon piki oluştuğu görülmektedir. MASB-TZ camının 10°C/dk ısıtma hızındaki termal analizi sonucu 722°C sıcaklıkta viskoz akışa ulaştığı ve 827°C sıcaklıkta kristalizasyon piki oluştuğu görülmektedir.

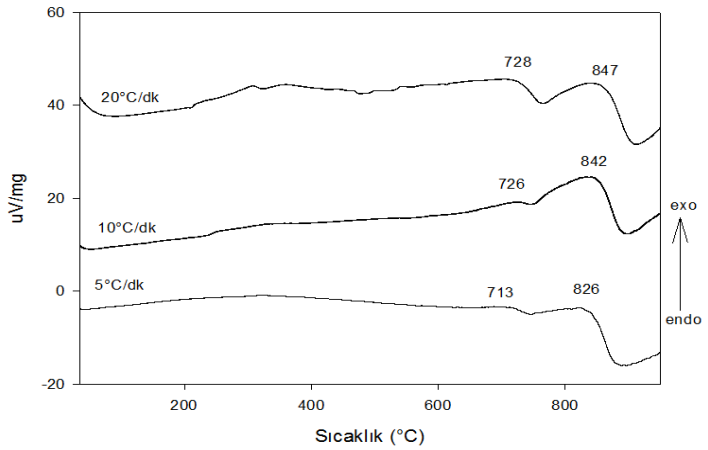
5.2. Kinetik Analiz Sonuçları

MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ camlarından bir parça elmas kesici ile kesilip agat ile toz haline getirildikten sonra 5°C/dk, 10°C/dk ve 20°C/dk ısıtma hızlarında kuru hava ortamında diferansiyel termal analiz (DTA) işlemine tabi tutularak camsı geçiş sıcaklıklarının (Tg) ve kristalizasyon pik sıcaklıklarının (Tp) ısıtma hızına göre değişimi incelenmiştir. Daha sonra bu verilerden hareketle viskoz akış kinetiği ve kristalizasyon kinetiği hesapları yapılmıştır. Kinetik analiz için MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ cam tozlarına 5°C/dk, 10°C/dk ve 20°C/dk ısıtma hızları ile diferansiyel termal analiz (DTA) uygulanmıştır. Şekil 5.4.'de MASB-T kodlu cama ait DTA sonuçları görülmektedir.



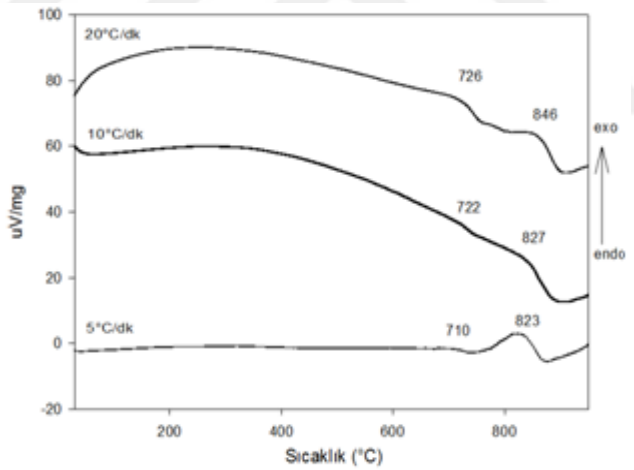
Şekil 5.4. MASB-T DTA sonuçları (5,10 ve 20°C/dk)

Şekil 5.4.'deki MASB-T'ye ait DTA sonucu incelendiğinde ısıtma hızının artması ile birlikte Tg ve Tp noktalarının arttığı görülmektedir. Bu durum difüzyon için yeterli süre bulunamaması ile açıklanır [60]. Çünkü difüzyon, sıcaklık ve süreden etkilenmektedir [17].



Şekil 5.5. MASB-Z DTA sonuçları (5,10 ve 20°C/dk)

Şekil 5.5.'deki MASB-Z'ye ait DTA sonucu incelendiğinde yine Şekil 5.4.'deki MASB-T'nin DTA sonucunda olduğu gibi ısıtma hızı arttıkça Tp ve Tg sıcaklıklarının arttığı görülmektedir.



Şekil 5.6. MASB-TZ DTA sonuçları (5,10 ve 20°C/dk)

Şekil 5.6.'daki MASB-T'ye ait DTA sonucu incelendiğinde yine Şekil 5.4.'deki MASB-T'nin ve Şekil 5.5.'deki MASB-Z'nin DTA sonucunda olduğu gibi ısıtma hızı arttıkça Tp ve Tg sıcaklıklarının arttığı görülmektedir.

Tablo 5.1.'de MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ'ye ait Tg, Tp ve ΔT değerleri toplu olarak görülmekte olup "ΔT" değeri kristalizasyon pik sıcaklığının yarı yüksekliğinin genişliğini ifade eder.

Tablo 5.1. MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ'ye ait Tg, Tp ve ΔT değerleri

Numune	Tg (°C)	Tp_1 (°C)	ΔT (°C)
MASB-T 5°C/dk	685	800	55,435
MASB-T 10°C/dk	704	820	79,821
MASB-T 20°C/dk	714	845	95,753
MASB-Z 5°C/dk	713	826	77,852
MASB-Z 10°C/dk	726	842	109,165
MASB-Z 20°C/dk	728	847	112,376
MASB-TZ 5°C/dk	710	823	70,644
MASB-TZ 10°C/dk	722	827	100,143
MASB-TZ 20°C/dk	726	846	69,652

Tablo 5.1.'deki değerler incelendiğinde ΔT değerleri ısıtma hızı arttıkça hem MASB-T için hem de MASB-Z için artmaktadır. Bununla birlikte MASB-T için ΔT değerleri MASB-Z'ye göre daha düşüktür.

Kristalizasyon piklerinin keskin ve sivri olduğu durumlarda ΔT değeri küçük olmakta olup bu durum hacim kristalizasyonunu işaret eder. Kristalizasyon piklerinin geniş olduğu durumlarda ΔT değeri büyük olmakta olup bu durum etkin mekanizmanın yüzey kristalizasyonu olduğunu göstermektedir [8].

Tablo 5.1.'de aynı ısıtma hızlarındaki numuneler karşılaştırıldığında MASB-T kodlu camın MASB-Z camına göre daha düşük sıcaklıklarda camsı geçiş sıcaklığına ulaştığı ve aynı zamanda daha düşük sıcaklıklarda kristalizasyon piki verdiği görülmektedir. Bununla birlikte bünyesinde çekirdekleyici katkı olarak hem TiO_2 hem de ZrO_2 içeren MASB-TZ kodlu camın camsı geçiş ve kristalizasyon pik sıcaklıkları MASB-T ve MASB-Z camlarının pik sıcaklıkları arasındadır. Buradan hareketle MASB camlarında çekirdekleyici katkı olarak TiO_2 kullanımının ZrO_2 kullanımına oranla kristalizasyonu daha çok teşvik edici olduğu sonucuna ulaşılabilir.

TiO_2 cam ergiyiğinde çözünüyor olmakla birlikte soğuma veya kristalizasyon ısıl işlemi sırasında çok sayıda mikropartikül olarak çökelerek ana kristalin gelişimine yardımcı olur. Bununla birlikte zirkonya, silikat ergiyiklerinde çözünürlüğü çok düşük olup %4'den fazlasını çözeltiye almak çok zordur. Öte yandan TiO_2, silikat ergiyiklerinde %20'den fazla çözünebilmekte olup cam ergiyiğinin viskozitesini önemli ölçüde düşürür [61]. MASB-T'nin viskoz akış ve kristalizasyon pik sıcaklıklarının MASB-Z'ye göre daha düşük olması buradan hareketle açıklanabilir.

Kristalizasyon için gerekli aktivasyon enerjisi hesabı Kissinger Metodu ile [62] eşitlik 5.1'de hesaplanmıştır:

$$\ln\left(\frac{Tp^2}{\beta}\right) = \frac{Ea}{R.Tp} \tag{5.1}$$

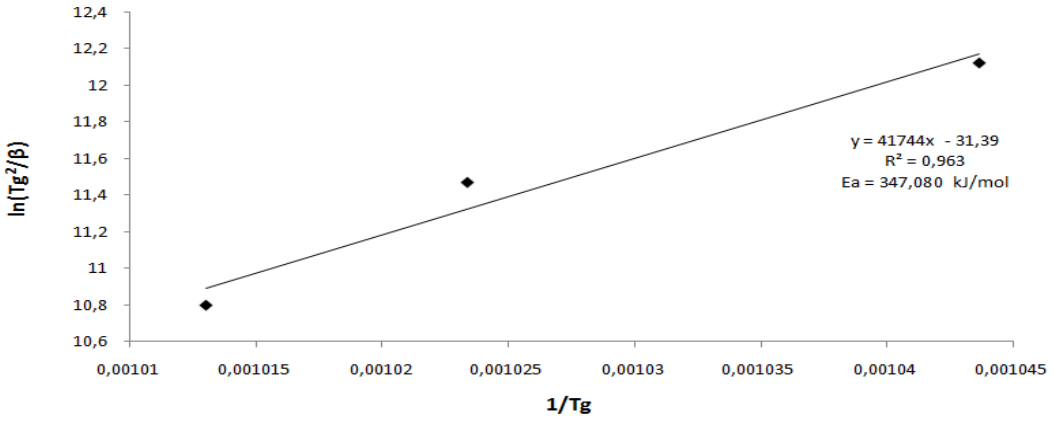
Viskoz akış için gerekli aktivasyon enerjisi hesabı Mahedevan tarafından tanımlanan eşitlik [63] ile eşitlik 5.2'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır:

$$\ln\left(\frac{Tg^2}{\beta}\right) = \frac{Ea}{R.Tg} \tag{5.2}$$

Kristalizasyon mekanizması "n" sabiti Augis-Bennet eşitliği [64] eşitlik 5.3 ile hesaplanmıştır:

$$n = \frac{2{,}5}{\Delta T} \cdot \frac{R.Tp^2}{Ea} \tag{5.3}$$

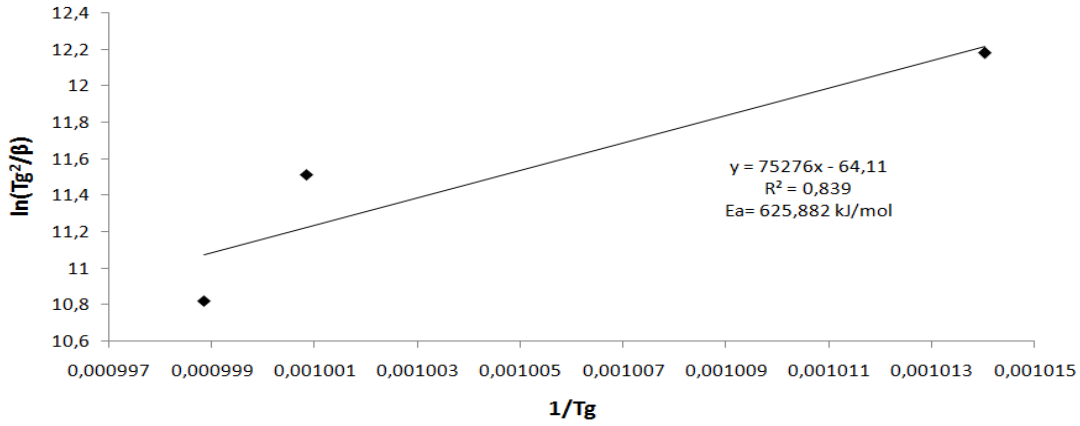
Şekil 5.7.'de MASB-T'ye ait $Ln(Tg^2/\beta) - 1/Tg$ grafiği verilmektedir.



Şekil 5.7. MASB-T kodlu cam-seramik bileşime ait $Ln(Tg^2/\beta) - 1/Tg$ grafiği

Şekil 5.7.'deki grafik incelendiğinde grafiğin eğiminin 41744 olduğu görülmektedir. Buradan hareketle MASB-T'nin viskoz akışa ulaşması için gerekli aktivasyon enerjisi 347,080 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

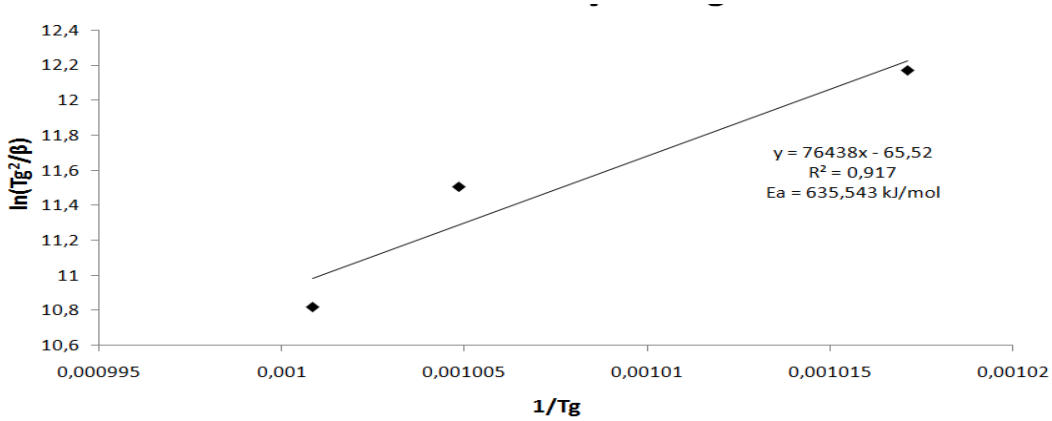
Şekil 5.8.'de MASB-Z'ye ait $Ln(Tg^2/\beta) - 1/Tg$ grafiği verilmektedir.



Şekil 5.8. MASB-Z kodlu cam-seramik bileşime ait $Ln(Tg^2/\beta) - 1/Tg$ grafiği

Şekil 5.8.'deki grafik incelendiğinde grafiğin eğiminin 75276 olduğu görülmektedir. Buradan hareketle MASB-Z'nin viskoz akışa ulaşması için gerekli aktivasyon enerjisi 625,882 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

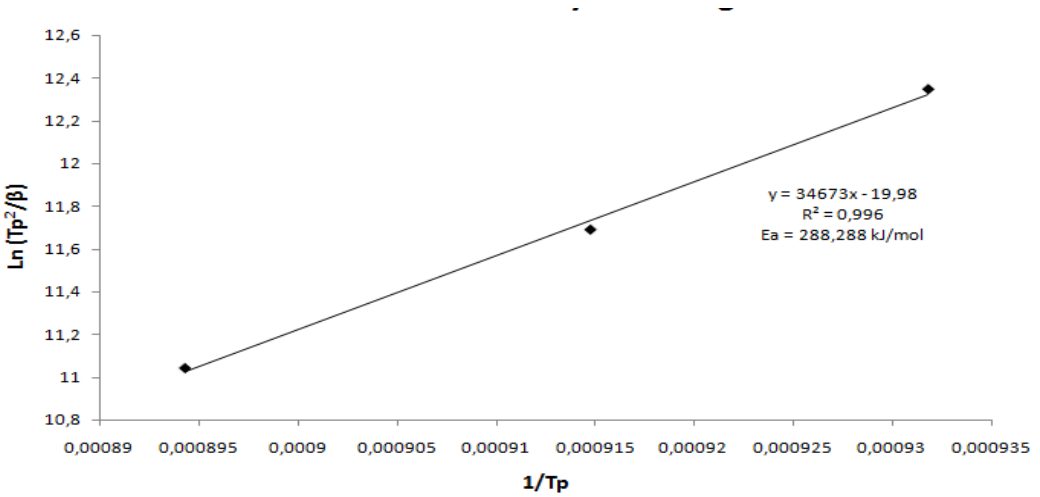
Şekil 5.9.'da MASB-TZ'ye ait $Ln(Tg^2/\beta) - 1/Tg$ grafiği verilmektedir.



Şekil 5.9. MASB-TZ kodlu cam-seramik bileşime ait $Ln(Tg^2/\beta) - 1/Tg$ grafiği

Şekil 5.9.'daki grafik incelendiğinde grafiğin eğiminin 76438 olduğu görülmektedir. Buradan hareketle MASB-TZ'nin viskoz akışa ulaşması için gerekli aktivasyon enerjisi 635,543 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

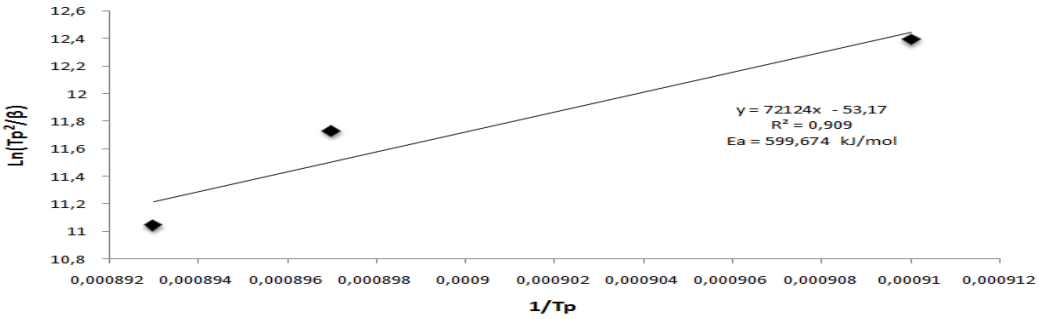
Şekil 5.10.'da MASB-T'ye ait $Ln(Tp^2/\beta) - 1/Tp$ grafiği verilmektedir.



Şekil 5.10. MASB-T kodlu cam-seramik bileşime ait $Ln(Tp^2/\beta) - 1/Tp$ grafiği

Şekil 5.10.'daki grafik incelendiğinde grafiğin eğiminin 34673 olduğu görülmektedir. Buradan hareketle MASB-T'nin kristalizasyonu için gerekli aktivasyon enerjisi 288,288 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

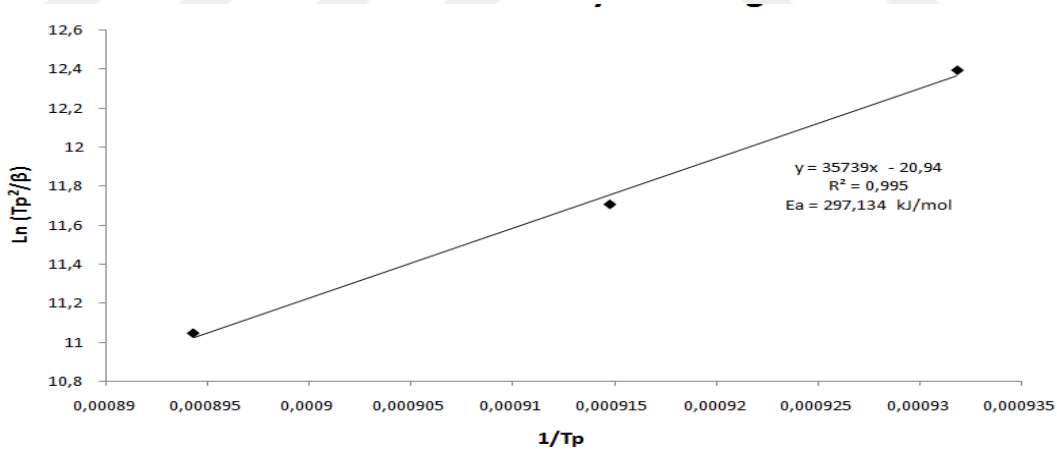
Şekil 5.11.'de MASB-Z'ye ait $Ln(Tp^2/\beta) - 1/Tp$ grafiği verilmektedir.



Şekil 5.11. MASB-Z kodlu cam-seramik bileşime ait $Ln(Tp^2/\beta) - 1/Tp$ grafiği

Şekil 5.11.'dei grafik incelendiğinde grafiğin eğiminin 72124 olduğu görülmektedir. Buradan hareketle MASB-Z'nin kristalizasyonu için gerekli aktivasyon enerjisi 599,674 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.12.'de MASB-TZ'ye ait $Ln(Tp^2/\beta) - 1/Tp$ grafiği verilmektedir.



Şekil 5.12. MASB-TZ kodlu cam-seramik bileşime ait $Ln(Tp^2/\beta) - 1/Tp$ grafiği

Şekil 5.12.'daki grafik incelendiğinde grafiğin eğiminin 35739 olduğu görülmektedir. Buradan hareketle MASB-TZ'nin kristalizasyonu için gerekli aktivasyon enerjisi 297,134 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.2.'de MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ'ye ait aktivasyon enerjileri tablo halinde toplu olarak görülmektedir.

Tablo 5.2. MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ için hesaplanmış aktivasyon enerjileri

	Viskoz Akış için Gerekli Aktivasyon Enerjisi	Kristalizasyon için Gerekli Aktivasyon Enerjisi
MASB-T	347,080 kJ/mol	288,288 kJ/mol
MASB-Z	625,882 kJ/mol	599,674 kJ/mol
MASB-TZ	635,543 kJ/mol	297,134 kJ/mol

Tablo 5.2.'deki değerler incelendiğinde MASB-T'nin viskoz akışa ulaşması için gerekli aktivasyon enerjisi MASB-Z ve MASB-TZ'ye göre oldukça düşüktür. Buna paralel olarak MASB-T'nin kristalizasyonu için gerekli aktivasyon enerjisi de MASB-Z ve MASB-TZ'ye göre düşüktür. Bu durum MASB camlarında çekirdekleyici olarak TiO_2 katkısının ZrO_2 katkısına oranla viskoz akışı ve kristalizasyonu daha çok teşvik edici olduğunu gösterir. MASB-Z ve MASB-TZ'nin viskoz akış aktivasyon enerjileri birbirine yakındır. Bu durum içeriğindeki ZrO_2 katkısından kaynaklanmaktadır. Öte yandan MASB-TZ'nin kristalizasyon için gerekli aktivasyon enerjisi MASB-Z'ye göre oldukça düşük olmakla birlikte MASB-T'ye oldukça yakındır. Bu durum Tp sıcaklığında yapılan kristalizasyon ile hem TiO_2 içeren bileşimde hem de ZrO_2 içeren bileşimde aynı faz veya fazların oluşacağını ve bununla birlikte oluşacak olan bu fazın/fazların oluşumunu TiO_2'nin ZrO_2'ye göre daha çok teşvik edici olduğunu işaret etmektedir.

Reben ve Li $MgO–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2$ sistemi camların termal kararlılığı ve kristalizasyon kinetiği üzerine çalışmış ve havada soğutulmuş numunelerinde kristalizasyon için gerekli aktivasyon enerjisini 272,30 kJ/mol ve 295,65 kJ/mol olarak hesaplamştır. Bununla birlikte çekirdekleyici ilaveli numunelerinde kristalizasyon için gerekli aktivasyon enerjilerini 174,71 kJ/mol, 516,13 kJ/mol ve 559,69 kJ/mol olarak hesaplamıştır [65].

Başaran ve ark. endüstriyel atıklardan elde edilmiş MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2 cam-seramiklerinin kristalizasyon kinetiği üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışma sonucunda viskoz akış için gerekli aktivasyon enerjisini 410 kJ/mol ve kristalizasyon için gerekli aktivason enerjisini 390 kJ/mol olarak hesaplamışlardır [66]. Buradaki sonuçlar MASB-T'nin aktivasyon enerjileri ile karşılaştırıldığında MASB-T'deki B_2O_3 katkısı aktivasyon enerjisinin daha düşük olmasını sağladığı görülmektedir.

Tablo 5.3'de MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ için hesaplanmış kristalizasyon mekanizması "n" sabiti değerleri görülmektedir.

Tablo 5.3. MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ için kristalizasyon mekanizması "n" sabiti

	MASB-T "n" sabiti	MASB-Z "n" sabiti	MASB-TZ "n" sabiti
5°C/dk	0,230	0,119	0,244
10°C/dk	0,244	0,119	0,226
20°C/dk	0,252	0,121	0,255

Kristalizasyon mekanizması "n" sabiti yaklaşık 1'e eşit olduğu durumda mekanizma yüzey kristalizasyonu olarak tanımlamaktadır [67]. "n" değerinin 2 ve daha büyük olması durumunda etkin mekanizma hacim kristalizasyonudur [8].

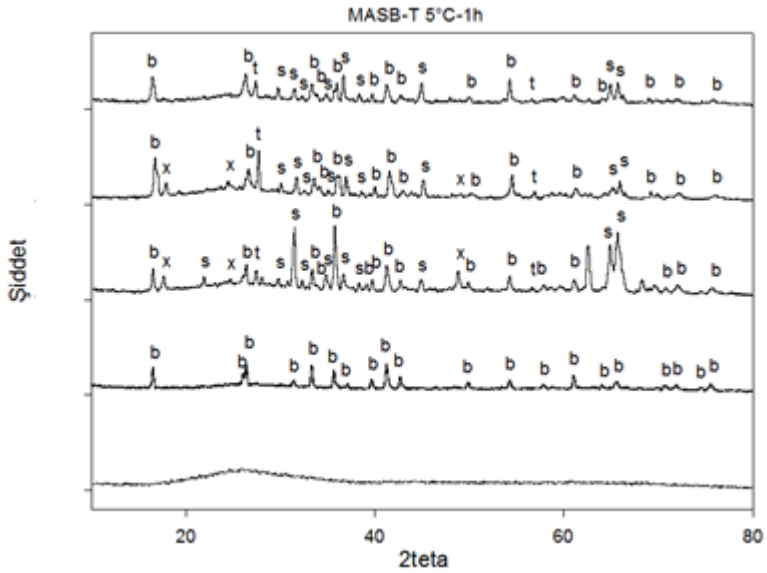
Tablo 5.3.'deki değerler incelendiğinde MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ'nin etkin kristalizasyon mekanizmasının yüzey kristalizasyonu olduğu görülmektedir. MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ'de yüzey kristalizasyonu olması DTA piklerinin sivri ve dar değil, geniş ve yayvan olması ile uyumludur.

Kristal fazın oluşumu için gerekli kistalizasyon pik sıcaklığının yükselmesi amacıyla kristalizasyon ısıl işlemi sırasında ısıtma hızının artırılıp bekleme süresinin azaltılması ve bununla birlikte çekirdekleyicinin türü veya oranı değiştirilerek etkin kristalizasyon mekanizmasının yüzey kristalizasyonundan hacim kristalizasyonuna dönebileceği düşünülmektedir.

5.3. X-Işını Kırınım Analizi (XRD) Sonuçları

5.3.1. MASB-T cam-seramikleri

Şekil 5.13.'de 5°C/dk ısıtma hızı ile 800, 900, 1000, 1100 ve 1200°C'de 1 saat kristalizasyon ısıl işlemi uygulanmış numunelerin X-ışını kırınım analiz sonuçları görülmektedir.

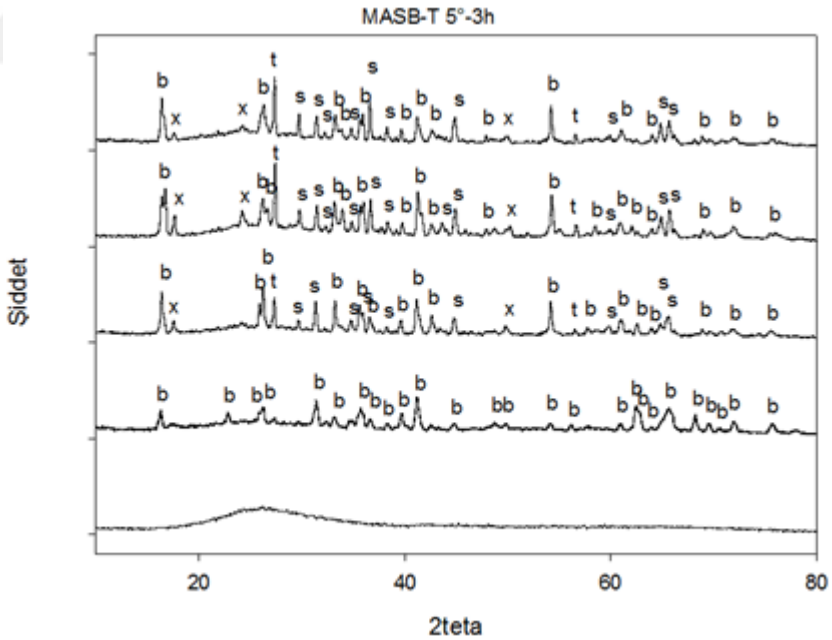


Şekil 5.13. 5°C/dk ısıtma hızında 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-T cam-seramiklerinin XRD sonuçları (enalttan en üste: 800,900,1000,1100 ve 1200°C) (b:boromullit, x:silika, t:rutil, s:safirin)

Şekil 5.13.'deki XRD sonucu incelendiğinde 5°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat süre ile 800°C de yapılan kristalizasyon prosesinde yapı amorf olarak görülmektedir. Dolayısıyla bu sıcaklıkta herhangi bir kristal faz meydana gelmemiştir. Bu durum Şekil 5.1.'deki DTA analizi sonuçları ile tutarlıdır. Zira DTA analizinde 800°C'nin altında herhangi bir kristalizasyon piki görülmemektedir. 900°Cde kristalizasyon yapılmış numunede boromullit fazı (96-901-3387) görülmektedir. Tüm pikler boromullitin literatürdeki referans piklerinin tamamını karşılamakta ve boşta pik kalmamaktadır. Boromullit, Al_5BO_9 ve Al_2SiO_5 modüllerinden oluşan sillimanit ve müllitin yapılarını sağlayan bir fazdır [68]. 1000°C ve 1100°C'deki fazlara bakıldığında boromullite ek olarak rutil, silika ve safirin fazları görülmektedir.

MAS esaslı cam-seramiklerde silika ve safirinin beraber çekirdeklenmesi sıkça rastlanan bir durumdur. Hua Shao ve ark. tarafından yapılan çalışmada $MgO–Al_2O_3–SiO_2–TiO_2$ sistemine sahip cama yapılan kristalizasyon ısıl işlemi sonrasında 950°C'de 2 saat bekleme sonrası yapıda β-kuvarsın, 1000°C'de 2 saat bekleme sonrası β-kuvarsa ek olarak α- kuvarsın ve safirinin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. 1200°C'de 2 saat kristalizasyon sonucunda yapıdaki safirin yok olmuş ve yerini kristobalit ve alüminyum titanata bırakmıştır [69].

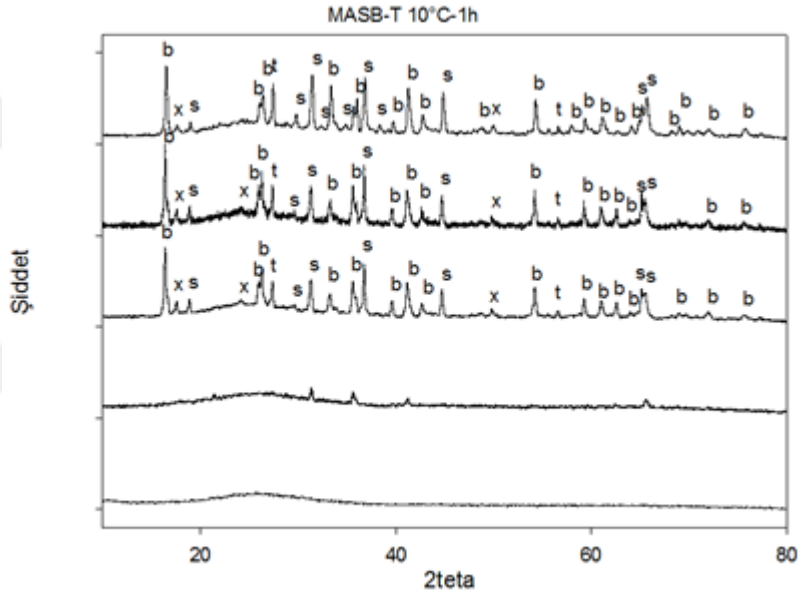
Şekil 5.13.'de çekirdeklenme katalisti olarak başlangıç hammadde harmanına katılan TiO_2, başlangıç cam bileşimin üretiminde cam bileşimi içerisinde çözünmüştür. 5°C/dk ısıtma hızında 1 saat bekleme süresi ile 800 ve 900°C'de yapılan kristalizasyon işlemlerinde de camsı matriks faz içerisinde çözünen TiO_2, 1000°C ve üstü sıcaklıklarda rutil fazı olarak çekirdeklenmiştir. Çekirdekleyici olarak TiO_2'nin katılması nihai faz olan safirinin oluşumunu teşvik edici özellik göstermiştir.



Şekil 5.14. 5°C/dk ısıtma hızında 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-T cam-seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800,900,1000,1100 ve 1200°C) (b:boromullit, x:silika, t:rutil, s:safirin)

Şekil 5.14.'de 5°C/dk ısıtma hızı ile 800, 900, 1000, 1100 ve 1200°C'de 3 saat kristalizasyon ısıl işlemi uygulanmış numunelerin X-ışını kırınım analiz sonuçları

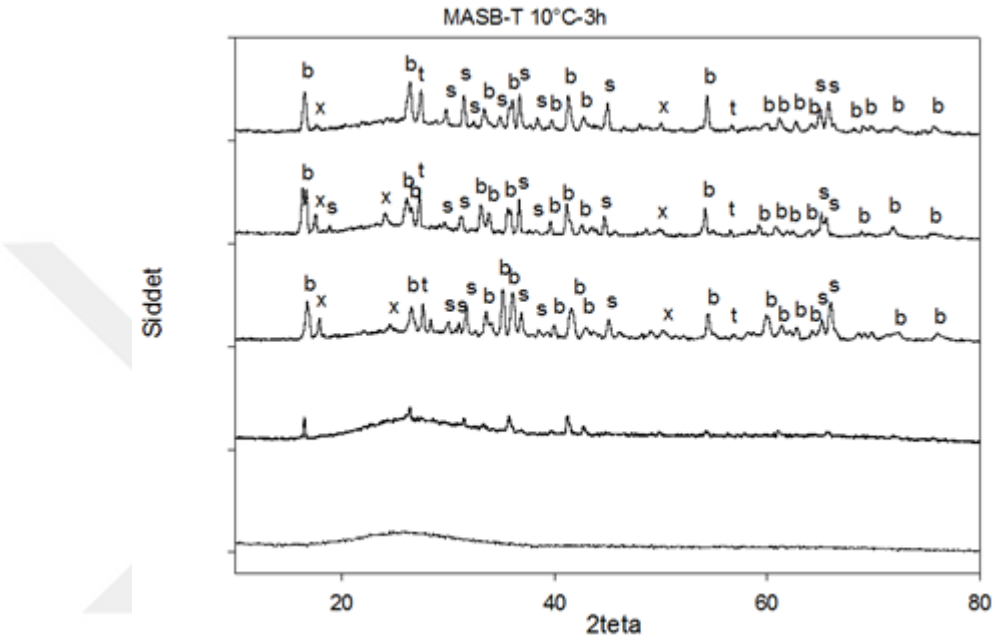
görülmektedir. Şekil 5.14.'deki XRD sonuçları incelendiğinde 5°C/dk ısıtma hızında 800°C sıcaklıkta 3 saat yapılan kristalizasyon ısıl işleminde aynı parametrelerde 1 saat yapılan kristalizasyon işleminde olduğu gibi amorf yapı görülmektedir. 900°C'de boromullit fazı görülmekte iken 1000°C'den sonra rutil, silika ve safirin fazları görülmektedir. Bu durum aynı parametrelerde 1 saat yapılan kristalizasyon işlemi sonucu alınan XRD sonuçları ile uyumludur. Buradan hareketle safirin ve boromullit fazlarının oluşumu için 1 saat bekleme süresinin yeterli olduğu sonucu çıkarılmaktadır.



Şekil 5.15. 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-T cam-seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800,900,1000,1100 ve 1200°C) (b:boromullit, x:silika, t:rutil, s:safirin)

Şekil 5.15.'de 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat bekleme süresi ile 800°C'den 1200°C'ye kadar yapılan kristalizasyon işlemleri sonucu elde edilen cam-seramik numunelerin XRD analizleri görülmektedir. Şekil 5.15.'deki XRD sonuçları incelendiğinde 800°C'de yapı tamamen amorf, 900°C'de ise baskın faz amorf olmaktadır. Isıtma hızının 5°C/dk olduğu durumda 900°C'de boromullit fazı görülürken 10°C/dk ısıtma hızında boromullit fazı tam anlamıyla oluşamamıştır. Bu durum boromullitin düşük sıcaklıkta oluşumunun ısıtma hızından etkilendiğini göstermektedir. 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat yapılan kristalizasyon işlemi sonucu oluşan fazlar, 5°C/dk ısıtma hızında kristalizasyon yapılan numunelerdeki fazlar ile

uyumludur. Isıtma hızı boromullit fazının oluşumunda etkin parametre olmasına karşın safirin, silika ve rutilin oluşum sıcaklığında ısıtma hızının 5°C/dk'dan 10°C/dk'ya çıkarılmış olması fazların oluşumu üzerinde olumsuz bir etkiye sebep olmamıştır.

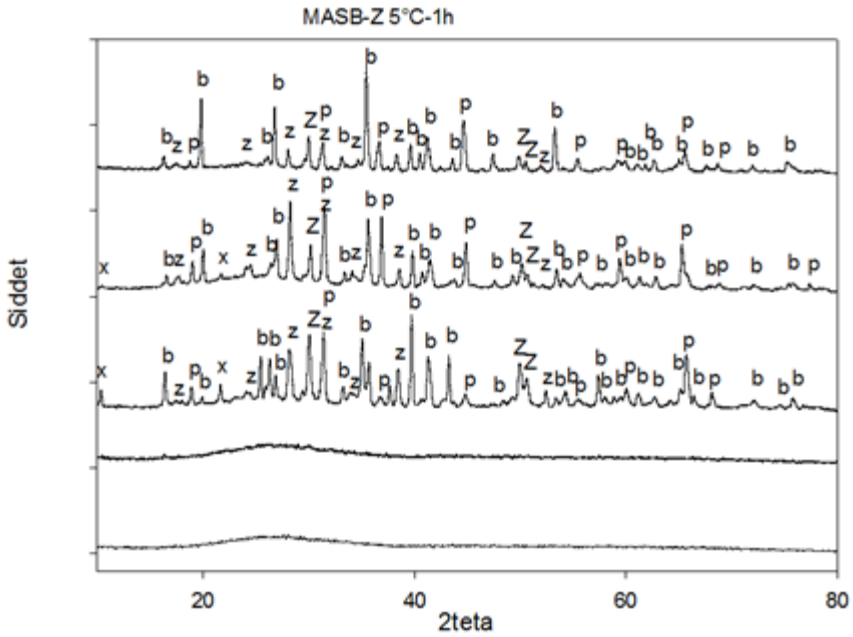


Şekil 5.16. 10°C/dk ısıtma hızında 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-T cam-seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800,900,1000,1100 ve 1200°C) (b:boromullit, x:silika, t:rutil, s:safirin)

Şekil 5.16.'da 10°C/dk ısıtma hızında, 3 saat bekleme süresi ile 800°C'den 1200°C'ye kadar yapılan kristalizasyon ısıl işlemi sonucu oluşan fazlar görülmektedir. 800°C'de 5°C/dk ısıtma hızı ile 1 saat, 5°C/dk ısıtma hızı ile 3 saat ve 10°C/dk ısıtma hızı ile 1 saat parametrelerine göre kristalizasyon ısıl işlemi yapılmış numunelerde olduğu gibi 10°C/dk ısıtma hızı 800°C'de 3 saat yapılan ısıl işlem sonucu da amorf faz görülmektedir. 10°C/dk ısıtma hızı ile 900°C de 3 saat yapılan ısıl işlem sonucunda boromullit fazı her ne kadar piklerin şiddeti az olsa da görülmektedir. Aynı parametrelerde 1 saat bekleme süresi ile yapılan ısıl işlemde boromullit fazı oluşmaya imkan bulamamış idi. Bu durumda ısıtma hızının yanında bekleme süresinin de boromullit fazı oluşumu konusunda önemli bir parametre olduğu görülür. 10°C/dk ısıtma hızı ile MAS-T camına uygulanan kristalizasyon ısıl işleminde 1000°C ve sonrası karşılaştırıldığında bekleme süresinin 1 saatten 3 saate

çıkması sonucu fazlarda değişim olmadığı görülmektedir. Dolayısıyla safirin fazının oluşumu için 1 saat ısıtma hızı yeterli olmaktadır.

5.3.2. MASB-Z cam-seramikleri

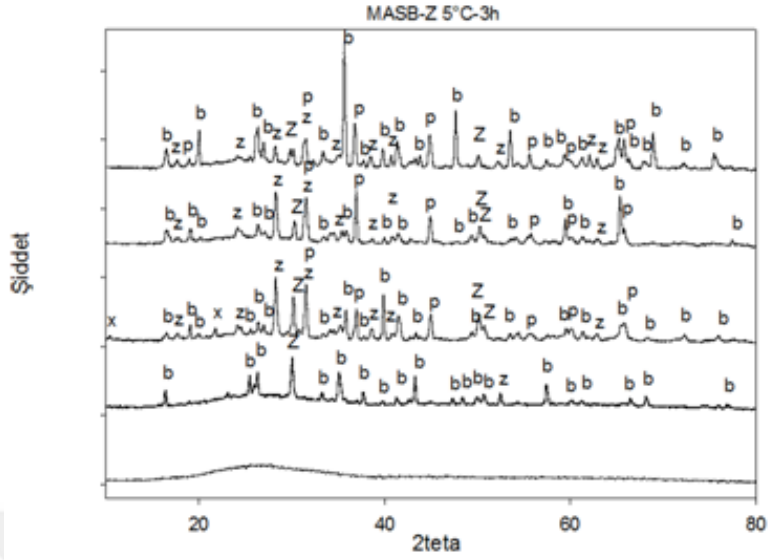


Şekil 5.17. 5°C/dk ısıtma hızında 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-Z cam-seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800,900,1000,1100 ve 1200°C) (b:boromullit, x:silika, z:zirkonya, p:spinel)

Şekil 5.17.'de MASB-Z camına 5°C/dk hızla 1 saat bekleme süresinde yapılmış kristalizasyon ısıl işlemi sonucu görülmektedir. 800°C'de herhangi bir kristal fazına ait pik bulunmamaktadır ki bu durum DTA sonucu ile beraber değerlendirildiğinde DTA sonucunda 800°C ve öncesindeki sıcaklıklarda kristalizasyon piki olmamasından dolayı tutarlıdır. Bununla birlikte 5°C/dk ısıtma hızında 1 saat bekleme süresi ile 900°C'da kristalizasyon yapılmış ve boromullit fazı elde edilmiş MASB-T camının aksine MASB-Z camında 5°C/dk ısıtma hızında 1 saat bekleme TiO_2 katkısının MASB camlarında boromullit fazının oluşumunu düşük sıcaklıklarda teşvik etmesine karşın ZrO_2 katkısının böyle bir teşvik etkici etkiye sahip olmadığı şeklinde yorumlanabilir. Şekil 5.17.'ye göre 1000°C ve sonrası için boromullit fazına ek olarak spinel, zirkonya ve silika fazlarının kristallendiği görülmektedir. Sabrina

Seidel ve ark. $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}ZrO_2$ camlarına CeO_2 etkisini incelerken camlara 1060°C'de 1 saat ısıl işlem sonucuna elde ettikleri cam-seramiklerdeki fazların kuvars, spinel ve zirkonya olduğunu XRD analizi ile belirlemişlerdir [70]. Cam faz içerisinde çözünmüş halde bulunan ZrO_2 çekirdekleyici katkısı 1000°C'de kristal olarak çökelmiş ve XRD sonucunda pikleri görülmüştür. MASB-T camlarında 1000°C ve sonrasında baskın faz safirin iken MASB-Z camlarında aynı parametrelerde baskın faz spinel fazı olmuştur. Bu durum MASB camlarına TiO_2 katkısının safirin fazının oluşumu teşvik edici etki yaparken ZrO_2 katkısının spinel fazının oluşumunu teşvik edici etki yaptığı şeklinde açıklanabilmektedir.

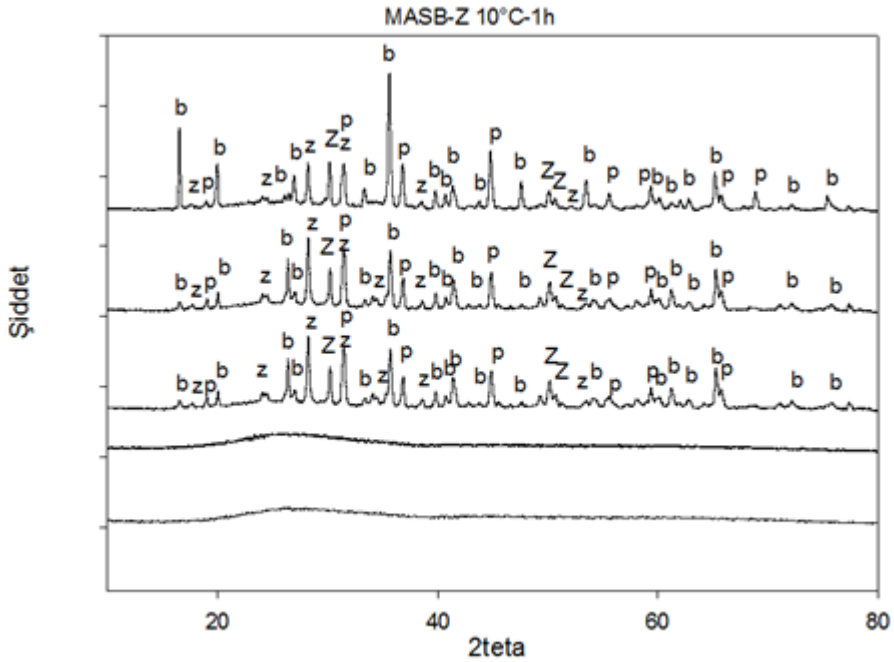
Camdan cam-seramik üretiminde kullanılan çekirdekleyici katkının türünün değişmesi nihai mikroyapıda oluşacak fazların değişimine sebep olabilmektedir. M.Ghasemzadeh ve ark. transparan cam-seramiklerin üretiminde çekirdekleyici katkıların etkisi üzerine çalışma yapmışlardır. Bu bağlamda $MgO–SiO_2–Al_2O_3–K_2O–B_2O_3–F$ tabanlı camlara LiF ve NaF çekirdekleyicilerinin etkilerini incelemiştir. Isıl işlem sonucu LiF ve NaF katkılarının olmadığı bileşimde XRD analizi sonucu fluroflogobit, potasyum titanyum silikat ve çondrodit fazlarını tespit etmişlerdir. Bununla birlikte NaF içeren bileşimde fluroflogobit ve çondrodite ek olarak sodyum alüminyum silikat fazı oluşmuş olup potasyum titanyum silikat fazı oluşmamıştır. LiF içeren bileşimde flogobit ve çondrodit fazına ek olarak spodümen, $LiMg_3AlSi_3O_{10}F_2$ ve potasyum titanyum silikat fazları oluşmuştur [71].



Şekil 5.18. 5°C/dk ısıtma hızında 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-Z cam-seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800,900,1000,1100 ve 1200°C) (b:boromullit, x:silika, z:zirkonya, p:spinel)

Şekil 5.18.'de MAS Z camına 5°C/dk ısıtma hızında 3 saat bekleme süresi ile 800°C'den 1200°C'de kadar kristalizasyon ısıl işlemi yapılarak üretilmiş cam-seramik numunelere ait XRD sonuçları görülmektedir. 5°C/dk ısıtma hızında 900°C'de 1 saat kristalizasyon yapılmış numunede amorf faz görülmesine karşın aynı parametrelerde bekleme süresinin 3 saate çıkarılması sonucunda boromullit ve zirkonya fazı çökelmiştir. Buradan hareketle çekirdekleyici katkı olarak ZrO_2'nin kullanıldığı MASB camlarından elde edilen cam-seramiklerde gerekli bekleme süresinin boromullit oluşumu için etkin parametre olduğu sonucuna ulaşılabilmektedir.

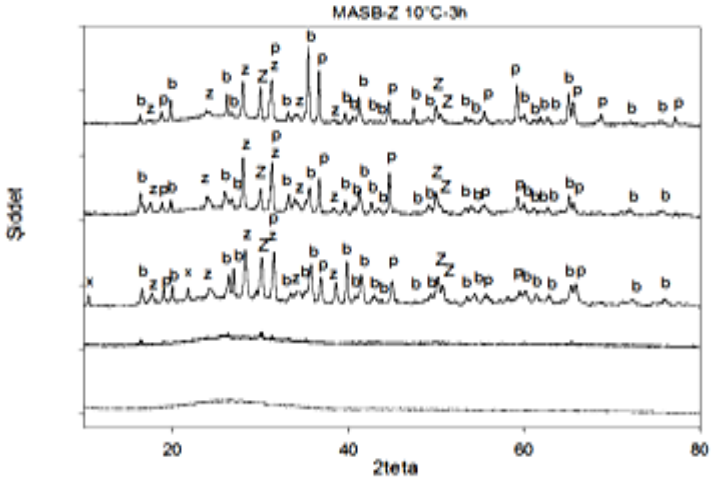
5°C/dk ısıtma hızında 1 saat ısıl işlem yapılmış numunelerin XRD analizinde silika 1000°C'de çökelip 1100°C'de kararlı kalmasına karşın 1200°C'de tekrardan cam faz içerisine geçmiştir. Bununla birlikte 5°C/dk ısıtma hızında 3 saat ısıl işlem yapılmış numunelerin XRD analizinde silika 1000°C'de çökelmekle birlikte 1100°C ve 1200°C'de camsı faza geçmektedir. Bu durum sıcaklığın difüzyonu tahrik eden bir faktör olması ile açıklanabilir.



Şekil 5.19. 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-Z cam-seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800,900,1000,1100 ve 1200°C) (b:boromullit, z:zirkonya, p:spinel)

Şekil 5.19.'da MASB-Z camına 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat bekleme süresi ile 800°C'den 1200°C'de kadar kristalizasyon ısıl işlemi yapılarak üretilmiş cam-seramik numunelere ait XRD sonuçları görülmektedir. 800°C ve 900°C sıcaklıklarında amorf yapı hakim iken 1000°C ve sonrasında zirkonya, boromullit ve spinel fazları görülmektedir. Isıtma hızının yüksek olmasından dolayı 900°C'de boromullit fazı oluşum için yeterli süre bulamayarak oluşamamıştır. Buradan ZrO_2 katkılı MASB camlarında boromullit oluşumun ısıtma hızından etkilendiği yorumu yapılabilir.

5°C/dk ısıtma hızında görülen silika fazı 10°C/dk ısıtma hızında görülmemiştir. Spinel ve zirkonya fazları 1000°C ve sonrası sıcaklıklarda görülmektedir. Buradan ısıtma hızının artırılmış olmasının spinel fazının oluşumunda olumsuz etkiye yol açmadığı yorumu yapılabilir.

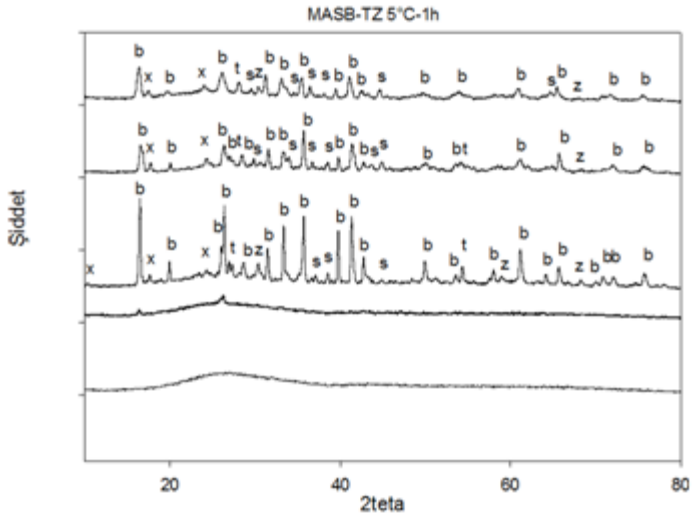


Şekil 5.20. 10°C/dk ısıtma hızında 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-Z cam-seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800,900,1000,1100 ve 1200°C) (b:boromullit, x:silika, z:zirkonya, p:spinel)

Şekil 5.20.'de MASB-Z camına 10°C/dk ısıtma hızında 3 saat bekleme süresi ile 800°C'den 1200°C'de kadar kristalizasyon ısıl işlemi yapılarak üretilmiş cam-seramik numunelere ait XRD sonuçları görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde 900°C'de boromullit fazına 2θ=16,5 da boromullit fazına ait bir pik ve 2θ=30'da zirkonyaya ait bir pik görülmekle birlikte ısıtma hızının yüksek olması dolayısıyla ilgili fazlar tam olarak oluşamamıştır. Bununla birlikte aynı parametrelerde 1 saat bekleme süresi ile kristalizasyon yapılan numunelerin aksine olarak bekleme süresinin 3 saat olduğu durumda 900°C'de tamamen amorf bir yapı görülmemektedir. Bu durum boromullit fazının oluşumunun bekleme süresinden etkilendiğini doğrular. Şekil 5.19.'a bakıldığında aynı parametrelerde 1 saat bekleme süresi ile yapılan ısıl işlem ile silika fazı görülmez iken bekleme süresinin 3 saat olduğu Şekil 5.20.'deki durumda silika fazının oluştuğu görülmektedir. Bekleme süresinin artması ile cam faz içerisinden silika çökelebilmiştir.

5.3.3. MASB-TZ cam-seramikleri

Şekil 5.21.'de 5°C/dk ısıtma hızında 1 saat bekleme süresi ile MASB-TZ camlarına kristalizasyon işlemi uygulanması sonucu elde edilmiş cam-seramik numunelerin XRD sonuçları görülmektedir.



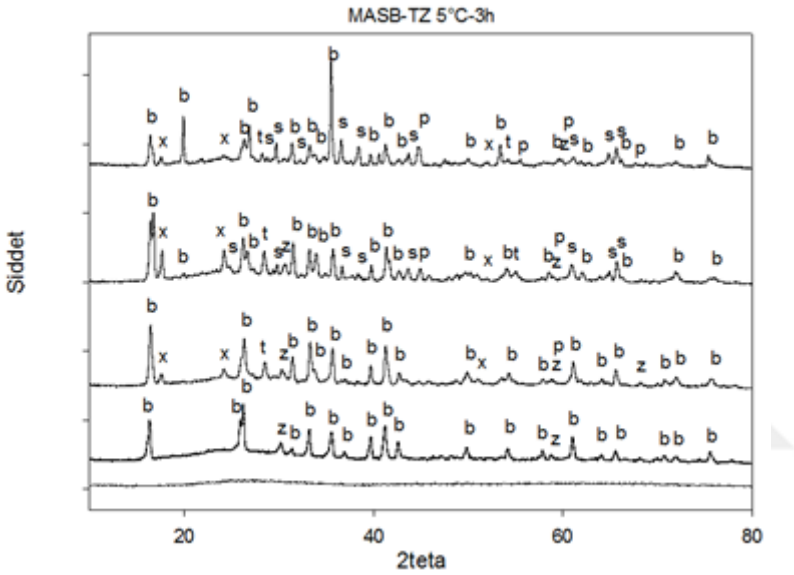
Şekil 5.21. 5°C/dk ısıtma hızında 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-TZ cam-seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800,900,1000,1100 ve 1200°C) (b:boromullit, x:silika, z:zirkonya, p:spinel, s:safirin, t:rutil)

Şekil 5.21.'deki sonuçlar incelendiğinde 800°C'de amorf yapı gözlemlenmekle birlikte 900°C'de boromullit pikleri oluşmaya başlamış ancak tam anlamıyla oluşamamıştır. 1000°C'de silika camsı fazdan çökelmiştir. Bununla birlikte 1000°C'de safirine ait az miktarda pik ve spinel, boromullit, rutil, zirkonya fazlarına ait pikler görülmektedir. Başlangıç harmamına çekirdeklenme katalisti olarak eklenen ZrO_2 ve TiO_2 sebebiyle 1000°C'de rutil ve zirkonya görülmektedir. Daha düşük sıcaklıklarda camsı faz içerisinde çözünmüş durumda iken 1000°C'de kristal faz olarak çökelmiştir. 1000°C'de safirin piklerinin miktarının az olmasının silikanın 1000°C'de görülmüş olmasından kaynaklanmaktadır. Zira safirin ve silika beraber çökelirler. Çekirdekleyici olarak sadece katılan TiO_2 katılan bileşimde etkin faz safirin iken çekirdekleyici olarak sadece ZrO_2 katılan bileşimde etkin faz spinel idi. Bununla birlikte TiO_2 ve ZrO_2'nin beraber katıldığı durumda hem spinel fazı hem safirin fazı 1000°C ve sonrasında görülmektedir. Bu durum TiO_2'nin safirin, ZrO_2'nin spinel fazını teşvik edici etki yaptığını göstermektedir.

G. Carl ve ark. $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}TiO_2\text{-}ZrO_2$ camlarının kristalizasyon davranışını incelemişlerdir. 1050°C'de 3 saat tek kademeli yaptıkları ısıl işlem ile yapıda kuvars katı çözeltisine ek olarak zirkonyum titanat, spinel, safirin ve kristobalit fazlarını

tespit etmişlerdir. Üç saat süre ile 800°C ve 900°C'de bekleyerek yapılan iki kademeli ısıl işlem sonucunda yapıda kuvars katı çözeltisine ek olarka magnezyum petalit, zirkonyum titanat ve spinel fazlarını tespit etmişlerdir [72].

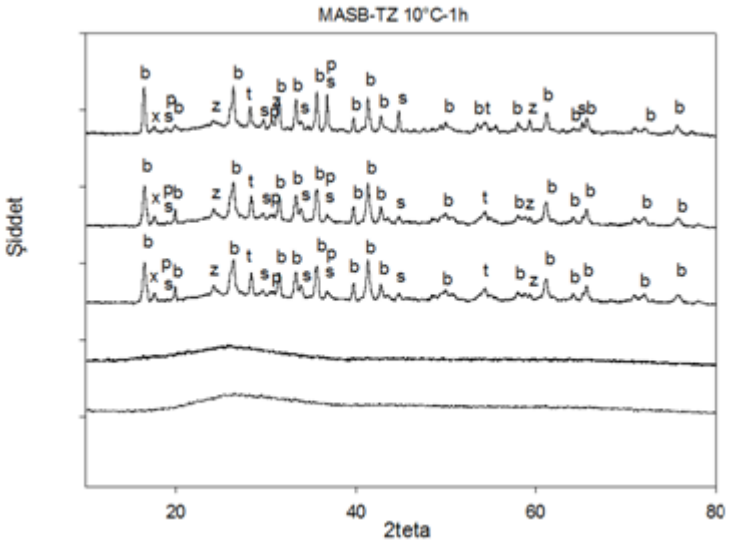
5°C/dk ısıtma hızında 1 saat bekleme süresi ile 1200°C'de MAS TZ camına yapılan kristalizasyon sonucu oluşan cam-seramik numunede rutil, zirkonya, boromullit, safirin ve spinel fazları görülmektedir.



Şekil 5.22. 5°C/dk ısıtma hızında 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-TZ cam-seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800,900,1000,1100 ve 1200°C) (b:boromullit, x:silika, z:zirkonya, p:spinel, s:safirin, t:rutil)

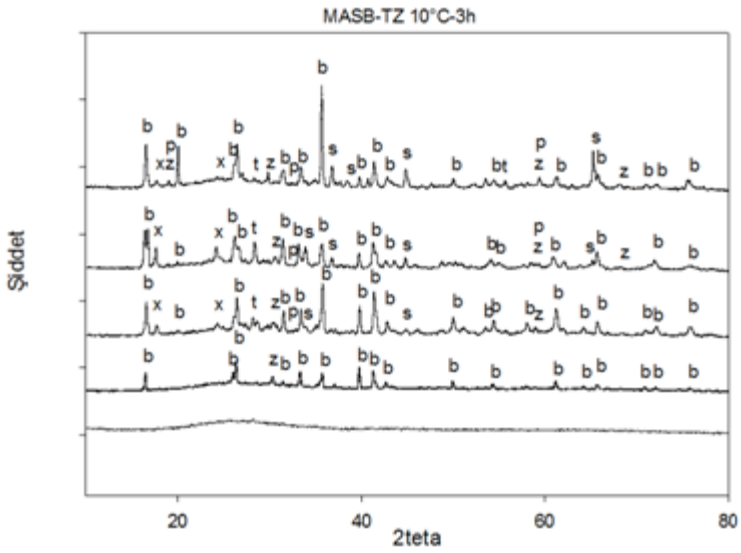
Şekil 5.22.'de MASB-TZ camlarına 5°C/dk ısıtma hızında 3 saat bekleme süresi ile kristalizasyon ısıl işlemi yapılarak elde edilmiş cam-seramiklerin XRD analizleri görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde 900°C'de boromullit fazının oluştuğu ve zirkonyanın camsı fazdan çökeldiği görülmektedir. Aynı parametrelerde bekleme süresinin 1 saat olduğu durumda boromullit yeterli oluşum süresi bulamadığından oluşamamış idi. Buradan boromullitin oluşumu için bekleme süresinin etkin parametre olduğu sonucu çıkarılabilir.

5°C/dk ısıtma hızında 3 saat bekleme süresi ile 1000°C'de yapılan kristalizasyon sonucu yapıda boromullit ve zirkonyaya ek olarak silika, rutil ve az miktarda spinel piki görülmektedir. 1000°C'de safirinin oluşmamış olmasında safirin teşvik edici rutil ve silikanın henüz oluşabilmesi sebebiyle olduğu düşünülmektedir. Aynı parametrelerde 1100°C'ye bakıldığında 1000°C'de çökelen silikanın ve rutilin de etkisiyle yapıda safirin fazı da görülmeye başlamıştır. 1200°C'de boromullit, silika, rutil, zirkonya ve spinel fazları görülmektedir.



Şekil 5.23. 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-TZ cam-seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800,900,1000,1100 ve 1200°C) (b:boromullit, x:silika, z:zirkonya, p:spinel, s:safirin, t:rutil)

Şekil 5.23.'de 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat bekleme süresi ile MAZ-TZ camlarına uygulanmış kristalizasyon ısıl işlemi sonucu elde edilen cam-seramik numunelere ait XRD analizleri görülmekte olup sonuçlar incelendiğinde 800°C ve 900°C'de amorf yapının hâkim olduğu görülmektedir. 800°C'de amorf yapı olmasının sebebi MAS-TZ camına ait DTA analizinde 800°C'de kristalizasyon piki olmaması dolayısıyladır. 900°C'de boromullit fazı oluşamamıştır. Çünkü boromullit fazı bekleme süresinden ve ısıtma hızından etkilenen bir faz olmasından dolayı ısıtma hızının yüksekliği ve bekleme süresinin düşüklüğü sebebiyle oluşamamıştır. Bununla birlikte 1000°C'de boromullit, silika, zirkonya, rutil, safirin ve spinel fazları görülmektedir. Bu fazlar 1100°C'de ve 1200°C'de sabit kalmaya devam etmektedir.

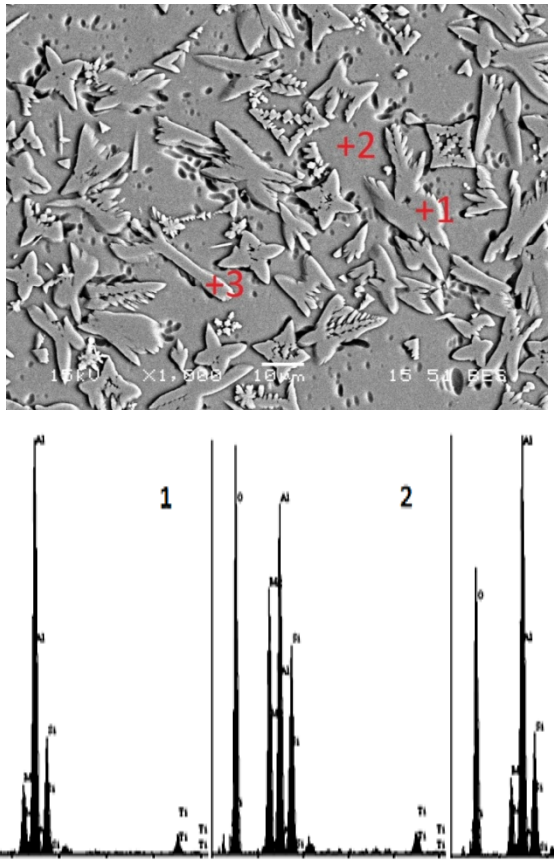


Şekil 5.24. 10°C/dk ısıtma hızında 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-TZ cam-seramiklerinin XRD sonuçları (en alttan en üste: 800,900,1000,1100 ve 1200°C) (b:boromullit, x:silika, z:zirkonya, p:spinel, s:safirin, t:rutil)

Şekil 5.24.'de 10°C/dk ısıtma hızında 3 saat bekleme süresi ile MASB-TZ camlarına uygulanmış kristallendirme prosesi ile elde edilmiş cam-seramik numunelere ait XRD analizleri görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde 5°C/dk ısıtma hızında 3 saat bekleme süresi ile 900°C'de kristalizasyon yapılmış numunede boromullit fazı görülmektedir. Aynı parametrelerde 1 saat kristalizasyon uygulandığında yapı amorf iken 3 saat bekleme süresi neticesinde bekleme süresinden etkilenen bir faz olan boromullit oluşabilmiştir. 5°C/dk ısıtma hızında 3 saat bekleme süresi ile 1000°C'de yapılan kristalizasyon sonrasında yapıda boromullit, silika, safirin, rutil ve zirkonya görülmektedir ve bu fazlar 1100°C ve 1200°C'de sabit kalmaktadır.

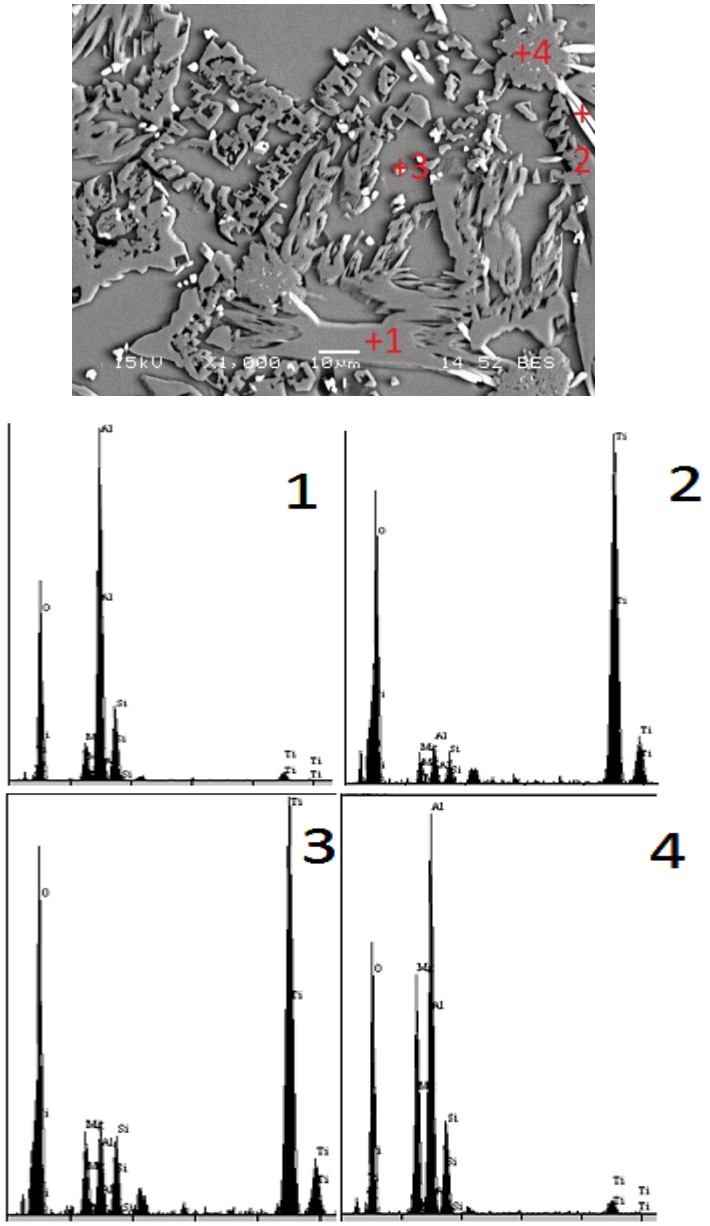
5.4. Mikro yapı Analiz (SEM ve EDS) Sonuçları

MASB-T, MASB-Z, ve MASB-TZ camlarına 5°C/dk ve 10°C/dk ısıtma hızları ile 1 saat ve 3 saat bekleme sürelerinden üst sıcaklıklar 800°C'den 1200°C'ye olmak üzere yapılan kristalizasyon ısıl işlemi neticesinde elde edilen cam-seramik numunelerin SEM analizi ile mikro yapıları incelenmiştir.



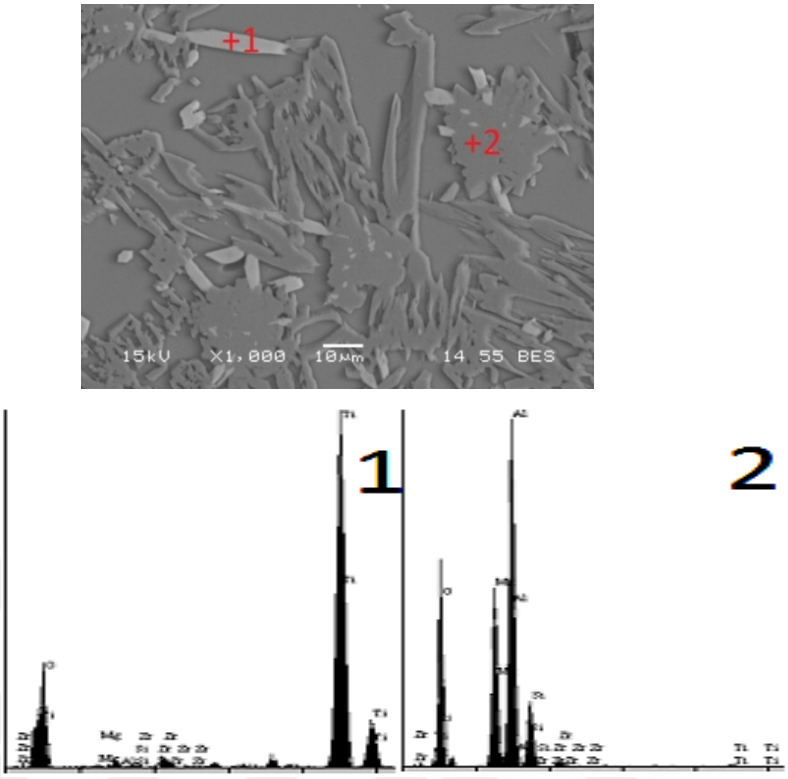
Şekil 5.25. MASB-T 5-900-1h 1000x büyütme altında mikroyapı görüntüsü

Şekil 5.25.'de MASB-T 5-900-1h kodlu cam-seramiğe ait 1000x büyütme altındaki mikroyapı görüntüsü ve EDS analizi verilmiştir. 1 ve 3 numaralı parçalar boromulliti, 2 numara camsı fazı göstermektedir. Görüntüde 1 ile nitelendirilen noktanın EDS sonucunda baskın elementler Al, Si ve O'dir. Bu bileşim alüminasilikat bileşimi olmakta olup yapıdaki fazın boromullit fazı olduğunu desteklemektedir. EDS analizinde kütle numarası 12'den küçük elementler çıkmadığı için bor elementi analizde görülmemektedir. Ayrıca EDS analizinde farklı piklerin üst üste çakışarak çözünürlüğü düşürmesi veya elementlerin analizini zorlaştırması mümkün olmaktadır [50]. Bu bağlamda cam-seramiklerdeki fazlar için EDS analizi kesinlik değil bir yaklaşım ifade eder. 2 ile nitelendirilen EDS sonucu incelendiğinde Mg, Al, Si ve O elementleri baskın olarak ve bunlara ek olarak az miktarda TiO_2 görülmekte olup bunlar camsı faz içerisinde çözünmüş elementleri göstermektedir. 3 ile nitelendirilen EDS sonucu incelendiğinde aynı şekilde baskın elementler Al, Si ve O'dir.



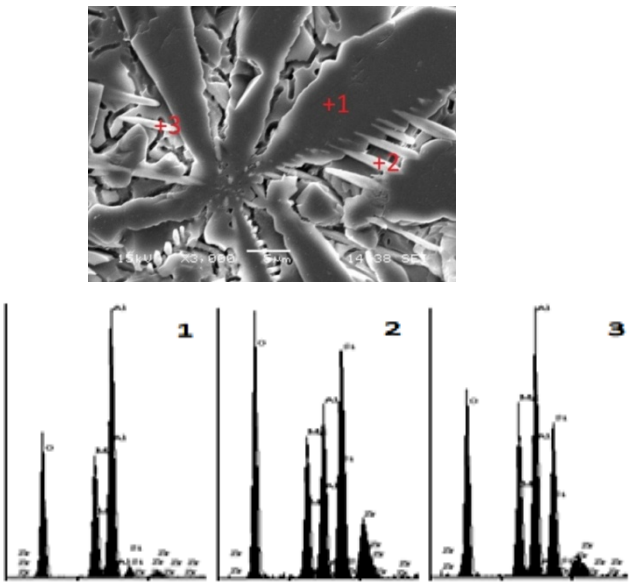
Şekil 5.26. MASB-T 5-1000-3h 1000x büyütme altında SEM görüntüsü

Şekil 5.26.'da 5°C/dk ısıtma hızı ile 1000°C sıcaklıkta 3 saat bekleme süresinde MASBT camına kristalizasyon yapılması sonucu elde edilen cam-seramik numuneye ait SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüdeki 1 ile gösterilen kısım boromulliti, 2 ve 3 ile gösterilenler rutili ve 4 ile gösterilen kısım safirin fazını göstermektedir. 4 numaralı fazın altında beyaz renkli parlak rutil fazlarının olması, MASB cam-seramiklerine katılan TiO_2'nin safirin oluşumunu teşvik ettiğini desteklemektedir.



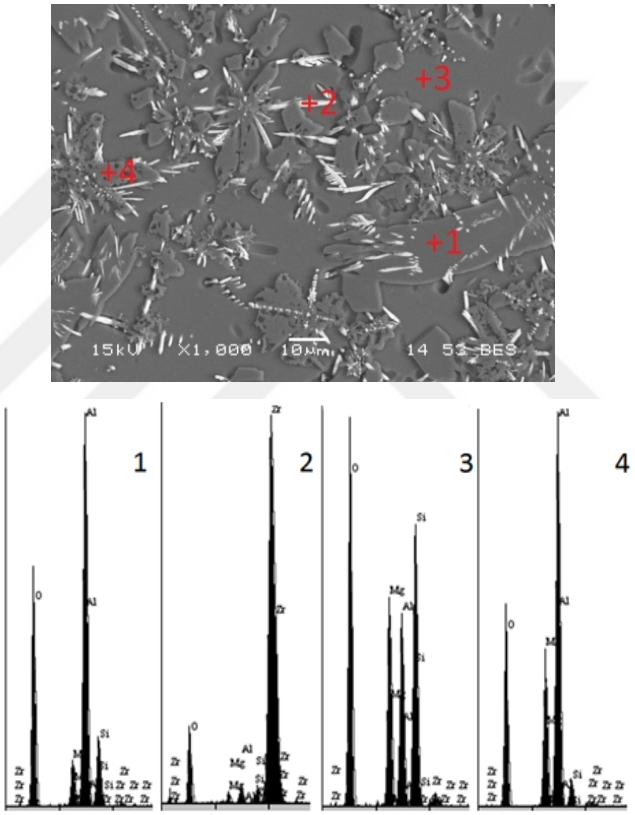
Şekil 5.27. MASB-T 5-1100-3h 1000x büyütme altında SEM görüntüsü

Şekil 5.27.'de MASB-T 5-1100-3h cam-seramiğinin 1000x büyütme altında SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüde 1 numara ile gösterilen kısım rutili ve 2 numara ile gösterilen kısım safirini göstermektedir.



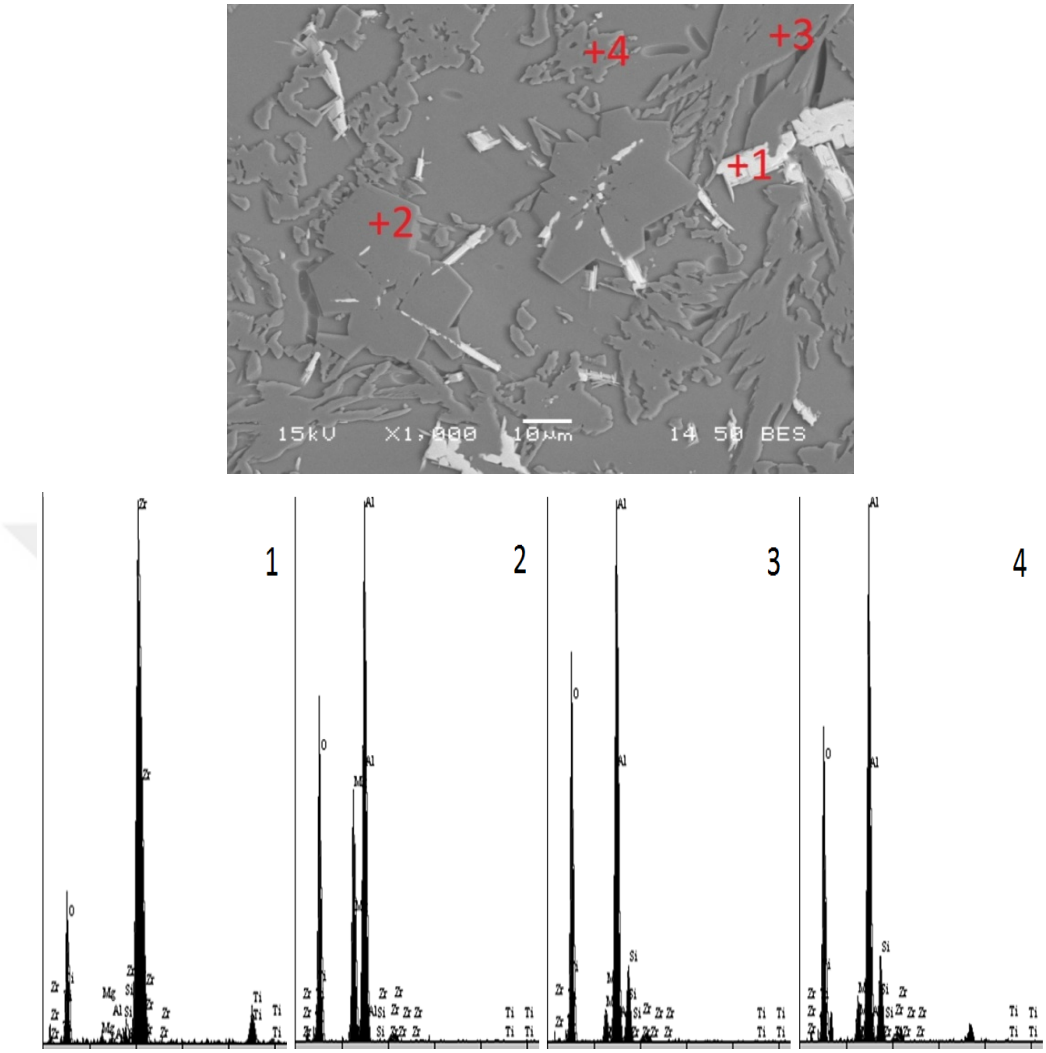
Şekil 5.28.MASB-Z 5-1100-1h 3000x büyütme altında mikroyapı görüntüsü

Şekil 5.28.'de MASB-Z 5-1100-1h cam-seramiğinin 3000x büyütme altında SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüde 1 numara ile gösterilen kısım spinel fazını, 2 ve 3 numara ile gösterilen kısım zirkonyayı göstermektedir. Zirkonyaların spinel fazının aralarında olması MASB cam-seramiklerine çekirdekleyici olarak katılan ZrO_2'nin spinel fazınının oluşumunu teşvik ettiğini göstermektedir. EDS sonuçlarına bakıldığında 2 ve 3 numaralı kısım zirkonya olmakla birlikte EDS geniş bölgeyi taradığı için alttaki elementlerden de az miktarda pik çıkmıştır.



Şekil 5.29.MASB-Z 10-1000-3h 1000x büyütme altında mikroyapı görüntüsü

Şekil 5.29.'da MASB-Z camına 10°C/dk ısıtma hızında 1000°C sıcaklıkta 3 saat bekleme süresi ile kristalizasyon ısıl işlemi yapılarak elde edilmiş cam-seramik numuneye ait SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüde 1 ile gösterilen kristal boromullit fazını, +2 ile gösterilen kristal çekirdekleyici zirkonyayı, 3 ile gösterilen bölge camsı fazı ve 4 ile gösterilen kristal spineli göstermektedir.



Şekil 5.30.MASB-TZ 10-1200-1h 1000x büyütme altında mikroyapı görüntüsü

Şekil 5.30.'da MASB-TZ camına 10°C/dk ısıtma hızında 1200°C sıcaklıkta 1 saat bekleme süresi ile yapılmış kristalizasyon sonucu elde edilen cam-seramik numunelere ait SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntülerde 1 ile gösterilen çekirdekleyicileri, 2 ile gösterilen kristal spinel kristalini, 3 ile gösterilen kristal boromulliti ve 4 ile gösterilen kristal safirin fazını göstermektedir.

5.5. Yoğunluk Testi

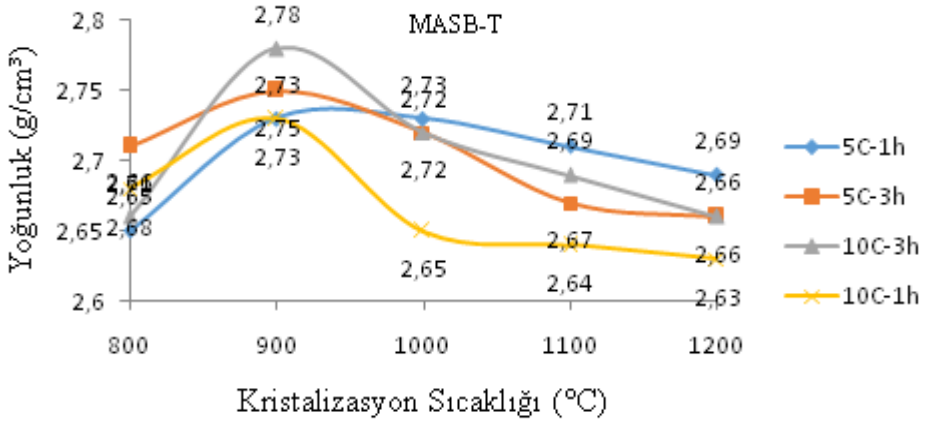
Yoğunluk, birim hacimdeki kütle miktarını ifade eden bir kavram olup camdan cam-seramiğe dönüşümde meydana gelen hacimsel değişimler yoğunluğu etkilemektedir.

Ayrıca boşluklarda herhangi bir atomsal kütle olmadığı için numune içindeki porozite miktarı yoğunluğa doğrudan etki yapar. MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ cam-seramiklerinin yoğunluk ölçümleri Arşimed prensibine göre yapılmış olup ölçüm sonuçları Tablo 5.4'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 5.4. MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ cam-seramiklerine ait yoğunluk ölçüm sonuçları

Kristalizasyon Parametreleri			Yoğunluk Değerleri (g/cm^3)		
Isıtma Hızı	Sıcaklık (°C)	Süre	MASB-T	MASB-Z	MASB-TZ
5°C/dk	800	1 saat	2,65	2,71	2,65
		3 saat	2,71	2,77	2,69
	900	1 saat	2,73	2,74	2,76
		3 saat	2,75	2,78	2,8
	1000	1 saat	2,73	2,82	2,72
		3 saat	2,72	2,81	2,75
	1100	1 saat	2,71	2,81	2,75
		3 saat	2,67	2,79	2,75
	1200	1 saat	2,69	2,73	2,64
		3 saat	2,66	2,77	2,71
10°C/dk	800	1 saat	2,68	2,71	2,72
		3 saat	2,66	2,74	2,69
	900	1 saat	2,73	2,75	2,75
		3 saat	2,78	2,79	2,79
	1000	1 saat	2,65	2,76	2,69
		3 saat	2,72	2,81	2,73
	1100	1 saat	2,64	2,74	2,72
		3 saat	2,69	2,78	2,73
	1200	1 saat	2,63	2,70	2,63
		3 saat	2,66	2,74	2,68

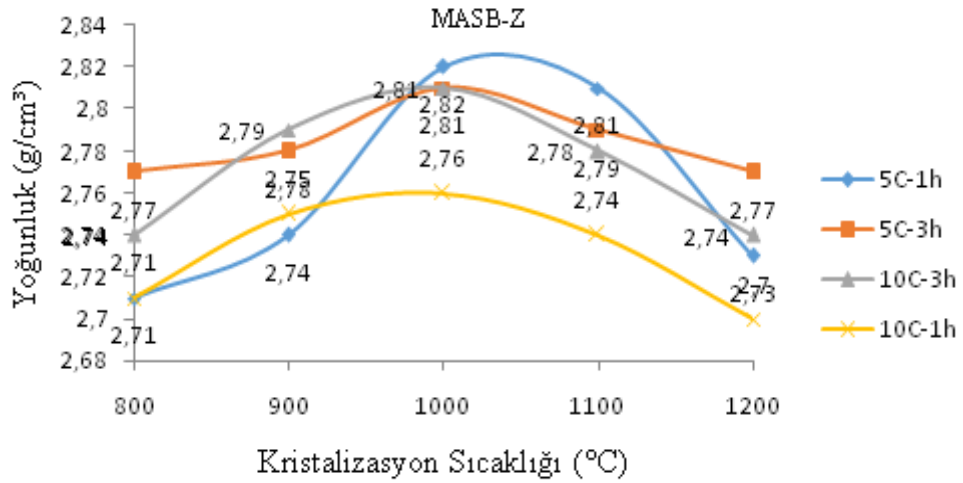
MASB-T cam-seramiklerinin yoğunluk testi sonuçlarından hareketle kristalizasyon sıcaklığı ve bekleme süresine bağlı olarak yoğunluk değerlerindeki değişim grafikleri Şekil 5.31.'de görülmektedir.



Şekil 5.31 MASB-T cam-seramiklerinin arşimed yoğunluk testi sonuçları

Şekil 5.31.'deki sonuçlara bakıldığı zaman kristalizasyon sıcaklığı 900°C'deki numunelerin yoğunluk değerleri 800°C'deki numunelerden daha yüksektir. Kristalizasyon sıcaklığı 900°C'den daha yüksek olan numunelerin yoğunluk değerleri düşmektedir. Bu durum, safirin ve rutil kristallerinin oluşumu sonucunda camsı faz miktarının azalması ile açıklanabilir.

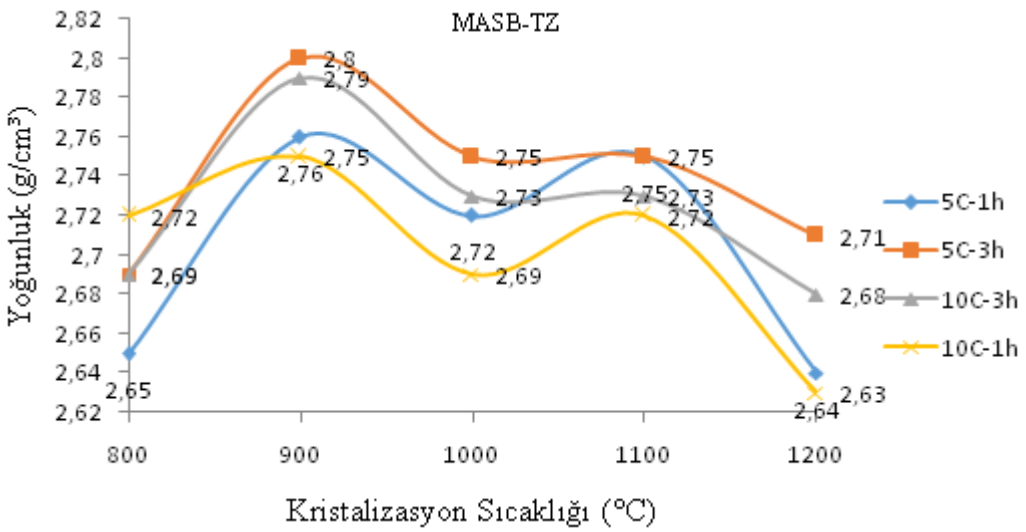
Şekil 5.32.'de MASB-Z cam-seramiklerinin yoğunluk testi sonuçlarından hareketle kristalizasyon sıcaklığı ve bekleme süresine bağlı olarak yoğunluk değerlerindeki değişim grafikleri görülmektedir.



Şekil 5.32 MASB-Z cam-seramiklerinin arşimed yoğunluk testi sonuçları

Şekil 5.32.'deki MASB-Z cam-seramiklerinin yoğunluk testi sonuçlarına bakıldığı zaman aynı MASB-T cam-seramiklerinde olduğu gibi kristalizasyon sıcaklığı 900°C'deki numunelerin yoğunluk değerleri 800°C'deki numunelerden daha yüksektir. Kristalizasyon sıcaklığı 1000°C olan numunelerin yoğunluk değerleri yükselmektedir. Bu durum 1000°C'deki spinel fazının 900°C'deki boromullit fazından daha yoğun olmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Kristalizasyon sıcaklığının 1100°C ve 1200°C olduğu numunelerde yoğunluk değerleri düşmektedir. Ancak bu sıcaklıklarda yeni fazlar oluşmamaktadır. Yoğunluktaki düşüşün porozite ve tane boyutları ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

Şekil 5.33.'de MASB-TZ cam-seramiklerinin yoğunluk testi sonuçlarından hareketle kristalizasyon sıcaklığı ve bekleme süresine bağlı olarak yoğunluk değerlerindeki değişim grafikleri görülmektedir.



Şekil 5.33 MASB-TZ cam-seramiklerinin arşimed yoğunluk testi sonuçları

Şekil 5.33.'deki sonuçlara bakıldığında aynı MASB-T ve MASB-TZ cam-seramiklerinde olduğu gibi kristalizasyon sıcaklığı 900°C'de yoğunluk değerleri 800°C'deki numunelerden daha yüksektir. Bununla birlikte kristalizasyon sıcaklığı 900°C'den sonra düşmektedir. 1000°C'de spinel fazı oluşmakla birlikte bileşimdeki TiO_2 katkısı safirin oluşumunu teşvik edici etki yaptığı için safirin kristallerinin de

spinelin kristalizasyonuna eş zamanlı olarak mikroyapıda çekirdekleniyor olmasından dolayı yoğunluk değerlerinde düşüş meydana geldiği düşünülmektedir. Zira bu durum poroziteye sebep olmaktadır. Kristalizasyon sıcaklığının 1100°C olduğu numunelerde safirin fazı da yapıda görülerek sertlikte bir miktar artışa sebep olmuştur. 1200°C'de yeni faz oluşmamakla birlikte tanelerin yapılarının ve mikroyapıdaki porozitenin değişmesi sebebiyle yoğunluğun düştüğü düşünülmektedir.

Taoyong Liu ve ark. MASB sistemine Cr_2O_3 katkılayarak yapı, karakterizasyon ve özelliklerini incelemişlerdir. İçeriğindeki çekirdekleyici oranına göre MASB cam-seramiğinin yoğunluğunu en düşük 2,652 g/cm^3 ve en yüksek 2,761 g/cm^3 olarak hesaplamışlardır [42].

Xi He ve ark. Cr_2O_3 ve Fe_2O_3'ün MASB sistemine beraber katıldığı durumu incelemişlerdir. Bunun sonucunda çekirdekleyici oranının artması ile birlikte yoğunluk değerlerinin arttığını tespit etmişlerdir. Buldukları en düşük yoğunluk değeri 2,548 g/cm^3 ve en yüksek yoğunluk değeri 3,939 g/cm^3'dür [38].

Li Chen ve ark. Co^{2+} ile katkılanmış MAS camlarına La_2O_3 ilavesinin kristalizasyon ve fiziksel özelliklerine etkisi üzerine çalışmıştır. Çalışmasında bulduğu yoğunluk değerleri 2,69 g/cm^3 ile 2,88 g/cm^3 aralığındadır [76].

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde B_2O_3 katkılı MAS sistemlerinde yoğunluk değerleri genel olarak 2,6-2,8 g/cm^3 aralığında olduğu görülmektedir. MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ cam-seramikleri için tespit edilen yoğunluk değerleri literatürdeki diğer çalışmalarda bulunan sonuçlar ile uyumludur.

5.6. Vickers Sertlik Testi

Sertlik, en genel ifade ile malzemelerin çizilmeye veya yüzeylerindeki kalıcı bir deformasyona gösterdikleri direnç olarak ifade edilmekte olup sertlik değerleri

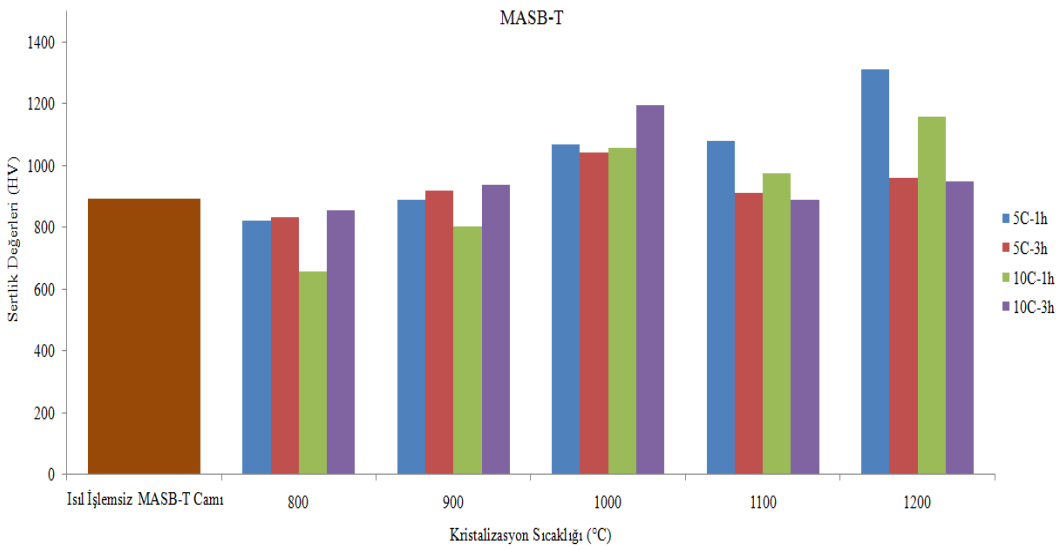
numune içindeki poroziteden, yüzey altındaki süreksizliklerden, yüzeydeki veya yüzey altındaki mikro çatlaklardan olumsuz yönde etkilenir. Bununla birlikte dislokasyonu engelleyici mekanizmalar ile sertlik artmaktadır.

MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ camlarına ve cam-seramiklerine 50 grf yük altında 10 saniye uygulama süresi ile Vickers sertlik testi uygulanmıştır.

Tablo 5.5. MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ camlarının vickers sertlik değerleri

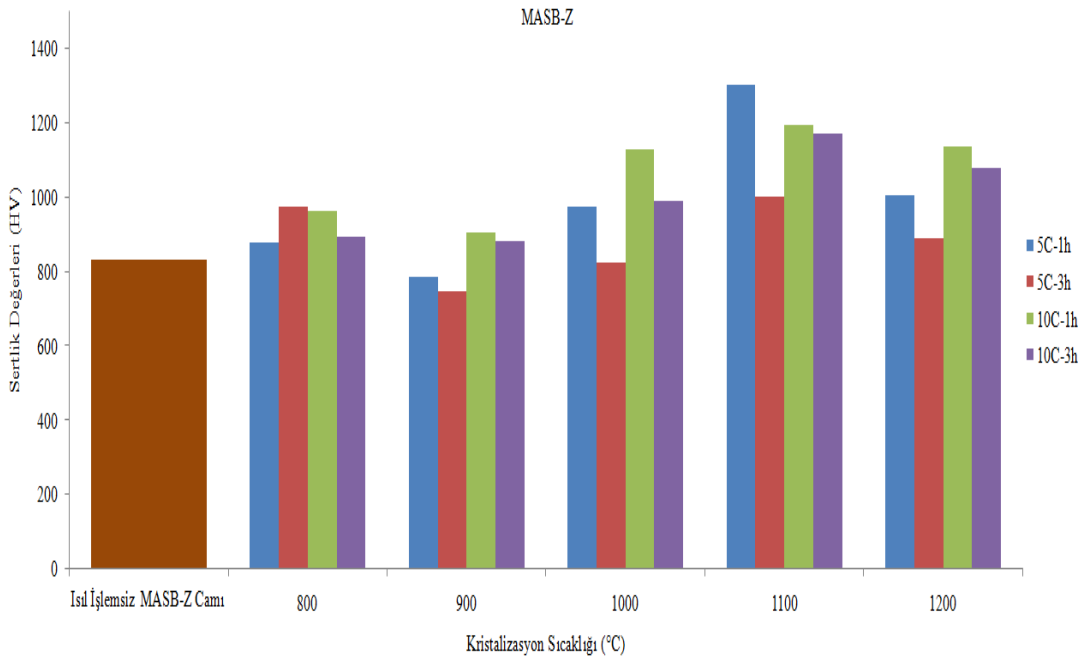
	Camların vickers sertlik değerleri (HV)
MASB-T	895 HV
MASB-Z	833 HV
MASB-TZ	886HV

Tablo 5.5.'deki değerler incelendiğinde MASB-T camının sertliği 895 HV, MASB-Z camının sertliği 833 HV ve MASB-TZ camının sertliği 886 HV'dir. MASB-T camı camlar arasındaki en yüksek sertliğe sahip iken MASB-Z camı en düşük sertliğe sahiptir. Bununla birlikte hem TiO_2 hem ZrO_2 içeren MASB-TZ camının sertliği MASB-T ve MASB-Z arasındadır.



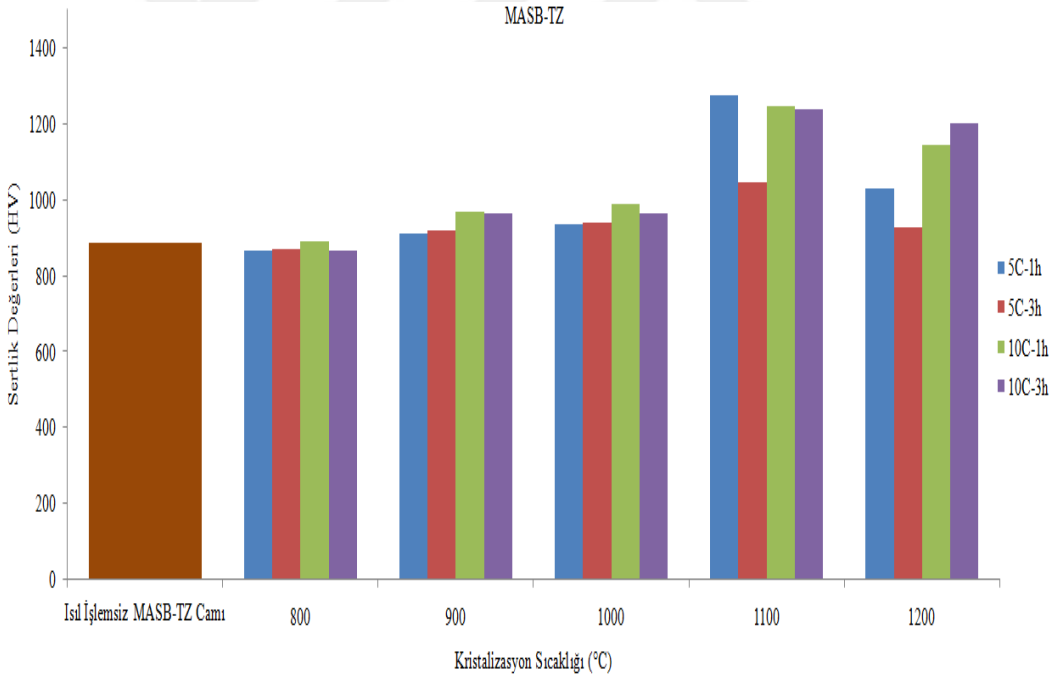
Şekil 5.34. MASB-T cam-seramiklerinin ısıtma hızı ve bekleme süresine göre sertlik değişim grafikleri

Şekil 5.34.'de MASB-T cam-seramiklerinin kristalizasyon sıcaklığı ve ısıtma hızına göre sertliklerindeki değişim grafikleri verilmektedir. Grafik incelendiğinde 800°C'de kristalizasyon yapılmış numunelerin sertlikleri cam halinin sertlik değerinden düşüktür. Bu durum; kristalizasyon öncesi çekirdeklerin çokluğu, atomların kümeleşmesi kaynaklı porozitenin mikro çatlak etkisi göstererek sertliği düşürdüğü şeklinde yorumlanabilir. 900°C'de kristalizasyon yapılmış numunelerin sertlik değeri 800°C'de kristalizasyon yapılmış numunelere göre daha yüksektir. Bu durum amorf fazdan kristal faz (boromullit fazı) oluşumu sebebiyle olmaktadır. Ayrıca 1000°C'de kristalizasyon yapılmış numunelerin sertlik değerleri de 900°C'de kristalizasyon yapılmış numunelerin sertliklerinden yüksektir. 1000°C'de safirin fazının oluşumu sebebiyle sertlik artmıştır. 1100°C'de kristalizasyon yapılmış numunelerde sertlik değeri bir miktar düşmektedir. 1100°C'de yeni faz oluşmamakla birlikte fazların miktarı artmaktadır. Bu durumun poroziteye sebep olarak sertliği düşürdüğü düşünülmektedir. 1200°C'de sertlik bir miktar artmaktadır. Ancak 1200°C'de yeni faz oluşmamaktadır. Sertlik artışının tanelerin şekil ve boyutlarının değişmesi kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 5.35. MASB-Z cam-seramiklerinin ısıtma hızı ve bekleme süresine göre sertlik değişim grafikleri

Şekil 5.35.'de MASB-Z cam-seramiklerinin kristalizasyon sıcaklığı ve ısıtma hızına göre sertliklerindeki değişim grafikleri verilmektedir. Grafikler incelendiğinde 800°C'de kristalizasyon yapılmış numunelerin sertlik değerleri MASB-Z camının sertlik değerlerinden bir miktar daha yüksektir. Bununla birlikte 900°C'de kristalizasyon yapılmış numunelerin sertlikleri de 800°C'de kristalizasyon yapılmış numunelere göre daha düşüktür. 1000°C'den itibaren spinel fazının oluşması sebebiyle sertlik değerleri 1000°C ve 1100°C'de kristalizasyon yapılmış numunelerde artış göstermektedir. Ancak 1200°C'de sertlik değerleri düşmektedir. 1000°C ve 1100°C'de silika faz olarak görünmekle birlikte 1200°C'de görülmemektedir. Silika kristalleri dislokasyon hareketini engelleyerek sertliği artırırken çözünüp camsı faza girmesi ile birlikte sertliğin bir miktar düştüğü şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 5.36. MASB-TZ cam-seramiklerinin ısıtma hızı ve bekleme süresine göre sertlik değişim grafikleri

Şekil 5.36.'da MASB-TZ cam-seramiklerinin kristalizasyon sıcaklığı ve ısıtma hızına göre sertliklerindeki değişim grafikleri verilmektedir. Grafikler incelendiğinde sertlik değerleri genel olarak 1000°C'ye kadar benzer olmaktadır. Bu durum 800°C ve 900°C sıcaklıklarda kristalizasyon yapılmış numunelerde amorf yapının hâkim

olması ve ayrıca boromullit fazının sertlikte çok büyük değişimler oluşturmaması ile açıklanabilir. 1100°C'de kristalizasyon yapılmış numunelerin mikro yapılarında hem safirin hem spinel fazı görünmekte ve bununla birlikte sertlik değerleri yükselmektedir. Ancak 1200°C'de kristalizasyon yapılmış numunelerde sertlik değerleri bir miktar düşmektedir. Bu durum faz ayrışması ile birlikte porozitenin artması sebebiyle olduğu düşünülmektedir.

Tablo 5.6.'da MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ cam-seramiklerinin ortalama Vickers sertlik değerleri verilmiştir.

Tablo 5.6. MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ cam-seramiklerinin vickers sertlik değerleri

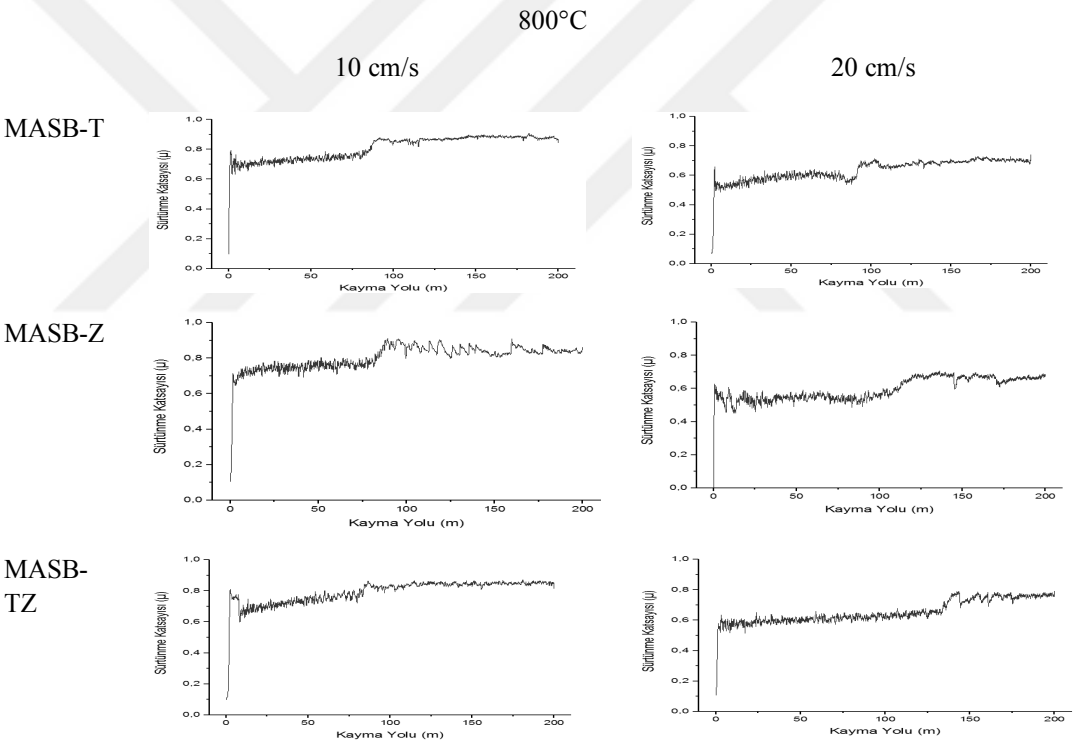
	800 (°C)	900 (°C)	1000 (°C)	1100 (°C)	1200 (°C)
MASB-T 5C-1h	824	890	1070	1079	1374
MASB-T 5C-3h	832	919	1045	911	959
MASB-T 10C-1h	656	803	1057	974	1158
MASB-T 10C-3h	854	939	1197	890	949
MASB-Z 5C-1h	877	786	974	1302	1006
MASB-Z 5C-3h	975	746	826	1004	891
MASB-Z 10C-1h	964	904	1130	1196	1136
MASB-Z 10C-3h	893	884	992	1170	1079
MASB-TZ 5C-1h	886	911	936	1275	1030
MASB-TZ 5C-3h	872	921	940	1045	927
MASB-TZ 10C-1h	891	967	987	1247	1142
MASB-TZ 10C-3h	865	966	965	1239	1201

Taoyong Liu ve ark. MASB sistemine Cr_2O_3 katkısı sonucu ürettikleri cam-seramiklerin sertlik değerlerini 7,9 ile 8,5 GPa aralığında olduğunu tespit etmişlerdir [42].

Xi He ve ark. MASB sistemine Cr_2O_3 ve Fe_2O_3 katkılayarak elde ettikleri cam-seramiklerin vickers sertlik değerlerini 7,3 ile 9,3 GPa aralığında bulmuşlardır [38].

5.7. Aşınma Testi Sonuçları

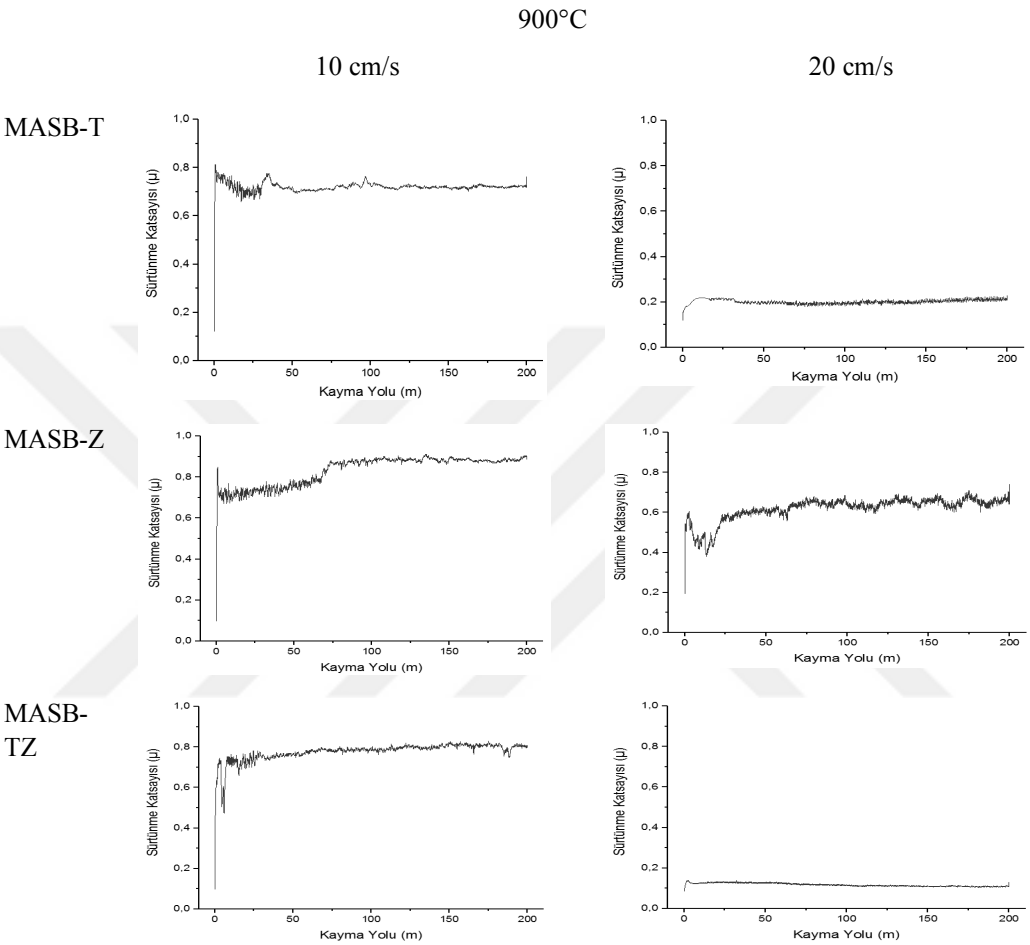
5°C/dk ısıtma hızında 1 saat kristalizasyon yapılmış cam-seramik numuneler ball-on-disk metodu ile aşınma testine tabi tutulmuştur. Numune seçiminde numunelerin Vickers sertlik testi sonuçları, yoğunluk testi sonuçları ve fazlar dikkate alınmıştır. Numunelerin aşınmaları 16 mm aşınma genliğinde, 10 cm/s ve 20 cm/s kayma hızında, 5N yük altında, 200 metre mesafede gerçekleştirilmiştir. Aşınma hareketi doğrusal eksende meydana gelmiş olup aşındırıcı top olarak alümina bilye kullanılmıştır. Aşınma yapılan ortamda nem değeri %25 olup atmosferik ortamda (oda sıcaklığında) aşınma gerçekleşmiştir.



Şekil 5.37. Aşınma yapılmış 800°C'de kristalizasyonlu cam-seramik numunelerin 10 cm/s ve 20 cm/s kayma hızlarında sürtünme katsayısının kayma yoluna bağlı değişim grafikleri

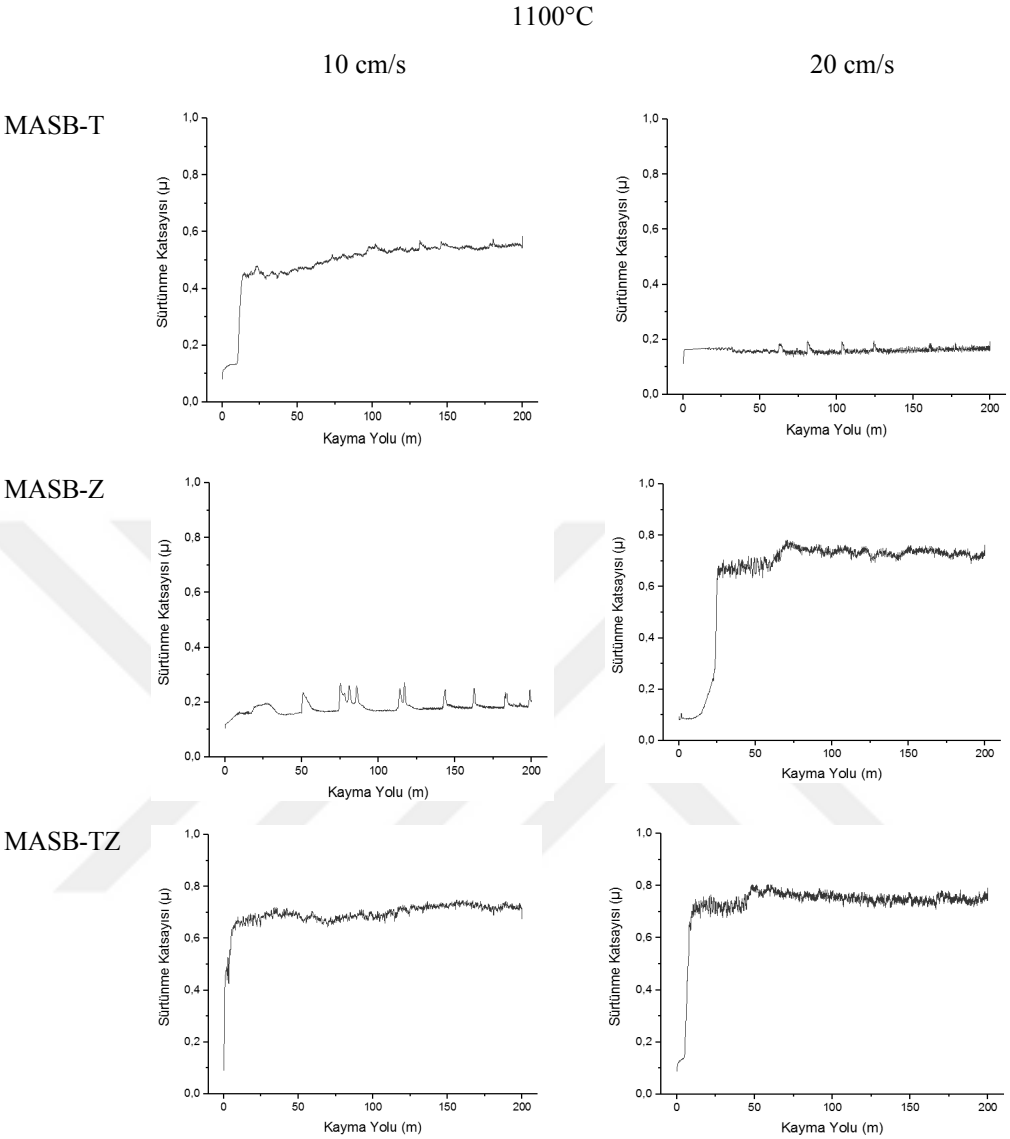
Şekil 5.37.'de 5°C/dk ısıtma hızında 800°C sıcaklıkta 1 saat kristalizasyon yapılmış numunelerin 10cm/s ve 20cm/s kayma hızlarında sürtünme katsayılarının kayma yoluna bağlı değişim grafikleri verilmiştir.

Şekil 5.38.'de 5°C/dk ısıtma hızında 900°C sıcaklıkta 1 saat kristalizasyon yapılmış numunelerin 10cm/s ve 20cm/s kayma hızlarında sürtünme katsayılarının kayma yoluna bağlı değişim grafikleri verilmiştir.



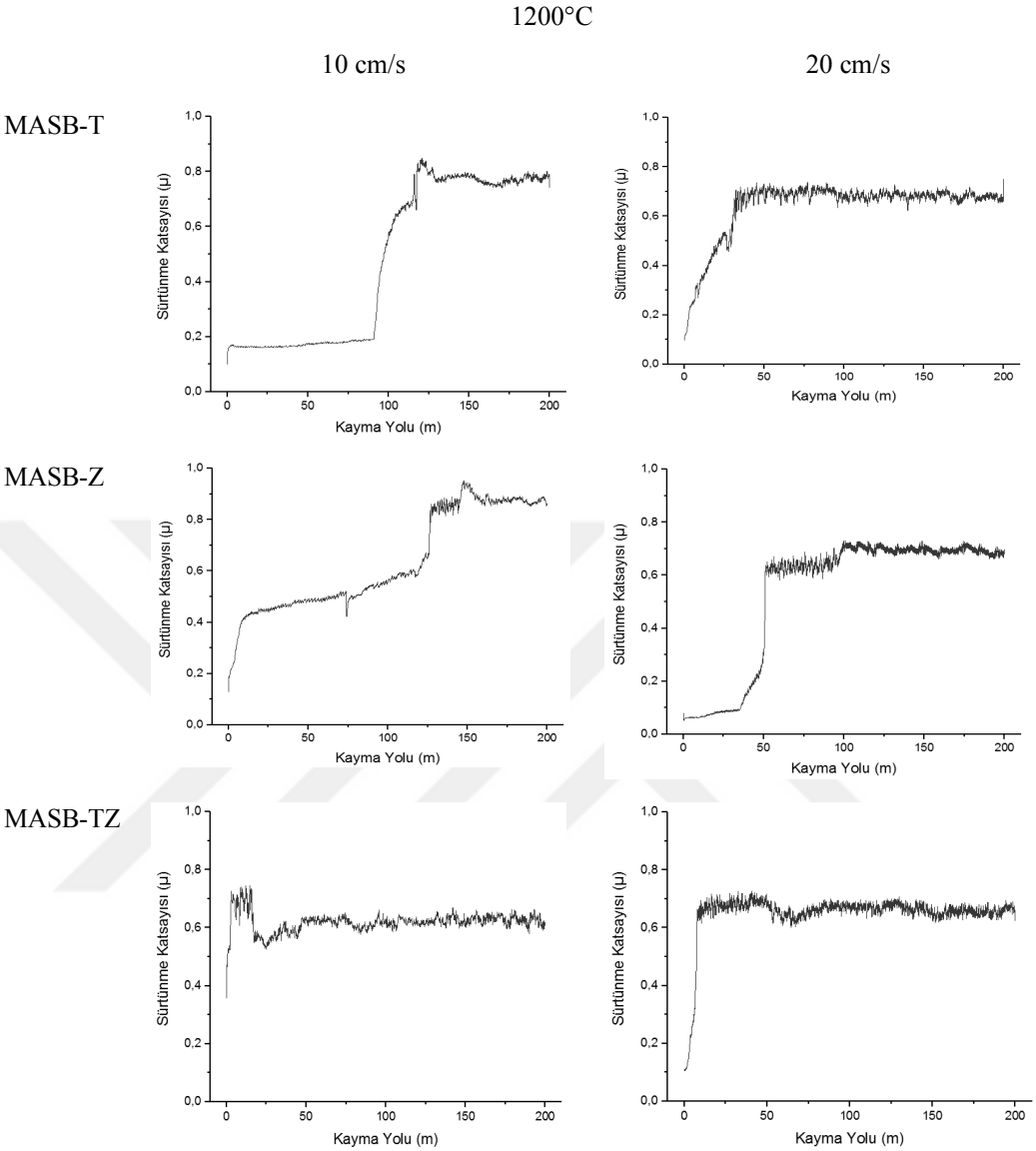
Şekil 5.38. Aşınma yapılmış 900° C'de kristalizasyonlu cam-seramik numunelerin 10 cm/s ve 20 cm/s kayma hızlarında sürtünme katsayısının kayma yoluna bağlı değişim grafikleri

Şekil 5.39.'da 5°C/dk ısıtma hızında 1100°C sıcaklıkta 1 saat kristalizasyon yapılmış numunelerin 10cm/s ve 20cm/s kayma hızlarında sürtünme katsayılarının kayma yoluna bağlı değişim grafikleri verilmiştir.



Şekil 5.39. Aşınma yapılmış 1100°C' de kristalizasyonlu cam-seramik numunelerin 10 cm/s ve 20 cm/s kayma hızlarında sürtünme katsayısının kayma yoluna bağlı değişim grafikleri

Şekil 5.40.'da 5°C/dk ısıtma hızında 1200°C sıcaklıkta 1 saat kristalizasyon yapılmış numunelerin 10cm/s ve 20cm/s kayma hızlarında sürtünme katsayılarının kayma yoluna bağlı değişim grafikleri verilmiştir.



Şekil 5.40. Aşınma yapılmış 1200° C'de kristalizasyonlu cam-seramik numunelerin 10 cm/s ve 20 cm/s kayma hızlarında sürtünme katsayısının kayma yoluna bağlı değişim grafikleri

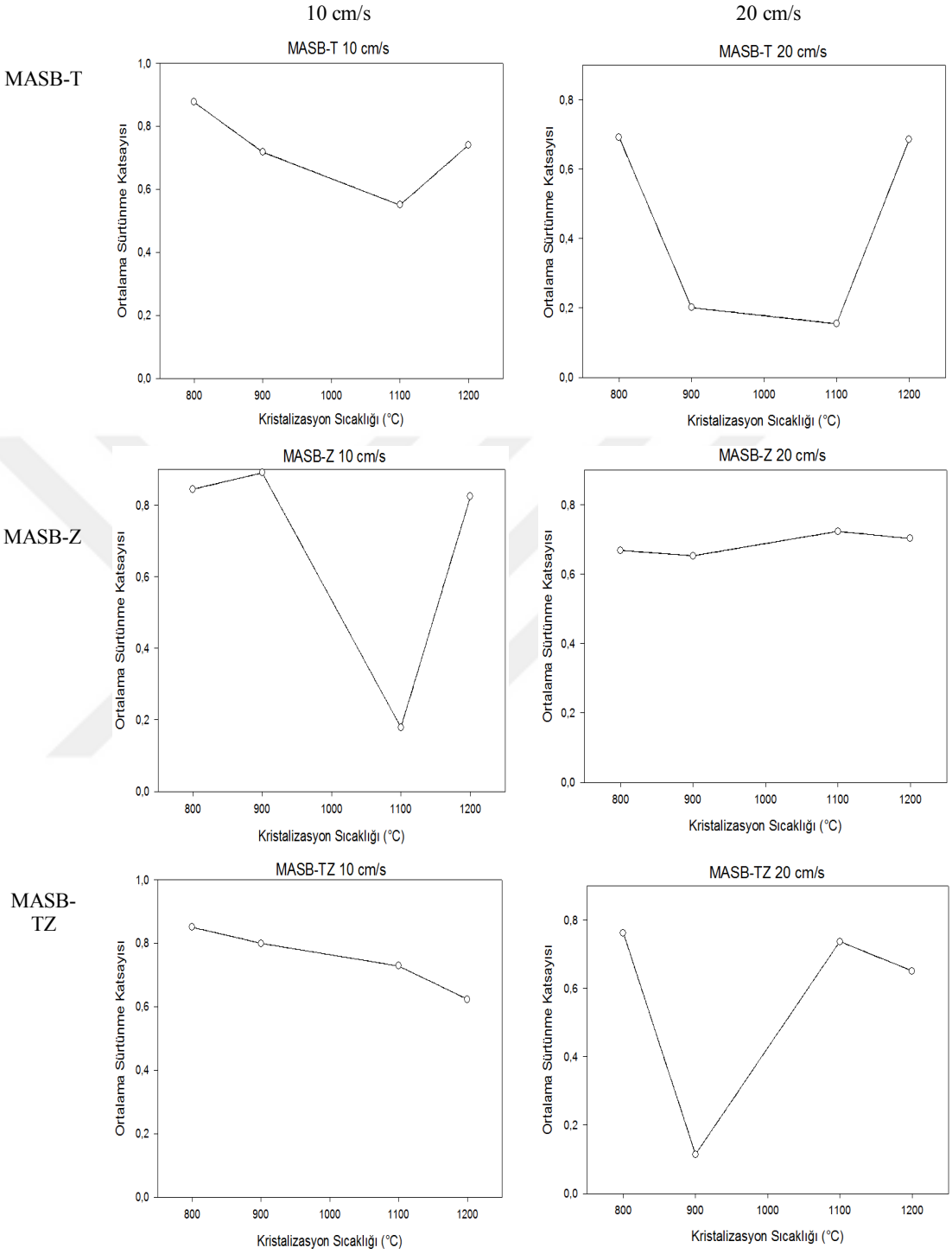
İki malzeme arasında oluşan sürtünme kuvvetinin yüke oranı olarak tanımlanabilecek bir ifade olan sürtünme katsayısı, cisimlerin yüzey durumlarından doğrudan etkilenir. Bu bağlamda pürüzsüz yüzeylerin sürtünme katsayıları düşüktür. Sürtünme katsayısının düşük olduğu durumda oluşan sürtünme kuvveti de düşük olur. Sürtünme katsayısı malzemenin boyutuna göre değişmez [73,74]. Sürtünme özelliği sebebiyle kullanılan parçalar, sürtünme katsayısının yüksek olmasının yanında zorlanma ve sıcaklık altında olabildiği kadar sabit değerde olmalıdır [75]. Bununla

birlikte aşınma mukavemetinin yüksek olması istenen parçaların sürtünme katsayısının düşük olması istenmektedir.

Şekil 5.40.'daki sürtünme katsayısının kayma yoluna bağlı olarak değişim grafikleri incelendiğinde kayma hızının hem 10cm/s hem de 20cm/s olduğu durumda ilk 15 metreye kadar kararsız rejim durumu olduğu için sürtünme katsayısı hızla yükselmekte daha sonra stabil hale geçmektedir. Aynı numunelerin 10cm/s kayma hızındaki ve 20cm/s kayma hızındaki aşınma değerleri karşılaştırıldığında genel olarak 10cm/s kayma hızında sürtünme katsayısı değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Tablo 5.7.'de aşınma yapılan bileşimlerin aşınma hızına göre ortalama sürtünme katsayıları verilmiştir.

Tablo 5.7. Aşınma yapılmış bileşimlerin aşınma hızına göre ortama sürtünme katsayıları

Numune	Hız	MASB-T	MASB-Z	MASB-TZ
5C-800-1h	10	0,876932916	0,845441308	0,851567012
	20	0,692270945	0,668681827	0,762986417
5C-900-1h	10	0,718650258	0,891203164	0,800161113
	20	0,201188231	0,653542609	0,114501494
5C-1100-1h	10	0,550645685	0,178822223	0,728851808
	20	0,154591314	0,724166963	0,737905623
5C-1200-1h	10	0,740668274	0,824820948	0,623978434
	20	0,685853678	0,703287313	0,651608929



Şekil 5.41. Aşınma testi sonrası ortalama sürtünme katsayısı değerleri

Şekil 5.41.'de kayma hızı ve kristalizasyon sıcaklığına göre numunelerin ortalama sürtünme katsayısı değerleri olarak verilmiştir. Şekil 5.41.'deki grafikler

incelendiğinde MASB-T'nin 800°C'den 1100°C'ye kadar kristalizasyon sıcaklığı arttıkça ortalama sürtünme katsayısı azalmıştır. Bununla birlikte hem 10cm/s hem de 20cm/s kayma hızında yapılan test sonucunda MASB-T'nin 1200°C'de kristalizasyon yapılmış numunesinde ortalama sürtünme katsayısının yükseldiği görülmektedir. MASB-Z'nin ortalama sürtünme katsayısı değerleri incelendiğinde 10cm/s kayma hızındaki test sonuçları ile 20cm/s test sonuçları arasında birbirinin aksi yönünde davranış olduğu görülmektedir. MASB-Z'nin 20cm/s kayma hızında yapılan test sonucunda kristalizasyon sıcaklığına bağlı olarak ortalama sürtünme katsayısındaki değişim davranışı MASB-Z'nin Şekil 5.35.'de verilen sertlik değişimi davranışı ile paraleldir. MASB-TZ cam-seramiklerinin ortalama sürtünme katsayısı değerleri incelendiğinde 10cm/s kayma hızında yapılan test sonucunda kristalizasyon sıcaklığının artışına bağlı olarak ortalama sürtünme katsayısında azalma görülmektedir. Bununla birlikte 20cm/s kayma hızında yapılan testlerde kristalizasyon sıcaklığının 900°C olduğu durumda ortalama sürtünme katsayısında belirgin bir azalma görülmektedir. Bu durum Şekil 5.21.'deki XRD sonuç grafiği de dikkate alınarak incelendiğinde 900°C'de halen amorf yapının hakim olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Çünkü uygulanan yükün sabit olmasından dolayı ortalama sürtünme katsayısındaki azalma, yüzeydeki sürtünme kuvvetinin azalmasından kaynaklıdır.

Chunfu ve ark. R_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-F bileşimindeki cam-seramikleri Gr15 çeliği ile farklı yüklerde (50, 100, 150 ve 200N) pin-on-disk aşınma testine tabi tutmuşlardır. R_2O ifadesindeki R farklı alkali metalleri ifade etmektedir. Düşük yüklerde sürtünme katsayısının daha düşük olduğunu ve aşınma yükü arttıkça önce sürtünme katsayısının arttığını, daha sonra ise stabil kaldığını gözlemleşmişlerdir. Floroflogopit fazının Gr15 çeliği ile arasındaki sürtünme katsayısını 0,095 olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca malzemelerin yoğunluk değerlerini 2,5 ile 2,8 g/cm^3 aralığında tespit etmişlerdir [77].

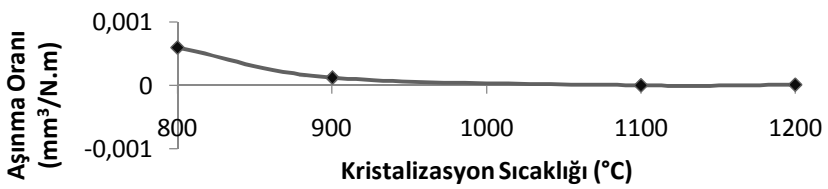
Das ve ark. borosilikat cam-seramiklerin aşınma ve sürtünme katsayılarının incelenmesi üzerine çalışmışlardır. Deneyler 2,61 m/s ve 4,71 m/s arasında 10N ile

30N yük aralığında yapılmış olup aşınma katsayısı kayma hızının artması ile beraber azalmıştır. Bununla birlikte yük arttıkça aşınma katsayısı artmaktadır. Sürtünme katsayısı ise yük ve kayma hızının artması ile beraber azalmaktadır. Ayrıca deney sonuçlarında sertlik ile aşınma ve sürtünme katsayıları arasında ters ilişki olduğu tespit edilmiştir [78].

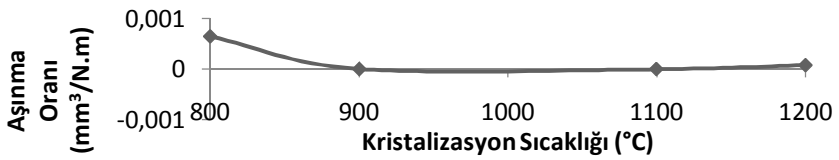
Grai ve ark. altın ve gümüş nanopartikül katkılı K-Mg-Al-Si-O-F (boro alümino silikat sistemi) cam-seramiklerinin aşınma özelliklerini incelemişlerdir. Deney sonuçlarında nanopartikül katkılarının camsı geçiş sıcaklığını artırmakla birlikte termal genleşmeyi ve sertliği azalttığını tespit etmişlerdir. Aşınma testi WC-Co bilye kullanılarak 20N yükte yapılmış olup ortalama sürtünme katsayısı değeri 0,60 olarak hesaplanmıştır. 5N'luk yükse gümüş nanopartikül ilaveli bileşimde ortalama sürtünme katsayısı değeri 0,92'ye yükselmektedir [79].

Şekil 5.42.'de aşınma testine tabi tutulmuş MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ cam-seramik numunelerin kristalizasyon sıcaklığına bağlı olarak 10cm/s ve 20cm/s kayma hızlarındaki aşınma oranları grafikleri görülmektedir.

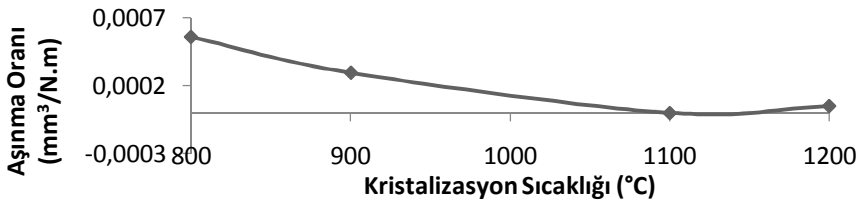
MASB-T 10cm/s



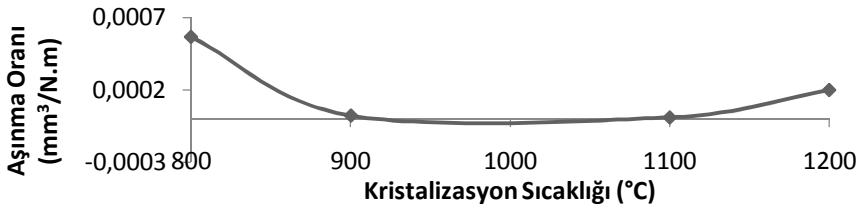
MASB-T 20cm/s



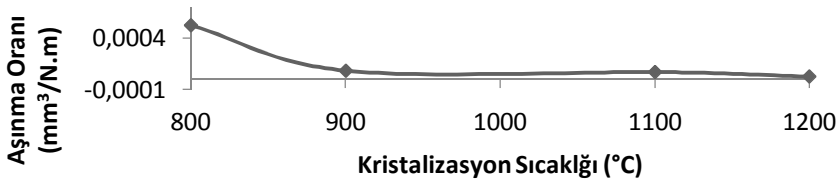
MASB-Z 10cm/s



MASB-Z 20cm/s



MASB-TZ 10cm/s



MASB-TZ 20cm/s

Şekil 5.42. MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ cam-seramiklerinin farklı hızlardaki aşınma oranları

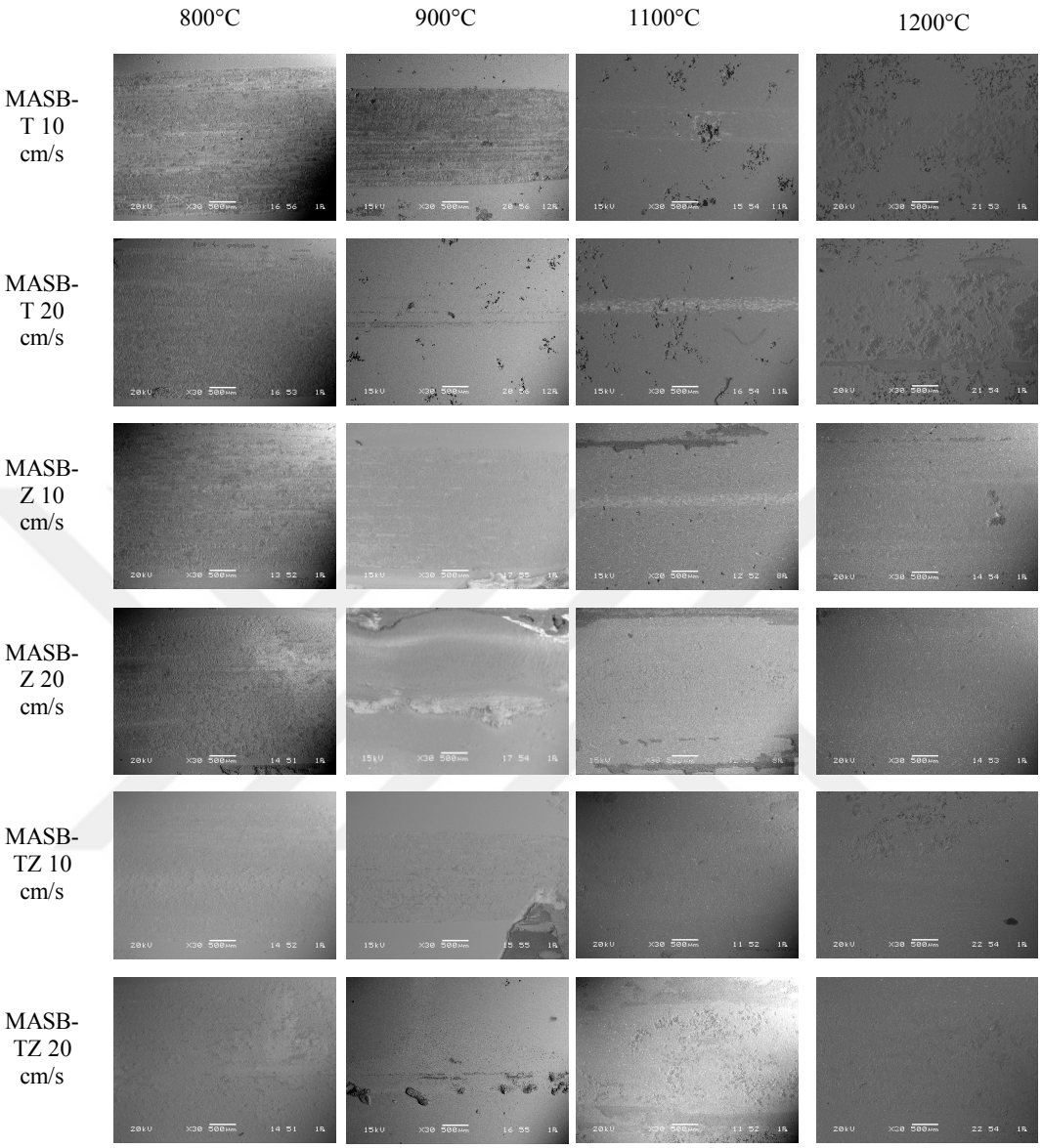
Şekil 5.42.'deki aşınma oranı grafikleri incelendiğinde MASB-T'nin aşınma oranı, kristalizasyon sıcaklığının 1100°C'ye kadar olduğu numunelerde hem 10cm/s kayma hızı için hem de 20cm/s kayma hızı için azalmaktadır. Kristalizasyon sıcaklığının 1200°C olduğu durumda ise aşınma oranı çok az bir miktar artmaktadır. Bu durum ilgili sıcaklıkta yoğunluğun arttığı da göz önüne alındığında tanelerin irileşmesi sebebiyle olabileceği düşünülmektedir. MASB-Z'nin de aşınma oranı MASB-T'ye benzer şekilde kristalizasyon sıcaklığının 1100°C'ye kadar olduğu numunelerde azalmakta iken 1200°C'de hem 10cm/s hem de 20cm/s kayma hızı için bir miktar artmaktadır. Bu durum ilgili sıcaklıkta sertliğin düşüşü sebebiyle olabileceği düşünülmektedir. MASB-TZ'nin 10cm/s kayma hızında kristalizasyon sıcaklığının 1100°C'ye olduğu duruma kadar aşınma oranı değişimi MASB-T'ye benzer şekilde azalmaktadır. Bununla birlikte MASB-T'nin aksine kristalizasyon sıcaklığı 1200°C olduğunda aşınma oranı azalmamıştır. MASB-TZ'nin kayma hızı 20cm/s olduğu durumdaki aşınma oranı değişimi kristalizasyon sıcaklığının 900°C olduğu durumda beklenenden daha düşük çıkmıştır. Bununla birlikte grafiğin diğer davranışları MASB-T ile uyumludur. MASB-TZ'nin 20cm/s kayma hızında 900°C'de kristalizasyon yapılmış numunesinde aşınma oranının beklenenden düşük çıkmasının sebebi Tablo 5.7.'deki MASB- TZ'nin 20cm/s kayma hızındaki ortalama sürtünme katsayısının da yüksek olması göz önünde bulundurularak yüksek yük ve yüksek kayma hızının etkisi ile parlak yüzeyden partiküllerin ufanarak yüzeye tekrar yapışması ve alümina bilye ile aşınma yüzeyi arasında bu partiküllerin bir tür katı yağlayıcı etkisi yapması sebebiyle olduğu düşünülmektedir.

Herman ve ark. CaO-MgO-ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2 sistemi cam-seramiklerin aşınma direnci üzerine çalışma yapmışlardır. Ürettikleri cam-seramikler mikroyapılarında 800-840°C sıcaklıkta villemit (willemite), 870-915°C sıcaklıkta gahnit ve 1000°C sıcaklıkta spinel fazı içermektedir. Deney sonuçlarında tek fazlı bileşimlerin iki fazlı bileşimlere kıyasla aşınma direncinde bir miktar arttığını gözlemlemişlerdir. Aşınma katsayısını $0{,}21 \times 10^{-4}$ mm^3/Nm ve $1{,}43 \times 10^{-4}$ mm^3/Nm olarak hesaplamışlardır. Ayrıca sertliğin yüksek olduğu bileşimlerde aşınma oranının düşük olduğunu tespit etmişlerdir [80].

Molla ve ark. $K_2O–B_2O_3–Al_2O_3–SiO_2–MgO–F$ cam-seramiklerinin aşınma davranışlarını incelemişlerdir. Mika tabanlı olduğu için bu cam-seramik sistemini seçmişlerdir. Bu malzemenin dental implant olması göz önüne alınarak aşınma davranışı kuru şartların yanında yapay tükürük sıvısı altında da gerçekleştirilmiştir. 1040°C'de 12 saat kristalizasyon işlemi yapılarak %70 kristal faza sahip cam-seramikler yapay tükürük ortamında çelik bilyeye karşı aşınma testine tabi tutulmuşladır. Yapay tükürük ortamında minimum aşınma oranı 10^{-5} mm^3/Nm olarak hesaplanmıştır [40].

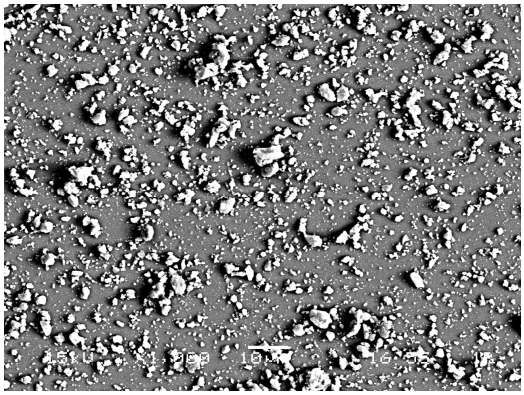
5.8. Aşınma Sonrası Mikroyapı İncelemeleri

MASB-T, MASB-Z ve MASB-TZ cam-seramiklerinden aşınma yapılmış numunelerin aşınma izlerini görmek ve aşınma mekanizmalarını incelemek için SEM ile aşınma izi incelemesi yapılmıştır. Şekil 5.43.'de aşınma izleri görülmektedir.



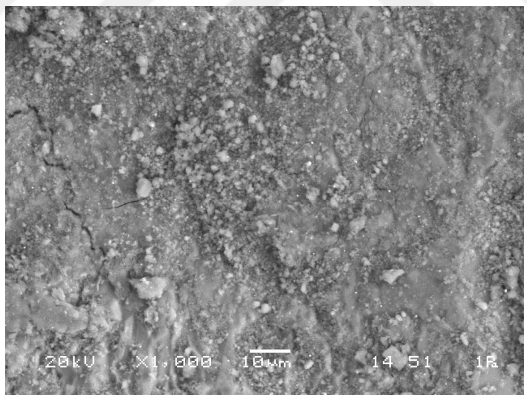
Şekil 5.43. Aşınma yapılmış cam-seramiklerin aşınma izlerinin SEM görüntüleri

Şekil 5.43.'deki veriler incelendiğinde aşınma izlerinin sertliğin arttığı numunelerde daha dar bir alanda oluştuğu ve bununla birlikte sertliğin düşük olduğu numunelerde aşınma izlerinin geniş bir alanda olduğu gözlemlenmektedir.



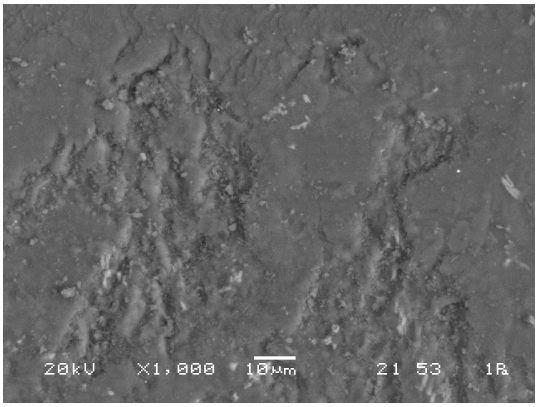
Şekil 5.44. 5°C/dk ısıtma hızı ile 900°C'de 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-TZ cam-seramiğinin 20cm/s kayma hızındaki aşınma sonrası SEM görüntüsü

Şekil 5.44.'de 900°C'de kristalizasyon yapılmış MASB-TZ numunesinin 20 cm/s kayma hızında aşınma testi sonrası 1000x büyütme altındaki SEM görüntüsü görülmektedir. Taneler parça parça ufalanarak yüzeye yayılmış olduğu görülmektedir.



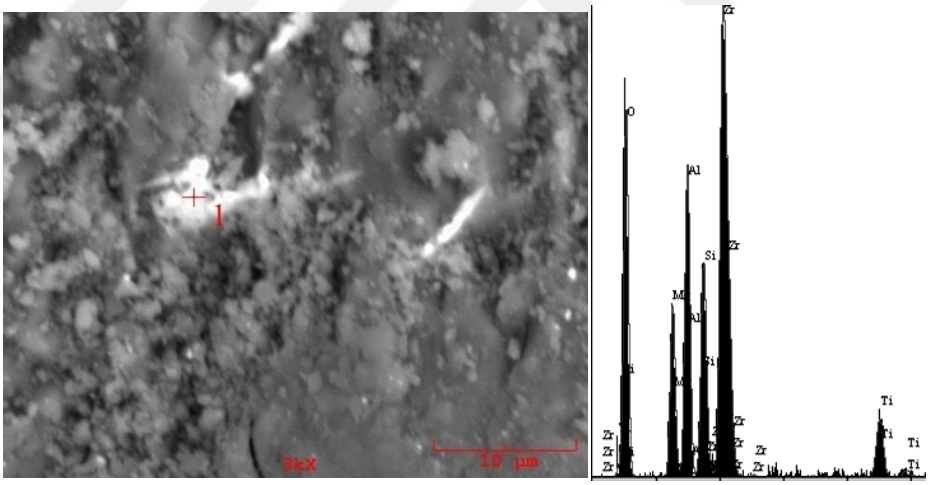
Şekil 5.45. 5°C/dk ısıtma hızı ile 800°C'de 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-TZ cam-seramiğinin 10cm/s kayma hızındaki aşınma sonrası SEM görüntüsü

Şekil 5.45.'de 800°C'de kristalizasyon yapılmış MASB-TZ numunesinin 10cm/s kayma hızında aşınma testi sonrası 1000x büyütme altındaki SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüde aşınma çatlakları görülmektedir.



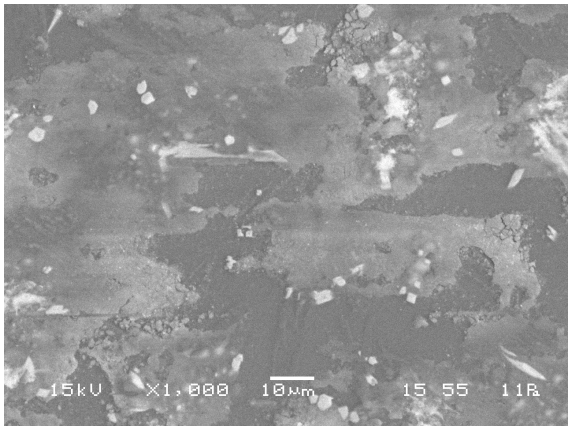
Şekil 5.46. 5°C/dk ısıtma hızı ile 1200°C'de 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-T cam-seramiğinin 10cm/s kayma hızındaki aşınma sonrası SEM görüntüsü

Şekil 5.46.'da 1200°C'de kristalizasyon yapılmış MASB-T numunesinin 10cm/s kayma hızında aşınma testi sonrası 1000x büyütme altındaki SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüde parça kopmaları görülmektedir.



Şekil 5.47. 5°C/dk ısıtma hızı ile 1100°C'de 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-Z cam-seramiğinin 10cm/s kayma hızındaki aşınma sonrası SEM ve EDS görüntüsü

Şekil 5.47.'de 1100°C'de kristalizasyon yapılmış MASB-Z numunesinin 10cm/s kayma hızındaki aşınma testi sonrası aşınma izinden alınmış bir SEM-EDS görüntüsü görülmektedir. Aşınma sonrası yüzeydeki tabaka aşınarak yüzey altından çekirdekleyici ZrO_2 görülmeye başlamıştır.



Şekil 5.48. 5°C/dk ısıtma hızı ile 1100°C'de 1 saat kristalizasyon yapılmış MASB-T cam-seramiğinin 20cm/s kayma hızındaki aşınma sonrası SEM görüntüsü

Şekil 5.48.'de 1100°C'de kristalizasyon yapılmış MASB-T numunesinin 20cm/s kayma hızındaki aşınma testi sonrası SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüde aşınma testi sonrası yüzey aşınarak yüzey altındaki çekirdekleyiciler görülebilmektedir. Ayrıca yapıda delaminasyon kusurları gözlemlenmiştir.

BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada TiO_2 ve ZrO_2 katkılarının $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}B_2O_3$ (MASB) cam-seramiklerinin kristallenme davranışı, mekanik ve fiziksel özelliklerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

a. Dökülen camların renklerine bakıldığı zaman MASB camlarına ZrO_2 katkısı daha şeffaf bir görüntüde iken TiO_2 katkısı şeffaf olmakla birlikte sarımsı renk aldırmaktadır.
b. Camların vickers sertlik değerleri incelendiğinde TiO_2 katkılı bileşimin sertliği ZrO_2 katkılı bileşime göre daha yüksektir. Bununla birlikte TiO_2 ve ZrO_2'nin beraber katıldığı bileşimde ise sertlik ara değerdedir. Buradan hareketle TiO_2 katkısının MASB camlarında sertliği ZrO_2 katkısına göre daha çok artırdığı sonucuna ulaşılabilir.
c. DTA sonuçlarında MASB camlarının Tg ve Tp sıcaklıkları TiO_2 katkılı bileşimde ZrO_2 katkılı bileşime göre daha düşük değerdedir. Bununla birlikte TiO_2 ve ZrO_2'nin beraber kullanıldığı numunede ise ara değerdedir. Ayrıca Tg ve Tp için gerekli aktivasyon enerjileri TiO_2 katkılı bileşimde en düşük değerdedir. Buradan hareketle MASB camlarına TiO_2 katkısının ZrO_2 katkısına göre kristalizasyonu daha kolay hale getirdiği sonucuna ulaşılabilir.
d. TiO_2 katkılı cam-seramik numunelerde yüksek sıcaklıklarda baskın faz safirin iken ZrO_2 katkılı numunelerde yüksek sıcaklıklarda baskın faz spineldir. Bununla birlikte TiO_2 ve ZrO_2'nin beraber kullanıldığı bileşimde hem spinel hem de safirin fazları az miktarda görülmektedir. Buradan hareketle TiO_2 katkısının MASB camlarında safirin oluşumunu teşvik edici etki gösterirken

ZrO_2 katkısının spinel oluşumunu teşvik edici etki gösterdiği sonucuna ulaşılabilir.

e. Yoğunluk değerleri incelendiğinde genel olarak ZrO_2 katkılı cam-seramik numunelerin TiO_2 katkılı numunelere göre daha yüksek yoğunluk değerlerine sahip olmaktadır.
f. TiO_2 katkılı numuneler ile ZrO_2 katkılı numunelerin aşınma oranları arasında çok büyük farklar olmamaktadır.

6.2. Öneriler

a. Çekirdekleyici TiO_2 miktarı değiştirilerek MASB camlarında TiO_2 katkısının optimum oranları tespit edilebilir.
b. B_2O_3 oranı değiştirilerek MASB camlarında B_2O_3'ün oranının mekanik, fiziksel ve kristalizasyon özelliklerine etkisi incelenebilir.
c. Maliyet düşürmek amacıyla bileşimler saf hammaddeler yerine endüstriyel atıklar kullanılarak hazırlanabilir. Sonrasında saf hammaddeler ile atıklardan elde edilmiş numunelerin sonuçları karşılaştırılabilir.
d. MAS üçlü denge sisteminin farklı noktalarından bileşim seçilip farklı katkılar ilave edilerek yapıda mekanik ve termal özelliklerini incelemek adına kordiyerit fazı, işlenebilirliğini incelemek için floroflogopit fazı, aşınma davranışını incelemek adına gahnit fazı gibi farklı fazların oluşması sağlanarak özellikleri incelenebilir.
e. Çalışma Cr_2O_3, P_2O_5 gibi farklı çekirdekleyiciler kullanılarak sonuçlar değerlendirilebilir.
f. Başlangıç tozları mekanik aktivasyon işlemi ile amorflaştırılıp sonrasında geleneksel seramik üretim yöntemi ile (presleme ve sinterleme) seramik bileşimler üretilip özellikleri cam-seramikler ile karşılaştırılabilir.
g. Üretilen cam-seramiklerin gerek proseslerinde değişiklikler yapılarak gerekse de çeşitli katkılar ilave edilerek optik anlamda transparan (şeffaf) olarak

üretilip üstün mekanik özellikleri sebebiyle zırh malzemesi olarak kullanılabilirliği incelenebilir.

KAYNAKLAR

[1] Smith, W. F., Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Üçüncü Basımdan Çeviri. Literatür Yayıncılık, 601-619, 2012.

[2] Çelebican, Ö. Sol-jel yöntemiyle biyoaktif cam malzemelerin üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.

[3] Callister, W. D., Rethwisch, D. D., Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Sekizinci Basımdan Çeviri. Nobel Akademik Yayıncılık, 503-505, 2015.

[4] Greer, A. L., Mathur, N., Changing face of the chameleon, Nature, 437:1246–1247, 2005.

[5] https://en.wikipedia.org/wiki/Glass Erişim Tarihi: 30.03.2022

[6] Höland, W., Beal, G., Glass-Ceramic Technology, The American Ceramic Society, 2002.

[7] Long, Z., Xie, G., Wei, H., Su, X., Peng, J., Zhang, P., Inoue, A., On the new criterion to assess the glass-forming ability of metallic alloys, Materials Science and Engineering: A, 509: 23-30, 2009.

[8] Günay, V., Yılmaz, Ş., Cam-seramikler Bilim ve Teknolojisi, TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü, 1-128, 2010.

[9] Ohsato, H., Microwave materials with high Q and low dielectric constant for wireless communications, Materials Science and Engineering, 2011.

[10] Harper, C, A., Handbook of Ceramics, Glasses, and Diamonds, Technology Seminars, 2001.

[11] Kocabağ, D., Cam / Kimyası, Özellikleri, Uygulaması, Birsen Yayınevi, 2002.

[12] Cam Üretimi ve Şekillendirme Yöntemleri, T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 2013.

[13] Şahin, Y., Kompozit Malzemelere Giriş, Seçkin Yayıncılık, 2015.

[14] Ramisetty, M., Sastri, S., Kashalikar, U., Goldman, L. M., Nag, N., Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend, American Ceramic Society Bulletin, 92(2): 20-25, 2013.

[15] Sev, A., Gür, V., Özgen, A., Cephelerin Vazgeçilmez Saydam Malzemesi Cam, Ulusal Yapı Malzemesi Kongresi, İstanbul, 6-8, 2004.

[16] Kaçar, U., Otomotiv camlarının temperlenmesi ve şekillendirilmesi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.

[17] Gündüz, S., Metalurjide Faz Diyagramları, Seçkin Yayıncılık, 3.Baskı, 13-46, 2017.

[18] Göktaş, A., 1993 Dizi Seminerleri. İçinde: Cam Seramikler. TÜBİTAK MAM, Kocaeli, 1-7, 1993.

[19] Colombo, P., Brusatin, G., Bernardo, E., Scarinci, G., Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 7(3): 225-239, 2003.

[20] Beall, G. H., Duke, D. A., Transparent glass-ceramics, Journal of Materials Science, 4:340-352, 1969.

[21] Balcı, Y., Cam-seramik süperiletkenlerin kristalleşme kinetikleri ve elektriksel iletkenlik özelliklerinin incelenmesi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Doktora Tezi, 1997.

[22] Guo, X., Cai, X., Song, J., Yang, G., Yang, H., Crystallization and microstructure of $CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2$ glass–ceramics containing complex nucleation agents, Journal of Non-Crystalline Solids, 405(1):63–67, 2014.

[23] Savaşkan, T., Malzeme Bilimi ve Malzeme Muayenesi, Papatya Yayıncılık Eğitim, 2017.

[24] Qian, L., Xiao, X., Sun, Q., Yu, T., Anomalous relationship between hardness and wear properties of a superelastic nickel–titanium alloy, Applied Physics Letters 84(7):1076-1078, 2004.

[25] Tauch, D., Rüssel, C., Glass–ceramics with zero thermal expansion in the system $BaO/Al_2O_3/B_2O_3$, Journal of Non-Crystalline Solids 351(27-29):2294-2298, 2005.

[26] Eldera, S. S., Al-wafi, R., Al Harbi, O. A., Rüssel, C., Hamzawy, E. M. A., Negative thermal expansion in porous glass-ceramics based on $Mg_2Al_2B_2Si_5O_{18}$ prepared from Saudi raw materials, Journal of Mechanical Science and Technology 34 (11), 2020.

[27] Luo, W., Bao, Z., Jiang, W., Liu, J., Feng, G., Xu, Y., Tang, H., Wang, T., Effect of B_2O_3 on the crystallization, structure and properties of $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ glass-ceramics, Ceramics International 45:24750–24756, 2019.

[28] Kim, E. S., Yeo, W. J., Thermal properties of $CaMgSi_2O_6$ glass–ceramics with Al_2O_3, Ceramics International, 38(1): 547-S550, 2012.

[29] Chen, Y., Li, W., Zhang, Y., Shen, Z., Yang, D., Song, X., Crystallization and thermal expansion behavior of lithium zinc silicate sealing glass, Ceramics International, 42(10):11650-11653, 2016.

[30] Zhang, Y., Luo, Z., Liu, T., Hao, X., Li, Z., Lu, A., MgO-doping in the $Li_2O–ZnO–Al_2O_3–SiO_2$ glass-ceramics for better sealing with steel, Journal of Non-Crystalline Solids, 405: 170-175, 2014.

[31] Lu, A. X., Ke, Z. B., Xiao, Z. H., Zhang, X. F., Li, X. Y., Effect of heat-treatment condition on crystallization behavior and thermal expansion coefficient of $Li_2O–ZnO–Al_2O_3–SiO_2–P_2O_5$ glass–ceramics, Journal of Non-Crystalline Solids, 353(28):2692-2697, 2007.

[32] Höland, W., Apel, E., Hoen, C., Rheinberger, V., Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass–ceramics, Journal of Non-Crystalline Solids, 352(38-39): 4041-4050, 2006.

[33] Merkit, Z. Y., Toplan, H. Ö., Toplan, N., The crystallization kinetics of $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ (CAS) glass–ceramics system produced from pumice and marble dust, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 134: 807-811, 2018.

[34] Aydın, B., Toplan, H. Ö., Toplan, N., $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (CAS) Esaslı Cam-Seramiklerin Kristalizasyon Kinetiğine Farklı Hammaddelerin Etkisi, AKÜ FEMÜBİD, 19:195-203, 2019.

[35] Zhu, W., Jiang, H., Sun, S., Jia, S., Liu, Y., Effect of TiO_2 content on the crystallization behavior and properties of $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ glass ceramic fillers for high temperature joining application, Journal of Alloys and Compounds, 732:141-148, 2018.

[36] Eichler, K., Solow, G., Otschik, P., Schaffrath, W., BAS ($BaO.Al_2O_3.SiO_2$)-glasses for High Temperature Applications, Journal of the European Ceramic Society, 19: 1101-1104, 1999.

[37] Da Silva, M. J., Bartolomé, J. F., De Aza, A. H., Castanho, S. M., Glass ceramic sealants belonging to BAS ($BaO–Al_2O_3–SiO_2$) ternary system modified with B_2O_3 addition: A different approach to accessthe SOFC seal issue, Journal of the European Ceramic Society 36: 631–644, 2016.

[38] He, X., Li, C., Liu, J., Huang, Q., Shen, X., Liu, T., Lu, A., Glass forming ability, structure and properties of $Cr_2O_3–Fe_2O_3$ co-doped $MgO–Al_2O_3–SiO_2–B_2O_3$ glasses and glass-ceramics, Journal of Non-Crystalline Solids, 529:119779, 2020.

[39] Mao, H., Fabrichnaya, O., Selleby, M., Sundman, B., Thermodynamic assessment of the $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ system, Journal of Materials Research, 20(4), 2005.

[40] Molla, A. R., Kumar, B. V. M., Basu, B., Friction and wear mechanisms of $K_2O–B_2O_3–Al_2O_3–SiO_2–MgO–F$ glass-ceramics, Journal of the European Ceramic Society, 29(12): 2481-2489, 2009.

[41] Yan, C., Chen, C., The influence of B_2O_3 on the sintering of $MgO–CaO–Al_2O_3–SiO_2$ composite glass powder, Ceramics International, 24(5): 383-387, 1999.

[42] Liu, T., Li, C., Huang, Q., Liu, C., Lin, C., Zhang, Q., Luo, Z., Zhu, L., Lu, A., Characterization of structure and properties of $MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-Cr_2O_3$ glass-ceramics, Journal of Non-Crystalline Solids, 543:120154, 2020.

[43] Mirhadi, B., Mehdikhani, B., Askari, N., Effect of zinc oxide on microhardness and sintering behavior of $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ glass–ceramic system, Solid State Sciences, 14(4): 430-434, 2012.

[44] Gui H., Li, C., Lin, C., Zhang, Q., Luo, Z., Han, L., Liu, J., Liu, T., Lu, A., Glass forming, crystallization, and physical properties of $MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ glass-ceramics modified by ZnO replacing MgO, Journal of the European Ceramic Society, 39(4): 1397-1410, 2019.

[45] Quesada, E. M., Caicedo, M. A. V., Gutiérrez, R. M., Saldaña, J. M., Effect of ZnO content on the physical, mechanical and chemical properties of glass-ceramics in the $CaO–SiO_2–Al_2O_3$ system, Ceramics International, 46(4): 4322-4328, 2020.

[46] Sun, L., Liu, C., Fang, J., Zhang, J., Lu, C., Crystallization behavior and thermal properties of B_2O_3–containing $MgO-Al_2O_3-SiO_2-Li_2O$ glass-ceramic and its wettability on Si_3N_4 ceramic, Journal of the European Ceramic Society, 39(4): 1532-1539, 2019.

[47] Salman, S. M., Salama, S. N., Mahdy, E. A., Preparation of magnetic glass-ceramics by crystallization of ternary eutectic Li_2O-MgO-SiO_2 system reformed with some di-and trivalent oxides, Ceramics International, 44(12): 14587-14595, 2018.

[48] Al-Harbi, O. A., Khan, M. M., Relatıonshıp Between Heat-Treatment Temperature, Crystallıze Phases And Thermal Expansıon Coefficients Of Li_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2 System, Emirates Journal for Engineering Research, 13 (1):53-59, 2008.

[49] Bhattacharya, Shashikala, HD., Effect of Calcination Temperature and Time on Synthesis of BaO-CaO-Al_2O_3-SiO_2 Glass, Materials Today: Proceedings, 5(8): 16863-16868, 2018.

[50] Erkmen, Z., E., Malzeme Karakterizasyonu ve Temel İlkeleri, Nobel Akademik Yayıncılık, 2.Basım, 2019.

[51] Yünsel, T. Y., Ersoy, A., Ehsani, A., X-Işını Difraksiyonu Yöntemi ile Kantitatif Mineral İçeriği Tayini ve Çalışma Şartlarının Etkisi, Artıbilim: Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 2(2): 16-28, 2019.

[52] https://tr.wikipedia.org/wiki/Taramal%C4%B1_elektron_mikroskobu
Erişim Tarihi: 05.04.2022

[53] Kapakin, K. A. T., Scanning- Elektron Mikroskobu, YYÜ Vet Fak Derg, 17(1-2): 55-58, 2006.

[54] Schneider, J., Bigerelle, M., Lost, A., Statistical analysis of the Vickers hardness, Materials Science and Engineering: A, 262(1-2): 256-263, 1999.

[55] Shahdad, S. A., McCabe, J. F., Bull, S., Rusby, S., Wassell, R. W., Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods, Dental Materials, 23(9): 1079-1085, 2007.

[56] Takka, S. ve Çelebi, N., Önformülasyon. İçinde: Modern Farmasötik Teknoloji, TEB Eczacılık Akademisi, 2.Baskı, 2019.

[57] Smallman, R. E., ve Bishop, R. J., Modern Physical Metallurgy & Materials Engineering, Sixth Edition, 1999.

[58] Yamanel, B., Farklı sıcaklıklarda menevişlenmiş ve borlama işlemine tabi tutulmuş SAE 5140 çeliğinin mekanik ve tribolojik özelliklerinin incelenmesi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2018.

[59] Başman, G., Atar, E., Kayalı, E. S., Seramik malzemelerin aşınma davranışı, Metalurji Dergisi, 127. Sayı.

[60] Çetin, S., Deli halil (osmaniye) bazaltik pomzalarının cam seramik yapımında kullanım olanakları ve karakterizasyonu, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Yatakları ve Jeokimya Bölümü, Doktora Tezi, 2012.

[61] Goel, A., Shaaban, E. R., Melo, F. C. L., Ribeiro, M. J., Ferreira, J. M. F., Non-isothermal crystallization kinetic studies on $MgO–Al_2O_3–SiO_2–TiO_2$ glass, Journal of Non-Crystalline Solids, 353(24-25): 2383-2391, 2007.

[62] Başaran, C., Manyetiz atığı-kuars-G.kaolen-alümina seramik sisteminin mikroyapısal özelliklerine Bi_2O_3 ve TiO_2 katkılarının etkisi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2019.

[63] Merkit, Z. Y., Doğal hammaddelerden ve atıklardan korozyona dayanıklı $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (CAS) cam seramiklerin üretimi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2016.

[64] Wang, J., Liu, C., Zhang, G., Xie, J., Han, J., Zha, X., Crystallization properties of magnesium aluminosilicate glass-ceramics with and without rare-earth oxides, Journal of Non-Crystalline Solids, 419: 1-5, 2015.

[65] Reben, M., Li, H., Thermal Stability and Crystallization Kinetics of $MgO–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2$ Glasses, International Journal of Applied Glass Science, 2(2): 96-107, 2011.

[66] Başaran, C., Canikoğlu, N., Toplan, H. Ö., Toplan, N., The crystallization kinetics of the $MgO–Al_2O_3–SiO_2–TiO_2$ glass ceramics system produced from industrial waste, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 125: 695-701, 2016.

[67] Mukherjee, D. P., Das, S. K., $SiO_2–Al_2O_3–CaO$ glass-ceramics: Effects of CaF_2 on crystallization, microstructure and properties, Ceramics International, 39(1): 571-578, 2013.

[68] Buick, I. S., Grew, E. S., Armbruster, T., Medenbach, O., Yates, M. G., Bebout, G. E., Clarke, G. L., Boromullite, $Al_9BSi_2O_{19}$, a new mineral from granulite-facies metapelites, Mount Stafford, central Australia: a natural analogue of a synthetic “boron-mullite”, European Journal of Mineralogy, 20(5): 935-950, 2008.

[69] Shao, H., Liang, K., Zhou, F., Wang, G., Hu, A., Microstructure and mechanical properties of $MgO–Al_2O_3–SiO_2–TiO_2$ glass–ceramics, Materials Research Bulletin, 40(3): 499-506, 2005.

[70] Seidel, S., Patzig, C., Krause, M., Höche, T., Gawronski, A., Hu, Y., Rüssel, C., The effect of CeO_2 on the crystallization of $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ glass, Materials Chemistry and Physics, 212: 60-68, 2018.

[71] Ghasemzadeh, M., Nemati, A., Baghshahi, S., Effects of nucleation agents on the preparation of transparent glass–ceramics, Journal of the European Ceramic Society, 32(11): 2989-2994, 2012.

[72] Carl, G., Höche, T., Crystallisation behaviour of a $MgO–Al_2O_3–SiO_2–TiO_2–ZrO_2$ glass, Phys. Chem. Glasses, 43: 256-8, 2002.

[73] https://tr.wikipedia.org/wiki/S%C3%BCrt%C3%BCnme_kuvveti Erişim Tarihi: 17.08.2021

[74] Hareket Sistemleri 521MMI569, Makine Teknolojisi, T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 2012.

[75] Boz, M., Kurt, A., Toz Metal Fren Balata Malzemelerinin Sürtünme-Aşınma Performansı Üzerine Çinkonun Etkisi, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 21(1): 115-121, 2006.

[76] Chen, L., Yu, C., Hu, L., Chen, W., Effect of La_2O_3 on the physical and crystallization properties of Co^{2+}-doped $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ glass, Journal of Non-Crystalline Solids, 360: 4-8, 2013.

[77] Chunfu, G., Xueqing, B., Shiju, E., Wear Experiments of Glass Ceramics and Bearing Steel, Journal of Rare Earths, 25(2): 327-329, 2007.

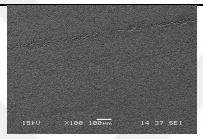
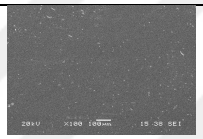
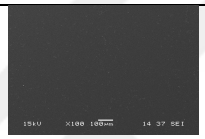
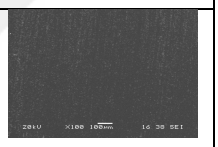
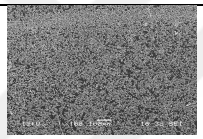
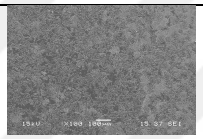
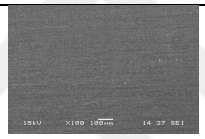
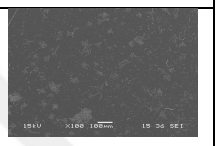
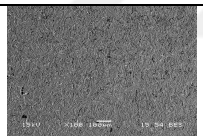
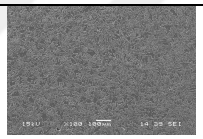
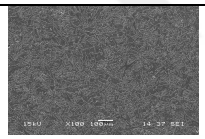
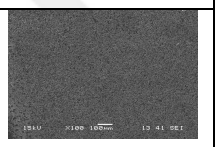
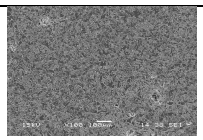
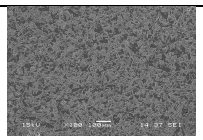
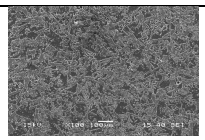
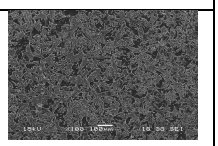
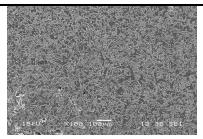
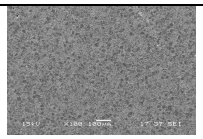
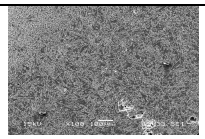
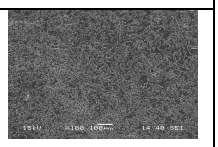
[78] Das, S., Das, S., Gautam, S. S., Gautam, C. R., Optimization of wear coefficient and coefficient of friction of borosilicate glass ceramics using Taguchi coupled grey fuzzy logic technique, Materials Today: Proceedings, 27(2): 1579-1589, 2020.

[79] Garai, M., Murthy, T. S. R. Ch., Karmakar, B., Microstructural characterization and wear properties of silver and gold nanoparticle doped K-Mg-Al-Si-O-F glass-ceramics, Ceramics International, 44(18): 22308-22317, 2018.

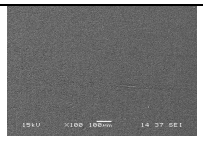
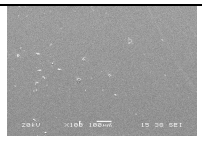
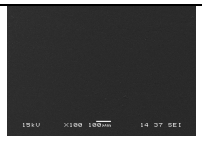
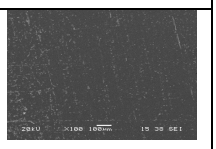
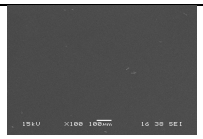
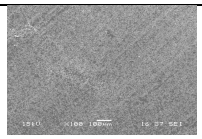
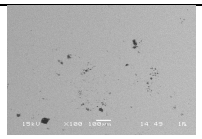
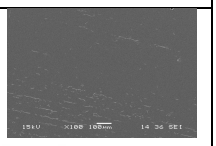
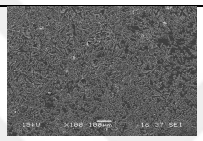
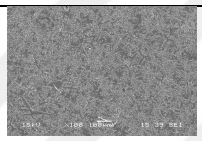
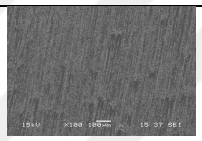
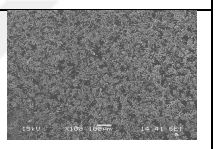
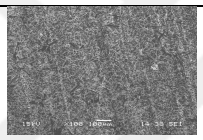
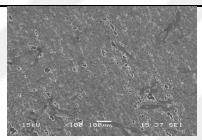
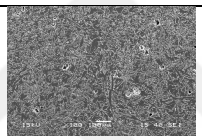
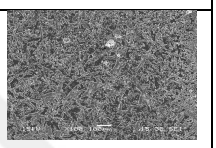
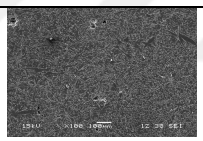
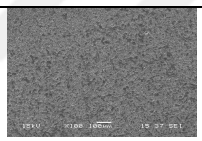
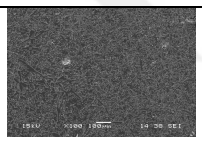
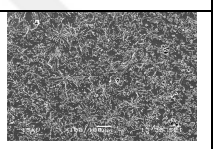
[80] Herman, D., Okupski, T., Walkowiak, W., Wear resistance glass-ceramics with a gahnite phase obtained in $CaO-MgO-ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ system, Journal of the European Ceramic Society, 31(4): 485-492, 2011.

EKLER

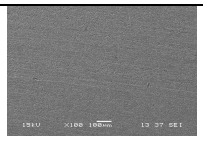
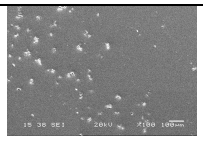
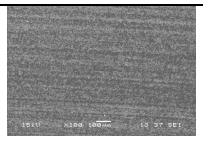
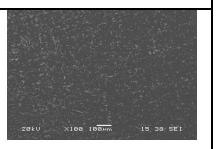
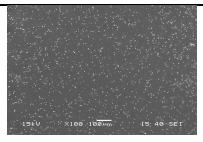
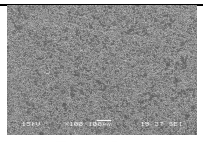
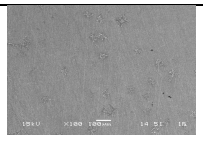
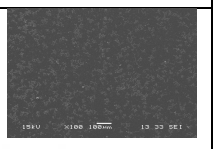
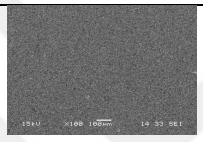
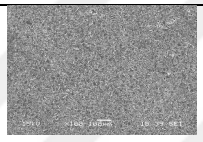
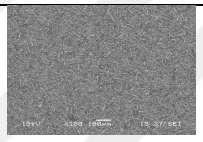
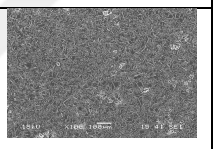
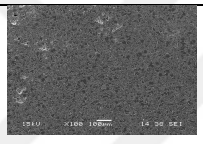
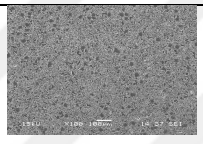
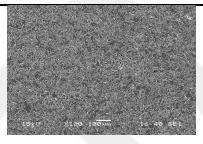
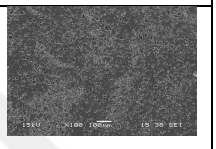
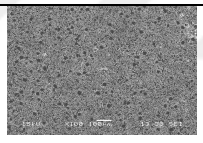
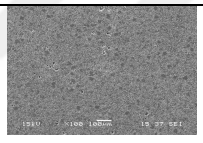
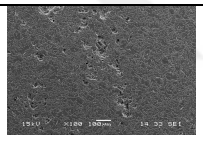
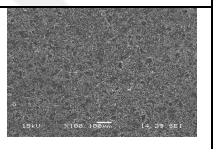
EK A: 5°C/dk ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat ve 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-T cam-seramiklerinin 100x büyütme altındaki SEM görüntüleri

°C	5C-1h	5C-3h	10C-1h	10C-3h
800				
900				
1000				
1100				
1200				

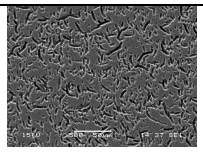
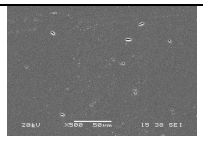
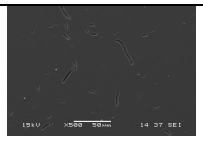
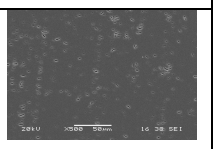
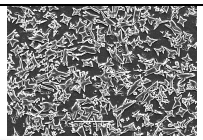
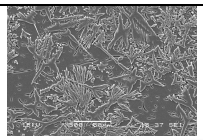
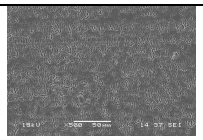
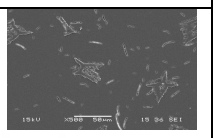
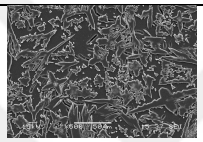
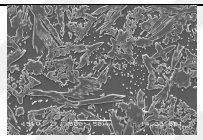
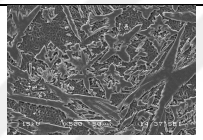
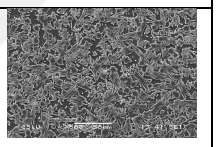
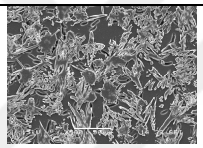
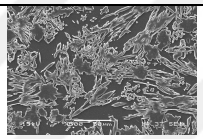
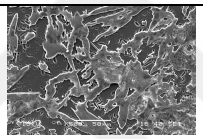
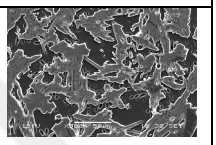
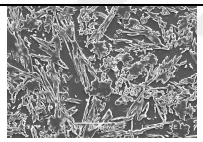
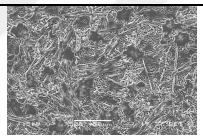
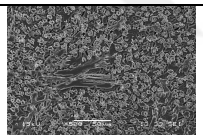
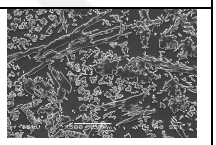
EK B: 5°C/dk ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat ve 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-Z cam-seramiklerinin 100x büyütme altındaki SEM görüntüleri

°C	5C-1h	5C-3h	10C-1h	10C-3h
800				
900				
1000				
1100				
1200				

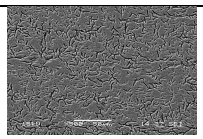
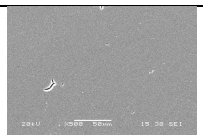
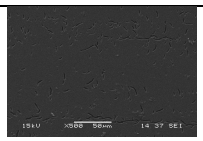
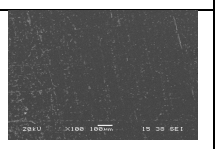
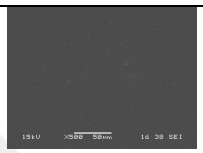
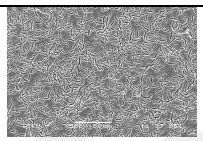
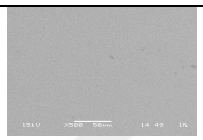
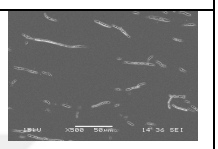
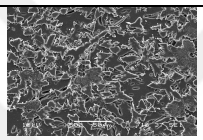
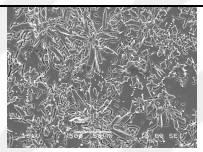
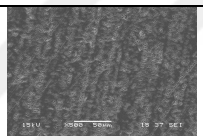
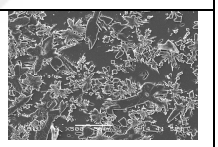
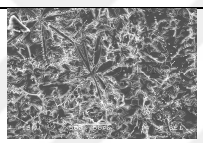
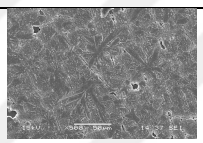
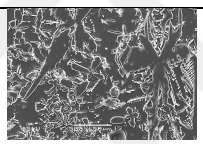
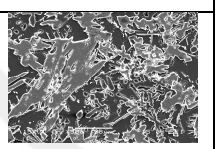
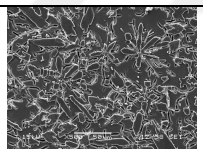
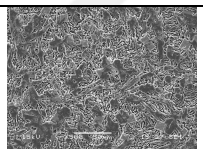
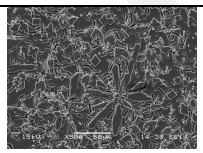
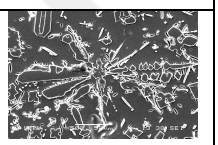
EK C: 5°C/dk ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat ve 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-TZ cam-seramiklerinin 100x büyütme altındaki SEM görüntüleri

°C	5C-1h	5C-3h	10C-1h	10C-3h
800				
900				
1000				
1100				
1200				

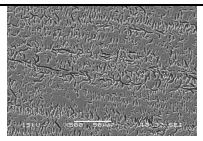
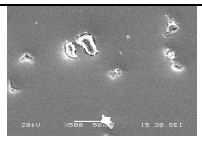
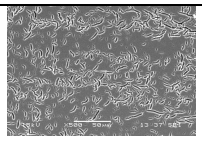
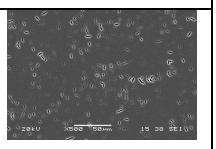
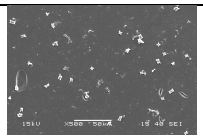
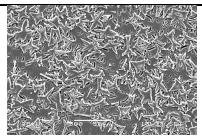
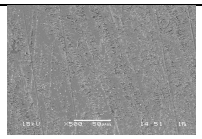
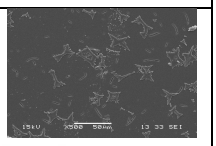
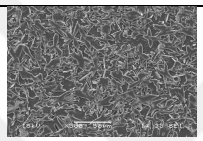
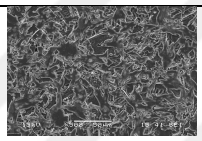
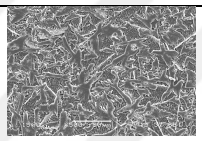
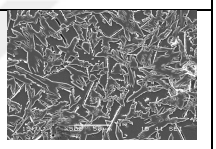
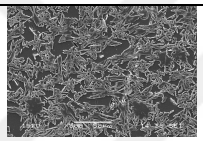
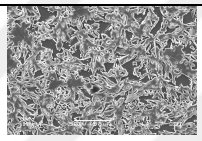
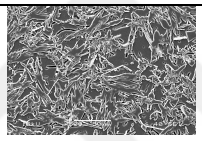
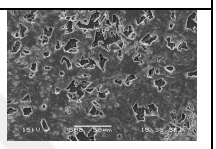
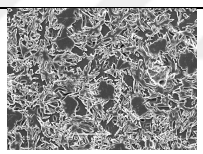
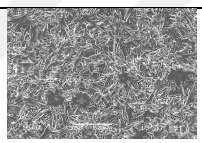
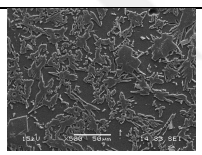
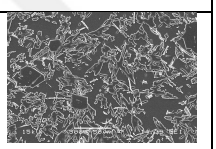
EK D: 5°C/dk ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat ve 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-T cam-seramiklerinin 500x büyütme altındaki SEM görüntüleri

°C	5C-1h	5C-3h	10C-1h	10C-3h
800				
900				
1000				
1100				
1200				

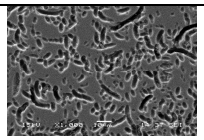
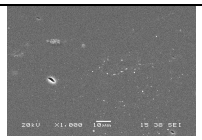
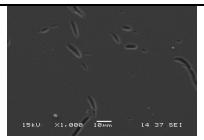
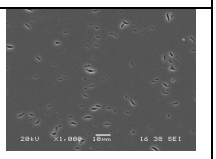
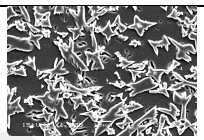
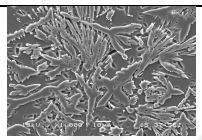
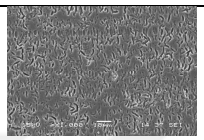
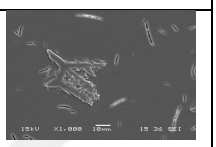
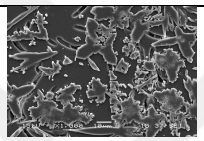
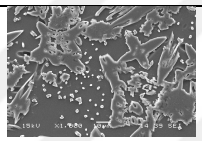
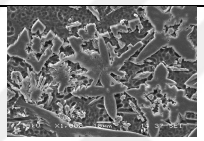
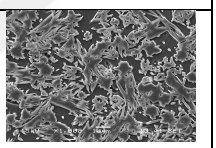
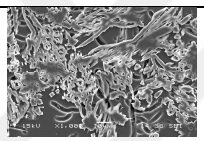
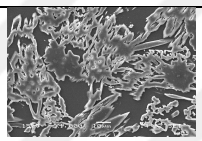
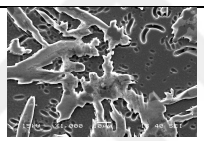
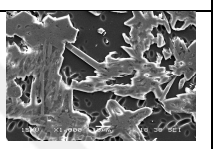
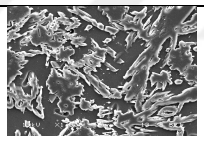
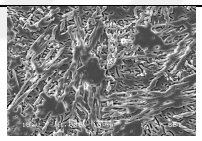
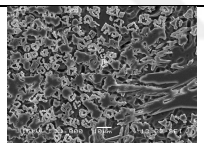
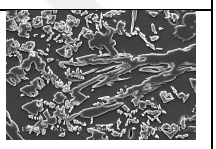
EK E: 5°C/dk ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat ve 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-Z cam-seramiklerinin 500x büyütme altındaki SEM görüntüleri

°C	5C-1h	5C-3h	10C-1h	10C-3h
800				
900				
1000				
1100				
1200				

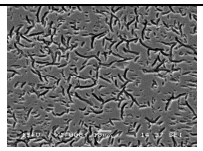
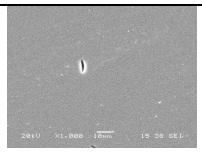
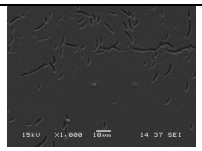
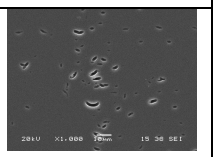
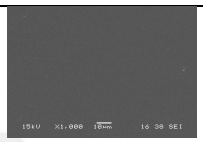
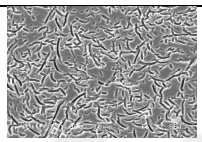
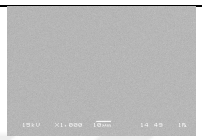
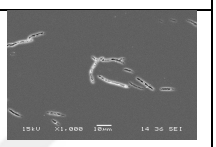
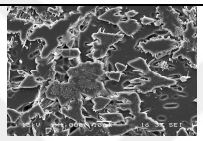
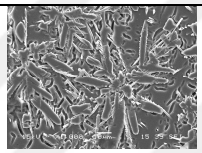
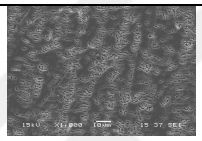
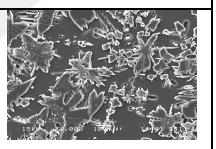
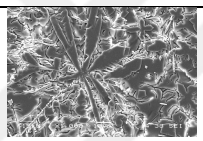
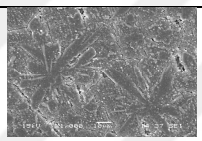
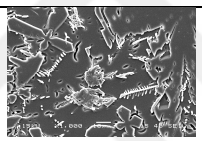
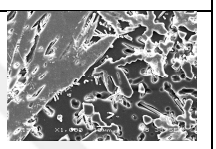
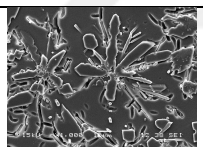
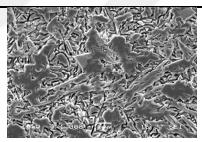
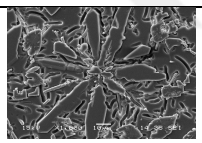
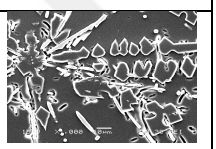
EK F: 5°C/dk ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat ve 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-TZ cam-seramiklerinin 500x büyütme altındaki SEM görüntüleri

°C	5C-1h	5C-3h	10C-1h	10C-3h
800				
900				
1000				
1100				
1200				

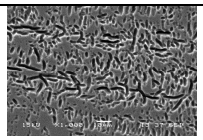
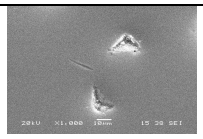
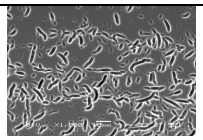
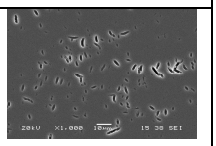
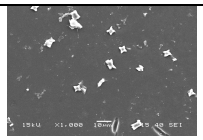
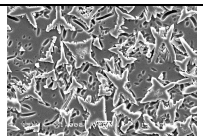
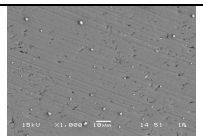
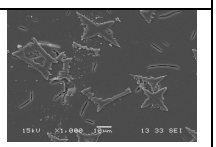
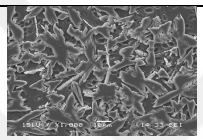
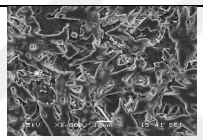
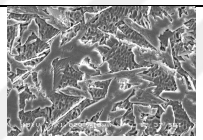
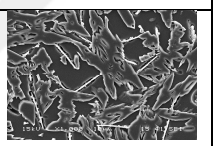
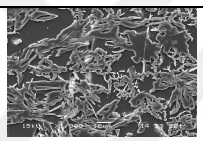
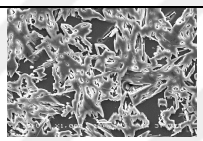
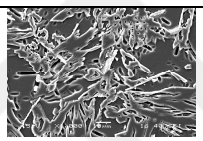
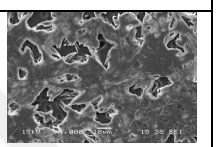
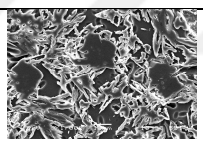
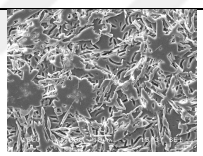
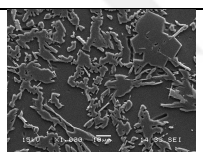
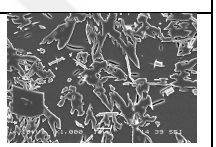
EK G: 5°C/dk ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat ve 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-T cam-seramiklerinin 1000x büyütme altındaki SEM görüntüleri

°C	5C-1h	5C-3h	10C-1h	10C-3h
800				
900				
1000				
1100				
1200				

EK H: 5°C/dk ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat ve 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-Z cam-seramiklerinin 1000x büyütme altındaki SEM görüntüleri

°C	5C-1h	5C-3h	10C-1h	10C-3h
800				
900				
1000				
1100				
1200				

EK J: 5°C/dk ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat ve 3 saat kristalizasyon yapılmış MASB-TZ cam-seramiklerinin 1000x büyütme altındaki SEM görüntüleri

°C	5C-1h	5C-3h	10C-1h	10C-3h
800				
900				
1000				
1100				
1200				

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı **:**Melih Tümer

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Eğitim Birimi**	**Mezuniyet Yılı**
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü / Endüstri Mühendisliği	Devam Ediyor
Lisans	Kırıkkale Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2019
Lise	Süleyman Demirel Anadolu Lisesi (Kırıkkale)	2014

İŞ DENEYİMİ

Yıl	**Yer**	**Görev**
2022-2022	Nesco Gıda	Makine Teknisyeni (Operatörlük)

YABANCI DİL

İngilizce, Arapça

ESERLER

1. 6. Uluslararası Bilimsel Çalışmalar Kongresinde (UBCAK) TiO_2 ve ZrO_2 Katkılarının MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3 (MASB) Camlarının Viskoz akış ve Kristallenme Kinetiğine Etkisi Konulu Tam Metin Formatında Sözlü Bildiri
2. V. Uluslararası Seramik, Cam, Emaye, Sır Ve Boya Kongresi'nde (SERES'21) "Comparison of the Effect of TiO_2 and ZrO_2 Nucleating Agents on Mechanical And Physical Properties of MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3 (MASB) System Glass-Ceramics" Konulu Tam Metin Formatında Sözlü Bildiri