

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

**VERMİKÜLİTTEN ÜRETİLEN CAM-SERAMİK
MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU VE
İŞLENEBİLİRLİK ÖZELLİKLERİ**

DOKTORA TEZİ

Umut ÖNEN

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

Şubat 2020

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VERMİKÜLİTTEN ÜRETİLEN CAM-SERAMİK
MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU VE
İŞLENEBİLİRLİK ÖZELLİKLERİ**

DOKTORA TEZİ

Umut ÖNEN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

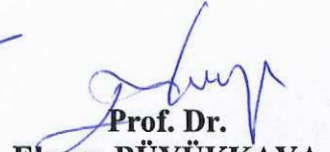
Bu tez 13 / 02 / 2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Serdar SALMAN

Jüri Başkanı


Prof. Dr.
H. Özkan TOPLAN

Üye


Prof. Dr.
Ekrem BÜYÜKKAYA

Üye

Prof. Dr.
Özkan ÖZDEMİR

Üye



Prof. Dr.
Şenol YILMAZ

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.

Umut ÖNEN
15.01.2020

TEŞEKKÜR

İnsanlık tarihinde ateş ve tekerleğin icadı ile başlayan bilime emeği geçen Farabi'den Bruno'ya ve isimlerini tarih yazmasa dahi katkı sağlayan tüm bilim insanlarına. Bu topraklarda yaşamımızı sürdürmemiz ve bugünlere kadar gelebilmemiz için can veren Mete Han'dan Gazi Mustafa Kemal Atatürk'e ve tüm ecdâda. Doktora eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, maddi ve manevi her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, kırılma anlarımda kırmayıp teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren, yüreği temiz değerli danışmanım Prof. Dr. Şenol YILMAZ hocama teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca fikir ve tecrübelerini benimle paylaşarak benden desteklerini esirgemedikleri için Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN'a, Doç.Dr. Tahsin BOYRAZ'a, Doç.Dr. Ediz ERCENK'e, laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü yöneticilerine, çok değerli öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve tüm personele teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman maddi ve manevi destekleriyle katkı sağlayan anneme ve babama, en önemlisi beni bu yola teşvik eden, doktora eğitimim boyunca her zaman desteğini hissettiren, yanımda olan ve bana güvenen sevgili kardeşim Demet ÖNEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2015-50-02-040) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xvi
ÖZET	xix
SUMMARY	xx
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
VERMİKÜLİT	4
2.1. Vermikülitin Tarihi	4
2.2. Vermikülitin Tanımı	5
2.3. Vermikülit Türleri	6
2.3.1. Makroskobik vermikülit	6
2.2.3. Vermikülit killeri	7
2.4. Vermikülitin Yapısı ve Kimyasal Kompozisyonu	7
2.5. Vermikülitin Fiziksel Özellikleri	9
2.6. Ham ve Genleştirilmiş Vermikülit Uygulamaları	10
BÖLÜM 3.	
CAM VE CAM-SERAMİKLER	12

3.1. Camın Tarihçesi	12
3.2. Camın Tanımı	17
3.3. Camın Yapısı	23
3.3.1. Silika camlar	23
3.3.1.1. Cam ağı	23
3.3.1.2. Cam ağı modifikasyonu	26
3.3.3. Bor esaslı camlar	27
3.3.4. Organik ve kalkojenit camlar	28
3.3.5. Metalik camlar	29
3.4. Camların Kullanım Alanları	30
3.5. Cam-seramikler	31
3.5.1. Cam-seramiklerin tanımı	31
3.5.2. Cam-seramiklerin tarihçesi	32
3.5.3. Camlarda faz dönüşümleri	34
3.5.3.1. Kristalizasyon	34
3.5.3.2. Faz ayrışması	42
3.5.4. Cam seramik üretimi	43
3.5.4.1. Klasik cam-seramik üretimi	43
3.5.4.2. Toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi	44
3.5.4.3. Sol-jel yöntemi ile cam-seramik üretimi	45
3.5.5. Cam-seramik sistemleri	46
3.5.5.1. BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ cam-seramik sistemi	47
3.5.5.2. CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ cam-seramik sistemi (CAS)	48
3.5.5.3. Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ cam-seramik sistemi (LAS)	49
3.5.5.4. MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ cam-seramik sistemi (MAS)	50
3.5.6. Doğal kayalardan üretilen cam-seramikler	52
3.5.7. Atıklardan üretilen cam-seramikler	52
3.5.8. Cam-seramiklerin özellikleri	53
3.5.9. Cam-seramiklerin kullanım alanları	54

BÖLÜM 4.

İŞLENEBİLİR CAM-SERAMİK MALZEMELER	63
4.1. Giriş	63
4.2. Mika Yapısı	63
4.3. Trisilisik Mika	65
4.3.1. Macor bileşimi ve özellikleri	66
4.3.2. Macor cam-seramiğin uygulama alanları	68
4.3.2.1. Ultra yüksek vakumlu ortamlar	68
4.3.2.2. Sabit vakum uygulamaları	68
4.3.2.3. Havacılık ve uzay sanayi	68
4.3.2.4. Nükleer ile ilgili deneyler	68
4.3.2.5. Kaynak nozulları	69
4.3.2.6. Fikstürler	69
4.3.2.7. Tıbbi ekipman.....	69
4.4. Tetrasilisik Mika Cam-seramik	69
4.4.1. Dicor bileşimi ve özellikleri	70
4.4.2. Dicor cam-seramiğin uygulama alanları	71
4.5. Alkali İçermeyen Flogopit Cam-seramikler	72
4.6. İşlenebilir Cam-seramik Malzemelerin Literatür Çalışmaları	73

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	82
5.1. Deney Programı	82
5.2. Hammadde ve Cam Bileşimlerinin Hazırlanması	83
5.3. Ergitme	84
5.4. Termal Analiz	85
5.5. Camların Kontrollü Kristalizasyon Isıl İşlemleri	88
5.6. X-Işınları Difraksiyon Analizi	90
5.7. Kristalizasyon Kinetiği	91
5.8. Taramalı Elektron Mikroskobu	95

5.9. Yoğunluk Ölçümü	98
5.10. Seramografik Çalışmalar	99
5.11. Sertlik ve Kırılma Tokluğu Ölçümü	99
5.12. İşlenebilirlik Testi	103

BÖLÜM 6.

SONUÇLAR VE İRDELEME	105
6.1. Termal Analiz	105
6.2. X-Işınları Difraksiyon Analizi	106
6.2.1. Camların XRD analizleri	106
6.2.1.1. Kademeli ısıtıl işlem uygulanmış camların XRD analizleri	107
6.2.1.2. Direkt ısıtıl işlem uygulanmış camların XRD analizleri	111
6.3. Kristalizasyon Kinetiği	120
6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri	127
6.4.1. Kademeli ısıtıl işlem uygulanmış camların mikroyapı analizleri.....	127
6.4.2. Direkt ısıtıl işlem uygulanmış camların mikroyapı analizleri.	135
6.5. Yoğunluk Ölçümü	145
6.6. Sertlik ve Kırılma Tokluğu Ölçümü	149
6.7. İşlenebilirlik Testi	154
6.7.1. Kademeli ısıtıl işlem görmüş cam-seramiklerin işlenebilirlik testi	154
6.7.2. Direkt ısıtıl işlem görmüş cam-seramiklerin işlenebilirlik testi	156

BÖLÜM 7.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	162
7.1. Sonuçlar	162
7.2. Öneriler.....	165

KAYNAKLAR	167
ÖZGEÇMİŞ	186



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Δm_s	: Numunenin kütle kaybı
ΔG_a	: Aktivasyon serbest enerjisi
A	: Cam için sabit bir değer
ASTM	: Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
B	: 10^{41} - 10^{42} m ⁻³ s ⁻¹ arasında değişen bir sabit sayı
BMC	: Bulk metalik cam
CAS	: CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sistemi
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
E	: Erozyon oranı
E_c	: Vizkoz akış aktivasyon enerjisi
EDX	: Enerji dağılımlı X-ray
HV	: Sertlik
k	: Deneysel bir sabit
k_B	: Boltzman sabiti
LAS	: Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sistemi
m	: Aşınan malzemenin kütlesi
M.Ö.	: Milattan önce
M.S.	: Milattan sonra
MAS	: MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sistemi
n	: Malzemenin ve partiküllerin karakteristik özellikleri
r	: Çekirdek yarıçapı
r^*	: Kritik çekirdek yarıçapı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

T	: Sıcaklık (K)
t	: İşlemin devam etme süresi
TAS	: Toplam alkali-Silisyumoksit
T_g	: Cam geçiş sıcaklığı
T_m	: Ergime sıcaklığı
v	: Aşındırıcı partikül hız değeri
V_d	: Demetin hacmi
V_m ,	: Kristal fazın molar hacmi,
XRD	: X -ışını difraksiyonu
yy	: Yüz yıl
ΔG^*	: Çekirdeklenmenin olması için aşılması gerek enerji
ΔG_v	: Serbest enerji (sıvı-katı faz dönüşümü esnasında)
σ_{k-a}	: Kristal-alt tabaka ve arasındaki ara yüzey enerjileri
σ_{s-a}	: Sıvı-alt tabaka
σ_{s-k}	: Sıvı-kristal
η	: Viskozite

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	a) Ham vermikülit, b) genleştirilmiş vermikülit	5
Şekil 2.2.	Vermikülit yapısal diyagramı	8
Şekil 2.3.	a) Orta dereceli Brezilya Ham vermikülit, b) Orta dereceli Brezilya genleştirilmiş vermikülit	10
Şekil 3.1.	Tektit camı	12
Şekil 3.2.	Kral II. Aminhotep portresi (yaklaşık M.Ö. 1450-1400)	13
Şekil 3.3.	Vazo, 18. Mısır Hanedanı; (yaklaşık M.Ö. 1400-1300).....	13
Şekil 3.4.	İnsan Başlı Kolye, (yaklaşık 400-250 B.C.)	14
Şekil 3.5.	Cam üfleme alet görsel	14
Şekil 3.6.	George Ravenscroft cam işleri tarafından üretilmiş bir bardak	15
Şekil 3.7.	Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisi ..	21
Şekil 3.8.	Silisyumun 4 oksijen atomuyla bağlantısı (tetrahedral)	24
Şekil 3.9.	SiO ₂ yapısı. (a) kristal formda; (b) camsı formda	24
Şekil 3.10.	2 boyutta projeksiyon gösterim (a) SiO ₂ 'nin kristalli formu; (b) camsı SiO ₂ formu; (c) Na ⁺ iyonlarıyla modifiye edilmiş SiO ₂ 'nin camsı formu	26
Şekil 3.11.	Oksijen atomu paylaşan boroksil grubu	28
Şekil 3.12.	Organik veya kalkojenit camlarının şematik yapısı	29
Şekil 3.13.	Üç tip BMC değişik atomik konfigürasyonları	30
Şekil 3.14.	Camlarda faz dönüşümleri	34
Şekil 3.15.	Yüzey kristalizasyonunun a) başlangıcı, b) ilerlemesi, c) tamamlanması	35
Şekil 3.16.	Hacim kristalizasyonu, a) çekirdek oluşumu, b) büyüme, c) cam-seramik mikroyapısı.....	35

Şekil 3.17. Çekirdeğin büyümesi ile serbest enerjideki değişim	36
Şekil 3.18. Aşırı soğuma (ΔT) ile çekirdeklenme arasındaki ilişki	39
Şekil 3.19. Kristal demetin (katı alt tabaka üzerinde) oluşumu	40
Şekil 3.20. Cam üretimi için kullanılan şematik TTT diyagramı	43
Şekil 3.21. Cam-seramiğin ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) genel ısıtma işlem diyagramı	44
Şekil 3.22. Toz yöntemi ile cam-seramik üretimi şematik görüntüsü, a) kompakt cam (toz halinde), b) yoğunlaşma ve kristalizasyonun başlaması, c) cam-seramik	45
Şekil 3.23. Cam oluşum bölgesi ($\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde)	48
Şekil 3.24. Faz diyagramı ($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)	49
Şekil 3.25. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemin, a) cam oluşumuna uygun bölgesi, b) üçlü denge diyagramı	50
Şekil 3.26. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi (% mol)	51
Şekil 3.27. Corning firmasının ürettiği cam-seramik radom	55
Şekil 3.28. Fotoform cam dantel	56
Şekil 3.29. Fotoceram cam-seramiklerin elektronik, mikro-mekanik ve aparat üretiminde uygulanması	56
Şekil 3.30. Schott AG'nin ürettiği Foturan cam-seramiği	57
Şekil 3.31. MACOR cam-seramik uygulamaları için örnekler	57
Şekil 3.32. Pyrocera Corning Ware 9608 kaplar	58
Şekil 3.33. Vision cam-seramiğinden üretilmiş mutfak eşyaları	59
Şekil 3.34. Zerodur cam-seramik 8,2 metre çapında teleskop aynasının üretimi ..	60
Şekil 3.35. Perspektifte küresel çıkıntı gösteren elektron mikrofotografisi	61
Şekil 3.36. Mullitin kısa çubuk benzeri nanokristallerini ortaya çıkaran şeffaf cam-seramik TEM görüntüsü	61
Şekil 3.37. BIOVERIT II'nin orta kulak implantları	62
Şekil 4.1. Bir flormika kristalin tabakalı yapısının altıgen tetrahedral [A] tabakası, bir magnezyum hidroksit tabakası [B] ve tabakalar arası şematik diyagramı [C]	64
Şekil 4.2. Macor'un mikro yapısındaki mika kristalleri	66
Şekil 4.3. Tetrasilisik mika (DICOR) cam-seramik mikro yapısı ($\text{Bar} = 1\mu$)	70

Şekil 5.1. Deney akım şeması	82
Şekil 5.2. Öğütme ve karıştırma işlemlerinde kullanılan değirmen	84
Şekil 5.3. Ergitme işleminde kullanılan elektrik ısıtmalı asansör tip fırın	85
Şekil 5.4. Diferansiyel Termal Analiz Cihazı	86
Şekil 5.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı	88
Şekil 5.6. Elektrik ısıtmalı ısıtma işlem fırını	89
Şekil 5.7. XRD cihazı	90
Şekil 5.8. Malvern Panalytical X'Pert Highscore Plus 3.0 programı	91
Şekil 5.9. SEM cihazı	98
Şekil 5.10. FEGSEM cihazı	98
Şekil 5.11. Metalografik parlatma cihazı	99
Şekil 5.12. Vickers sertlik izi ve elmas uç	101
Şekil 5.13. Vickers sertlik cihazı	101
Şekil 5.14. Kırılma tokluğu hesaplamasında kullanılan indentasyon çatlakları	102
Şekil 6.1. 10 °C/dk ısıtma hızıyla yapılan B serisi camlara ait DTA grafikleri ...	105
Şekil 6.2. 10 °C/dk ısıtma hızıyla yapılan B serisi camların DTA grafiklerinin 500- 1000 °C arasındaki endotermik ve ekzotermik pikleri	106
Şekil 6.3. Üretilen camlara ait XRD paternleri	107
Şekil 6.4. B0-Tp1, B0-Tp2 ve B0-DTA kodlu cam-seramiklerin XRD analizleri	108
Şekil 6.5. B3-Tp1, B3-Tp2 ve B3-DTA kodlu cam-seramiklerin XRD analizleri	110
Şekil 6.6. B7-Tp1, B7-Tp2 ve B7-DTA kodlu cam-seramiklerin XRD analizleri	110
Şekil 6.7. B10-Tp1, B10-Tp2 ve B10-DTA kodlu cam-seramiklerin XRD analizleri	111
Şekil 6.8. 900 °C'de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıtma işlem uygulanmış B0 camına ait XRD analizleri	112
Şekil 6.9. 1000 °C'de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıtma işlem uygulanmış B0 camına ait XRD analizleri	113
Şekil 6.10. 1100 °C'de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıtma işlem uygulanmış B0 camına ait	

XRD analizleri	113
Şekil 6.11. 900 °C’de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıtma işlem uygulanmış B3 camına ait XRD analizleri	114
Şekil 6.12. 1000 °C’de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıtma işlem uygulanmış B3 camına ait XRD analizleri	115
Şekil 6.13. 1100 °C’de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıtma işlem uygulanmış B3 camına ait XRD analizleri	115
Şekil 6.14. 900 °C’de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıtma işlem uygulanmış B7 camına ait XRD analizleri	116
Şekil 6.15. 1000 °C’de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıtma işlem uygulanmış B7 camına ait XRD analizleri	117
Şekil 6.16. 1100 °C’de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıtma işlem uygulanmış B7 camına ait XRD analizleri	117
Şekil 6.17. 900 °C’de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıtma işlem uygulanmış B10 camına ait XRD analizleri	118
Şekil 6.18. 1000 °C’de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıtma işlem uygulanmış B10 camına ait XRD analizleri	119
Şekil 6.19. 1100 °C’de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıtma işlem uygulanmış B10 camına ait XRD analizleri	119
Şekil 6.20. B0 cam bileşimine ait farklı ısıtma hızlarındaki DSC eğrileri	121
Şekil 6.21. B3 cam bileşimine ait farklı ısıtma hızlarındaki DSC eğrileri	121
Şekil 6.22. B7 cam bileşimine ait farklı ısıtma hızlarındaki DSC eğrileri	121
Şekil 6.23. B10 cam bileşimine ait farklı ısıtma hızlarındaki DSC eğrileri	122
Şekil 6.24. B0 cam bileşimine ait $\ln (T_g^2/\beta) - 1/T_g$, $\ln (T_{p1}^2/\beta) - 1/T_{p1}$ ve $\ln (T_{p2}^2/\beta) - 1/T_{p2}$ eğrileri	123
Şekil 6.25. B3 cam bileşimine ait $\ln (T_g^2/\beta) - 1/T_g$, $\ln (T_{p1}^2/\beta) - 1/T_{p1}$ ve $\ln (T_{p2}^2/\beta) - 1/T_{p2}$ eğrileri	123
Şekil 6.26. B7 cam bileşimine ait $\ln (T_g^2/\beta) - 1/T_g$, $\ln (T_{p1}^2/\beta) - 1/T_{p1}$ ve $\ln (T_{p2}^2/\beta) - 1/T_{p2}$ eğrileri	124
Şekil 6.27. B10 cam bileşimine ait $\ln (T_g^2/\beta) - 1/T_g$, $\ln (T_{p1}^2/\beta) - 1/T_{p1}$ ve $\ln (T_{p2}^2/\beta) - 1/T_{p2}$ eğrileri	124

Şekil 6.28. B0 cam bileşimine ait $\ln(\beta) - 1000/T_g$, $\ln(1/\beta) - 1000/T_{p1}$ ve $\ln(1/\beta) - 1000/T_{p2}$ eğrileri	124
Şekil 6.29. B3 cam bileşimine ait $\ln(\beta) - 1000/T_g$, $\ln(1/\beta) - 1000/T_{p1}$ ve $\ln(1/\beta) - 1000/T_{p2}$ eğrileri	125
Şekil 6.30. B7 cam bileşimine ait $\ln(\beta) - 1000/T_g$, $\ln(1/\beta) - 1000/T_{p1}$ ve $\ln(1/\beta) - 1000/T_{p2}$ eğrileri	125
Şekil 6.31. B10 cam bileşimine ait $\ln(\beta) - 1000/T_g$, $\ln(1/\beta) - 1000/T_{p1}$ ve $\ln(1/\beta) - 1000/T_{p2}$ eğrileri	125
Şekil 6.32. Kademeli ısıtıl işlem yapılan B0 cam-seramiğine ait SEM mikroyapıları. a) kesit görüntüsü, b) yüzeyden alınmış görüntü	128
Şekil 6.33. Kademeli ısıtıl işlem yapılan B0 cam-seramiğe ait EDS nokta analizi .	129
Şekil 6.34. Kademeli ısıtıl işlem yapılan B0 cam-seramiğine ait EDS alan analizi .	129
Şekil 6.35. Kademeli ısıtıl işlem yapılan B3 cam-seramiğine ait SEM mikroyapıları. a) kesit görüntüsü, b) yüzeyden alınmış görüntü	130
Şekil 6.36. Kademeli ısıtıl işlem yapılan B3 cam-seramiğine ait kesit yüzeyden elde edilen EDS alan analizi	131
Şekil 6.37. Kademeli ısıtıl işlem yapılan B7 cam-seramiğine ait SEM mikroyapıları a) kesit görüntüsü, b) yüzeyden alınmış görüntü	132
Şekil 6.38. Kademeli ısıtıl işlem yapılan B7 cam-seramiğine ait elementel EDS analizi	133
Şekil 6.39. Kademeli ısıtıl işlem yapılan B10 cam-seramiğine ait SEM mikroyapıları a) kesit görüntüsü, b) yüzeyden alınmış görüntü	134
Şekil 6.40. 900 °C’de direkt ısıtıl işlem yapılan B0 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat	136
Şekil 6.41. 900 °C’de 10 saat direkt ısıtıl işlem yapılan B0 cam-seramiğe ait EDS alan analizi	136
Şekil 6.42. 1000°C’de direkt ısıtıl işlem görmüş B0 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat	137
Şekil 6.43. 1100 °C’de direkt ısıtıl işlem yapılan B0 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat	138
Şekil 6.44. 1100 °C’de 1 saat direkt ısıtıl işlem yapılan B0 cam-seramiğe ait EDS	

nokta analizi	138
Şekil 6.45. 900 °C’de direkt ısıtıl işlem yapılan B3 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat	139
Şekil 6.46. 1000 °C’de direkt ısıtıl işlem görmüş B3 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat	140
Şekil 6.47. 1100 °C’de direkt ısıtıl işlem yapılan B3 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat	140
Şekil 6.48. 900 °C’de direkt ısıtıl işlem yapılan B7 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat	141
Şekil 6.49. 1000 °C’de direkt ısıtıl işlem yapılan B7 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat	142
Şekil 6.50. 1100 °C’de direkt ısıtıl işlem yapılan B7 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat	142
Şekil 6.51. 900 °C’de direkt ısıtıl işlem yapılan B10 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat	143
Şekil 6.52. 1000 °C’de direkt ısıtıl işlem yapılan B10 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat	144
Şekil 6.53. 1100 °C’de direkt ısıtıl işlem yapılan B10 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat	144
Şekil 6.54. Cam ve kademeli ısıtıl işlem yapılan cam-seramik malzemelerin yoğunluk grafiği	146
Şekil 6.55. Direkt ısıtıl işlem yapılan B0 cam-seramiğine ait yoğunluk grafiği	147
Şekil 6.56. Direkt ısıtıl işlem yapılan B3 cam-seramiğine ait yoğunluk grafiği	147
Şekil 6.57. Direkt ısıtıl işlem yapılan B7 cam-seramiğine ait yoğunluk grafiği	148
Şekil 6.58. Direkt ısıtıl işlem yapılan B10 cam-seramiğine ait yoğunluk grafiği ...	148
Şekil 6.59. Cam ve kademeli ısıtıl işlem uygulanarak üretilen cam-seramiklere ait a) sertlik ve b) kırılma tokluğu grafikleri	150
Şekil 6.60. 900°C’de direkt ısıtıl işlem uygulanarak üretilen cam-seramiklere ait a) sertlik ve b) kırılma tokluğu grafikleri	151
Şekil 6.61. 1000 °C’de direkt ısıtıl işlem uygulanarak üretilen cam-seramiklere ait a) sertlik ve b) kırılma tokluğu grafikleri	153

Şekil 6.62. 1100 °C’de direkt ısı işlem uygulanarak üretilen cam-seramiklere ait a) sertlik ve b) kırılma tokluğu grafikleri	154
Şekil 6.63. Kademeli ısı işlem uygulanarak üretilmiş cam-seramiklerin hesaplanan ve deneysel işlenebilirlik sonuçları grafikleri. a) işlenebilirlik parametresi, b) işlenebilirlik testi, c) işlenebilirlik testi sonrası makro görüntü.....	156
Şekil 6.64. Direkt ısı işlem uygulanarak üretilmiş B0 cam-seramiklerin hesaplanan ve deneysel işlenebilirlik sonuçları grafikleri. a) işlenebilirlik parametresi b) işlenebilirlik testi	157
Şekil 6.65. Direkt ısı işlem uygulanarak üretilmiş B3 cam-seramiklerin hesaplanan ve deneysel işlenebilirlik sonuçları grafikleri. a) işlenebilirlik parametresi b) işlenebilirlik testi	158
Şekil 6.66. Direkt ısı işlem uygulanarak üretilmiş B7 cam-seramiklerin hesaplanan ve deneysel işlenebilirlik sonuçları grafikleri. a) işlenebilirlik parametresi b) işlenebilirlik testi	159
Şekil 6.67. Direkt ısı işlem uygulanarak üretilmiş B10 cam-seramiklerin hesaplanan ve deneysel işlenebilirlik sonuçları grafikleri. a) işlenebilirlik parametresi, b) işlenebilirlik testi, c) işlenebilirlik testi sonrası makro görüntü.....	160

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Çeşitli madenlerden vermikülitin kimyasal bileşimi	8
Tablo 2.2. Palabora vermikülit için farklı ham vermikülit dereceleri, partikül büyüklüğü dağılımı ve kütle yoğunluğu	9
Tablo 3.1. Yıllara göre cam tanımının değişimi	18
Tablo 3.2. Bazı mühendislik malzemeleri ile cam-seramiklerin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması	54
Tablo 3.3. Cam-seramiklerin, bazı seramik ve metallerle eğme mukavemetlerinin karşılaştırılması	54
Tablo 3.4. Cam-seramiklerin, bazı cam ve seramiklerle elastik modüllerinin karşılaştırılması	54
Tablo 4.1. Macor işlenebilir cam-seramik malzeme bileşimi	67
Tablo 4.2. Macor işlenebilir cam-seramik malzemelerin mekanik özellikleri	67
Tablo 4.3. Macor işlenebilir cam-seramik malzemelerin termal özellikleri	67
Tablo 4.4. Macor işlenebilir cam-seramik malzemelerin elektriksel özellikleri ...	67
Tablo 4.5. Dicor işlenebilir cam-seramik bileşimi	71
Tablo 4.6. Dicor işlenebilir cam-seramik mekanik özellikleri	71
Tablo 4.7. Dicor işlenebilir cam-seramik termal özellikleri	71
Tablo 4.8. Dicor işlenebilir cam-seramik elektriksel özellikleri	71
Tablo 4.9. Bazı işlenebilir cam-seramik çalışmaları	79
Tablo 4.10. Bazı işlenebilir cam-seramik çalışmalarında kullanılan yöntem ve tespit edilen kristal fazlar	79
Tablo.5.1. Ham (doğal) ve kalsine vermikülitin kimyasal bileşimleri (% ağırlık).....	83
Tablo 5.2. Hazırlanan cam bileşimleri (% ağırlık) ve kodları	83
Tablo 5.3. Cam bileşimlerinin hesaplanan kimyasal analizleri (% ağırlık)	83

Tablo 5.4. DSC grafiklerine göre uygulanan ısıtıl işlem sıcaklıkları tablosu	89
Tablo 5.5. Direkt ısıtmalı ısıtıl işlemde uygulanan sıcaklık ve süreler	89
Tablo 5.6. n değerine bağılı olarak kristallenme mekanizmalarının değışimi	93
Tablo 6.1. XRD analizi sonucunda kademeli ısıtıl işlem uygulanarak üretilen cam-seramiklerde tespit edilen fazlar, kimyasal formülleri ve COD kart numaraları	108
Tablo 6.2. XRD analizi sonucunda B0 bileşimindeki cama direkt ısıtıl işlem uygulanması sonrasında üretilen cam-seramiklerde tespit edilmiş fazlar, kimyasal formülleri ve COD kart numaraları	112
Tablo 6.3. XRD analizi sonucunda B3 bileşimindeki cama direkt ısıtıl işlem uygulanması sonrasında üretilen cam-seramiklerde tespit edilmiş fazlar, kimyasal formülleri ve COD kart numaraları	114
Tablo 6.4. XRD analizi sonucunda B7 bileşimindeki cama direkt ısıtıl işlem uygulanması sonrasında üretilen cam-seramiklerde tespit edilmiş fazlar, kimyasal formülleri ve COD kart numaraları	116
Tablo 6.5. XRD analizi sonucunda B7 bileşimindeki cama direkt ısıtıl işlem uygulanması sonrasında üretilen cam-seramiklerde tespit edilmiş fazlar, kimyasal formülleri ve COD kart numaraları	118
Tablo 6.6. DSC eğrilerinden elde edilmiş cam geçiş ve pik sıcaklık değerleri ...	122
Tablo 6.7. Cam bileşimlerine ait aktivasyon enerjisi değerleri	123
Tablo 6.8. Kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen “n” değerleri ve tespit edilen kristallenme mekanizmaları	126
Tablo 6.9. Camların ve kademeli ısıtıl işlem yapılan cam-seramiklerin yoğunlukları	145
Tablo 6.10. Direkt ısıtıl işlem yapılan cam-seramiklerin yoğunlukları (g/cm ³)	146
Tablo 6.11. Çalışmadaki cam ve cam-seramik malzemelerin yoğunluklarının bazı cam ve cam-seramik malzemeler ile karşılaştırılması	149
Tablo 6.12. Üretilen cam ve cam-seramik malzemelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri	150
Tablo 6.13. 900 °C’de direkt ısıtıl işlem uygulanarak üretilmiş cam-seramik malzemelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri	151

Tablo 6.14.1000 °C’de direkt ısıtım uygulanarak üretilmiş cam-seramik malzemelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri	152
Tablo 6.15.1100 °C’de direkt ısıtım uygulanarak üretilmiş cam-seramik malzemelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri	153
Tablo 6.16.Kademeli ısıtım uygulanarak üretilmiş cam-seramiklerin hesaplanan ve deneysel işlenebilirlik sonuçları	155
Tablo 6.17.Direkt ısıtım uygulanarak üretilmiş B0 cam-seramiklerin hesaplanan ve deneysel işlenebilirlik sonuçları	157
Tablo 6.18.Direkt ısıtım uygulanarak üretilmiş B3 cam-seramiklerin hesaplanan ve deneysel işlenebilirlik sonuçları	158
Tablo 6.19.Direkt ısıtım uygulanarak üretilmiş B7 cam-seramiklerin hesaplanan ve deneysel işlenebilirlik sonuçları	159
Tablo 6.20.Direkt ısıtım uygulanarak üretilmiş B10 cam-seramiklerin hesaplanan ve deneysel işlenebilirlik sonuçları	160

ÖZET

Anahtar kelimeler: Vermikülit, cam, işlenebilir cam-seramik, kristalizasyon, kinetik.

İşlenebilir cam-seramik malzemeler; ergitme ve döküm sonrası şekillendirmeye elde edilen camlara kontrollü kristalizasyon ısı işlemi uygulanması ile üretilirler. Geleneksel metal işleme aletleriyle karmaşık şekillere ve hassas parçalara hızlı ve ekonomik bir şekilde işlenebilirler.

Bu çalışmada, vermiculit cevherinden cam ve işlenebilir cam-seramik malzemelerin üretim imkanları araştırılmıştır. SİVAS/Yıldızeli bölgesi vermiculiti 1050 °C'de kalsine edilmiş, daha sonra SiO₂, Al₂O₃, K₂O, MgF₂ ve B₂O₃ katılarak işlenebilir cam-seramik bileşimleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bileşimler alümina bilyeli değirmende 1 saat süre boyunca öğütme ve karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Homojen karıştırılan tozlar alümina potada 1500 °C'de 1 saat bekleme süresi sonrasında ergitilmiş ve grafit kalıba dökülerek cam üretimi gerçekleştirilmiştir. Döküm sonrasında cam yapıda oluşan iç gerilmelerin giderilmesi amacıyla 600 °C'de 1 saat tavlama ısı işlemi yapılmıştır. Üretilen camların XRD analizleri sonucunda amorf yapıda oldukları tespit edilmiştir. Amorf cam tozlara DTA/DSC yapılarak camsı geçiş ve kristalizasyon ısı işlem sıcaklıkları belirlenmiştir. Belirlenen sıcaklıklarda kademeli ve direkt ısı işlem uygulanarak cam-seramik dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Cam-seramik malzemelerde XRD ile faz analizi, SEM ile mikro yapı karakterizasyonu, termal analiz ile kristalizasyon kinetiği hesaplamaları yapılmıştır. Cam ve cam-seramiklerin mekanik özelliklerin belirlenmesi amacıyla sertlik, kırılma tokluğu ölçümleri ile işlenebilirlik testi uygulanmıştır. Ayrıca Arşimed prensibine göre cam ve cam-seramiklerin yoğunlukları hesaplanmıştır.

Çalışmalar sonucunda kademeli ısı işlem gören B0 bileşimli cam-seramiğin, direkt ısı işlemlerde ise B10 bileşimli cam-seramiğin (1100 ± 10 saat) en iyi işlenebilirliğe sahip olduğu ölçülmüştür. Bu iki cam-seramik işlenebilirlik uygulamaları için tavsiye edilebilir.

CHARACTERIZATION AND MACHINABILITY PROPERTIES OF GLASS-CERAMIC MATERIALS PRODUCED FROM VERMICULITE

SUMMARY

Keywords: Vermiculite, glass, machinable glass-ceramic, crystallization, kinetic.

Machinable glass-ceramic materials are produced by controlled crystallization heat treatment performing to the glasses obtained by melting and casting processes. They can be processed into complex shapes and precision parts with conventional metalworking tools quickly and economically.

In this study, production possibilities of glass and machinable glass-ceramic materials from vermiculite ore were investigated. The vermiculite from SİVAS/Yıldızeli region was calcined at 1050 °C, then SiO₂, Al₂O₃, K₂O, MgF₂ and B₂O₃ were added to prepare machinable glass-ceramic compositions. The prepared compositions were milled and mixed in the alumina ball mill for 1 hour. Homogeneously mixed powders were melted in alumina crucible at 1500 °C for 1 hour and cast into graphite mold and glass production was realized. In order to eliminate the internal stresses in the glass structure after casting, annealing was performed for 1 hour at 600 °C. As a result of XRD analysis, the produced glasses were found to be amorphous. The glass transition and crystallization heat treatment temperatures were determined by DTA / DSC. The glass-ceramic transformation was realized by stepped and direct heat treatment at the determined temperatures. In the glass-ceramic materials, phase analysis with XRD, microstructure characterization with SEM, crystallization kinetics calculations with thermal analysis were performed. In order to determine the mechanical properties of glass and glass-ceramics, hardness, fracture toughness measurements and machinability tests were applied. In addition, the density of glass and glass-ceramics were calculated by using Archimedes principle.

As a conclusion of the studies, it has been determined the glass-ceramic coded B0 exposed to stepped heat treated and the glass-ceramic coded B10 in direct heat treatment (1100 °C 10 hours) having the best machinability performance. These glass-ceramics can be recommended for machinability applications.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Görkemli geçmişlerinden tesadüfi keşifleriyle, etkileyici özellik yelpazeleri ve heyecan verici başarılı ticari ürünlere dönüşmekte olan cam-seramik uygulamaları parlak bir gelecek vadetmektedir. 1953'te bir şekilde kazayla keşfedilmiş olan cam seramik malzemeler, o zamandan günümüze, dünya genelinde araştırma enstitüleri, üniversiteler ve şirketler tarafından ilgi odağı olmuş ve araştırmacıların heyecan verici makaleler yayınlamasının yanı sıra birçok patent ile de ticari ürün yelpazesinde yerlerini almışlardır [1].

Cam seramikler, genellikle reçetesinde çekirdeklendirici katkı maddeleri içeren camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilir. Bu durum, normalde cam imalatında istenmeyen kendiliğinden yüzey kristallenmesinden farklıdır. Kristalizasyon, uygun ve dikkatli bir ısı işlem sürecinin uygulanması sonucunda cam içerisinde kristal fazların çekirdeklenme ve sonrasında büyümeleri ile sağlanır. Cam-seramik malzemeler yapılarında her zaman bir kalıntı camsı faz ile bir veya daha fazla kristal fazı içerirler. Kristallenme, %0,5 ile %99,5 arasında olabileceği gibi genellikle %30 ile %70 arasında değişir. Cam-seramik malzemeler saf oksitler, atıklar veya camlaşabilme özelliği gösteren mineral ve hammaddelerden üretilerler. Saf oksitlerin dışında cam-seramik elde edebilecek malzemelere bakıldığında; doğal volkanik kayalar, doğal mineraller, yüksek fırın cürüfları, uçucu küller ve çimento, demir-çelik, seramik gibi endüstriyel sektörlerde ortaya çıkan bazı atıklar olarak sıralanabilir. Farklı bileşenlerin değişik oranlarda kullanımıyla elde edilen cam-seramik malzemeler günümüzde; işlenebilir cam-seramikler, biyomedikal malzeme uygulamaları, düşük ve sıfır genleşmeye sahip malzemeler, elektronik endüstrisinde kullanılan altlık uygulamaları, refrakter cam-seramik malzemeler, radyoaktif/nükleer atık depoları, uzay ve uçak sanayisinde kullanılan malzemeler gibi birçok alanda kullanılmaktadır [1, 2].

İşlenebilirlik terimi, bir malzemenin belirli kesim koşullarında işlenme kolaylığını tanımlamak için kullanılır. Eğer A malzemesi B'den daha fazla işlenebilirse, bu A malzemesi ile daha yüksek takım ömrünün elde edilebileceği veya o malzemeyi işlemek için daha az güç kullanılması gerektiği ve bu malzemeyi işlerken daha iyi bir yüzey elde edileceği anlamına gelebilir. Ayrıca talaş atma kolaylığı, kesme sıcaklığı, operatör güvenliği vb. işlenebilirliğin diğer kriterleridir [3-5].

Bazı araştırmacılar, camın kristallenmesini kontrol ederek mika içeren cam-seramikleri geliştirmişlerdir. Bu cam-seramikler basit metal kesme aletleri kullanılarak tornalama, delme, frezeleme veya diş açma gibi yöntemlerle işleme için elverişli malzemelerdir. Araştırmacılar tarafından üretilen cam-seramiklerde, florlogopit mika fazı ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) oluşmuştur [6-10]. Macor, Dicor, Vitronit, Photoveel ve diğer işlenebilir cam-seramik markaları, mikro yapılarında mika kristalleri içermektedir ve bu sayede işlenebilir cam-seramik olarak endüstride yerlerini almışlardır. Metallerin ve sızdırmazlık camlarının çoğu yüksek termal genişleme katsayısına sahip olup porozite içermezler ve genel olarak yüksek voltajlarda, çeşitli frekanslarda ve yüksek sıcaklıklarda mükemmel yalıtıkcıdır. Uygun bir ısıtma işlem uygulandığında, işlenebilir cam-seramikler vakumlu ortamlarda aşınmazlar ve gaz çıkışına sebebiyet vermezler. Sıradan metal işleme aletleriyle karmaşık şekillere ve hassas parçalara hızlı ve ucuz bir şekilde işlenebilirler. İşlenebilir cam-seramikler, CNC v.b. tezgahlarda işlenip nihai ürün formuna getirildikten sonra herhangi bir ısıtma işlemi gerektirmezler. Bazı dental ve biyoaktif cam-seramikler de modern CAD-CAM teknikleri kullanılarak işlenebilir. Macor markasının uygulamaları; vakum ortamı besleme kanalları için izolatörler, mikrodalga cihazları için başlıklar ve pencereler, mikroskoplar için örnek tutucular, uzay ve uçak endüstrisi bileşenleri, kaynak nozulları, bağlantı elemanları ve tıbbi ekipmanlar olarak bilinmektedir [11-13].

Doğal hammaddeler ve atıklardan cam seramik malzemeler üretimine yönelik birçok araştırmacı tarafından çalışmalar yapılmış olup elde edilen olumlu sonuçlar literatürde yerini almıştır [14-26].

Bu tez çalışmasının amacı, doğal mineral olan vermikülit kullanılarak işlenebilir cam-seramik malzemelerin üretim imkânlarının araştırılmasıdır. Sivas/Yıldızeli bölgesinden çıkarılan vermikülit cevheri, flor kaynağı olarak MgF_2 ve cam bileşimini tamamlama amaçlı bazı oksitler kullanılarak dört farklı bileşim hazırlanmıştır. 1500 °C'de ergitilen bileşimler grafit kalıplara dökülerek şekillendirilmiş daha sonra camı amorf yapının tespiti için X-Işınları Difraktometresinde (XRD) analizleri yapılmıştır. Amorf yapıdaki camların kontrollü kristalizasyonu için camlar Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizine tabi tutulduktan sonra, belirlenen endotermik ve egzotermik pikler yardımıyla hem ısı işlem sıcaklıkları belirlenmiş hem de kristalizasyon kinetik enerjileri hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra cam bileşimlerine tek kademede farklı sürelerde ısı işlemleri de uygulanarak işlenebilir cam-seramikler elde edilmiştir. Üretilen işlenebilir cam-seramik malzemelerin yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu ve işlenebilirlik testleri yapılmıştır. Cam-seramiklerde oluşan kristal fazlar XRD ile tespit edilmiş, kristalizasyon kinetik enerjileri ise DSC termogramlarından elde edilen pikler üzerinden hesaplanmıştır. Mikro yapılar Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yardımıyla incelenmiştir. Üretilen cam-seramiklerin işlenebilirlik özellikleri farklı ısı işlem uygulamaları sonucunda oluşan kristal fazlarla birlikte karşılaştırılarak vermikülit esaslı işlenebilir cam-seramiklerin özellikleri irdelenmiştir.

BÖLÜM 2. VERMİKÜLİT

2.1. Vermikülitin Tarihi

Vermikülit, sulu bir filosilikat mineralidir ve yüksek sıcaklıklara ani ısıtıldığında genişlemektedir. Vermikülit ilk olarak 1824'te Worcester Massachusetts'te tespit edilmiştir. Yoğun ısıya maruz kaldığında, küçük kurtlara benzeyen çeşitli biçimlerde genişlemektedir. Minerale verilen Vermikülit ismi Thomas H. Webb tarafından, mineralin genişletildikten sonra kurtçuklardan oluşan bir yığın gibi gözüktüğünden dolayı verilmiştir. Vermikülit minerali 1900'lü yılların başlarında endüstriyel alanlarda kullanılabileceği düşünülene kadar bilimsel bir merak olarak anılmış, ticari olarak ilk madencilik faaliyeti ise 1915 senesinde Amerika'nın Colorado bölgesinde yapılmıştır. Malzeme piyasada tungsten külü olarak satılmaya başlanmış ancak yeterli miktarlarda alıcı bulamadığından dolayı üretici şirket iflas etmiştir. İlk başarılı vermikülit madenciliği Zonolite şirketi tarafından Libby, Montana'da 1923 yılında yapılmış ve maden 1990 yılına kadar çalıştırılmaya devam etmiştir.

Dünya'daki vermikülit madenlerinin en büyüğü Güney Afrika Cumhuriyeti'ndedir. Önemli miktarlarda vermikülit madeni üretimi yapan ülkeler Amerika, Avusturalya, Brezilya, Çin, Japonya, Rusya ve Zimbabve'dir. 1999 yılında, ABD'de çalışmakta olan aktif üç vermikülit madeninden ikisi Güney Carolina, diğeri ise Virginia'da bulunmaktadır. Bu madenlerden çıkarılan konsantre haldeki vermikülit ülkenin içerisinde yer alan genişletirme tesislerine gönderilmektedir. Amerikan vermikülit üreticileri iç piyasadan tedarik ettiği konsantre vermikülitte ilave olarak, bazı işletmeler yabancı kaynaklardan da vermikülit ithalatı yapmaktadır. Özellikle Güney Afrika' dan tonlarca ithal edilmiştir [27].

2.2. Vermikülitin Tanımı

Vermikülit, katmanlı yapıları içinde su molekülleri içeren, hidratlanmış levha magnezyum-alüminyum-demir silikatlardan oluşan bir 2:1 filossilikat mineral grubunun adıdır [28, 29]. İki tetrahedral tabaka arasında yer alan bir oktahedral tabakadan oluşmaktadır [30]. Hızlı bir şekilde 870 °C ile 1100 °C'ye ısıtıldığında, tabaka içi su buharına dönüşür ve yapı içinde üretilen basınç, genleşme olarak bilinen bir işlemle vermicülit silikat katmanını bozar [31, 32]. Bu işlem nedeniyle, hacmi işlenmemiş ham halinin sekiz katından daha fazla hale gelir [33, 34]. Genleşmiş vermicülit, ısı yalıtım özelliklerinin yanı sıra hafiftir. Aynı zamanda oldukça gözeneklidir, suda ve organik çözücülerde çözünmez, toksik değildir ve iyi emme özelliklerine sahiptir [35, 36]. Bu fiziksel özellikler çok çeşitli uygulamalarda kullanılmasını sağlar [37-39]. Şekil 2.1.'de Sivas/Yıldızeli bölgesinde faaliyet gösteren Organik madencilik A.Ş.'nin ürünü olan ham ve genleştirilmiş vermicülitte ait fotoğraflar gösterilmektedir [27].



Düşük termal enerji transferi nedeniyle, vermicülit düşük bir özgül ısı kapasitesine sahiptir ve bu nedenle genleşmeleri için önemli miktarda enerji gerektirir [38, 40]. Petrol veya doğal gaz ile çalışan döner veya dikey fırınlar kullanılarak genleşme için yüksek enerji gereksinimi, geleneksel termal metodoloji kullanılarak vermicülitin endüstriyel işlemlerini sınırlayan sorunlardan biridir. Yüksek enerji tüketiminden ayrı olarak, geleneksel genleşme yönteminin diğer sınırlamaları, büyük alan gereksinimleridir. Ayrıca karbon monoksit (CO) gibi tehlikeli gaz emisyonları,

karbon dioksit (CO_2), azot (NO_x) ve kükürt oksitleri (SO_x), büyük miktarda toz ve partikül madde emisyonu, kötü proses kontrolü ve fosil yakıtlara aşırı bağımlılık gibi karşılaşılan bazı zorluklar da bulunmaktadır. Genleştirme sırasında yüksek sıcaklıklara ($700\text{ }^\circ\text{C}$) çıkılmakta ve soğumaları da birkaç saat sürmektedir. Bu, pazarlama ve dağıtım sürecini yavaşlatmaktadır [38]. Bu nedenlerden dolayı vermikülitin gelişmesi çeşitli zorluklar ve fırsatlar içeren bir süreçtir.

2.3. Vermikülit Türleri

Genel olarak, vermikülit iki ayrı grupta sınıflandırılır, bunlar makroskobik vermikülit ve vermikülit killeridir.

2.3.1. Makroskobik vermikülit

Makroskobik vermikülitler genellikle bronz bir parlaklıkta ve kahverengi renktedir. Flogopitin değişmesinden kaynaklananlar sarı ila sarımsı-kahverengi iken, biyotitin değişmesi nedeniyle oluşanlar ise siyah, kahverengimsi-siyah ve yeşil renktedir. Kimyasal olarak makroskobik vermikülit, magnezyum ve su bakımından zengindir, ancak demir oksit ve potasyum oranı, diğer kimyasal bileşenlere kıyasla çok daha azdır. Bu mineral grupları, biyotit veya flogopitten kaynaklanmaktadır. Orijinal biyotit veya flogopitte vermikülit içerisindeki modifikasyona, FeO 'nun Fe_2O_3 'e dönüştürülmesi eşlik eder [41].

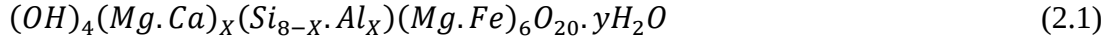
Vermikülit dışında, mika kaynaklı ana mineral, karışık katmanlı mika/vermikülittir. Biyotit ve vermikülitin birbirine karışması düzenli ise o zaman mineral hidrobiyotit olarak adlandırılır [42]. Vermikülit ile karşılaştırıldığında, hidrobiyotit daha fazla demir ve kayda değer miktarda potasyum içerir. Hidrobiyotit ile kıyaslanarak, karışık tabaka flogopite/vermikülit'e hidrofloproit denir [43]. Makroskobik vermikülit oluşumundan sorumlu ana faktörler ayrışma, yer altı suyu alterasyonu ve düşük dereceli metamorfik süreçlerdir. Endüstriyel dereceli vermikülit durumunda, tortular, makroskobik biyotit mika/demir içeren flogopit/kloritin yıpranması ve yeraltı suyunun alterasyonu ile oluşur [33, 39, 44, 45].

2.3.2. Vermikülit killeri

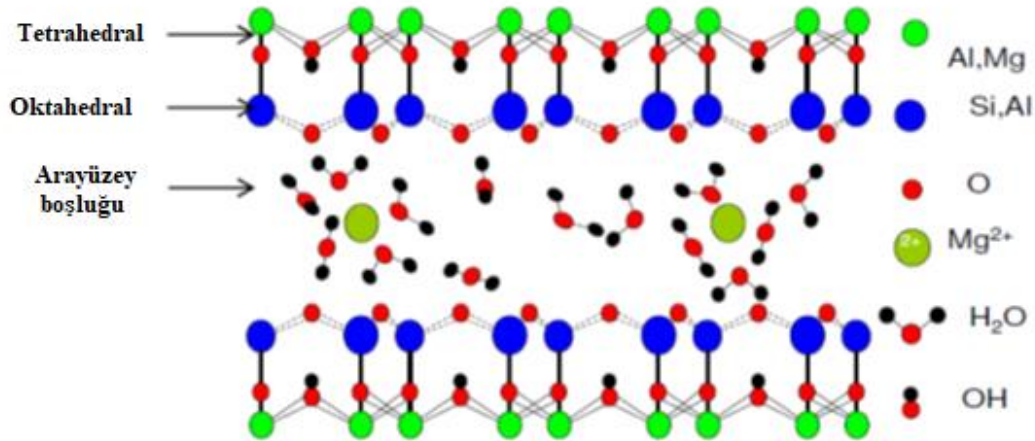
Vermikülit killeri, iki tip altında sınıflandırılmış farklı ana malzemelerden kaynaklanmaktadır. Baskın oktahedral Al^{3+} iyonu içeren grubuna alumin tipi denmektedir. Bu tipte, Si^{4+} iyonlarının tetrahedral konumları makroskopik vermikülitlerle aynı düzende Al^{3+} iyonları ile değiştirilir. İkinci tip, baskın oktahedral iyonlar ve tetrahedral konumlar olarak Fe^{3+} ve Mg^{2+} 'nin Si^{4+} tarafından işgal edildiği silisli bir tiptir. Birçok literatür taraması, alumin tipinin ortaya çıkmasının, genellikle mika ile ilişkili olan asit magmatik kayalardan kaynaklanan topraklarda bulunabileceğini ortaya koymaktadır. Silisli tip olması durumunda, mika içermeyen bazik magmatik kayalardan oluşmaktadır. Alümin ve silisli vermikülit kil tipleri ile ana materyalleri arasındaki ilişkiden dolayı, alümin tip vermikülit kilinin mika değişim ürünü olduğu gözlenirken, silisli tip vermikülit kilin silika, alümina, demir ve magnezyumun birincil oksitlerinden bir sentez ürünü olduğu görülmüştür. Her iki vermikülit kil tipi de kaba taneli makroskopik vermikülitin trioktahedral yapısının aksine, dioktahedral olma eğilimindedir [41, 46].

2.4. Vermikülitin Yapısı ve Kimyasal Kompozisyonu

Vermikülit mineralleri, ayrışma veya hidrotermal alterasyonun etkisi altında biyotit veya flogopitlerin hidrasyonu ile oluşmaktadır [28, 33]. Bu işlem, hidrotermal sıvının (çoğunlukla sıcak su) reaksiyonu ile ana biyotit veya flogopitin dönüştürülmesini içerir. Mika minerallerinden vermikülit oluşumu sürecinde (biyotit ve flogopit), kuvvetli bağlanma düzeneği ile birbirine bağlanmış ve düşük nem içeriğine sahip, kristal kafes tabakaları içinde su moleküllerinin ara tabaka boşluğuna sokulmasını izleyen atomların hafif bir yeniden düzenlemesi durumu vardır (katyonik değişim) [37]. Ana mikadaki ara tabaka potasyum iyonları K^+ , Mg^{2+} gibi diğer katyonlar veya Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının kombinasyonu ile değiştirilir. Bu işlemde elde edilen vermikülit katmanlar arası nemlendirilmiş ve zayıf Van der Waals bağları ile birbirine bağlanmıştır. Vermikülit ara tabaka boşluğundaki zayıf bağ ve su varlığı kabarma ve genişleme kabiliyetine neden olur. Aşağıda gösterilen formül, trioktahedral vermikülit için genel moleküler formüldür [28, 37, 47].



İkinci parantez içindeki atomlar su molekülleri ile çevrili değiştirilebilir bir katmanlar katyonunu temsil etmektedir. Dördüncü parantez içindeki atomlar oktahedral tabaka katyonlarına karşılık gelirken üçüncü parantez tetrahedral katmanı göstermektedir [30, 37]. Şekil 2.2.'de vermikülitin yapısal diyagramı oktahedral, tetrahedral ve sulu tabaka katyonları ile gösterilmektedir. Katmanlar arası boşluk, tam bir vermikülit dönüşümü olduğunda, hidratlanmış katmanlar arası magnezyum katyonları tarafından işgal edilir. Hidrasyon derecesi ve ara tabaka katyonlarının tipi, fiziksel ve kimyasal davranışları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve bu nedenle genleşme özelliğini ve uygulamalarını etkiler.



Şekil 2.2. Vermikülit yapısal diyagramı [48].

Tablo 2.1. Çeşitli madenlerden vermikülitin kimyasal bileşimi [38].

Bölge	SiO ₂	TiO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Kolombiya	44.50	0.73	13.06	-	6.91	1.24	0.11	24.1	2.88	0.26	0.6
Palabora	38.00	1.12	9.46	-	2.94	-	-	27.9	0.74	-	4.42
Brezilya	39.94	1.13	9.27	0.06	-	6.69	0.04	25.48	0.2	0.04	3.54
Batı Çin	43.22	1.01	11.87	0.16	-	4.28	0.01	24.27	0.4	0.71	7.48
Doğu Çin	36.61	1.16	13.91	0.03	-	14.29	0.12	14.75	1.17	0.6	6.49
Mısır	39.15	1.21	12.20	0.25	1.54	8.36	-	22.06	0.53	-	10.3

Çok sayıda araştırmacı, vermikülitin kimyasal bileşiminin, atomik absorpsiyon spektroskopisi [34], elektron mikroskobu [49-52] ve X-Işını Floresan analizi [32, 38, 53] gibi farklı analiz teknikleri kullanılarak, farklı maden bölgelerinden kimyasal analizine çalışmışlardır. Çeşitli araştırmacılar tarafından farklı jeolojik maden

lokasyonlarından vermikülit mineralleri üzerinde yapılan kimyasal kompozisyon analizleri Tablo 2.1.'de gösterilmektedir [38].

Sonuçlar, test edilen farklı numunelerdeki, ancak farklı oranlardaki benzer kimyasal bileşimleri göstermektedir. Farklı jeolojik alanlardan değişik vermikülit kimyasal bileşimlerinin miktarındaki farklılıklar, değişik dönüşüm modları, ana mika ve alterasyon derecesi nedeniyle olabilir. Bazı örneklerde yüksek K_2O ve düşük MgO içeriğinin varlığı, saf vermikülitte potasyum iyonunun az miktarda bulunması veya hiç bulunmamasından dolayı eksik vermikülit oluşum alterasyonu süreci nedeniyle karışık bir mika-vermikülit tabakasına sahip olma olasılığını öne sürmektedir [34, 37]. Bunların, vermikülit oluşum sürecinin ara ürünleri olan hidrobiyotit ya da hidroflgopit olma olasılığı vardır [38, 54].

2.5. Vermikülitin Fiziksel Özellikleri

Ham vermikülit, farklı partikül ebatları aralığına göre beş farklı sınıfta (mikron, çok ince, ince, orta ve iri dereceler) karakterize edilir. Farklı dereceler ve ilişkili partikül büyüklüğü ve ham vermikülitin kütle yoğunluğu Tablo 2.2.'de verilmektedir. Tüm vermikülit kalitelerinin boyutunun 0,250 mm ile 8,00 mm arasında değiştiği, gevşek kütle yoğunluğunun ise 700-1050 mm arasında değiştiği görülmektedir [55, 56].

Tablo 2.2. Palabora vermikülit için farklı ham vermikülit dereceleri, partikül büyüklüğü dağılımı ve kütle yoğunluğu [55, 56].

Tane boyutu	Ham vermikülit		Genleştirilmiş vermikülit	
	Partikül boyut dağılımı (mm)	Sıkı olmayan bulk yoğunluk (kg/m^3)	Ürün bulk yoğunluğu (kg/m^3)	Spesifik yüzey alanı (m^2/g)
Mikron	0.250-0.710	700-850	90-160	6.4
Çok ince	0.355-1.000	800-950	80-144	5.4
İnce	0.710-2.000	850-1050	75-112	4.4
Orta	1.40-4.00	850-1050	72-90	4.0
İri	2.80-8.00	850-1050	64-85	3.8

Tablo 2.2.'de ayrıca genleştirilmiş vermikülitin kütle yoğunluğu ve spesifik yüzey alanı için Vermikülit Derneği (The Vermiculite Association) standardı verilmiştir [56]. Vermikülit Derneği uluslararası vermikülit endüstri ticaret birliğidir ve bu nedenle endüstri standartlarını belirlemektedir. Vermikülit işleme tesisleri, Vermikülit Derneği standardı içinde kütle yoğunluğuna sahip bir genleştirilmiş

vermikülit ürünü üretmeyi amaçlar ve bu yoğunluk aralıkları dışında genleştirilmiş vermikülitler endüstriyel uygulamalar için ticari olarak kabul edilebilir bir ürün olamaz. Kütle yoğunluğu ne kadar düşük olursa, genleştirilmiş vermikülit ürünün kalitesi o kadar iyi olur, çünkü vermikülit uygulamalarının çoğu bu özelliğe dayanır [56]. Vermikülitin diğer tipik fiziksel özellikleri, 1200 °C ile 1320 °C arasındaki ergime noktası ve 1150 °C ile 1250 °C arasındaki sinterlenme sıcaklığıdır.

2.6. Ham ve Genleştirilmiş Vermikülit Uygulamaları

Ham vermikülitin yalnızca sondaj çamurunda sirkülasyon sağlama, yangına dayanıklı duvar panosunda dolgu malzemesi ve çeliğin tavlanması için kullanılan kısıtlı uygulamaları vardır. Bu nedenle, ham vermikülit piyasaları sınırlıdır [38]. Şekil 2.3. Brezilya'dan elde edilen orta dereceli vermikülitin ham ve genleştirilmiş şeklini göstermektedir [38].



Şekil 2.3. a) Orta dereceli Brezilya Ham vermikülit, b) Orta dereceli Brezilya genleştirilmiş vermikülit [38].

İşlenmiş ham vermikülitin kütle yoğunluğu, fırında tutma süresine, fırın sıcaklığına ve fırın verimine bağlı olarak 640 kg/m^3 ile 1120 kg/m^3 aralığından 64 kg/m^3 ile 160 kg/m^3 aralığına indirgenmiştir. Temel biyotit ve flogopitin mineralojisi ve bozulma aşaması, genleşme derecesini de etkiler [34, 41]. Ortaya çıkan hafif malzeme düşük yoğunluğa sahip, kimyasal olarak etkisiz ve olağanüstü termal, akustik, adsorban ve yangına dayanıklı özelliklerle birlikte oldukça gözenekli bir yapıya sahiptir [32, 38, 50, 56, 57].

Bu özellikler vermikülitin inşaat, tarım, bahçecilik, tıp ve kozmetik endüstrileri gibi çeşitli endüstriyel uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaya uygun olmasını sağlar [37, 39, 56]. Tarımsal ve bahçıvanlık amaçlı olarak, toprağın havalandırılması ve nem tutmasını geliştirmek için bir ortam olarak kullanılır. Ayrıca hayvan yemi, toprak şartlandırma, herbisitler ve böcek ilacı için gübre taşıyıcı olarak kullanılır [56, 58]. Vermikülit, İnşaat ve hafif agrega uygulamalarında, hafif beton ve şaplar, inşaat levhaları, yanmaz alçı levhalar ve refrakter levhalar olarak kullanılır [56, 59]. İzolasyon malzemesi uygulamaları için, genleştirilmiş vermikülit, gevşek dolgu yalıtımı, yangın koruması, refrakter ve yüksek sıcaklık yalıtımı için kullanılır [38]. Genleştirilmiş vermikülitin diğer uygulamaları arasında, sudan metalik iyonların geri kazanımı ve su arıtması için bir emici ortam olarak kullanılması bulunmaktadır [60-62]. Genleşmiş vermikülitin daha iyi dereceleri (ince, çok ince, mikron), otomobil endüstrisinde fren balatası ve ayrıca yüzme havuzu kaplamaları olarak kullanılır [56].

BÖLÜM 3. CAM VE CAM SERAMİKLER

3.1. Camın Tarihçesi

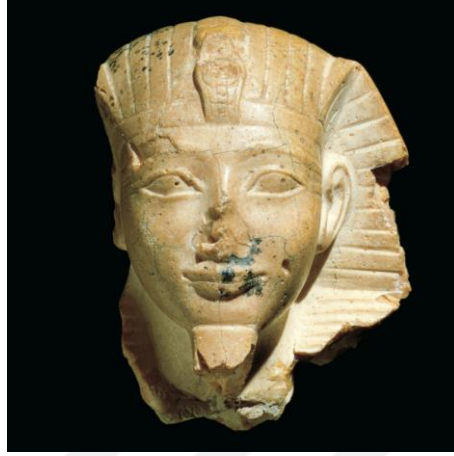
Taş devrindeki insan, doğal olarak oluşan obsidiyen camı, siyah volkanik cam ve tektitleri (Şekil 3.1.) silah ve dekoratif objeler yapmak için kullanmıştır. Mısır ve Doğu Mezopotamya'daki arkeolojik bulgular ilk üretilen camın M.Ö. 3000'e dayandığını göstermektedir. En eski cam vazo parçaları, M.Ö. 16. yy'da Mezopotamya'da bulunmuş ve cam endüstrisinin kökenlerinin kanıtlarını temsil etmektedir. Mezopotamya'nın yanı sıra, aynı zamanda Mısır'da, Mycenae'de (Yunanistan), Çin'de ve Kuzey Tirol'de içi boş cam üretimi de gelişmiştir. Asur kralı Aşurbanipal (M.Ö. 669-626) kütüphanesinden ilk cam el kitabı M.Ö. 650'ye kadar uzanmaktadır [63, 64].



Şekil 3.1. Tektit camı [65].

Antik cam heykel çok nadirdir. Şekil 3.2.'de gösterilen bilinen en eski cam portre, muhtemelen Tutankamen'den yaklaşık 60 yıl önce Mısır'ın hükümdarı olan II. Amenhotep zamanına aittir. Heykelin kraliyet başlığı takıyor olması ve kulaklarının deliksiz olması detayları figürü tanımlamaya yardımcı olmaktadır. Kral Tutankamon

(M.Ö. 1341-M.Ö. 1323) ve sonrasındaki tüm firavunların kulakları deliktir. Mavi camdan üretilen heykel, uzun cenaze törenlerinden dolayı artık bronzlaşmıştır [66].



Şekil 3.2. Kral II. Aminhotep portresi (yaklaşık M.Ö. 1450-1400) [66].

M.Ö. 16. yüzyılın ortalarında tanıtılan çekirdek biçimlendirme tekniği, ilk cam kapların bazılarını biçimlendirmek için kullanılmıştır. En eski cam vazo parçalarından olduğu kabul edilen vazo Şekil 3.3.'te gösterilmektedir [66].



Şekil 3.3. Vazo, 18. Mısır Hanedanı; (yaklaşık M.Ö. 1400-1300) [66].

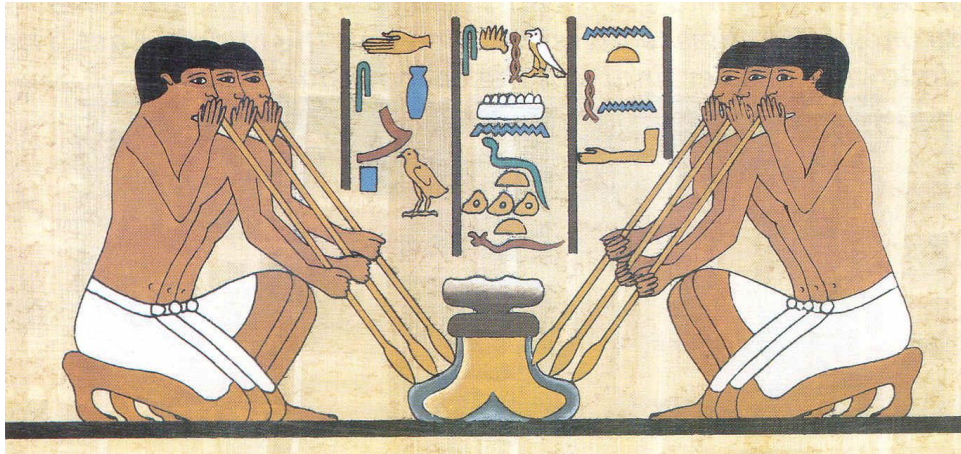
Muhtemelen Lübnan civarında M.Ö. yedinci ila üçüncü ya da ikinci yüzyıllara geniş bir yelpazede cam başlı kolye (Şekil 3.4.) üretilmiştir. Geleneksel olarak, bu nesneler o bölgedeki çok sayıda buluntuya dayanarak Fenike cam ustalarına atfedilmiştir. Kolyeler sakallı erkek başları, şeytani maskeler ve koçbaşları şeklinde yapılmıştır. Cam üreticileri, ayırıcı bir maddeyle kaplanmış bir metal çubuğun ucuna sıcak cam

sarmıştır. Detaylar damlalar ve renkli cam izleri ile şekillendirilmiştir. Üzerine halka eklenerek asılabilir duruma getirilmiştir. En az 10 farklı tip kafa bilinmektedir, ancak üretimlerinin benzerliği ortak bir kökene işaret etmektedir. Bu kolyeler yaygın olarak dağıtıldığından, uzmanlar nerede yapıldıklarına göre bölünmüşlerdir [66].



Şekil 3.4. İnsan Başlı Kolye, (yaklaşık 400-250 B.C.) [66].

Başlangıçta cam yapımı yavaş ve maliyetli olduğundan lüks bir üründü ve çok az insan bunu karşılayabiliyordu. 1. yüzyılın sonlarında yeni “cam üfleme” tekniğinin keşfi cam yapımı tarihinde devrim niteliğindeki bir olay olmuştur. Bu buluş Suriyeli zanaatçılara atfedilmiştir. Cam üfleme tekniği cam üretimini daha kolay, daha hızlı ve daha ucuz hale getirmiş ve ilk kez sıradan vatandaşlar için cam kullanılmıştır. Cam üfleme araç ve teknikleri bulunuşunun üzerinden yüzyıllar geçmesine rağmen çok az değişmiştir (Şekil 3.5.) [64, 67].



Şekil 3.5. Cam üflemeyle ait görsel [68].

Cam sanatı, Roma İmparatorluğu’nda gelişerek Batı Avrupa ve Akdeniz’e yayıldı. Cam, Roma İmparatorluğu sınırlarının ötesindeki en önemli ticaret kalemlerinden biriydi. İskenderiye’de M.S. 100 civarında temiz cam keşfedildiğinde mimari

amaçlar için kullanılmaya başlandı. 13. yüzyılın sonunda Venedik'te bir cam endüstrisi geliştirildi (M.S. 1096-1270). 1291'de, cam yapım ekipmanları Venedik adası Murano'ya transfer edildi ve burada "cristallo" (renksiz cam) Angelo Barovier tarafından icat edildi. Cam endüstrisinde teknolojiyi gizli tutma konusunda baskın olan Venedikli esnafların çabalarına rağmen, kısa sürede Avrupa'ya yayıldı. Almanya'da ve diğer kuzey Avrupa ülkelerinde cam yapımı 1400'lerin sonlarında ve İngiltere'de ise 1500'lerde önemli hale gelmiştir. Bir İngiliz cam üreticisi olan George Ravenscroft (1618-1681), 1674'te cam tarihinde büyük bir atılım olan kurşun camını geliştirmiştir (Şekil 3.6.) [64, 67].



Şekil 3.6. George Ravenscroft cam işleri tarafından üretilmiş bir bardak [69].

Camın geçmişindeki önemli tarihlere ve olaylara bakacak olursak; bugün bildiğimiz şekliyle cam, birçok kültürden etkilenen ilginç bir evrim geçirmiştir. Cam bilinen 5000 yıllık uzun bir geçmişe sahiptir. Aşağıda camın gelişimi özetlenmiştir: [63, 66].

- a) M.Ö. 3100, Mısır'da en eski cam eserler bulundu. İlk cam muhtemelen Mısır'da üretildi.
- b) M.Ö. 1500, Mısır ve Suriye'de kalıplardan yapılmış küçük cam eşyalar bulundu.
- c) M.Ö. 650, İlk cam yapımı el kitabı Asur Asurbanipal Kütüphanesi yazıldı.
- d) M.S. 1. Yüzyıl, Babil bölgesinde cam üfleme tekniği icat edildi.
- e) M.S. 25-400, Roma döneminde Akdeniz bölgesinde cam ergitme ve şekillendirme teknolojisi hızlı gelişti ve büyüdü.

- f) M.S. 100, cam maliyeti hızla düştü ve ilk kez sıradan vatandaşlar için uygun hale geldi.
- g) M.S. 600-699, camda güçlü İslami etkiler görüldü.
- h) M.S. 1000, Venedik cam merkezinin cam üretiminde hakimiyeti görüldü. Murano Adası büyük bir cam merkezi haline geldi.
- i) M.S. 1226, “Geniş Levha” ilk olarak Sussex’te üretildi.
- j) M.S. 1330, Fransız cam ustası Fransa, Rouen’de “taç camı” üretti.
- k) M.S. 1500, Angelo Barovier “cristallo”, berrak, renksiz camı icat etti.
- l) M.S. 1590, Hollanda da cam teleskop ve mikroskop lensleri geliştirildi.
- m) M.S. 1600, Fransa cam endüstrisinde büyük bir güç oldu.
- n) M.S. 1608, İlk Amerikan camı Jamestone’daki yerleşimciler tarafından yapıldı.
- o) M.S. 1620, Londra’da “Üflemeli levha” üretimi yapıldı.
- p) M.S. 1676, İngiliz cam üreticisi George Ravenscroft, kurşun camı formülü için patentini aldı.
- q) M.S. 1688, “Cilalı levha” Fransa’da üretildi
- r) M.S. 1690, Orange of William, bu endüstrinin gelişmesini ve genişlemesini teşvik eden bir yasa çıkardı.
- s) M.S. 1745, Cam Tüketim Yasası İngiltere’de kabul edildi
- t) M.S. 1765, “Kristal cam” üretimi ile cam endüstrisinde yeni bir çağ başladı.
- u) M.S. 1773, İngiltere’deki Ravenshead’te cilalı cam plaka cam işleri kuruldu
- v) M.S. 1800, Endüstri devrimi, cam endüstrisinde yeni bir dönem başlattı. Geliştirilmiş özelliklere sahip sentetik camlar ilk kez kullanıldı.
- w) M.S. 1827, Amerika’da cam pres makinası icat edildi.
- x) M.S. 1834, Robert Lucas Chance “İyileştirilmiş Silindir Levha”yı tanıttı.
- y) M.S. 1843, Henry Bessemer, “Float glass” üretimini tanıttı.
- z) M.S. 1847, James Hartley “Rulo levha” yı icat etti.
- aa) M.S. 1867, İlk rejeneratif cam ocağı kullanılmaya başlandı. Alman kardeşler, Freiderich, Karl, Hans, Werner ve Wilhelm tarafından Alman patenti alındı.
- bb) M.S. 1875, Almanya’da teknik gözlükler geliştirildi
- cc) M.S. 1903, Michael Owens tarafından otomatik bir cam üfleme makinesi icat edildi

- dd) M.S. 1913, “Düz Çizilmiş Sac” Tekniği Belçika’da tanıtıldı.
- ee) M.S. 1950-1960 Cam bilimi önemli bir araştırma disiplini oldu. Ford Motor Company tarafından ana cam araştırma merkezi kuruldu.
- ff) M.S. 1959 “Float cam” İngiltere’de Sir Akistair Pilkington tarafından ticari camların üretiminde kullanılmaya başlandı.
- gg) M.S. 1984, Fransa’nın Rennes kentinde Marcel ve Michael Poulain ve Jacques Lucas tarafından ilk florür camı keşfedildi.

Cam, günlük yaşamımızda geniş uygulama alanları olan bir malzemedir. İnşaat, ulaşım, elektronik, tıp, seramik ve enerji gibi birçok sektöre hizmet vermektedir. Cam, istenen camın amacına ve türüne bağlı olarak şeffaf, opak veya yarı saydam olabilir. Günümüzde cam üreten birçok marka bulunmaktadır. Dünyanın en iyi 12 cam üretim şirketi olan Saint-Gobain, AGC Group, Corning Inc., Murata Manufacturing Co. Ltd, The NSG Group, Kyocera Corp., Schott AG, Vesuvius plc, CoorsTek, Inc ve RHI AG firmaları camın gelecek tarihini yazmaya günümüz itibarıyla devam etmektedirler [70].

3.2. Camın Tanımı

Camın doğasının karmaşık olduğu ancak hazırlanmasının nispeten basit olduğu bilinmektedir. Bilim ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte cam kavramı zaman içinde kademeli olarak değişmiştir. Bu durum, temel olarak gelişmiş cam karakterizasyon cihazlarının keşfedilmesi ve camın doğasının anlaşılmasının genişletilmesi nedeniyle olmuştur. Sonuç olarak literatürde, farklı yazarlar tarafından farklı zamanlarda önerilen farklı cam tanımları yer almaktadır. Bu tanımlar yayın yılı ve yazara göre Tablo 3.1.’de gösterilmiştir. Tabloda açıklanan gerçekler bize cam tanımının zamanla ve bir yazardan diğerine değiştirildiğinin açık bir resmini sunar.

Başlangıçta, cam geleneksel tanımı aşırı soğutulmuş sıvı veya katı olarak aşırı soğutulurlar şeklinde yapılmıştır. Bu tanım [71] günümüz yayınları [72] ve eski yayınlarda bulunmaktadır. 1930’da Simon [73], camı bir kimyager bakış açısından; fizikokimyasal anlamda cam, donmuş, az soğutulmuş bir sıvı olarak

tanımlanmaktadır. Ancak bu tanımlardan bir şey açıktır ki, o zamanlarda cam, sadece daha yüksek sıcaklıktaki erimiş camın (sıvı) katı sıcaklığına kadar soğutulması ile hazırlanmıştır. Diğer cam hazırlama süreçleri o zamanlar belki de bilinmemekteydi.

Tablo 3.1. Yıllara göre cam tanımının değişimi [14,15,71-88].

Yazar	Yıl	Tanımlama
?	?	Camlar aşırı soğutulmuş sıvılardır veya katı olarak aşırı soğutulurlar.
Simon	1930	Fiziko kimyasal anlamda cam, donmuş, az soğutulmuş bir sıvıdır.
Zachariasen	1932	Bir camın genişletilmiş üç boyutlu bir ağı vardır ve enerji içeriği karşılık gelen kristalinkiyle periyodiklik ve simetri olmadan karşılaştırılabilir.
Tamman	1933	Camsı durumda, katı, kristalize olmayan malzemeler vardır.
Morey	1938	Cam, söz konusu maddenin ergimiş durumdan soğutulduklarının bir sonucu olarak, çok yüksek viskozite değerine ulaşmış tüm pratik amaçlar için kristallenmeden rijit bir duruma soğutulmuş bir inorganik maddedir.
ASTM	1945	Cam, kristalleşmeden sert bir duruma soğuyan inorganik bir füzyon ürünüdür.
Jones	1956	Cam normal sıvı durumundan soğutulmasıyla oluşturulan, herhangi bir sıcaklıkta süresiz bir şekilde değişmeyen ancak viskozitesinde artan bir artışla az veya çok sertleşen bir malzemedir.
Winter	1957	Cam, cam şekillendirme sıcaklığı altında, T_v , katı bir cisimdir ve viskozitesi 10^{15} poise değerindedir.
Mackenzie	1960	İçinde üç boyutlu atomik periyodikliğin olmadığı ve viskozitesi yaklaşık 10^{14} poise değerinden büyük inorganik veya organik olsun, herhangi bir izotropik malzeme, cam olarak tanımlanabilir.
US-NRC	1968	Cam, camsı geçişi sergileyen X-ışını analizinde amorf yapı gösteren bir katıdır. Katı amorf bir fazın, ısı kapasitesi ve genleşme katsayısı gibi kristal benzeri değerlerden sıvı benzeri değerlere, değişen sıcaklıkta türevsel termodinamik özelliklerde az çok ani bir değişim gösterdiği algılanabilen malzeme olarak tanımlanır,
Doremus	1973	Cam amorf bir katıdır. Bir malzeme uzun mesafeli düzene sahip olmadığına, yani moleküler bileşenlerinin düzenlenmesinde bu grupların boyutunun birkaç katından daha büyük bir ölçekte düzenlenme durumu olmadığına amorfur.
Cooper ve Gupta	1975	Cam, 10^3 saniyeden daha büyük yapısal gevşeme süresi (τ) olan izotropik bir malzemedir.
Elliott	1990	Cam, cam geçişi gösteren amorf bir katıdır.
Zarzycki	1991	Cam, cam geçiş olgusunu sergileyen kristal olmayan bir katıdır.
Varshneya	1994	Kristalimsi olmayan veya sıvı benzeri bir yapıya sahip basit bir amorf katıdır.
Gupta	1996	Kısa mesafeli düzeni erimiş durumdaki hacmine eşitse, kristalimsi olmayan bir katı 'cam' dir.
Shelby	1997	Tamamen uzun mesafede periyodik atom yapısından yoksun ve cam dönüşüm davranışının bir bölgesini sergileyen amorf bir katıdır.
Wright	2009	Cam, kristalize olmadan bir rijit duruma sıvıdan aşırı soğutularak elde edilmiş bir inorganik malzemedir.
Varshneya ve Mauro	2010	Cam, kristalleşmeyen bir yapıya sahip olan ve sürekli ısıtma sonucunda daima bir sıvıya dönüşen katıdır.
Karmakar	2015	Cam, hacim-sıcaklık ilişkisinde cam dönüşüm aralığını gösteren ve kristal olmayan bir katıdır.

Zachariassen, “Bir camın genişletilmiş üç boyutlu bir ağı vardır ve enerji içeriği karşılık gelen kristalinkiyle periyodiklik ve simetri olmadan karşılaştırılabilir” şeklinde camı tanımlamıştır [72]. Camdaki atomların, kristallerde olduğu gibi aynı kuvvetlerle birbirine bağlanmasından dolayı bu şekilde bir tanım yapmıştır. Tammann tanımında camı; camsı durumda, katı, kristalize olmayan malzemeler vardır şeklinde ifade etmiştir [74]. Morey’e göre cam, söz konusu maddenin ergimiş durumdan soğutulmasının bir sonucu olarak, çok yüksek viskozite değerine ulaşmış tüm pratik amaçlar için kristallenmeden rijit bir duruma soğutulmuş bir inorganik maddedir [75].

1945 yılında ASTM (Amerikan Test Malzemeleri Derneği), C-14 Komitesi’nin standart cam tanımını, “Cam, kristalleşmeden sert bir duruma soğuyan inorganik bir füzyon ürünüdür” olarak onaylamıştır [14, 15]. Ancak günümüzdeki cam bilgisinin ışığında, bu tanım uygun görünmemektedir. Başlıca uyumsuzluklar “inorganik” ve “füzyon” kelimelerinde bulunur. İnorganik malzemelerin yanı sıra, cam veya camsı haline dönüşmek için makul olarak oluşturduğu bilinen birçok organik (örneğin, bileşikler, polimerler, plastikler, sıvılar vb.) ve metalik malzemeler vardır. Sol-jel işlemi, katı hal amorfizasyonu ve cam bileşenlerin füzyonunu gerektirmeyen kimyasal buhar biriktirme gibi başka cam hazırlama teknikleri de vardır. Dolayısıyla füzyon, camı hazırlayan tek teknik değildir. “Füzyon” kelimesinin sadece eriyik veya sıvılaştırmak için değil, aynı zamanda sentez, birlik, kombinasyon, karışım vb. anlamlarına geldiği de söylenebilmektedir.

Aşağıdaki iki tanım, sıvı hal özelliği olan viskoziteye dayanmaktadır. Jones’a göre cam normal sıvı durumundan soğutulmasıyla oluşturulan, herhangi bir sıcaklıkta süreksiz bir şekilde değişmeyen ancak viskozitesinde artan bir artışla az veya çok sertleşen bir malzemedir [76]. Winter ise cam, cam şekillendirme sıcaklığı altında, T_v , katı bir cisimdir ve viskozitesi 10^{15} poise değerindedir demiştir [77]. Öte yandan, 1960 yılında, Mackenzie ilk defa hem inorganik hem de organik malzemeleri ele alarak bir cam tanımı yapmıştır. Mackenzie’ye göre, “İçinde üç boyutlu atomik periyodikliğin olmadığı ve viskozitesi yaklaşık 10^{14} poise değerinden büyük

inorganik veya organik olsun, herhangi bir izotropik malzeme, cam olarak tanımlanabilir.” [78].

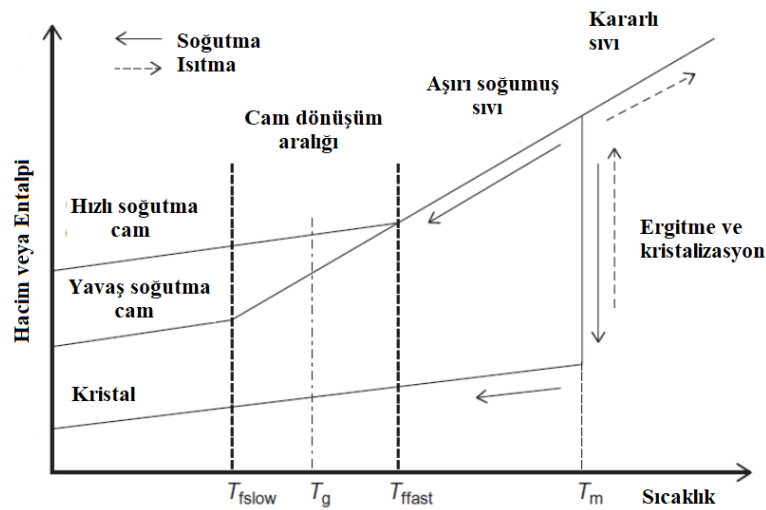
Birleşik Devletler Ulusal Araştırma Konseyi (United State National Research Council, US-NRC), Malzeme Danışma Kurulu (Materials Advisory Board), 1968’de, aşağıdaki tanımları cam için bir standart olarak kabul etmiştir. Cam, camsı geçişi sergileyen X-ışını analizinde amorf yapı gösteren bir katıdır, ikincisi, katı amorf bir fazın, ısı kapasitesi ve genleşme katsayısı gibi kristal benzeri değerlerden sıvı benzeri değerlere, değişen sıcaklıkta türevsel termodinamik özelliklerde az çok ani bir değişim gösterdiği algılanabilen malzeme olarak tanımlanır [79].

Doremus’un tanımında cam amorf bir katıdır. Bir malzeme uzun mesafeli düzene sahip olmadığında, yani moleküler bileşenlerinin düzenlenmesinde bu grupların boyutunun birkaç katından daha büyük bir ölçekte düzenlenme durumu olmadığında amorfudur [80]. Cooper ve Gupta yapısal rahatlama süresine dayanan bir operasyonel cam tanımı yapmışlardır. “Cam, 10^3 saniyeden daha büyük yapısal gevşeme süresi (τ) olan izotropik bir malzemedir.” [81].

Elliott camı, cam geçişi gösteren amorf bir katı olarak tanımladı [82]. Zarzycki tanımlamasına göre cam, cam geçiş olgusunu sergileyen kristal olmayan bir katıdır [83]. Varshneya bunu, kristalimsi olmayan veya sıvı benzeri bir yapıya sahip basit bir amorf katı olarak tanımlamıştır [84]. Gupta “Kısa mesafeli düzeni erimiş durumdaki hacmine eşitse, kristalimsi olmayan bir katı ‘cam’ dır.” tanımını yapmıştır [85]. 1997 yılında Shelby camı, “Tamamen uzun mesafede periyodik atom yapısından yoksun ve cam dönüşüm davranışının bir bölgesini sergileyen amorf bir katı” olarak tanımlamıştır [86]. Cam dönüşüm davranışı sergileyen herhangi bir teknikte oluşturulan herhangi bir malzeme, inorganik, organik veya metalik bir camdır. 1968-1997 döneminde bazılarının “amorf katı” terimini tercih ettiği, diğerlerinin ise camı tanımlamak için “kristal olmayan katı” terimini kullanmayı tercih ettiği görülmektedir.

Neyse ki Gupta, üç terimin termodinamik olarak ayırt edilmesini sağlamıştır: kristal olmayan katı, amorf katı ve cam. Kristalimsi olmayan bir katı, kısa mesafeli düzende periyodik olarak tekrarlanma olmaksızın düzenli olmayan üç boyutlu ağı sahiptir. Termodinamik bakış açısında, kristal olmayan bir katı, cam geçiş sıcaklığını (T_g) gösterebilir veya göstermeyebilir. Cam geçiş sıcaklığını (T_g) sergileyen kristal olmayan katılar camlardır, diğer taraftan cam geçiş sıcaklığını (T_g) sergilemeyenler amorf katılardır. Bu nedenle, tüm amorf katı maddeler kristal olmayan katı maddelerdir, ancak cam değildir [85].

2009 yılında Wright “Cam kristalize olmadan bir rijit duruma sıvıdan aşırı soğutulmuş olarak elde edilmiş bir inorganik malzemedir.” tanımını ortaya koymuştur [87]. Bu tanım doğru değildir, çünkü yalnızca organik ve metalik malzemeler dışındaki inorganik malzemeler cam olarak kabul edilmiştir. Wright’ın makalesinin bir sonucu olarak, 2010’da Varshneya ve Mauro cam, kristalleşmeyen bir yapıya sahip olan ve sürekli ısıtma sonucunda daima bir sıvıya dönüşen katıdır şeklinde tanımlama yapmıştır [88]. Isıtıldığında sürekli bir sıvıya dönüşür cümlesi ile bu yazarlar, cam geçiş sıcaklığını (T_g) sergilemeyen amorf katıları hariç tutarlar. Farklı yazarlar tarafından farklı zamanlarda formüle edilmiş ve değiştirilmiş cam tanımları göz önüne alındığında, iki yazarın Gupta [81, 85] ve Varshneya [84, 88] tanımlarını zamanla değiştirdiği görülmektedir.



Şekil 3.7. Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisi [89].

Kronolojik olarak cam tanımlarına değindikten sonra, “Cam, hacim-sıcaklık ilişkisinde cam dönüşüm aralığını gösteren ve kristal olmayan bir katıdır” tanımı Şekil 3.7.’de gösterilmiştir [89].

Cam dönüşüm davranışı geleneksel olarak sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hacim veya entalpi değişimlerini temel alan şema ile tanımlanmaktadır (Şekil 3.7.). Hacim ve entalpi, cam dönüşüm aralığını, cam dönüşümünü ve kurgusal sıcaklığı gösteren bir cam oluşturuocu sistemin soğutulması ve ısıtılması ile bağlantılı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişir. Sıvının soğumasına izin verilirse, erimiş kütlenin atomik yapısı yavaş yavaş sıcaklıkla değişecek ve yapı ile sıcaklık arasında bir ilişki sergileyecektir. Sıvının erime sıcaklığının (T_m) altındaki herhangi bir sıcaklığa çok yavaş soğutulması durumunda kristal yapıya dönüşüm gerçekleşmektedir. Sıvıdan kristale bu dönüşüm hacimde veya entalpide ani bir düşüşle gerçekleşir. Bu koşul altında hacim veya entalpi değerleri, kristalin değerine çok yakın bir değere ulaşır.

Sıvı kristalleşmeyi önleyerek soğutulursa, aşırı soğutulmuş bir sıvı durumuna ulaşılır. Sıcaklık düştükçe, sürekli olmayan yapısal düzenlemelerin bir sonucu olarak sıvının yapısı hacim veya entalpide ani bir düşüş olmadan yeniden düzenlemeye devam eder. Bununla birlikte, sıvının viskozitesi, daha fazla soğutma üzerine artar. Viskozitedeki bu artış aşamalı olarak o kadar yüksek olur ki, sıvının atomları deneysel zamanın, yani soğuma süresinin kısalması nedeniyle kendilerini denge sıvı yapısına tamamen düzenleyemezler. Yeterli zaman verilirse denge sıvı yapısına ulaşır. Sonuç olarak, hacim veya entalpi, donmuş sıvının ısı kapasitesine ulaşana kadar yavaş yavaş eğimi azaltan denge çizgisinden ayrılmaya başlar. Bu durumda, sıvının viskozitesi aşırı derecede yükselir ve artık sıcaklığa bağlı değildir. Denge sıvısı ve donmuş sıvının (katı) hacminin veya entalpi limitleri arasında kalan sıcaklık aralığı cam dönüşüm aralığı olarak ve donmuş sıvı (katı) cam olarak adlandırılmaktadır.

Şekil 3.7.’den hızlı ve yavaş soğutma oranlarının, hacim veya entalpinin denge eğrilerini sırasıyla daha yüksek ve daha düşük sıcaklıklara kadar takip etmesine izin verdiği görülmektedir. Benzer şekilde, cam dönüşüm bölgeleri de sırasıyla daha

yüksek ve daha düşük sıcaklıklara doğru kayacaktır. Bunun nedeni, daha hızlı bir soğutma hızıyla elde edilen camın, daha yavaş bir soğutma oranıyla elde edilen camdan daha yüksek entalpiye sahip olmasıdır. Eğer cam ve aşırı soğutulmuş sıvı çizgileri tahmin edilmiş ise, kurgusal sıcaklık (T_f) olarak tanımlanan bir sıcaklıkta kesişirler.

Hızlı ve yavaş soğutma oranları için iki farklı kurgusal sıcaklık elde edilir ve sırasıyla T_f yavaş ve T_f hızlı olarak sembolize edilir. Bu nedenle, kurgusal sıcaklık, camın termal geçmişine ve sabit bir sıcaklığa bağlıdır. Soğutma hızındaki değişikliklerin cam yapı ve özelliklere etkisinin tartışılması için kullanışlı bir parametredir. Bu nedenle, daha doğru bir terim tanımlamak gereklidir. Bir camın ısıtılması sırasında cam dönüşüm aralığının başlangıcının bir göstergesi olarak sadece tek bir sıcaklığın kullanılması uygundur. Bu sıcaklık, cam dönüşüm sıcaklığı veya cam geçiş sıcaklığı (T_g) olarak adlandırılır. Şekil 3.7.'den, T_g 'nin genellikle $T_{f_{slow}}$ ve $T_{f_{fast}}$ arasında uzandığı görülebilir. T_g sıcaklığı, Termal analizdeki (örneğin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) veya diferansiyel termal analizör (DTA)) veya termal genleşme (dilatometrik) eğrilerindeki değişikliklerden belirlenebilir [89].

3.3. Camın Yapısı

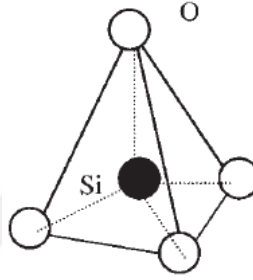
Cam yapısı denge dışı bir yapıdadır. Bir sıvının, erime sıcaklığından veya sıvı sıcaklığından geçerken kristallenme yerine 'donma' olacağı şekilde soğutulduğu zaman elde edilir [90]. Nihai sıcaklık o kadar düşük olmalıdır ki moleküller veya atomlar daha stabil kristalli forma yeniden düzenlemek için çok yavaş hareket etmelidir [91].

3.3.1. Silika camlar

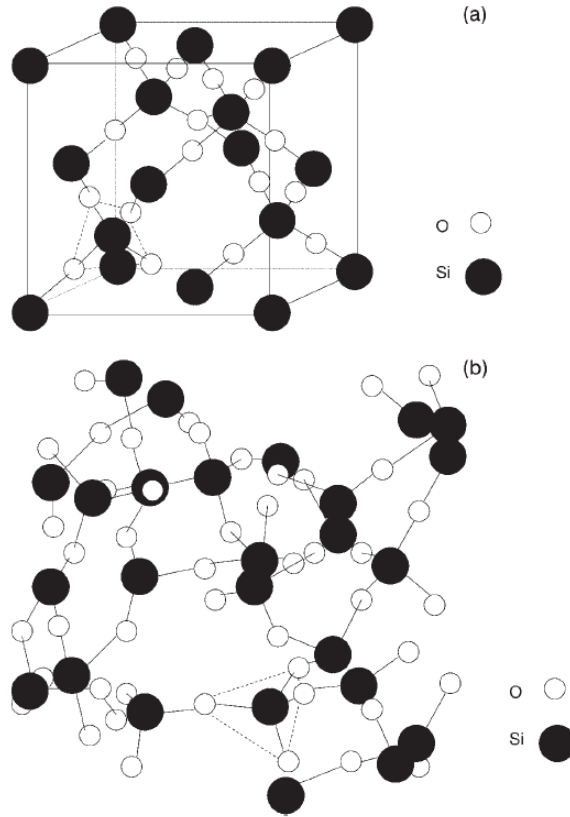
3.3.1.1. Cam ağı

Silikon (Si), Mendelev periyodik tablosunun IV. grubundadır ve dört farklı oksijen (O) atomuna bağlanma eğilimindedir. Bu nedenle, her oksijen atomu iki silikon

atomu ile paylaşılır. Üç boyutta, Si ve O atomları merkezde bir Si atomu ile oksijenli tetrahedral elementler oluşturacak formda düzenlenir (Şekil 3.8.). Bu durum, kimyasal olarak silikonun $4sp^3$ hibrit yörüngesine ve iki adet 2p yörünge oksijen atomuna bağlanması anlamına gelir. Daha sonra yapı, köşelerin bu oksijen tetrahedra çiftleri tarafından paylaşılmasıyla inşa edilmiş olarak düşünülebilir. İki tetrahedra sadece bir köşede toplanır, ancak gerçekte tetrahedranın tüm köşeleri paylaşılır.



Şekil 3.8. Silisyumun 4 oksijen atomuyla bağlantısı (tetrahedral) [91].

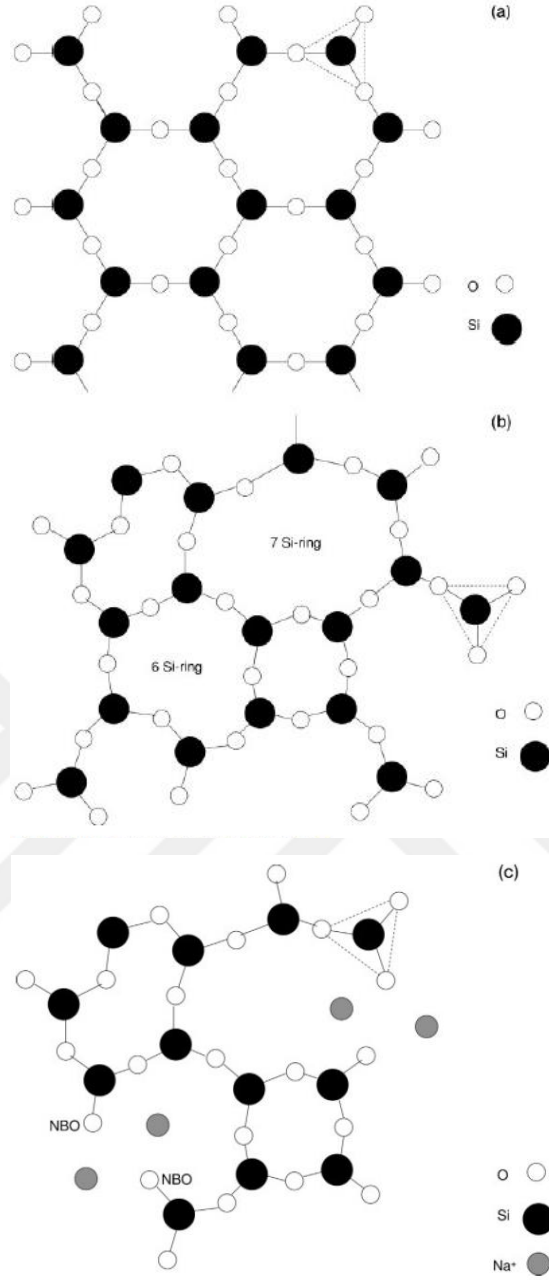


Şekil 3.9. SiO₂ yapısı. (a) kristal formda; (b) camsı formda [91].

SiO_2 'nin kristalin ve cam formu Şekil 3.9.'da gösterilmiştir. İlginç bir şekilde, çok açık bir 3 boyutlu yapı, Si-O-Si çizgilerinin düz olabileceği veya olamayacağı birçok yolla inşa edilebilir. Jones düzensiz bir yapı üretildiğinde farklı büyüklükteki atom halkalarını gözlemlemiştir. Aslında, yapının tetrahedra üçgen unsurlar haline geldiği bir yüzeye yansıtılması faydalıdır. Jones yansıtılan camı hayali bir 2 boyutlu oksit Si_2O_3 olarak da düşünebilir [92].

Şekil 3.10.'da şebekenin böyle bir 2 boyutlu yansımada, mükemmel bir şekilde düzenlenmiş bir yapıdan düzensiz bir yapıya geçişi gösterilmektedir. Zachariasen [72] tarafından silika camı için önerilen periyodikliği olmayan bir ağı göstermektedir. Her iki yapıda da, oksijen atomlarının Si-O-Si zincirlerini oluşturan iki silikon atomuna bağlı olduğu gözlenmektedir. Şekil 3.10.a'da kristalimsi bir katının (bir birim hücrenin boşluğundaki tekrarı) uzun mesafeli düzen karakteristiğini ortaya koymaktadır. Herhangi bir atomun konumu bu düzenlenmiş yapıda tahmin edilebilir.

Şekil 3.10.a'da SiO_2 'nin (kuvars) kristalize yansıtılmış yapısını tekrar gösterirken, Şekil 3.10.b, sürekli rastgele ağı (CRN) veya şimdi 2 boyutta gösterilen ve ilk olarak Şekil 3.10.b, Şekil 3.10.a'daki 2 boyut yansıma görüntüsü ile tam tersi olan kısa mesafeli düzeni göstermektedir. Aslında, tüm oksijen atomları Si-O-Si bağlarını oluşturan iki silikon atomuna bağlı olduğu için yapı hala stokiyometriye saygı duyuyorken, artık uzun mesafeli düzeni daha fazla ortaya koymamaktadır. Atomik düzenleme ikinci durumda daha fazla tahmin edilemez. Ito ve Taniguchi, daha farklı bağlara sahip halkaların varlığını gözlemlemiştir. Küçük halkaların soğutma camında hızlıca görüneceği veya ağ polimerizasyonu denilen modelin termal geçmişten etkileneceği modellenmiştir [93]. Camın yapısının, termal geçmişine dayanan olgulardan belirlendiği bilinmektedir ve bu olgu yapının ayrıntılarını ve yapısal rahatlamayı etkilemektedir.



Şekil 3.10. 2 boyutta projeksiyon gösterim (a) SiO_2 'nin kristalli formu; (b) camı SiO_2 formu; (c) Na^+ iyonlarıyla modifiye edilmiş SiO_2 'nin camı formu [91].

3.3.2. Cam ağı modifikasyonu

Şekil 3.10.c yapıya Na_2O eklendiğinde (veya daha genel olarak bir alkali veya alkali toprak oksidi) sürekli rastgele ağ yapısını göstermektedir. Na^+ 'ya modifiye edici denir, çünkü cama eklendiğinde Si-O ağını değiştirir. Na^+ iyonları, temel bir pozitif yük $+e$ ile yüklenir ve her biri, negatif bir yük $-e$ tutan bir köprülenmeyen oksijen (NBO) atomunun oluşumu ile telafi edilir. Bu nedenle, modifiye iyonları içeren bir

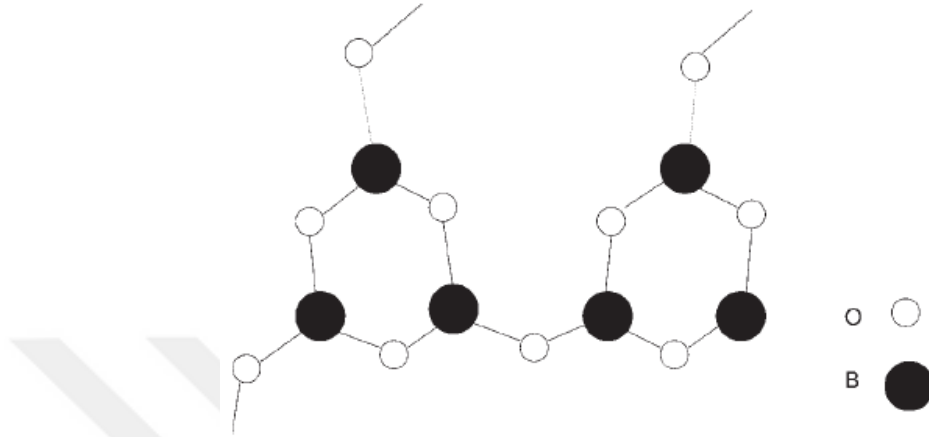
camda, NBO atomları görünür (ağı oluşturan oksijen köprüsünün aksine (BO) atomları). Şekil 3.10.c, bir O-O bağının yırtılmasıyla oluşturulan yükleri telafi etmek için iki Na^+ iyonunun gerekli olduğunu göstermektedir. İki tetrahedra hala elektrostatik olarak etkileşime girer. Aslında, iki NBO atomu ve iki Na^+ iyonu arasında elektrostatik etkileşimler mevcuttur. Bununla birlikte, deneysel olarak açıklandığı gibi, cam ağ modifikasyonu viskozite düşüşü veya viskoz akış için daha büyük bir kolaylık sağlamaktadır. Sürekli rasgele ağ modeli, cam kompozisyonu değiştikçe özelliklerde gözlenen değişiklikleri oldukça iyi hesaplar. Değiştiriciler ağı bozar ve aslında cam eriyiğinin viskozitesini düşürmek ve dolayısıyla düşük sıcaklıklarda üretimini kolaylaştırmak için kullanılır. Silisin ergime sıcaklığı, kristobalit-sıvı dengesine karşılık gelen $1723\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Bunun yerine, silikaya % 25 soda eklenmesi sıvıyı sadece $793\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye düşürür [92]. Na^+ gibi alkali metal iyonları hareketlidir ve elektriksel iletkenlik, iyon göçüne izin verir. Buna karşılık, Ca^{2+} iyonları gibi alkali toprak iyonları nispeten hareketsizdir ve diğer iyonların, özellikle alkalilerin difüzyonunu engelleyebilir ve bu nedenle camın kimyasal direncini artırabilir [91].

Modifiye edici oksitler, viskoziteyi düşürmenin yanı sıra ergime sıcaklığının daha viskoz bir alana düşmesine izin verir ve bu nedenle cam oluşumunu destekler [94]. Alkali metal iyonları (Li, Na, K, değerlik 1), her iki etkiyi tetiklemek için alkalın topraktakilerden (Ca) daha verimlidir.

3.3.3. Bor esaslı camlar

Bor (B), Mendeleev periyodik tablosunun III. grubundadır ve üçgen bir koordinasyonu benimseyen üç farklı oksijen iyonuna bağlanma eğilimindedir. Tetrahedral koordinasyon da bulunur. Koordine edilen üç bor atomu ile ilgili olarak, bunların boroksil grupları B_3O_6 oluşturdukları öne sürülmüştür. Bu gruplar düzlemseldir ve bor-oksijen-bor bağları ile üç boyutlu bir ağ oluşturmak için bağlanır (Şekil 3.11.). Böyle bir yapı, X-ışını kırınım sonuçları ile iyi bir uyum içindedir [95]. Bu yapı silikadan çok farklıdır. Boratlara alkali metaller eklenirken, indüklenen değişiklikler silikada üretilenlerin aksinedir; buna literatürde “bor oksit anomalisi”

denir. Aslında, viskozite artabilir ve alkali metal eklenirken, genellikle silisli camlarda gözlenenlerin aksine termal genleşme azalır. Böyle bir eğilimin, bor atomlarının koordinasyonundaki bir değişiklikle ilgili olabileceğine inanılmaktadır.



Şekil 3.11. Oksijen atomu paylaşan boroksil grubu [91].

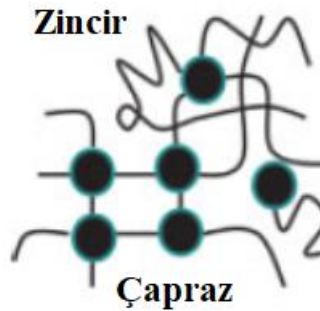
Borosilikat camları suya, korozyona dayanıklı olduklarından ve düşük termal genleşmeye izin verdiklerinden cam üretiminde önemli bir rol oynamaktadırlar. Cam ağını oluşturan Si dört koordineli ve B üç koordineli olacak şekilde Si ve B atomlarından oluşurlar. Elde edilen ağ düşük viskoziteli ve düşük erime sıcaklığına sahip silikadan daha yumuşaktır. Modifiye ediciler silika içine sokulduğunda olanların aksine, bağlanma potansiyeli, artan sıcaklıktaki ortalama mesafelerde, yani düşük bir termal genleşmeyle indüklenen borosilikatlarda simetrik kalır. Borosilikat camlarında, Na^+ iyonları gibi alkali metal iyonları ya NBO'ları tanıtan ağı değiştirecek ya da bor koordinasyonunu değiştirecektir (3'ten 4'e). İkinci olayın, borat camlarında belirtildiği gibi artan alkali metal konsantrasyonuyla birlikte viskozitenin artabileceği "bor oksit anomalisinden" sorumlu olduğuna inanılmaktadır [91].

3.3.4. Organik ve kalkojenit camlar

Organik camlar, optik lenslerin üretilmesi ve cam eşyaların korunması için kullanılır (soğuk uç kaplamalar, fiber boyutlandırma). Bunlar çapraz bağlanmış veya bağlı olmayan organik zincirler tarafından oluşturulur (Şekil 3.12.). Termoplastiklerde

zincirler arasında sadece zayıf bağlar (Van Der Waals) oluşur. Termosetlerde, organik zincirler arasında kovalent bağlar oluştuğunda çapraz bağlama elde edilir. Polietilen olarak bilinen en basit polimer, $-CH_2-$ parçaları olan uzun zincirlerden oluşur. Karbon-karbon zincirinin uzunluğu, polimerin üretilme şekline bağlıdır. Ayrıca karbon zincirlerine yan grup fonksiyonları da eklenebilir. Bir eriyikten soğutulduğunda, polimer genellikle camsı bir matris içine gömülmüş çok küçük kristalli bölgelerin bir karışımını sunacaktır. Kristal bölgeler, yönlendirilmiş zincirlerden oluşur. Sadece su verme işlemi yeterince hızlı olduğunda, zincirler yeniden düzenlenemez ve camsı bir faz elde edilir. Zincirler, ilgili özelliklere sahip zincirler arasında güçlü (kovalent) ve / veya zayıf (Van Der Waals) bağlanan camdan üç boyutlu bir ağ oluşturur. Güçlü çapraz bağlantılar daha yüksek viskozite rejimi ile sonuçlanır.

İlginç bir şekilde, kalkojenit camları, organik camlara benzer şekilde tarif edilebilir; polimerizasyon terimi bazen cam bağlamında da kullanılır. VI ve IV atom grubundan bir kalkojenit cam oluşur (örneğin, GeSe). Grup VI atomları, Van Der Waals bağları ile etkileşime giren ve grup IV atomları arasındaki kovalent bağlanma nedeniyle çapraz bağlanan (örneğin Ge) uzun zincirler (örneğin Se zincirleri) oluşturur. Ge'nin güçlü bir ağ sertliği yaratan dört farklı zinciri [96] bağlayabildiği bilinmektedir.

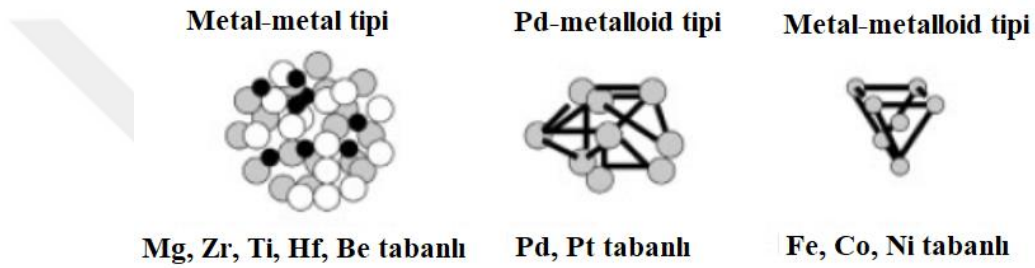


Şekil 3.12. Organik veya kalkojenit camlarının şematik yapısı [91].

3.3.5. Metalik camlar

Metal camlar son zamanlarda üretilmeye başlanmışlardır. 1960'larda AuSi camı gibi ikili cam kompozisyonları üretmek için yüksek soğutma oranlarına öncülük

edilmiştir [97]. Daha yakın zamanlarda 4 ila 6 farklı elementten oluşan daha karmaşık alaşımlar daha düşük soğutma hızlarında üretilmiştir [98, 99]. Nitekim bu kadar çok element ile yapılan alaşımların gerçek yapısı, Wang ve arkadaşları tarafından gözden geçirildiği gibi karmaşıktır (Şekil 3.13.) [100] ve hala tartışılmaktadır [101]. Bu camlar, kristal metallere daha yüksek elastik sınır ve korozyon direnci göstermelerine rağmen, teknolojik uygulamalar açısından bir atılım sağlamamıştır. Metalik camlar, cam mekanik özelliklerin çalışılmasında ve anlaşılmasında son on yılda önemli bir rol oynamışlardır. Çünkü cam geçişlerinin çok altında plastik olarak deforme (sıkıştırma altında) olabilirler.



Şekil 3.13. Üç tip BMC değişik atomik konfigürasyonları [91].

Bulk metal camlar (BMC), oksit camlarına göre çok daha küçük hacme ve daha yüksek paketleme yoğunluğundadırlar ve rastgele paketlenmiş atomik konfigürasyonlara sahip yeni bir camsı yapı oldukları keşfedilmiştir. Yoğunluk ölçümleri, BMC ile tamamen kristalize durum arasındaki yoğunluk farkının, normal amorf alaşımlar için rapor edilen yaklaşık % 2'den çok daha küçük olan % 0,3-1,0 aralığında olduğunu göstermektedir [100]. Bu, BMC'lerin rastgele paketlenmiş daha yüksek yoğunluklu atomik konfigürasyonlara sahip olduğunu göstermektedir. Inoue, BMC'leri, metal-metal tipi, metal-metalloid tipi ve Pd-metalloid tipi alaşımlar olarak üç türde sınıflandırmıştır.

3.4. Camların Kullanım Alanları

Cam günümüzde çok çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır. Uygulamalar, cam kullanımını çekici kılan bir ya da daha fazla özellikten esinlenmektedir. Açıkçası birçok uygulama optik özelliklerle doğrudan ilgilidir. Cam elyafları, kompozitlerin

üretilmesi ve güçlendirilmesi için kullanılırken, borosilikat cam kimyasal etkisizliğin tıbbi amaçlar için çok çekici olduğunu kanıtlamıştır.

Teleskoplar, gözlükler, ışık filtreleri, radyasyondan korunma duvarları, mikroskoplar, fotoğraf makineleri, pencere, renkli ve dekoratif cam ürünleri ve aynalar camın optik özelliklerine ihtiyaç göstermektedir. Mekanik özelliklerin ve sağlamlığın etkin olduğu durum kurşun geçirmez camlarda karşımıza çıkmaktadır. Camın termal şoklara dayanıklılığı ise fırında kullanılan camlarda görülmektedir [91].

Cam malzemelerin özelliklerini belirlemedeki ilk adım cam reçetesinin kimyasal bileşiminin ayarlanmasıdır. Bunun yanı sıra üretim yöntemi seçimi de üretilecek camın özelliklerini belirlemede doğrudan etkilidir. Camlar genel olarak üç sınıfta toplanabilir. Bunlar; oksit camlar, oksit olmayan (sülfat, florür, nitrat ve klorür bağlı) camlar ve metalik camlar. Farklı üretim yöntemleri ve farklı kimyasal bileşimler ile üretilen camların en ekonomik üretime sahip olanı oksit camlardır [2].

3.5. Cam-seramikler

3.5.1. Cam-seramiklerin tanımı

Cam-seramik malzemeler, kristallenme için uygun olan camlara kontrollü ısı işlem uygulayarak kristallendirilen malzemelerdir. Kristallenme prosesi cam yapısında bulunan çekirdeklendiriciler yardımıyla gerçekleşir. Cam-seramik malzemelerin üretilmesi hususunda iki durum önemlidir. Birincisi belirli cam kompozisyonları cam-seramik üretimi için uygundur. İkinci kritik durum ise cam bileşiminin ısı işlem kabul edebilir olmasıdır. Her bir cam kompozisyonu için kimyasal bileşim ve ısı işlem süreçleri özenli bir şekilde hazırlanmalıdır. Cam-seramik malzeme üretiminin temel amacı, çekirdeklendirici katkısı ile üretilen amorf yapıdaki cam malzemelerin ısı işlem sıcaklıkları ve sürelerinin belirlendikten sonra uygulanması ile mikro yapıda homojen olarak dağılan kristallerin elde edilmesidir [11, 12, 102].

Cam-seramik malzemelerde kristalizasyon prosesi, uygun ısı işlem uygulaması ile gerçekleşir. Yapıda oluşan 1 μm veya daha küçük boyutlara sahip kristaller, cam-seramik malzeme içerisinde %50'den fazla yer almaktadırlar [2]. Cam-seramikler, yapısında bir ya da birçok kristal faz içeren inorganik ve metal olmayan malzemelerdir. Cam-seramiklerin mekanik özellikleri üretildikleri ana camın özelliklerinden daha üstündür. Bu üstünlük yapıda oluşan kristallerin boyut ve morfolojisine göre değer kazanır. İri kristal tanelerine ve yüksek kristallenme oranına sahip bir cam-seramik malzemedeki, çatlak ilerlemesi ana cama göre kolay olmayacaktır.

Kristal büyümesinin sadece çekirdeklenme ile sınırlı kaldığı ya da çok küçük boyutlarda kristal büyümenin olduğu saydamlığını yüksek oranda koruyabilenler haricinde, cam-seramik malzemeler genellikle opak yapılara sahiptirler [68]. Kristallenme, ısı işlem sırasında bileşenlerin difüzyonu ile kristal büyümesinin kontrol edilebileceği bir süreçtir [103]. Homojen ve istenilen boyutlara sahip kristallenme için 1 cm^3 hacimde 10^{12} - 10^{15} adet çekirdek oluşumu sağlanmalıdır. Cam-seramik sistemler için önemli çekirdeklendiriciler TiO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , ZrO_2 gibi oksitler, asil metaller, platin grubu metalleri ve floritlerdir. Mc Millan ve arkadaşları, camın kristalizasyonu için metalik fosfatların da uygun çekirdeklendiriciler olduğunu belirleyen çalışmalar yapmışlardır. Isıl işlem sırasında çekirdekleyciler üzerinde kristal faz büyümesi ve kristal faz çökmesi gerçekleşir. Isıl işlem esnasında kristaller küresel, levha, çubuk ve lameller şeklinde büyüyebilirler [2, 11, 12, 102, 104].

Cam-seramik malzemeler saf oksitlerin yanı sıra camlaşma özelliğine sahip olan bazı atıklar ile doğal hammaddelerden de elde edilebilirler [2].

3.5.2. Cam-seramiklerin tarihçesi

Cam-seramik malzeme 1954'te bir kaza sonucu keşfedilmiştir [1]. Kristaller cam üretiminde istenmeyen unsurlardır. Cam içinde oluştuklarında, camın özelliklerini istenmeyen şekillerde değiştirebilir. Corning kimyageri olan Donald Stookey

kristallerle farklı bir şekilde tanışmıştır. 1954'te bir gece, fırına bir deney camı koymuş ve sabah fırının aşırı ısındığını keşfetmiştir. Fırın içerisinde erimiş bulacağını beklerken yanlışlıkla düşürdüğünde kırılmayacak kadar güçlü bir opak katı bulmuştur. Bu opak katı içerisinde mikroskobik kristaller oluşmuştur. Deney camı, Stookey'in cam-seramik olarak adlandırdığı yeni bir malzemeye dönüşmüştür. Stookey, kristalleşmeyi kontrol etmek için ısı ve kimyayı kullanabileceğini biliyordu. Belki farklı camlarda farklı kristaller oluşturmak mümkün olabilirdi. Bu, cam seramiklerin dikkat çekici özelliklere sahip olması için uyarlanabileceği anlamına gelecekti. Stookey haklıydı. Günümüzde cam-seramikler ısıya dayanıklı pişirme kaplarından egzotik optik cihazlara kadar her şeyi yapmak için kullanılmaktadır [66].

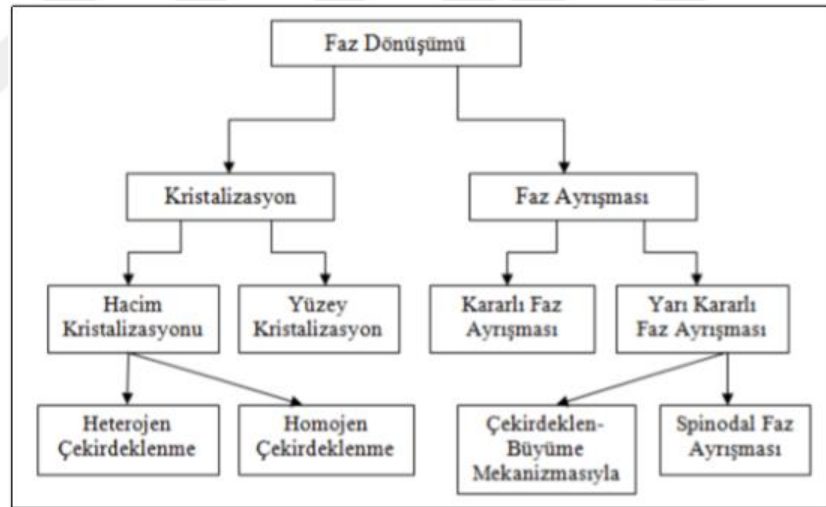
Cam-seramik terimi, 1957'de Corning Glass Works tarafından ticarileştirilen Pyroceram için Stookey tarafından tanıtıldı. Stookey, bu yeni malzeme sınıfı için süreç temelli bir tanım kullandı: "ilk önce çekirdekleştirici ajanlar içeren özel camlar ergitilir, ardından cam partiküllerin kontrollü kristalleşmesi meydana gelir" [105]. 1959'da Stookey birleşik bir yaklaşım benimsemiş ve her iki tür malzeme için cam-seramik terimini, kullanılan çekirdekleştirici ajanın türünden bağımsız olarak kullanmıştır (Cu, Ag, Au veya TiO_2) [106]. Tüm bu erken gelişmeler için ortak olan, bir cam eşyanın şekillendirilmesi ve ardından istenen zaman-sıcaklık protokolü ile kristalleştirilmesiydi. Cam-seramiklerin hazırlanmasına yönelik bu teknoloji odaklı yaklaşım, 1960'lardan başlayarak, "Cam-seramikler, camların kontrollü kristallenmesiyle hazırlanan polikristal katılardır" [107] gibi ders kitaplarının tanımlarına da yansımıştır. "Cam-seramikler, kontrollü çekirdeklenme ve cam kristalizasyonu ile oluşan seramik malzemelerdir" [11].

Başlangıçta cam-seramik teriminin sadece kristallerin önemli hacim fraksiyonlarını ($> \%50$) içeren malzemeleri tanımlaması beklenirken, son 60 yılda önemli ölçüde düşük kristal hacim fraksiyonlarına sahip cam-seramikler de geliştirilmiştir. Bu nedenle, erken kısıtlamanın çok sınırlayıcı olduğu ve revize edilmiş tanımımızda, kristalin fazların sayısında veya kütle kompozisyon ailesinde herhangi bir kısıtlama olduğu için ihmal edilmiştir. Alüminosilikat sistemi tarihsel olarak cam-seramik araştırma ve ticarileştirme çoğunluğunu oluştursa da, birçok başka sistem

günümüzde iyi bilinmektedir ve uzun yıllardır en gelişmiş araştırmalara konu olmuştur. Cam-seramik üretiminde bir diğer yeni ve önemli özellik, aynı anda veya bağımsız olarak yığın halinde veya numune yüzeylerinde büyüyen farklı kristal tiplerinin evrimini kontrol etmenin gerekliliğidir [108, 109]. Son olarak, birlikte pişirme, ek üretim ve lazer modelleme gibi gelişmiş hazırlık yolları, kristallerin ve şekilsiz fazların karmaşık bir karışımına yol açabilir. Bu malzemelerin cam-seramik olarak da sınıflandırılıp sınıflandırılmayacağını belirlemek için başka bir değerlendirme yapılması gerekmektedir [104].

3.5.3. Camlarda faz dönüşümleri

Cam malzemelerde, iki türlü faz dönüşümü gerçekleşmektedir. Bunlar kristalizasyon ve faz ayrışmasıdır. Camlarda görülebilecek faz dönüşümlerine ait şema Şekil 3.14.'te gösterilmektedir [2, 110, 111].

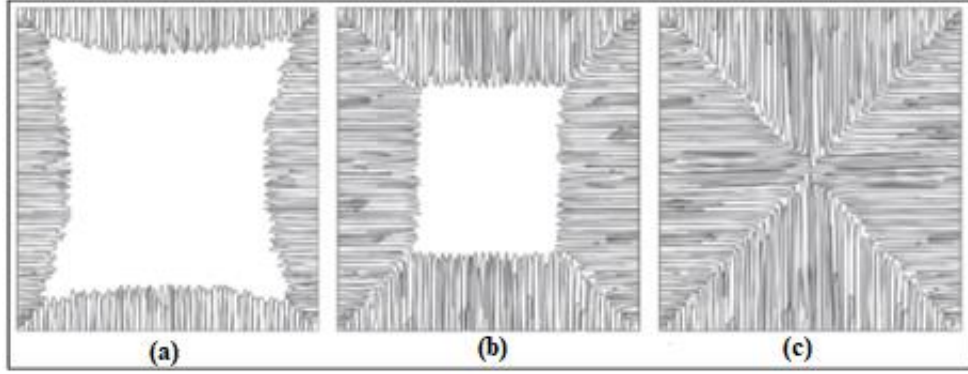


Şekil 3.14. Camlarda faz dönüşümleri [69].

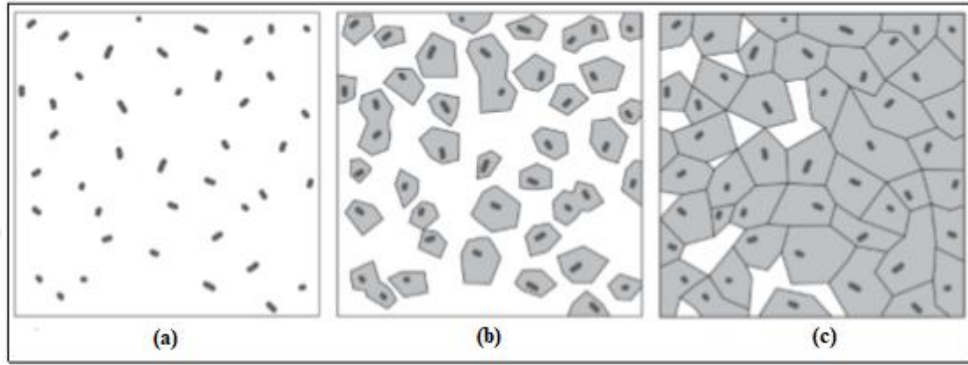
3.5.3.1. Kristalizasyon

Kristal çekirdeklenme ve büyüme kontrolü, cam-seramik mikro yapılarının geliştirilmesinde kritik bir olgudur. Genel olarak, kontrollü kristallenmeyi elde etmek için cam üzerine çekirdeklenme ajanları veya çok aşamalı ısıl işlemler uygulanır. Çekirdeklenme ajanları, çok aşamalı ısıl işlemlerde, çekirdeklenmeye veya faz

ayrılmasına yardımcı olur. Cam geçiş sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklık T_g , daha yüksek sıcaklık ve zaman periyodlarında çekirdek oluşumunu ve ayrıca kristal büyümesini destekler [112, 113].



Şekil 3.15. Yüzey kristalizasyonunun a) başlangıcı, b) ilerlemesi, c) tamamlanması [111].



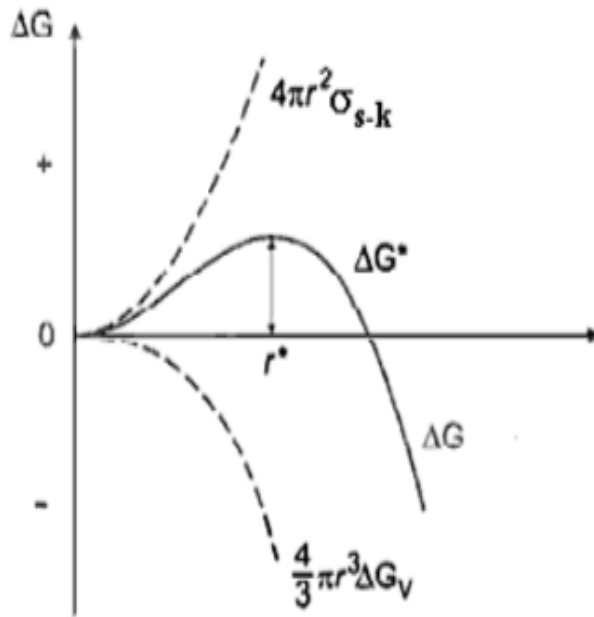
Şekil 3.16. Hacim kristalizasyonu, a) çekirdek oluşumu, b) büyüme, c) cam-seramik mikroyapısı [111].

Kristal büyümesi cam kütlesinin tamamında gerçekleşebileceği gibi cam yüzeyinde de olabilir. Yüzeyde meydana gelen kristallenme durumuna yüzey kristallenmesi denmektedir ve hacim kristallenmesine göre daha kolay gerçekleşmektedir. Bu durum cam sistemlerin tamamında görülebilecek bir olaydır. Şekil 3.15.'te yüzey kristalizasyonu ve Şekil 3.16.'da hacim kristallizasyonuna ait şematik olarak kristallenme aşamaları görülmektedir [110, 111, 114].

Yüzey kristallenmesi amorf yapıdaki cam malzemenin yüzey özellikleri ile doğrudan alakalıdır. Çekirdeklenme cam malzemenin ara yüzeyinde gerçekleşiyor ise kristallenen fazlar camın ara yüzeyine dik bir doğrultuda büyürler [110]. Kristalizasyon prosesi çekirdeklenme ve kristal büyümesi olarak iki aşama

sonucunda gerçekleşmektedir. Çekirdeklerin veya en küçük boyuttaki kristal yapının üzerine malzeme birikmesi sonucunda kristal büyümesi gerçekleşir. Kararlı hale gelen çekirdek daha sonra büyüyerek belirli bir boyuta ulaşmaktadır. Bu durum sıcaklık ile doğrudan bağlantılıdır. Kritik boyuttan daha küçük olan çekirdekler kararsız yapıdadırlar [110, 114].

Çekirdeklenme prosesi homojen ve heterojen olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşmektedir. Heterojen çekirdeklenmede, çekirdeklenme merkezi cam sistemindeki yabancı maddelerin atomları ile oluşmaktadır. Homojen çekirdeklenmede ise bu durum cam sistemini oluşturan kimyasal bileşenlerden biri tarafından gerçekleştirilir [110, 114]. Çekirdeklenme prosesi çekirdeklendirici ajanlar ilave edilerek heterojen çekirdeklenme şeklinde daha kısa sürede gerçekleştirilir. Bazı modifiye edici oksitler de (Li_2O , BaO , CaO , ZnO , K_2O ve Na_2O gibi) kristalizasyon işlemini kolaylaştırırlar [114].



Şekil 3.17. Çekirdeğin büyümesi ile serbest enerjideki değişim [10].

Homojen çekirdeklenme prosesinde, çekirdekler kritik boyuttan küçük ise embriyon olarak adlandırılırlar ve kararsız yapıda olan bu embriyonlar sistem içerisinde tekrar çözünürler. Oluşan çekirdek küresel kabul edilerek incelenecek olursa, embriyonların kararlı olmaya başladığı kritik yarıçap değerinde serbest enerjideki artış en yüksek

değerine ulaşmaktadır. Kritik yarıçapı aşarak büyüyen çekirdeklerle birlikte serbest enerji değerindeki artış miktarında azalma görülür ve serbest enerji düşüşe geçer. Bu durum Şekil 3.17.'deki grafikte ifade edilmektedir [2, 114].

Çekirdeğin kritik boyu, sıcaklığa bağlı olarak katılaşma noktasında sonsuzdur. Homojen çekirdeklenme prosesinde r yarıçapında çekirdeklenmenin oluşumuyla birlikte sıvı-katı faz dönüşümünde gerçekleşen serbest enerjideki değişim;

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

3.1 eşitliğindeki denklem ile bulunabilir. Bu denklemde;

r : çekirdek yarıçapı,

σ_{s-k} : sıvı-katı ara yüzey enerjisi,

ΔG_v : serbest enerjide (sıvı-katı faz dönüşümü esnasında) meydana gelen değişimdir.

Dönüşümler sırasında yeni yüzeylerin meydana gelmesi serbest enerji değerinde artışa sebep olur. Dönüşümler tamamlandığında hacimde bir düşüş meydana gelir ve bu durum serbest enerji değerinde bir azalmaya neden olur [110]. Serbest enerji değerinde düşüş meydana getirecek, kritik çekirdek değeri (r^* yarıçapındaki) denklem (3.1)'deki ΔG_v 'nin r 'ye göre türevinin sıfıra (0) eşitlenmesi ile bulunabilir [2].

$$\frac{d(\Delta G_v)}{dr} = -\frac{12}{3\pi r^3 \Delta G_v} + 8\pi r \sigma_{s-k} = 0 \quad (3.2)$$

$$r^* = \frac{2\sigma_{s-k}}{\Delta G_v} \quad (3.3)$$

Eğer $r < r^*$ ise embriyonlar kararsız davranır ve sistem içerisinde tekrar çözünürler, $r > r^*$ durumunda ise kararlı çekirdeklenme gerçekleştirerek büyürler. Kritik boyuta sahip çekirdeklerin var oluşu çekirdeklenmenin gerçekleşebilmesi için aşılması gereken enerji bariyeri ΔG^* ile ifade edilecek olursa, ΔG^* değeri (3.3) denklemi

kullanılarak hesaplanan kritik boyut değerinin eşitlik (3.1)'de yerine yazılması ile bulunabilir [2].

$$\Delta G^* = -\frac{4}{3}\pi \left(\frac{2\sigma_{s-k}}{\Delta Gv}\right)^3 \Delta Gv + 4\pi \left(\frac{2\sigma_{s-k}}{\Delta Gv}\right) \sigma_{s-k} \quad (3.4)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi(\sigma_{s-k})^3}{3(\Delta Gv)^2} \quad (3.5)$$

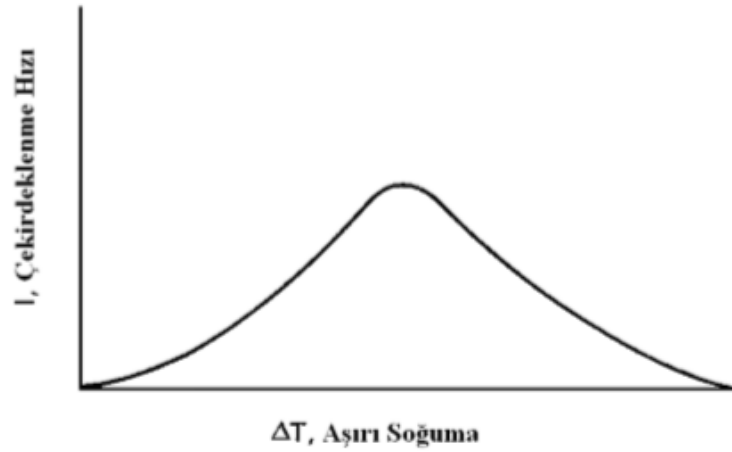
Kristalizasyon işleminin gerçekleşebilmesi, kritik yarıçapa sahip (r^* boyutundaki) çekirdeklerin oluşumuyla birlikte serbest enerjide (ΔG^*) düşme sağlanmasına bağlıdır. Kritik boyuttaki çekirdeklerin düzensiz rasgele değişim sonucunda oluştukları kabul edilerek homojen çekirdeklenmenin hızı belirlenir. Çekirdeklerin oluşmasının ve boyutlarındaki dağılımlarının düzensiz değişimlerle bağlantılı olduğu varsayılır [2, 114].

Çekirdeğin büyümesi difüzyon mekanizması sayesinde gerçekleşir. Birim hacimde gerçekleşen çekirdeklenme hızı [2];

$$I = B \exp[-(\Delta G^* + \Delta G_a) / k_B T] \quad (3.6)$$

denklemini ifade edilir. ΔG_a , kinetik engel (çekirdeklenmeye karşı), olarak adlandırılır. Boltzman sabiti, k_B ile gösterilirken, B ise 10^{41} - $10^{42} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ arasında değişen bir sabit sayıdır.

Sıcaklık ile çekirdeklenme hızı arasındaki ilişki Şekil 3.18.'de gösterilmiştir. Denklem (3.6)'daki $\exp$ ifadeleri yardımıyla eğrinin durumu anlaşılabilir. $\exp(-\Delta G^*/k_B T)$ denklemini likidüs sıcaklığında "0" olacak ve ΔT arttıkça aşırı soğuma miktarı artacaktır. Daha fazla aşırı soğumalarda $(-\Delta G_a / k_B T)$ denklemini üstün olur. Maksimum noktadan geçtikten sonra çekirdeklenme hızı, aşırı soğumanın artması ile düşer [2, 114].



Şekil 3.18. Aşırı soğuma (ΔT) ile çekirdeklenme arasındaki ilişki [114].

Kristalizasyon işleminin homojen çekirdeklenme prosesi ile gerçekleşebilmesi için kinetik ve termodinamik engellerinin aşılması gerekmektedir. Polimerlerde ve camlarda ergime sıcaklığının altında homojen çekirdeklenmenin gerçekleşmesi mümkündür. Homojen çekirdeklenme için, camların kristallenmesinde örnekler çok nadirdir. Çekirdeklenme ilavesi olmadan kristallenme baryum-silikat camlarında görülebilir. Amorf cam ve amorf polimerler malzemelerde kinetik engel, çekirdeklenme ve büyüme hızlarının düşük olmasında büyük bir öneme sahiptir. Diğer inorganik malzemelerin, metal ve alaşımların sıvı haldeki viskoziteleri düşüktür ve kolayca kristallenirler. Üç boyutlu şebeke yapısına sahip olan cam yapıcı sistemlerin akışkanlık özellikleri zayıftır. Camların bileşimine girdiklerinde şebeke yapısını bozan oksitlerin camlaşma özelliğini düşürmeleri ya da kristalizasyona neden olmaları bu şekilde açıklanabilir [2].

Faz dönüşüm olayları, kristal hataları ve tane sınırları gibi kendilerinden farklı bileşimde olan bölgelerde gerçekleşir. Heterojen çekirdeklenme; homojen çekirdeklenmeden çok daha fazla rastlanan bir olaydır [110].

ΔG_a ve ΔG_v değerleri heterojen çekirdeklenme türünde değişmeden kalır. Enerji değişimine etki eden iki ara yüzey oluşumu ise heterojen faz ile sıvı arasındaki ara yüzey ile heterojen faz ile embriyon arasındaki ara yüzeydir. Çekirdeklenmenin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi için heterojen faz ile embriyon arasında oluşan ara

yüzey gerilimi düşük değerde olmalıdır. Bu durum damla modeli ile açıklanmaktadır [110].

Heterojen çekirdeklenme prosesinde, yabancı bir katının yüzeyinde heterojen çekirdekler oluşur. Çekirdeklenmenin olduğu katı madde, içerisine camın konulduğu sistemin duvarı ya da sıvı sistem içerisinde dağılmış olan bir başka katı olabilir. Temas açısı θ olan kristal demeti (katı yüzeyinde şekillenen) Şekil 3.19.'da görülmektedir. Oluşan kristal demetinin serbest enerji değişimi (3.7) denklemi aşağıdaki gibidir [2].

$$\Delta G = \frac{V_d}{V_m} \Delta G_v + S_{s-k} \sigma_{s-k} + S_{k-a} (\sigma_{k-a} - \sigma_{s-a}) \quad (3.7)$$

Denklemde;

V_m : kristal fazın molar hacmi,

V_d : demetin hacmi,

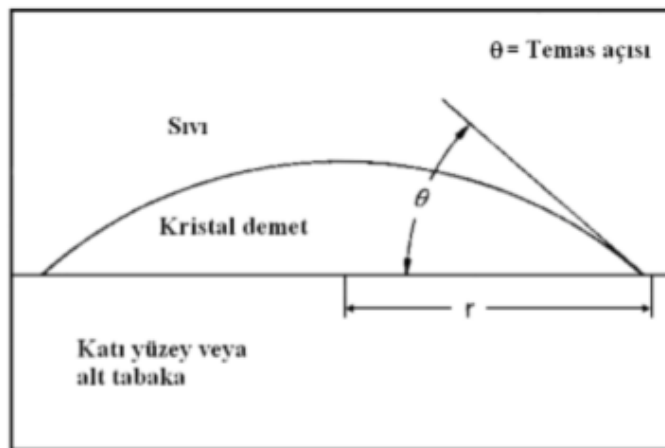
S_{k-a} : kristal-alt tabaka ara yüzey enerjileri,

S_{s-k} : sıvı-kristal ara yüzey enerjileri,

σ_{s-k} : sıvı-kristal ara yüzey enerjileri,

σ_{s-a} : sıvı-alt tabaka ara yüzey enerjileri,

σ_{k-a} : kristal-alt tabaka ve arasındaki ara yüzey enerjileridir.



Şekil 3.19. Kristal demetin (katı alt tabaka üzerinde) oluşumu [2].

Kristal demeti küresel bir şapka olup r yarıçaplıdır. Alt tabakanın düzlem olduğu ve üç faz arasında statik bir denge durumu olduğu kabul edilirse;

$$\sigma_{s-k} = \sigma_{k-a} + \sigma_{s-k} \cos\theta \quad (3.8)$$

$$V_d = \frac{4}{\pi r^3} \frac{(2-3\cos\theta + \cos^3\theta)}{4} \quad (3.9)$$

$$S_{s-k} = \pi r^2 (1 - \cos\theta) \quad (3.10)$$

$$S_{k-a} = \pi r^2 \sin^2\theta \quad (3.11)$$

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G^* f(\theta) \quad (3.12)$$

$$f(\theta) = \frac{(2-\cos\theta + \cos^3\theta)}{4} \quad (3.13)$$

$$r^* = \frac{2\sigma_{s-k}V_m}{\Delta G_v} \quad (3.14)$$

denklemleri yazılabilir. Burada $f(\theta)$, kristal çekirdek ile alt tabaka arasındaki temas açısına (θ) bağlı bir fonksiyondur. $0 \leq \theta \leq \pi$ aralığındaki değerler için $f(\theta) \leq 1$ 'dir. Termodinamik engelin azalması durumu θ değerine bağlıdır.

Düz bir alt tabakadaki (aşırı soğumuş sıvılarda) kararlı heterojen çekirdeklenme hızı,

$$I_{het} = n_s \left(\frac{kt}{h} \right) \exp \left[-\frac{(\Delta G_{het}^* + \Delta G_a)}{kT} \right] \quad (3.15)$$

denklemleri ile hesaplanır. Burada n_s , sıvının her bir birim hacmindeki alt tabaka taneleri ile temastaki sıvı atomlarının toplam sayısı; h , Planck sabiti; k , reaksiyon hız sabiti ve t , zamandır [2].

3.5.3.2. Faz ayrışması

Cam bileşimini oluşturan hammaddeler eritildiğinde sıvı forma geçerler. Bazı durumlarda eriyik kendiliğinden yüksek viskoziteye sahip iki ayrı sıvıya ya da faza ayrışabilir. Başlangıçta birbiriyle karışmış olan sıvılar, yavaş bir süreç takibinde iki tabakaya ayrılırlar. Cam geçiş sıcaklığının altına soğutulan eriyik, ana faz içerisinde dağılmış halde damlacıklar barındıran bir katı oluşturur. Isıl işlem uygulamaları camda kristal olmayan iki ayrı fazın oluşmasına sebep olabilir. Bu faz ayrışması, likidüs sıcaklığı üzerindeki bir sıcaklıkta olursa kararlı karışmazlık, altındaki bir sıcaklıkta olursa yarı kararlı karışmazlık olarak isimlendirilir. Yarı kararlı karışmazlık durumuna, “cam içerisinde cam fazı ayrışması” da denilir. Çekirdeklenme ve büyüme evrelerinden önce faz ayrışmasının meydana geldiği durumda kristalizasyon kinetiği ciddi değişimler gösterebilir. Yarı kararlı karışmazlık durumu, cam-seramik malzemelerin üretimi açısından büyük öneme sahiptir ve gerçekleşmesi iki mekanizma ile olabilir;

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

Çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasında kristal fazlar genellikle küresel şekle sahiptir. Spinodal faz ayrışması mekanizmasında ise kristaller iğnemi şekildedir. Spinodal faz ayrışmasında kristalizasyonun gerçekleşmesi için çekirdeklenme olayına ihtiyaç duyulmaz [110, 114]. Birinci mekanizmada ayrılan faz bileşimi çekirdeklerin oluşum aşamasından itibaren sabit kalırken, ikinci mekanizmada sistem denge durumuna ulaşmaya kadar bileşim değişiklik gösterir. Fazlar arasındaki arayüzey birinci mekanizmada daima belirgin iken, ikinci mekanizmada ayrışmanın ileri aşamasında belirginleşmektedir.

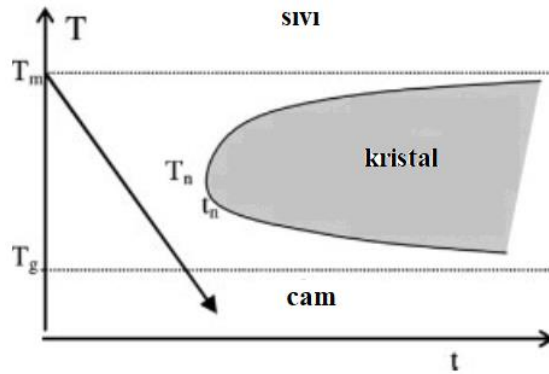
Kristalizasyondan önce cam sisteminde faz ayrışmasının gerçekleşmesi mikroyapı ve kristalizasyon davranışı üzerinde önemli etki yaratır. Ayrılan faz veya fazlar, kristalizasyon esnasında heterojen çekirdeklenme görevi görürler [114].

3.5.4. Cam-seramik üretimi

Cam-seramik malzemeler, kristallenmeye uygun camların ısıtma işlemi sonucu yapılarında bir veya birden çok kristal fazı artık cam ile birlikte bulunduran malzemeler olarak tanımlanmıştır. Cam-seramik malzemelerin üretilmesi prosesi üç başlık altında toplanabilir. Bu başlıklar, klasik cam-seramik üretimi, toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi ve sol-gel yöntemi ile cam-seramik üretimi olarak adlandırılır. Cam-seramik malzemelerin anlaşılabilmesi için cam oluşumunun ve cam sistemlerde meydana gelen faz dönüşümlerinin anlaşılması gerekir [91, 111, 114].

3.5.4.1. Klasik cam-seramik üretimi

Klasik cam-seramik üretim yönteminde birinci aşama homojen bir camın üretilmesidir. Cam üretiminde en önemli husus saptanabilir kristal fazları olmayan gerçekçi bir cam oluşturmaktır. Bu bağlamda, sıcaklık-zaman dönüşümü (TTT) diyagramları, daha karmaşık cam kompozisyonları için teorik ve deneysel olarak hazırlanmalıdır (Şekil 5.15.). TTT diyagramı, bir sıcaklık-zaman diliminde kristalin ve cam bölgeleri gösterir. Bir cam oluştururken, soğutma yolu, hiçbir durumda, kristalin alandan geçmemelidir [91, 110].

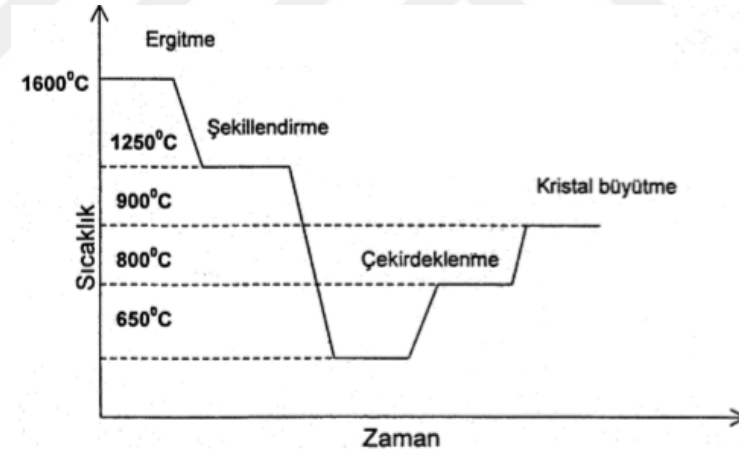


Şekil 3.20. Cam üretimi için kullanılan şematik TTT diyagramı [91].

Uygun bir reçeteye göre hazırlanan cam bileşimleri ergitilir, şekillendirilir (genellikle döküm yoluyla) ve kontrollü ısıtma işlemi uygulanarak kristal fazlar oluşturulduktan sonra cam-seramiğe dönüştürülür. Uygulanan ısıtma işlemi iki kademeli ya da tek

kademeli olabilir. Kontrollü ısıtıl işleminde genellikle 2 ila 5°C/dk arasında ısıtma hızları uygulanır. İki kademeli ısıtıl işleminde birinci aşamada çekirdeklenmenin optimum değerde olduğu çekirdeklenme sıcaklığında veya biraz daha yüksek sıcaklıkta işlem yapılır. Bu durum cam yapısında yüksek miktarda küçük kristaller şeklinde çekirdeklerin oluşumunu sağlar. İkinci aşamada kristal büyütme sıcaklığında veya daha yüksek sıcaklıkta işlem yapılarak oluşmuş çekirdeklerin büyümesi ve daha büyük boyutlarda (genelde ortalama 1-5 µm) kristallerin oluşması sağlanır. Cam üretimi ile birlikte iki kademeli ısıtıl işlem uygulaması Şekil 3.21.'de gösterilmektedir [110, 111, 114].

Cam-seramik üretiminde kontrollü kristalizasyon işlemi ile amorf yapıya sahip olan camın mikrokristalli seramiğe dönüştürülmesi amaçlanmaktadır. Bu işlem ile üretilen cam-seramik malzemenin önceden amaçlanan özelliklere uygun hale getirilmesi sağlanır [2].



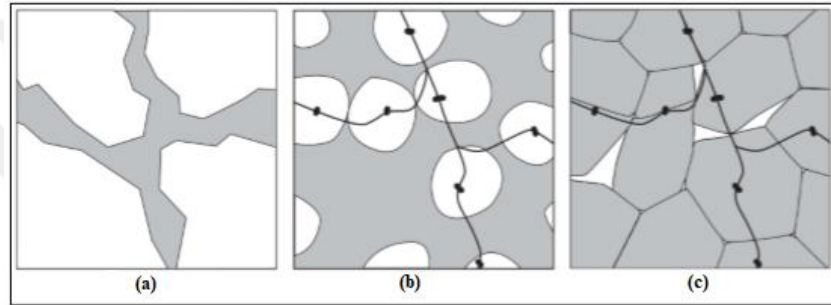
Şekil 3.21. Cam-seramiğin ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) genel ısıtıl işlem diyagramı [110].

3.5.4.2. Toz yöntemi ile cam-seramik üretimi

Bu yöntem klasik cam-seramik üretim yöntemine alternatif bir üretim şeklidir. Geleneksel seramik üretiminden farkı başlangıçta kullanılan tozların amorf yapıda olmalarıdır. Hazırlanan bileşim tozları ergitilip su içerisine dökümü yapıldıktan sonra elde edilen amorf yapının öğütme işlemleri sonucunda toz boyutlarına getirilerek şekillendirilip sinterlenmesi esasına dayanmaktadır. Yöntemin dezavantajları maliyeti

yüksek olan amorf tozların kullanımı ve üretilecek malzemenin şekil ve boyut toleranslarında kısıtlamalar olmasıdır [111, 114].

Amorf cam tozlarının presle şekillendirilip sinterlenmesi ile cam-seramik malzemelerin üretiminde iki farklı yol izlenmektedir. Bunlardan biri, cam malzeme preslenerek kompakt hale getirilir ve sinterleme ile ısıtılma işlemi uygulanır. Diğer ise, sinterleme sürecinde kontrollü çekirdek oluşturulur ve sonrasında kristallenme meydana gelir. Toz yöntemi kullanılarak cam-seramik üretimi Şekil 3.22.'de şematik olarak gösterilmiştir [11, 111, 114].



Şekil 3.22. Toz yöntemi ile cam-seramik üretimi şematik görüntüsü, a) kompakt cam (toz halinde), b) yoğunlaşma ve kristalizasyonun başlaması, c) cam-seramik [11].

Amorf cam tozlarının direkt olarak sıcak preslenmesi ya da sıcak izostatik preslenmesiyle de cam-seramik üretimi yapılabilmektedir. Yoğunluğu artırmada önemli bir parametre olan basınç sayesinde sıcak preslemelerde tam yoğunluğa yakın değerler elde edilir. Ancak maliyet diğer yöntemlerden çok daha fazladır. Cam-seramiklerin toz yöntemiyle üretilmesi amorf tozlarının üretiminin maliyetli olmasına ek olarak birçok durumda avantajlı değildir [111, 114].

3.5.4.3. Sol-jel yöntemi ile cam-seramik üretimi

Sol-jel yöntemi cam-seramik malzemelerin üretiminde kullanılan diğer bir yöntemdir. Geleneksel cam üretim yöntemlerinde yüksek sıcaklıklarda cam üretilmektedir. Sol-jel yönteminde oda sıcaklığında hazırlanan çözeltiler kullanılmaktadır. Bu sebepten dolayı soğuk metot denmektedir. Kimyasal sol-jel yönteminde metal alkoksit, metal tuzları, alkol ve su kullanılarak çözeltiler elde

edilir. Daha sonrasında çözelti katı ve sıvı faz arasındaki geçiş fazı olarak ta bilinen jel formuna dönüştürülür. Herhangi bir çözeltinin veya süspansiyonun jelleşebileceği tüm sistemlerde uygulanabilir. Sol-jel yöntemi ile cam malzeme toz formda ya da bulk olarak üretilebilir. Düşük sıcaklıklarda uygulanması en önemli avantajıdır. Diğer yöntemler ile üretilemeyen özel cam-seramik malzemeler bu yöntemle üretilebilirler [111, 114].

Sol-jel tekniği ile hazırlanan çözeltiden kondenzasyon ve hidroliz tepkimeleri sonucunda jel oluşturulur. Bu jele ısı işlem uygulanarak amorf tozlar elde edilir. Tozlar presleme ile şekillendirildikten sonra sinterlenerek cam-seramik malzeme üretimi gerçekleştirilir. Bu tekniğin en büyük dezavantajlarından biri büyük ölçülere sahip camların üretiminin çok zor olması diğeri ise çözelti hazırlama ve jelleşme proseslerini takiben meydana gelen organik kalıntıların uzaklaştırılması amaçlanarak yapılan kurutma işlemi esnasında yapıda meydana gelebilen çatlaklardır. Tekniğin avantajları içerisinde çok düşük sıcaklıklarda cam üretimi ve çözelti hazırlama sürecinde saf malzemeler kullanılarak moleküler olarak saf ve temiz cam eldesidir. Bu yöntem kullanılarak fiber takviyeli ve biyo uyumlu cam-seramik malzemeler de üretilebilmektedir [114-116].

3.5.5. Cam-seramik sistemleri

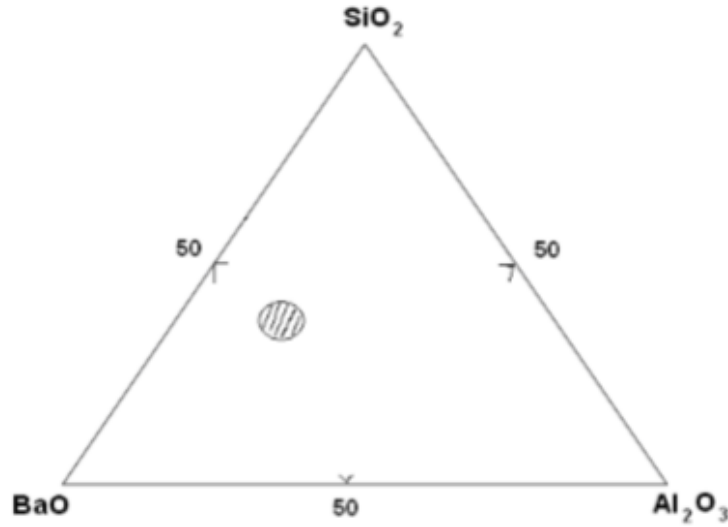
Cam-seramik sistemler bileşimlerinde ihtiva ettikleri temel oksitlerin isimleriyle anılırlar. Genelde en az üç bileşenli olan sistemler üçlü faz diyagramlarından yola çıkılarak camlaşma gösteren bölgelerdeki bileşimleri kullanılarak hazırlanırlar. Cam-seramikler, dikkate değer kimyasal ve mekanik kararlılık ile birlikte düşük termal genleşme ve düşük dielektrik sabitine sahip oldukları için teknolojik, bilimsel ve ticari birçok önemli alanda ilgi çekmektedir. $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (BAS), ve $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS), $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (LAS) ve $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MAS) sistemler hem ticari hem de araştırma amaçlı sentezlenen ana cam-seramikler arasındadır.

3.5.5.1. BaO-Al₂O₃-SiO₂ cam-seramik sistemi

Üçlü sistem BaO-Al₂O₃-SiO₂, korozyon direnci, mekanik mukavemet, termal kararlılık, gazlar ve su için sızdırmazlık ve hatta iyonlaştırıcı radyasyondan korunma gibi değerli ve aynı zamanda yeni özellikler sunan yeni malzemelerin sentezi için ilgili bir kaynaktır [117]. Baryum alüminosilikat (BAS) cam, yüksek erime noktası (1760 °C), iyi oksidasyon direnci, düşük dielektrik sabiti gösterir, bu da onu refrakter kompozitler, elektromanyetik radom, elektrik yalıtım ürünleri ve benzeri alanlarda umut verici bir aday yapar [118].

Bu sistemden, önemli mekanik mukavemet sunan bileşimler, BaO-Al₂O₃-SiO₂ faz diyagramı boyunca bulunur. Bu özel avantajlar, bu sistemden kaynaklanan cam-seramiklerin kaplamalar, güçlendirilmiş camlar ve contalar gibi çok çeşitli uygulamalarda aşamalı olarak kullanılmasına yol açmıştır [119, 120]. 1200-1400 °C sıcaklık aralığında BaO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminin katı bölgesi, ana arzu edilen faz oluşum süreçlerinin bu sıcaklık aralığında gerçekleşmesi nedeniyle seçilmiştir [121, 122]. Diğer taraftan, BaO-Al₂O₃-SiO₂ sistemi veya cam uygulamalarının kullanımı yüksek erime sıcaklıkları gerektirir. Bu nedenle, işlem sıcaklığını pratik sınırlar içinde (≤ 1500 °C) azaltmak için bir akı eklenmesi gerekir. Sonuç olarak, eriyik camı dökmek ve yeterli viskoziteye ulaşmak için, cam oluşturan SiO₂'nin bir kısmı B₂O₃ ile değiştirilmiştir [117].

Termal şok dirençlerinin iyi, mukavemetlerinin yüksek oluşu nedeni ile mutfak eşyalarının üretiminde kullanım alanı bulmaktadır. Şekil 3.23.'te BAS sistemin cam oluşum bölgesi görülmektedir [114].

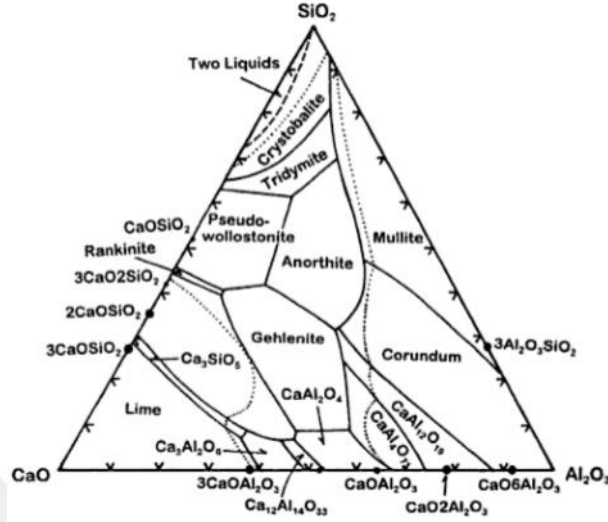


Şekil 3.23. Cam oluşum bölgesi (BaO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde) [114].

3.5.5.2. CaO-Al₂O₃-SiO₂ cam-seramik sistemi (CAS)

CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) sistemine dayanan cam seramik malzemeler kapsamlı bir şekilde incelenmiştir ve bazıları büyük hacimli ticari ürünler haline gelmiştir. β -wollastonit (CaSiO₃), bu sistemdeki önemli kristal fazlardan biridir. Endüstriyel wollastonit içeren cam-seramikler inşaat endüstrisinde kullanılmıştır [11]. Bir diğer önemli kristal faz anortittir (CaAl₂Si₂O₈). Anortit (CaO-Al₂O₃-2SiO₂: CaAl₂Si₂O₈ veya CAS), silikona çok yakın olan düşük termal genleşme katsayısı ve alüminadan daha düşük nispi geçirgenliği nedeniyle düşük sıcaklıktaki birlikte pişirilen seramik altlıklar için yaygın olarak araştırılan ve potansiyel bir malzeme olarak sınıflandırılan baskın bir üçlü cam seramik sistemidir [123]. Anortit içeren cüruf Rusya'daki binalarda ve yollarda kullanılan bir inşaat malzemesidir [11]. Wollastonit ve anortitin toplu kristalleşmesini sağlamak için, sülfürler, florürler, Cr₂O₃, TiO₂ ve P₂O₅ gibi katkı maddeleri cama çekirdeklendirme ajanları olarak eklenir [11]. Triklitik bir kristal yapıya ve CaAl₂Si₂O₈ kimyasal bileşimine sahip olan anortit, bu sistemdeki en kararlı kristal faz olarak bilinmektedir [124]. Altıgen CaAl₂Si₂O₈'in kristal yapısı ilk kez 1959'da Takeuchi tarafından belirlenmiştir [125]. Ito [126] ve Abe [127, 128], CaO-Al₂O₃-SiO₂ eriyiğinden altıgen CaAl₂Si₂O₈'in büyümesini incelemişlerdir. Ito kristal yapısını, kristalin uzay grubunun ve hücre parametrelerinin ayrıntılı tespitinden "sahte altıgen" olarak tanımlasa da, altıgen ve sahte altıgen biçimler arasındaki fark oldukça azdır [127]. Altıgen CaAl₂Si₂O₈'in doğal minerali, 1990

yılında Dmitrii Sergeevich Steinberg'in adını taşıyan dmisteinbergit olarak bilinir [129]. Şekil 3.24.'te $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ faz diyagramı verilmiştir [114].



Şekil 3.24. Faz diyagramı ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) [114].

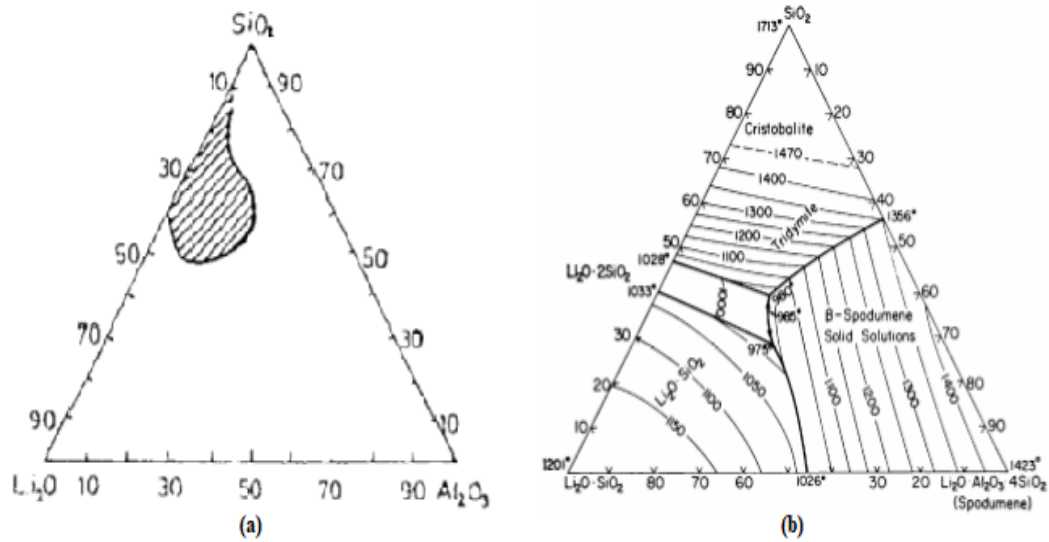
CAS camlar, uygun ısı işlem koşulları altında cam seramiklere dönüştürülür. TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , B_2O_3 , Li_2O ve Cr_2O_3 , CAS camlarının kristalizasyon sıcaklığını 850-900 °C'ye düşürmek için çekirdekleştirici ajanların veya sinterleme yardımcılarının rolünü oynayabilir. Endüstriyel atıkların çoğu yüksek miktarda CAS cam seramiği içerdiğinden, bu malzemeler saf oksitlere ek olarak metalürjik ve endüstriyel atıklardan da elde edilebilir [130]. Saf oksitlerden CAS malzemelerinin imalatında sıklıkla kullanılan teknik, güçlü tane bağlantıları ile gözeneksiz, yoğun ve homojen bir yapı elde etme fırsatı veren cam-seramik tekniğidir [131, 132].

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

Ticari değeri yüksek cam-seramiklerin önemli bir grubu $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (LAS) cam-kristal malzemeleridir. 600 °C'ye kadar refrakterlik ve mükemmel termal şok direnciyle birleştirilmiş düşük termal genleşme katsayısına sahiptirler. Bu tip malzemeler, ağırlıkça yaklaşık %10-15 Al_2O_3 ve ağırlıkça % düşük miktar Li_2O içeren kimyasal bileşimler ile karakterize edilir ve orta derecede mekanik direnç gösterirler (eğilme mukavemeti 200 MPa'dan yüksek değildir). Ticari LAS cam-seramikler β -kuvars tipi katı çözelti gibi genellikle Li-Al-silikatların

kristalleşmesinin (β -spodümen; β -ökriptit ve diğerleri) meydana geldiği yüksek anizotropik termal genleşme katsayısına sahip kristal fazlara dayanmaktadır [133, 134]. Diğer grup LAS cam-seramikler, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminin ana camlarının ısıtılma işlemiyle de elde edilen malzemelerdir, ancak Li_2O ile Al_2O_3 arasında farklı oranlar vardır. Bu cam seramikler ağırlıkça yaklaşık % 15 Li_2O ve ağırlıkça sadece yaklaşık % 3 Al_2O_3 içerir [135]. Li-di-silikat baskın kristalleşme vardır ve cam-seramikler çok yüksek mekanik özellikler (680 MPa'ya kadar eğilme mukavemeti) ile karakterize edilir.

Hummel araştırmaları sırasında lityum mineralinin düşük termal genleşme özelliğine sahip olduğunu keşfetmiştir. Daha sonraki çalışmalarda Smoke LAS sisteminde termal genleşme değerinin negatif olduğu iki alanı tanımlamıştır [133]. Corning's, Corning Ware, PPG's Hercuvit, Owen Illinois, CER-VİT gibi ticari isimli malzemeler LAS cam-seramik sisteminde yerini almış olan ticari markalardır. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemin Şekil 3.25.'te üçlü denge diyagramı ve cam oluşumuna uygun bölgesi gösterilmiştir [114, 134].

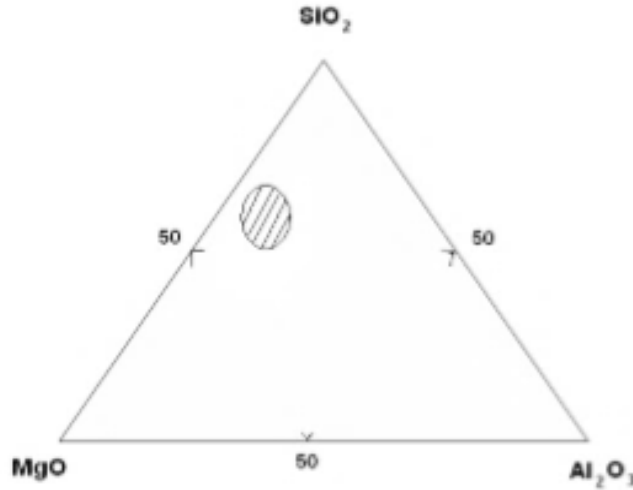


Şekil 3.25. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemin, a) cam oluşumuna uygun bölgesi, b) üçlü denge diyagramı [114].

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

MAS sistemi üzerinde ilk çalışan araştırmacılar Rankin ve Merwin'dir [39]. MAS sistemindeki cam-seramik malzemeler yapılarında kontrol edilebilen kristal fazları

ihtiva etmelerinden dolayı önemli inorganik malzeme olarak nitelendirilir [75]. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MAS) cam-seramikleri, mikro elektronik ve havacılık alanlarında yaygın olarak kullanılan yüksek bükülme mukavemeti, düşük dielektrik kaybı ve yüksek termal kararlılığı temelinde elektronik paketleme için rekabetçi bir malzeme olarak kabul edilmektedir [102, 136, 137]. MAS cam seramikler üzerine yapılan çoğu araştırma, kordierit fazının getirdiği mükemmel dielektrik ve mekanik özelliklere odaklanmıştır [138]. Özellikle MAS sistemindeki α -kordierit cam-seramikler, düşük termal genleşme katsayısının karakteristik özelliği nedeniyle seramik ambalaj ve seramik-matriks kompozitlerindeki önemli uygulamalardan dolayı daha fazla dikkat ilgi görmüştür [139-141]. MAS sistemi cam-seramiklerinde kullanılan geleneksel katkı maddesi olarak B_2O_3 , kristallenme davranışını yönetmede önemli bir rol oynamaktadır. Okuyama ve ark. [140] B_2O_3 -katkısının kordieritin faz dönüşümü üzerindeki etkisini araştırmışlar, B_2O_3 'ün α -kordieritin kristallenmesini hızlandırdığını bulmuşlardır. Ayrıca Wu ve ark. [141], B_2O_3 katkı maddesinin stokiyometrik kordierit camların faz-dönüşümü kinetiği üzerindeki etkisini incelemişler ve B_2O_3 'ün, artık camın kristalleşmesinden veya μ -kordieritin dönüştürülmesinden ötürü α -kordierit oluşumunu desteklediğini belirtmişlerdir.



Şekil 3.26. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi (% mol) [114].

MAS sistemindeki cam-seramiklerde kordierit fazının yanında spinel (MgO.SiO_2), mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$), forsterit (2MgO.SiO_2), klinoenstatit (MgO.SiO_2) ve kristobalit (SiO_2) gibi fazlar da görülebilmektedir. Cam karakteristikleri az miktarda

alkali ilavesi ile modifiye edilebilir. Şekil 3.26.'da MAS sisteminde cam oluşum bölgesi gösterilmiştir [114].

3.5.6. Doğal kayalardan üretilen cam-seramikler

Geleneksel seramik malzeme üretimde, doğal kayalar önemli role sahiptirler. Yüksek SiO_2 içeriğine sahip kayalar seramik sektöründe tercih edilen malzemeler arasındadır. Aktif volkanik hareketler sonucunda oluşan volkanik kayalar, magmatik yapıların yeryüzüne çıkıp soğuması ile oluşurlar. Bölgelerine göre farklı bileşimlerde olan kayalar, soğuma ve katılaşma esnasındaki farklılıklardan dolayı da farklı türlerde olabilirler [10]. Volkanik kayaların en çok rastlanılanları, yer kürenin büyük bir çoğunluğunu oluşturan bazalttan başka, andezit, gabro, diorit, granit ve riyolittir. Yapılarında yüksek silika içeren bazalt (%45-52 SiO_2) cam-seramik üretiminde en çok tercih edilen doğal kayaların başında yer almaktadır [8,39,78].

Doğal bazalt, ince taneli ve gri siyah koyu renktedir. SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO ana bileşenlerinin yanında Fe_2O_3 ve FeO gibi demir oksitleri ve daha az miktarlarda K_2O , MnO , Na_2O , TiO_2 ve P_2O_5 bileşiklerinde bazaltın kimyasal bileşiminde yer almaktadır [78]. Bazalt kaynakları ülkemizde de bol miktarda bulunmaktadır.

3.5.7. Atıklardan üretilen cam-seramik malzemeler

Endüstrinin insan hayatına kazanımlarının yanı sıra bu kazanımların beraberinde getirdiği olumsuz bir durum da endüstriyel atık maddelerdir. Bu maddelerin depolanması çok büyük maliyetli olduğu gibi çevre sorunlarına da yol açmaktadır. Bu sebeple atık maddeler içeriklerine bakılmaksızın imha edilmektedir. Ancak içerik açısından atık maddeler de bir değere sahiptirler ve katma değeri olan ürünlerin üretiminde ana ya da katkı maddesi olarak kullanılabilirler. Bu sebeple doğal kaynakların korunumu, daha az çevre kirliliği ve enerji tasarrufu açısından atık maddelerin üretimde değerlendirilebilmesi konusu gün geçtikçe ilgi çekici hal almaya devam etmiştir [142].

Son yıllarda endüstriyel ve bilimsel anlamda endüstriyel atık maddelerin kimyasal bileşiminde bulunan SiO_2 içeriğinin yüksek değerlere sahip olması, atık maddenin cam üretiminde kullanılabilirliği araştırma konusu olmuştur. Aynı durum camdan üretildikleri için cam-seramik malzemeler içinde geçerlilik arz etmektedir. Endüstri atık maddelerinden olan yüksek fırın cürufu ve termik santral uçucu külleri cam-seramik malzemelerin üretiminde kullanılan en yaygın atıklardır. Cevher rafinasyonunda oluşan atıklar, çimento atık tozları, çöp yakma tesisi atıkları, feldspat atıkları gibi birçok atık madde de cam-seramik malzeme üretiminde kullanılabilir. Bu tür atık malzemelerin bazıları bilimsel araştırma konusu olarak çalışılırken bazıları da endüstri uygulamalarında hali hazırda kullanılmaktadır [2, 114].

3.5.8. Cam-seramiklerin özellikleri

Cam-seramik malzemelerin avantajlarına bakacak olursak, herhangi bir cam şekillendirme tekniği kullanılarak üretilebilirler, belirli bir uygulama için mikro yapılarını ya da nano yapılarını tasarlamak mümkündür, sifıra çok yakın değerlerde hatta genelde sıfır gözenekliliğe sahiplerdir ve istenen çeşitli özellikler bünyelerinde birleştirilebilir. Bunun yanı sıra özellik olarak baktığımızda mukavemetleri, sertlikleri ile aşınma dirençleri yüksektir, kimyasal ve termal olarak kararlıdırlar [2, 114].

Mekanik özellikler kristal faz yüzdesi, kristal tane boyutu ve bağ mukavemeti gibi özellik farklılıklardan etkilenmektedir. Cama göre mukavemetinin daha iyi değerler olmasının sebebi kristalin yapının oluşmasıdır. Sertlik ve yoğunluk değerleri amorf yapıdan yüksek değerler olup yapıda oluşan kristal fazlara göre değişiklik gösterir. Oksitlerden oluştukları için kimyasal kararlıdırlar, su ve kimyasal maddelere karşı dayanıklıdırlar. Optik özellik olarak yapılarında kristal fazlar bulunsa da opak veya saydam özellik gösterebilirler. Elektriksel özellikleri incelendiğinde genelde yalıtkan malzemelerdir [11].

Bazı mühendislik malzemeleri ile cam-seramiklerin fiziksel özellikleri Tablo 3.2.'de, cam-seramikler ile bazı cam ve metallerin özellikleri Tablo 3.3. ve Tablo 3.4.'te karşılaştırılmıştır.

Tablo 3.2. Bazı mühendislik malzemeleri ile cam-seramiklerin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması [42,58].

Malzeme	Yoğunluk (kg/m ³)	Termal iletkenlik (W/m°C)	Termal genleşme katsayısı 20÷100 °C, (10-6 m/m °C)	Elektriksel direnç (Ωm)
Cam	2304	34	1	10 ⁷
Cam-seramik	2592	33	9,4	10 ¹²
Plastik	1296	0,2	6,7	8.10 ¹⁴
Çelik	8064	47	11,9	20

Tablo 3.3. Cam-seramiklerin, bazı seramik ve metallerle eğme mukavemetlerinin karşılaştırılması [88]

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

Tablo 3.4. Cam-seramiklerin, bazı cam ve seramiklerle elastik modüllerinin karşılaştırılması [58].

Malzeme	Elastik modül (MPa 10 ⁻⁴)	Malzeme	Elastik modül (MPa 10 ⁻⁴)
Cam-seramik	8-14	Yekpare seramik	7
Silika camı	7,4	Elektroporselen	6,7
Sodyum silikat camı	7	Al ₂ O ₃	28-35
Boro-silikat camı	6,6	Granit	4,2-6

3.5.9. Cam-seramiklerin kullanım alanları

Cam-seramik malzemeler elektronik, savunma sanayi, biyomedikal seramikler, vakum, mutfak eşyaları, sızdırmazlık, dental ve ortopedik implantların yapımında kullanılmaktadır [114]. Cam-seramiklerin içerisinde yer aldığı bazı kullanım alanları içerisinde [2]; işlenebilir cam-seramikler, yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler, motor, pompa valf ve boru uygulamaları, refrakter cam-seramikler,

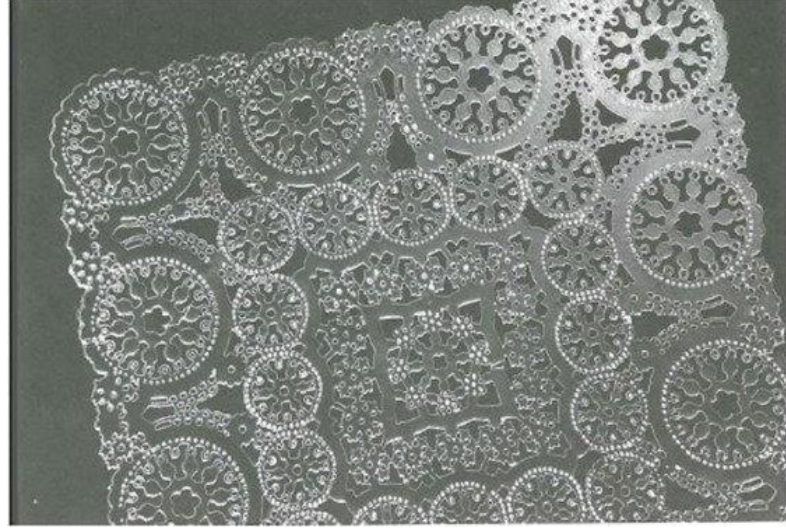
elektronikte altlık uygulamaları, düşük ve sıfır genleşmeli malzemeler, biyomedikal uygulamaları, süper iletken malzemeler, radyoaktif/nükleer atık depoları ve malzeme bağlantıları yer almaktadır.

İlk olarak ticari uygulanabilir cam-seramik malzemeler, 1950’lerin sonunda havacılık endüstrisinde geliştirildi. Cam-seramikler, uçak ve roketlerin burunlarında radar ekipmanının (iç antenler) kullanımına ve korunmasına izin veren radomlar üretmek için kullanıldı. McMillan’a [102] göre, bu tip uygulama için kullanılan malzemeler çok homojen ve düşük bir dielektrik sabiti ve düşük bir termal genleşme katsayısı, düşük dielektrik kaybı, yüksek mukavemet ve yüksek aşınma direnci sergilemelidir. Şekil 3.27.’de Corning firmasının ürettiği bir radom gösterilmiştir.



Şekil 3.27. Corning firmasının ürettiği cam-seramik radom [144].

Fotoform, bir cam ve Fotoceram bir lityum disilikat cam-seramiktir. Bu malzeme aşağıdaki uygulamalar için kullanılabilir: gaz deşarj panelleri, mürekkep püskürtmeli yazıcı plakaları, sıvı cihazlar ve manyetik kayıt başlığı pedleri. Şekil 3.28.’de Fotoform ticari camı ve Şekil 3.29.’da Fotoceram cam-seramiği gösterilmiştir [11].

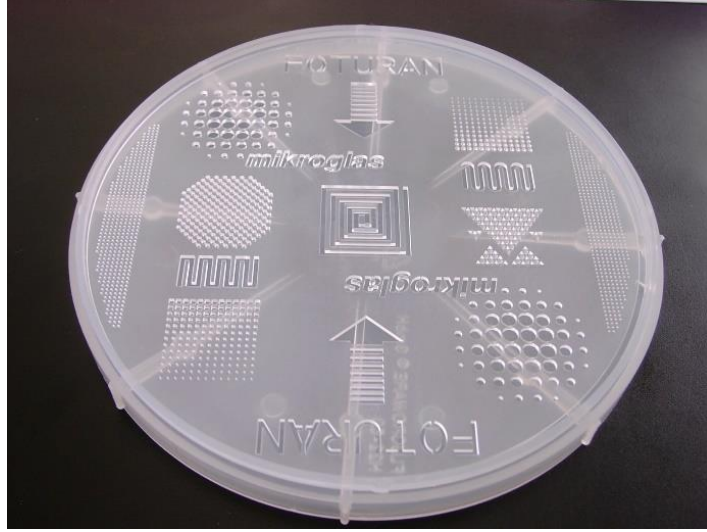


Şekil 3.28. Fotoform cam dantel [145].



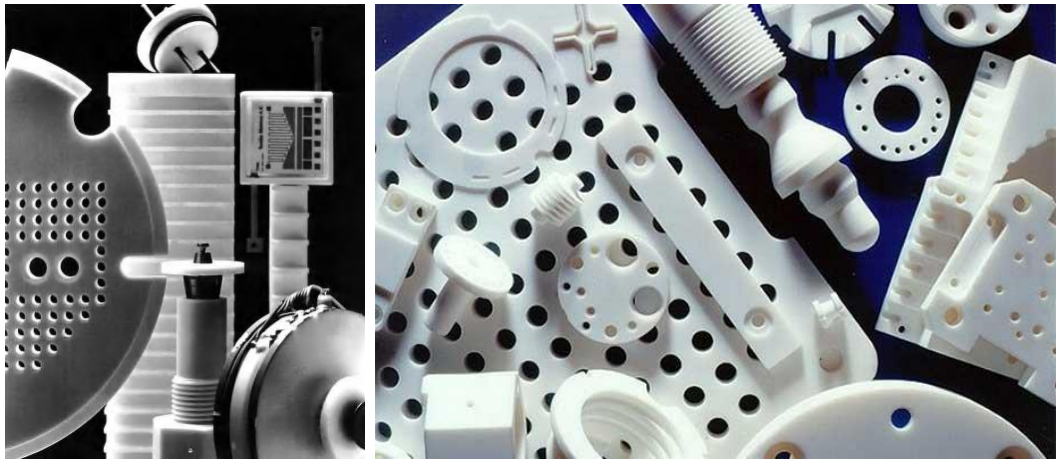
Şekil 3.29. Fotoceram cam-seramiklerin elektronik, mikro-mekanik ve aparat üretiminde uygulanması [11].

Foturan, cam-seramik üretiminde kullanılan ışığa duyarlı tekniklere göre üretilen, foto-katlanabilir bir camdır. Bununla birlikte, lityum metasilikatın cam seramiği Li_2SiO_3 , bir ara ürünü temsil eder. Malzeme otomotiv ve hassas mühendislikte kullanılmaktadır. Ayrıca, Foturan özellikle mikro optik ve entegre optik sistemler için uygundur. Optik fiberlerdeki mikro kanallar, mürekkep püskürtmeli yazıcı kafaları, basınç sensörleri için altlıklar ve kulaklıklardaki akustik sistemler ek uygulamalardır. Foturan Almanya’da bulunan Schott AG tarafından üretilmektedir. Şekil 3.30.’da Foturan cam-seramiği gösterilmiştir [11].



Şekil 3.30. Schott AG'nin ürettiği Foturan cam-seramiği [146].

Çelik emayesi için özel uygulama olarak kullanılan lityum disilikat bazlı cam-seramikler General Electric tarafından RE-X ve Nucelite adı altında üretilmektedir. İşlenebilir cam-seramikler, camdaki içten çekirdekli flormika kristallerine dayanmaktadır [147]. Bir ticari malzeme MACOR markası altında 20 yıldır pazarlanmakta ve hassas elektrik izolatörleri, vakum geçişleri, mikrodalga için pencereler, alan iyon mikroskopları, uzay mekiğinde bobinler, gama ışını teleskop çerçeveleri ve sınır tutucuları, sismograf gibi çeşitli ve özel alanlarda geniş uygulama alanı bulmuştur. Şekil 3.31.'de MACOR cam-seramiği kullanım alanlarına örnek uygulamaları gösterilmiştir.



Şekil 3.31. MACOR cam-seramik uygulamaları için örnekler [11].

Daha yakın zamanlarda, DICOR ® dental restorasyonlarda kullanılmak üzere başka bir ticari materyal geliştirilmiştir [148]. DICOR cam-seramikleri diş hekimliğinde ve biyomalzeme olarak kullanılmaktadır.

Manyetik bellek disk maddeleri olarak dört tip cam-seramik kullanılır (spinel-enstatit, spinel, lityum disilikat ve kanasit). $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-MgO-TiO}_2$ sisteminden spinel cam-seramiklerin geliştirilmesi, manyetik bellek disk altlıklarının üretimine önemli bir katkıyı temsil etmektedir [149, 150]. Cam-seramik, manyetik bellek depolama cihazında bir alt tabaka olarak kullanılabilir. Plakanın yüzeyinde püskürtülmüş bir manyetik malzeme bulunurken, taban spinel-enstatit cam-seramiktir.

Stookey [105], dünya çapında ev çanak çömlekleri olarak kullanılmak üzere pazarlanan ilk cam-seramik malzemelerden birini geliştirmiştir. Söz konusu cam-seramiğe Pyroceram 9608 (Şekil 3.32.) adı verilmiştir (Corning Ware 9608 olarak da bilinir). Malzeme, küçük rutil ile ana kristal fazı β -spodümen katı çözeltisini içerir. Bu özel cam seramik beyazdır ve düşük bir termal genleşme katsayısına sahiptir. ABD'deki Corning Glass Works tarafından Pyroceram 9608'in düşük maliyetli olarak üretilmesi cam-seramiklerin mutfak uygulamaları ile yüksek sıcaklık dalgalanmalarına dayanabilecek termal darbeye dayanıklı pişirme kapları olarak kullanılmasını sağlamıştır.



Şekil 3.32. Pyroceram Corning Ware 9608 kaplar [11].

Diğer β -spodümen katı çözeltili cam-seramikler, Amerika Birleşik Devletleri ve Birleşik Krallık'ta Cer-Vit ve Hercuvit ticari markaları adı altında geliştirilmiştir. Nippon Electric Glass, Japonya tarafından Neoceram N-11 ticari markası altında üretilmektedir. Bu beyaz cam-seramik, ocakta, soba üstleri, mikrodalga fırınlardaki sıcak plakalar veya mikrodalga fırınların iç kaplaması gibi pürüzsüz ürünler dahil olmak üzere bir dizi tüketici odaklı uygulamada kullanılabilir. Bununla birlikte, aynı zamanda, kavisli veya hemen hemen istenen herhangi bir şekle sahip cam-seramikler üretmek de mümkündür.

Ev uygulamaları için beyaz cam-seramiklerin β -spodümen katı-çözelti bazında geliştirilmesi ve üretilmesinin ardından piyasa tarafından yarı saydam ve hatta oldukça şeffaf ürünler talep edilmiştir. Bu talepler, Pyrex adı verilen şeffaf borosilikat camdan yapılmış kâseler, çay kapları, bardaklar ve camlar gibi ürünlerin üretilmesini sağlamıştır. Geleneksel silikat camlara kıyasla borosilikat camlarla termal şok direncinde önemli gelişmeler sağlanmıştır.

B-kuvars katı çözelti tipi cam-seramiklerin geliştirilmesinde, cam matris ve kristaller arasındaki kırılma indeksinin benzerliği, çok küçük parçacık boyutu (nano boyutta) ve düşük emilim gereklilikleri karşılanmıştır. Ev uygulamaları için en önemli ve ekonomik olarak önemli olan cam-seramikler Vision (Corning Inc., ABD, Şekil 3.33.), Keraglas (Eurokera: Corning / St.Gobain /Fransa), Ceran ve Robax (Schott, Almanya) ve Neoceram N-0 (Nippon Electric Glass, Japonya) olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 3.33. Vision cam-seramiğinden üretilmiş mutfak eşyaları [11].

Çok düşük termal genleşme katsayısına sahip cam-seramikler, hassas optik ekipman için son derece uygundur. Örneğin gözlemevlerinde, evrenin uzak alanlarını keşfetmek için büyük yansıtıcı teleskoplar gereklidir. Bu hedefe ulaşmak için teleskopun optik bileşenlerinin, özellikle aynanın yüksek hassasiyetli olması sağlanmalıdır. Ayrıca, optik ekipman sıcaklık dalgalanmalarına karşı dirençli olmalıdır, çünkü gözlemevleri genellikle 100 K sıcaklık dalgalanmalarının yaşandığı alanlarda bulunurlar. Açıkça, sıfıra yakın genleşme gösteren cam-seramikler teleskop aynalarının üretimi için son derece uygundur.

Zerodur cam-seramiğinin ana kristal fazı, β -kuvars katı çözeltisinden oluşur. Bu faz hacim kristalizasyonu ile üretilir. Çok küçük kristalitlerin oluşumu ve birim cam hacmi başına eşzamanlı yüksek kristalit sayısı sonucunda özel termal özellikler gelişir. 8 m çapında aynalar (Şekil 3.34.), Avrupa Güney Gözlemevi'nin Teleskopları için Schott Glaswerke tarafından üretilmiştir.



Şekil 3.34. Zerodur cam-seramik 8,2 metre çapında teleskop aynasının üretimi [11].

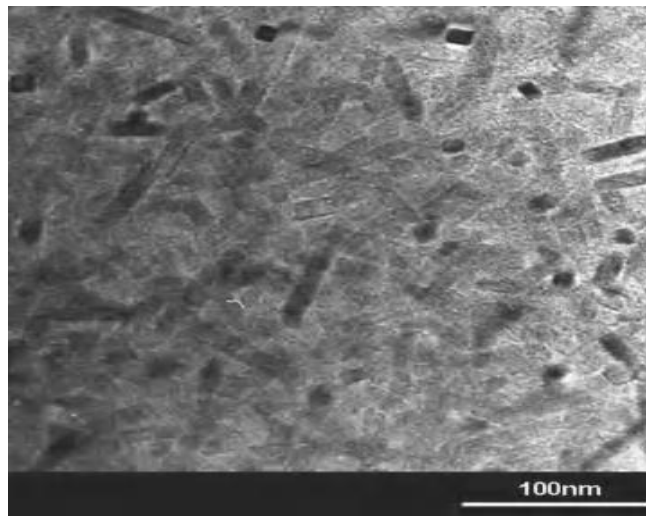
Elektrik ve elektronik endüstrilerindeki bileşenlerin artan minyatürleşmesinin bir sonucu olarak, mikroskobik boyutlarda optik elemanlar da gereklidir. Örneğin, geleneksel mikroskoplarda birkaç santimetre çapında ölçüm yapan optik lenslerin boyutları küçültülmektedir. Bu nedenle, mikrometre ölçeğinde çaplara ve yaklaşık 20 μm kalınlığa sahip lensler talep edilmektedir.

Bu uygulama, örneğin bir fotoğraf makinesinin otomatik netlemesinde gereklidir. Bu özel cihaz tipi bir mikro lens içerir. Mikroskobik lensin küçültülmüş boyutunu göstermek ve şeklinin yüksek hassasiyetini göstermek için lensin üretildiği cam folyonun elektron mikroskobik incelemeleri yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 3.35.'te gösterilmektedir. 400 μm çapında ve 20 μm yüksekliğindeki yüksek hassasiyetli lenslerin üretildiği cam filmdeki delikler de görülebilir.



Şekil 3.35. Perspektifte küresel çıkıntı gösteren elektron mikrofrafisi [11]

Güneş enerjisi mühendisliğinde güneş ışığı diğer faydalı enerji biçimlerine dönüştürülür. Bu amaçla, saydam malzemeler istenebilir. Aynı zamanda, bu malzemeler enerjinin transferini de sağlamalıdır. Cam-seramikler hem yüksek optik iletim hem de güçlü lüminesans özellikler sergileyebilir.



Şekil 3.36. Mullitin kısa çubuk benzeri nanokristallerini ortaya çıkaran şeffaf cam-seramik TEM görüntüsü [11].

Bu gereksinimler çoğunlukla mullit cam seramiklerin geliştirilmesinde karşılanmıştır. Teknik boyutlarda etkili bir üretim süreci geliştirilmiştir. Sonuç olarak, cam-seramiğin ısıtılması sırasında krom iyonlarının mullit kristallerine katılması mümkün olmuştur. Cr^{3+} içeren mullit kristalleri, görünür spektrumdaki ışığın en küçük dalga boyunun açıkça altında olan bir kristalit boyutu sergiledi. Şekil 3.36.'da 100 nm uzunluğunda ve yaklaşık 10 nm genişliğinde hafif dikdörtgen bir enine kesiti olan çubuk şekilli bir formu ortaya çıkaran tipik bir şeffaf cam-seramikten bir transmisyon elektron mikrofotografını göstermektedir.

CERABONE insan tıbbında kemik replasmanı için en yaygın ve en başarılı şekilde kullanılan biyoaktif cam-seramiktir. Nippon Electrical Glass Co., Ltd., CERABONE A-W markası altında apatit-wollastonite cam-seramik üretmiştir. BIOVERIT II, biyoyumlu bir cam-seramiktir ve BIOVERIT I'den daha düşük biyo-reaktiviteye sahiptir. Hayvan deneyleri, etkileşimin herhangi bir olumsuz reaksiyona neden olmadan meydana geldiğini ve biyoyumlu implantın epitel ile kaplandığını göstermiştir. İntergrowth, implant vücudun bir parçasıymış gibi gerçekleşir. BIOVERIT I ve II'nin başarılı testleri cam seramiklerin insan tıbbında kemik ikamesi için biyomalzeme olarak uygulanmasına izin vermiştir. 850'den fazla implant ortopedik cerrahide, özellikle farklı tipte aralayıcılarda [151] ve baş ve boyun cerrahisinde, özellikle orta kulak implantlarında (Şekil 3.37.) başarıyla uygulanmıştır (Şekil 3.37.) [152]. Bu uygulamalara ek olarak, materyal ayrıca bir diş kök ikamesi olarak kullanılmak üzere test edilmiştir [153].



Şekil 3.37. BIOVERIT II'nin orta kulak implantları [11].

BÖLÜM 4. İŞLENEBİLİR CAM-SERAMİK MALZEMELER

4.1. Giriş

İşlenebilir cam-seramik malzemeler son 50 yılda gelişmekte olan ve araştırmaların hızla ilerleme kaydettiği bir konudur. Flormika fazlarına dayalı işlenebilir cam-seramikler, 1970'li yılların başında ABD'de Corning firması tarafından geliştirilmiştir. İşlenebilirlik, çatlakların mika düzlemleri arasında kolayca yayılmasına izin veren, ancak katmanlar arasında çatlak ilerlemelerini engelleyen bir "house of cards" yapısına sahip rastgele yönlendirilmiş mika kristallerinden kaynaklanmaktadır. Polikristal malzemelerdeki işlenebilir bir cam-seramik, yüksek sıcaklık kontrollü çekirdeklenme ve ana camın kristallenmesiyle üretilir. İşlenebilir cam-seramikler yerinde (in situ) üretilen mika kristallerine dayanmaktadır ve bu nedenle mika yapısını tartışmak çok önemlidir [11, 65].

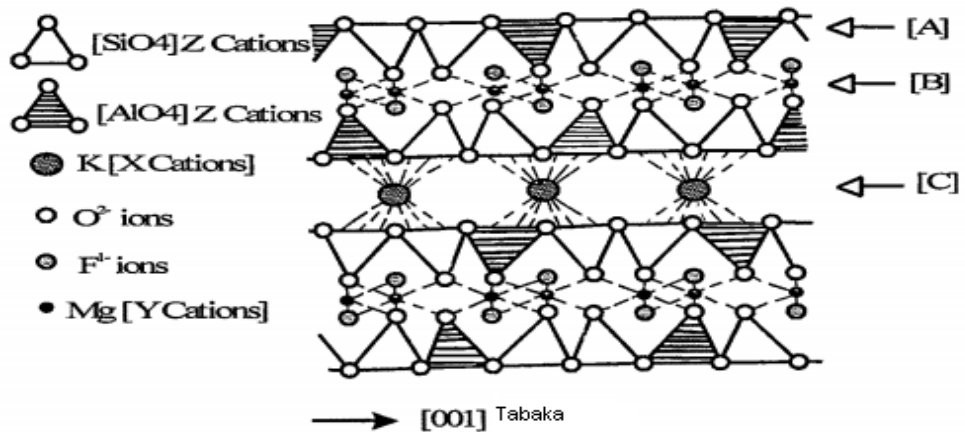
İşlenebilirlik özelliği sayesinde bu cam-seramik malzemeler metallerin kullanıldığı uygulamaların birçoğunda kullanılabilmektedirler. Bu özelliğe sahip olmayan herhangi bir cam veya cam-seramik malzeme ise işleme sırasında çatlamakta veya kırılmaktadır [11, 63, 65].

4.2. Mika Yapısı

Mikalar, ince dilimler halinde tabakalı silikatlardır ve (001) düzleminde mükemmel bir bölünme sergilerler. Alkali iyonlar üç katman paketi arasına sıkıştırılmıştır, bu da çok zayıf bağlantılara neden olur. Mika kristallerin (001) düzlemi, cam seramikler işlendiğinde bir bölünme yönü olarak tercih edilir. Cam seramiklerdeki çok sayıda birbirine kenetlenen mika kristalleri nedeniyle, mekanik işlemenin neden olduğu

mikro çatlaklar kristalden kristale kolayca yayılır, bu da malzemenin parça kırılmadan çıkarılmasına yol açar [69, 154].

Mikalar; yakından paketlenmiş oksijen ve hidroksiflorürden oluşan oktahedral koordinasyonda 0.05 ila 0.08 nm yarıçaplı katyonların bulunduğu bir bölüm [63] ve bir silis tabakası oluşturacak şekilde altıgen bir ağda birbirine bağlanmış Si:O oranı 4:10 olan silikon-oksijen tetrahedradan yapılmış diğer bölüm olmak üzere iki bölüm içermektedir. Bundan önce temel yapı, oktahedral koordineli katyonlar katmanları ve aynı katmanların birbirine dönük katedral tabakaların arasına sıkışmış kompozit levhadır. Üç katmanlı kompozit levha, değişikliklerden kaynaklanan olumsuz bir yük getirmektedir. Aşırı yük, 12 kat koordinasyondaki kompozit tabakalardan daha büyük katyonların alınmasıyla dengelenmektedir [68, 70, 155]. Katmanlar arası katyonlar zayıf bağlanmış ve mükemmel bir temel bölünme kümesine yol açmaktadır. Yapıları, K^+ veya Na^+ iyonları katman paketleri arasındaki gevşek bağlantı ile karakterize edilir (Şekil 4.1.). Bu katmanlı paketler sırayla sıkıca bağlanmış ikişer katmandan oluşur. Karakteristik olarak, böyle bir altı tetrahedra halkası tabakası içinde her dördüncü bir AlO_4 tetrahedronudur. Bir tabaka paketinin sıkı bağlantısı, Mg^{2+} ve F iyonları ile magnezyum hidroksit tabaka halinde sağlanır. Özel durumlarda hidratlaşma eğilimi yüksek olduğundan su şişmesi ve buna bağlı olarak kafes genişlemesi gerçekleşir [156].



Şekil 4.1. Bir flormika kristalin tabakalı yapısının altıgen tetrahedral [A] tabakası, bir magnezyum hidroksit tabakası [B] ve tabakalar arası şematik diyagramı [C] [11].

Mg^{2+} iyonları doğrudan terahedranın köşelerini temsil eden O^{2-} iyonuna bağlanır. Mg^{2+} iyonunun ikinci değeri her zaman altı halka terahedranın merkezinde bulunan F^- iyonu ile sağlanmaktadır. Bu şekilde, terahedron katmanları kenetlenmiş gibi görünmektedir. Mg^{2+} iyonu bir Fe^{2+} iyonu ile, F^- iyonu bir OH^- iyonu ile değiştirilebilmektedir. Ayrıca, iki terahedron katmanını bağlayan tüm Mg^{+2} iyonları altı koordinasyon içindedir (Şekil 4.1.). Bu üç katmanlı paketler zayıf bir şekilde K^+ ve Na^+ iyonlarına bağlanmaktadır. Bu alkali iyonları, çıkıntılı SiO_4 ve AlO_4 terahedranın yetersiz oksijen valans değerleri için bir yük dengesi görevi görmektedir [11]. Mikalar arası bölgelerde bağlanma kuvvetlerinin bağlanma gücü en düşüktür ve mika kristallerinin mekanik özellikleri görünüşte bu ara katmanların bağlanma dayanımı ile belirlenmektedir [157]. Mineral mikayı oluşturan üç katman silikatın eşsiz çeşitliliğine minerologlar ve kristalograflar aşınadır [154, 158, 159]. Bununla birlikte, cam seramik üretmek için camda mikaların kontrollü kristallenmesi malzeme mühendisleri için özel bir zorluk sunmaktadır [63, 160].

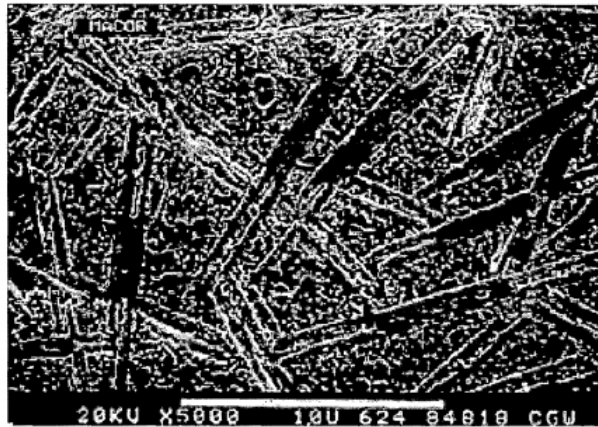
Mika, $X_{0.5-1}.Y_{2-3}.Z_4.O_{10}.(OH,F)_2$ şeklinde temel yapısal formülü gösterilmektedir. Formülde, alkali veya büyük alkali toprak iyonlarının çok bileşenli bir sistemi olan X, küçük alkali toprak veya alüminyum inokültürel koordinasyon Y ve Z iyonları, oksijenler, hidroksil ve/veya florür anyonlarının yanı sıra Al (III) ve Si (IV) tetrahedral yapı bloklarının toplamını temsil etmektedir.

4.3. Trisilisik Mika

Beall [147] temel camın kristallenmesini kontrol ederek mika içeren cam-seramikler geliştirmiştir. Talaşlı imalata elverişli bir malzeme geliştirme yöntemi gibi basit metal kesici aletler kullanılarak tornalama, delme, frezeleme veya diş açma yöntemleri kullanılmıştır. Beall tarafından üretilen cam-seramiklerde [147], alkalın flogopit mika ($K_{0.5}.Mg.Al_{0.5}.Si_{3.5}.O_{10}.F_2$) fazı oluşmuştur. Bu sistemin karmaşıklığı açıkça göstermektedir ki; $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ üçlü sistemi ile basit bir karşılaştırma yapıldığında üçlü sistem tamamen değiştiğinden ve sayısız eklemelerle genişlediğinden yukarıdaki sistemin cam oluşum potansiyeli ve kristal faz oluşumuyla ilgili doğru bilgi sağlanması güç bir durumdur.

Camın mikro yapısı, faz ayrışması olayları ile karakterize edilmektedir. Faz ayrışması çekirdeklenmede temel bir işlem olarak kullanılmıştır. Faz ayrışmasıyla bu temel camlarda çekirdeklenme olmazdı. Chyung ve ark. [161] Mg^{2+} özgün fonksiyon ve faz ayrışması sırasında, koordinasyon numarasının açıkça 4'ten 6'ya değiştiğini tespit etmişlerdir. Bu gözlem, $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ camlarında Ti^{4+} 'in rolünü karşılaştırmaya yol açmaktadır. Chyung ve ark. [161] kristalizasyon sıcaklığı $800\text{ }^{\circ}C$ 'yi aştığında MgF_2 kristallerinin ortaya çıktığını belirlemişlerdir. Bu kristallenme sıcaklığında, elektriksel yalıtım özellikleri ve yaklaşık 120 MPa bükülme mukavemeti ile birlikte 345 MPa'lık basınç dayanımı gibi diğer mekanik parametreleri de gözlemlemişlerdir.

Holand ve ark. tarafından alkali flogopit içeren mika cam-seramikler, ana kristal faz olarak geliştirilmiştir [162]. $SiO_2-Al_2O_3-MgO-Na_2O-K_2O-F$ sisteminde temel camlardan üretilen cam seramikler kompozisyonlarına bağlı olarak üstün özellikler göstermiş ve Corning Glass Works firması tarafından geliştirilen ısıl işlem trisilisik mika cam-seramik ticari olarak Macor cam-seramik diye adlandırılmıştır (Şekil 4.2.).



Şekil 4.2. Macor'un mikro yapısındaki mika kristalleri [11].

4.3.1. Macor bileşim ve özellikleri

Macor işlenebilir cam-seramikler, bir borosiliat cam matrisinde yaklaşık %55 florflogopit mikadan oluşan beyaz, kokusuz, porselen benzeri bir malzemedir. Bilinen toksik etkisi yoktur, ancak işlenirken oluşturulan toz tahriş edici olabilir.

Macor cam seramiklerin bileşimi ve farklı özellikleri Tablo 4.1.-4.4.'te gösterilmektedir [161].

Tablo 4.1. Macor işlenebilir cam-seramik malzeme bileşimi [11].

Bileşen	Ağırlık yüzdesi
SiO ₂	46
MgO	17
Al ₂ O ₃	16
K ₂ O ₃	10
B ₂ O ₃	7
F	4

Tablo 4.2. Macor işlenebilir cam-seramik malzemelerin mekanik özellikleri [11].

Madde (Özellik)	Değer
Yoğunluk (g/cm ³)	2.52
Porozite (%)	0
25 °C'de elastikiyet modülü (GPa)	66.9
25 °C'de kayma modülü (GPa)	25.5
25 °C'de kırılma modülü (MPa)	104
Basınç dayanımı (MPa)	350
Poisson'ın oranı	0.29
Knoop sertliği (MPa) 100 g yük altında	250
Kırılma tokluğu (Mpa.m ^{1/2})	1.53

Tablo 4.3. Macor işlenebilir cam-seramik malzemelerin termal özellikleri [11]

Özellik	Değer
Genleşme katsayısı (°C)	
-200 ila 25 °C	7.4x 10 ⁻⁶
25 ila 300 °C	9.3x10 ⁻⁶
25 ila 800 °C	12.6x10 ⁻⁶
25 °C'de özgül ısı (KJ / Kg. °C)	0.79
25 °C'de termal iletkenlik (W/m.K)	1.46
25 °C'de termal yayınma (m ² /s)	7.3 x 10 ⁻⁷
Sürekli çalışma sıcaklığı (°C)	800
Maksimum yüksüz çalışma sıcaklığı (°C)	1000

Tablo 4.4. Macor işlenebilir cam-seramik malzemelerin elektriksel özellikleri [11]

Özellik	Değer
Dielektrik sabiti (25 °C)	
1 KHz 'de	6.03
8.5 GHz 'de	5.67
Tanjant kaybı (25 °C)	
1 KHz 'de	4.7x10 ⁻³
8.5 GHz 'de	7.1x10 ⁻³
Dielektrik dayanım (KV/mm) 25 °C'de	
AC ortalama (0.3mm kalınlığında)	9.4
DC ortalama (0.3mm kalınlığında)	62.4
DC ses direnci (ES.cm)	>1016

4.3.2. Macor cam-seramiğin uygulama alanları

4.3.2.1. Ultra yüksek vakumlu ortamlar

Macor vakum besleme kanalları için bir yalıtkan veya bobin desteği olarak kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda iletken malzemeler Macor tarafından desteklenir ve uyumlu bir vakumla sızdırmazlık camı, sızdırmaz bir conta üretmek için kullanılır [147].

4.3.2.2. Sabit vakum uygulamaları

Macor parçaları, mikrodalga tüpü cihazları için ayırıcılar, başlıklar ve pencerelerde ve alan iyon mikroskoplarında örnek tutucular olarak kullanılmaktadır [11].

4.3.2.3. Havacılık ve uzay sanayi

200'den fazla belirgin şekilli Macor parçası, Amerika'nın yeniden kullanılabilir uzay mekiği yörüngesinde bulunmaktadır. Tüm menteşe noktalarında, pencerelerde ve kapılarda Macor'un tutucu halkaları kullanılmaktadır. Ayrıca, NASA uzay kaynaklı gama radyasyon dedektöründe büyük Macor cam-seramik parçaları kullanılmıştır. Bu uygulama için çerçeve köşeleri işlenmiş mekanik bağlantılar ve bir sızdırmazlık camı kombinasyonu ile birleştirilmiştir [11].

4.3.2.4. Nükleer ile ilgili deneyler

Macor cam-seramiği ışınlamadan boyutsal olarak etkilenmediğinden dolayı malzemenin küçük küpleri bir mikron toleransına işlenmekte ve diğer malzemelerdeki boyutsal değişimi ölçmek için referans parçası olarak kullanılmaktadır [11].

4.3.2.5. Kaynak nozulları

Kaynak ekipman üreticileri oksii-asetilen alevlerin uçlarında bir ağızlık olarak macor kullanmaktadırlar. Malzemenin ıslanmazlık özelliğı erimiş partiküllerin yapışmayacağı ve nozulün etkinliğini azaltamayacağı anlamına gelmektedir [11].

4.3.2.6. Fikstürler

Macor düşük ısı iletkenliğı ve mükemmel elektriksel özellikleri nedeniyle, elektrot desteğı ve birkaç endüstriyel yüksek ısı elektrik kesme işleminde brülör bloğı olarak kullanılmaktadır [11].

4.3.2.7. Tıbbi ekipman

Tıbbi bileşenlerin üreticileri Macor işlenebilir cam seramiklerin etkisizliğı, hassas işlenebilirliğı ve boyutsal kararlılığı ile ilgilenmektedirler. Teknik bir seramik performansına ihtiyaç duyulduğunda (yüksek kullanım sıcaklığı, elektriksel direnç, sıfır gözeneklilik) ve uygulama karmaşık bir şeklin hazır üretimini gerektiriyorsa, bu uygulama için Macor cam-seramik malzemesi düşünülebilir. Bu durumda malzemenin maliyetleri düşürebileceğı ve tasarım ile fiili kullanım arasındaki süreyi önemli ölçüde azaltacağı düşünülmektedir [11].

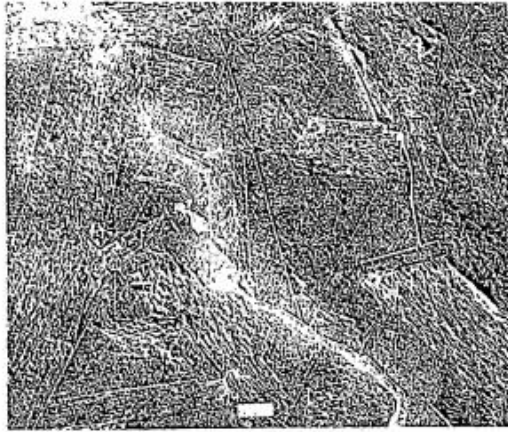
4.4. Tetrasilisik Mika Cam-seramik

Bu türdeki mika cam-seramik Grossman tarafından, $\text{SiO}_2.\text{MgO}.\text{K}_2\text{O}.\text{F}$ sisteminden geliştirilmiştir [163]. Ana kristal faz $\text{K-Mg}_{2,5}\text{-Si}_4\text{-O}_{10}\text{-F}_2$ tipinin tetrasilisik mikalarından oluşmuştur. Bu fazdaki kristaller daha küçük boyutta ve trisilisik flogopit cam-seramiklerden daha küçük bir boy oranına sahiptirler. Sonuç olarak, malzeme saydam özellikler göstermiştir. Ayrıca, bu kristal fazın doğal bir benzeri yoktur. Kavisli flogopit için olduğu gibi, bu kristal faz da sentezlenebilir, kontrollü kristalizasyon ile doğada fazın büyümesine neden olmayan iyi bilinen mekanizmaları kullanarak cam-seramik malzemede stabilize edilebilirler. Bu kompozisyon

aralığında bir temel camın eriyiği yavaşça soğutulduğunda, mika tipindeki mikro kristaller, yaklaşık 0.25 μm boyutunda oluşmaktadır. Ancak, eriyik hızla soğutulursa kristal fazı oluşmamaktadır.

Hızla soğutulmuş cam, 650 °C ila 950 °C arasındaki sıcaklıklara ısıtılırsa, çekirdeklenme ve kristalizasyonun faz oluşum süreçleri ayrıntılı olarak incelenebilir. 650 °C 'de, yarı küresel mika tanecikleri içeren ince ölçekli cam-cam faz ayrımı gözlenmiştir. Bu kristalitler, yaklaşık 400Å çapındadırlar. Mikaların bu kristalizasyonu, 910 °C, 940 °C ve 960 °C sıcaklıklarda giderek daha fazla tamamlanmaktadır. 960 °C 'de, mikroyapı $\text{K.Mg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ tipi nispeten düşük en boy oranına sahip mika kristalleri sergilmektedir. Bu kristaller yapısal olarak OH^- içeren tetrasilisik mika ile karşılaştırılabilir. 980 °C gibi yüksek sıcaklıkta, ilave bir kristal fazı gelişir. Bu kristal faz, enstatit, MgSiO_3 olarak tanımlanmıştır.

Tetrasilisik mika cam-seramik ticari olarak Corning Glass Works firması tarafından geliştirilen Dicor cam-seramik diye adlandırılmıştır (Şekil 4.3.).



Şekil 4.3. Tetrasilisik mika (DICOR) cam-seramik mikro yapısı (Bar = 1 μ) [11].

4.4.1. Dicor bileşim ve özellikleri

Dicor'un dental restorasyonlar için eşsiz özellikleri arasında hem sertlik hem de görünüm açısından doğal dişlerle yakın eşleşme durumu söz konusudur. Cam-seramik, bir balmumu tekniği ve geleneksel dental laboratuvar yatırım kalıpları

kullanılarak doğru bir şekilde dökülebilir. Malzemenin yüksek mukavemet ve düşük ısı iletkenliği, geleneksel metal seramik sisteme göre avantajlar sağlar [164, 165]. Dicor malzemesi için zaman ve sıcaklık, tetrasilisik flormika kristallerinin büyüme, miktar ve büyüklüğünü kontrol etmektedir. İşlem zorlukları ve yüksek kırılma oranı, bu sistemin terk edilmesine yol açan faktörlerdendir.

Dicor ile işlenebilen cam-seramiklerin bileşimi ve farklı özellikleri Tablo 4.5.-4.8.'de gösterilmektedir.

Tablo 4.5. Dicor işlenebilir cam-seramik bileşimi [11]

Bileşen	Ağırlık yüzdesi (%)
K ₂ O	11.0
MgF ₂	10.6
MgO	16.4
SiO F ₂	62.0

Tablo 4.6. Dicor işlenebilir cam-seramik mekanik özellikleri [11]

Madde (Özellik)	Değer
Yoğunluk (g/cm ³)	2.67
Porozite (%)	0
Kırılma modülü (MPa)	152
Basınç dayanımı (MPa)	828
Elastikiyet modülü (psi)	9.86 x 10 ⁴
Kayma modülü (psi)	3.95 x 10 ⁴
Poisson'ın oranı	0.25
Knoop sertliği (MPa)	362

Tablo 4.7. Dicor işlenebilir cam-seramik termal özellikleri [11]

Özellik	Değer
Genleşme katsayısı (°C ⁻¹)	
Oda sıcaklığı ila 300 °C	71 x 10 ⁻⁷
25 °C'de termal iletkenlik (kal cm/s cm ²)	0.00441

Tablo 4.8. Dicor işlenebilir cam-seramik elektriksel özellikleri [11]

Özellik	Değer
Log değeri direnç (Q cm), 500 °C'de	6.10
25 °C'de kaybı tanjant (IOKHz)	0,0054
Dielektrik sabiti (IOKHz) 25 °C'de	6.61
Dielektrik dayanım (V / mil) 25 °C'de	1000-2000

4.4.2. Dicor cam-seramiğin uygulama alanları

Dicor cam-seramiklerin restoratif diş hekimliğinde tercih edilen uygulamaları; kaplamalar, iç kaplamalar ve diş kuronlarıdır. Dökümlü Dicor cam-seramikler

ağırlıklı olarak tam kuronları imal etmek için kullanılmıştır. Cam-seramik sabit kısmı protezler, abutmentler veya dental köprüler için önerilmemiştir [166-168]. Macor cam-seramikler, Dicor cam-seramiklerden daha düşük mukavemet ve kırılma tokluğuna sahiptirler. Ancak her ikisi de işleme için uyumludur [11].

4.5. Alkali İçermeyen Flogopit Cam-seramikler

Hoda ve Beall [158] Na^+ , K^+ ve Li^+ gibi alkali iyon içermeyen bir cam-seramik malzeme geliştirmişlerdir. Ana kristal faz, alkalin toprak flogopitinden oluşmuştur. Araştırmaların incelemeleri sonucunda, aşağıdaki ana kristal fazlarının oluşumuna yoğunlaşmıştır.

Ca-Flogopit: $\text{Ca}_{0,5}\text{-Mg}_3\text{-Al-Si}_3\text{-O}_{10}\text{-F}_2$

Sr-Flogopit: $\text{Sr}_{0,5} / \text{Mg}_3, \text{Al-Si}_3\text{-O}_{10}\text{-F}_2$

Ba-Flogopit: $\text{Ba}_{0,5}\text{-Mg}_3\text{Al-Si}_3\text{-O}_{10}\text{-F}_2$

Alkali flogopite mika cam-seramik ile karşılaştırıldığında, alkalin toprak mika cam-seramik kristalleşme sürecinde farklı bir faz evrimi gerçekleşmiştir. Başlangıçta, cam alkali iyon içeren camlarda bulunanlar gibi benzer şekilde belirgin bir faz ayrışma sergilemiştir. Bundan sonra, faz evriminin sırası değişmiştir. Mika $640\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat ısıtıl işlem sonrasında birincil kristal faz olarak oluşmuştur. Oluşan kristallerin boyutları $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 'den az ölçülmüştür. $700\text{ }^\circ\text{C}$ - $800\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, bu kristaller büyümüşlerdir. Bahsedilen bileşimdeki cam-seramiklerin çoğu $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de artan büyüme oranları ile birlikte ikincil kristal büyümesini göstermişlerdir. Ca-Flogopitler bu sıcaklıklarda ayrışmaya başlamıştır.

4 saat $625\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 6 saat $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtıl işlem uygulanmış cam matriks içinde yoğun mika kristalleri mikro yapısı oluşmuştur. Alkalin toprak mika cam-seramiklerin bu tür özelliklerin belirlenmesi özel ilgi alanı haline gelmiştir. Alkali iyonların sistemden çıkarılmasıyla beklendiği gibi, alkalin toprak mika cam-seramiklerinin dielektrik özellikleri geliştirilmiştir [158].

4.6. İşlenebilir Cam-seramik Malzemelerin Literatür Çalışmaları

Literatürde, işlenebilir cam-seramik malzemeler üzerine yapılmış birçok araştırma bulunmaktadır.

Eitel ve ark., florür içeriğini değiştirerek floroflogopit mika'nın ($K-Mg_6-Al_2-Si_6-O_{20}-F_4$) sentezi için hangi malzemenin uygun olabileceğini belirlemeye çalışmışlardır. Sırasıyla tercih edilen flor kaynaklarının K_2SiF_6 , MgF_2 , K_2AlF_5 ve K_2AlF_6 uygun olduğunu tespit etmişlerdir. KF , $KMgF_3$, AlF_3 , $KAlF_4$ ve $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ flor kaynaklarının florflogopit mika sentezi için daha az uygun olduğunu belirtmişlerdir. Çeşitli florflogopit başlangıç karışımları üzerindeki katı hal reaksiyon çalışmaları, bu mika bileşiğinin, $750\text{ }^{\circ}C$ 'ye kadar düşük sıcaklıklarda sentezlenebileceğini göstermiştir [169].

Beall, $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-MgO-K_2O-F$ sistemindeki camdan hacimce yaklaşık % 50-90 arası kristallenmiş olan, yapı ve kompozisyon bakımından doğal mineral flogopit ile benzer flor mika cam-seramik malzeme üretimini araştırmıştır [170].

Grossman $K_2O-MgF_2-MgO-SiO_2$ sistemindeki camlardan tetrasilisik-mika cam-seramiklerin oluşumunu araştırmıştır. Mika fazı, yaklaşık $625\text{ }^{\circ}C$ 'de küresel tanecikler kadar küçük (400 Å) kristallenmektedir. $940\text{ }^{\circ}C$ 'de daha büyük kristaller oluşmaktadır. Mika trombositleri bir çözünme ve yeniden çökeltme mekanizması ile büyümekte ve büyüme sırasında en boy oranı artmaktadır [163].

Daniels ve ark., DTA, yoğunluk ölçümleri, elektron mikroskobu ve X-ışını difraksiyonu teknikleri kullanarak, $560\text{ }^{\circ}C$ ila $1150\text{ }^{\circ}C$ arasındaki sıcaklıklarda seçilen bir bileşimden $K_2-Mg_5-Si_8-O_{20}-F_4$ 'ün bir tetrasilisik sentetik mikanın kristallenmesini araştırmışlardır. Kristallenmenin iki aşamada gerçekleştiği gösterilmiştir. İlk aşamada, kuvvetli bir ekzotermik reaksiyon, yoğunluğun artması ve XRD piklerinin ortaya çıkması ile belirtildiği gibi yaklaşık $600\text{ }^{\circ}C$ 'de meydana gelmiştir. İkinci aşamada cam-seramiklerin kristal morfolojisi $900\text{ }^{\circ}C$ ile $1150\text{ }^{\circ}C$ arasında değişmektedir [171].

Hoda ve arkadaşları, standart metal işleme aletleriyle hassas toleranslara göre işlenebilmeleri için olağanüstü olan mika cam-seramiklerini çalışmışlardır. Alkali içeren, floroflogopit tipi mikaya dayanan bu malzemeler başlangıçta Beall tarafından rapor edilmiştir. Çalışmaları, RO'nin alkali toprak oksitleri temsil ettiği, $RO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot F$ sisteminde, alkali mika olmayan cam-seramiklerin yeni bir alanını kapsamaktadır. Bu malzemeler mükemmel dielektrik özellikler, yüksek mekanik dayanımlar, kırılgenlik ile karakterize edilmiştir [158].

Grossman, geleneksel alet ve ekipmanlarla işlemeye elverişli bir seramik malzemesi sınıfı olan Macor cam-seramik üzerinde çalışmıştır. Parçalar, tornalama, delme, yönlendirme, testere, frezeleme, diş açma ve kılavuz çekme gibi bir dizi işlem kullanılarak imal edilebilmektedirler. Malzeme işlemeden sonra kullanıma hazır hale gelmekte ve işlemeden sonra herhangi bir ısıt işlem gerektirmemektedir. Malzemeyi kolayca şekillendirme ve istenen toleransları elde etme, zamanın ve rahatlığın önemli olduğu birçok durumda yararlı olmasını sağlamıştır. Macor cam-seramiği günümüzde ticari olarak bilinmektedir ve endüstride birçok alanda kendisine yer bulmuştur [172].

Holand ve ark., $SiO_2-Al_2O_3-MgO-Na_2O/K_2O-F$ sisteminin işlenebilir cam-seramiklerinde oluşturulan yeni bir florflogopit tipi gözlemlemişlerdir. Bu yeni malzeme, "house of card" flogopit cam-seramiklere göre 4-5 kat daha kolay işlenebilmektedir. Camdaki faz ayrışması, ısıt işlem sırasında çekirdeklenme ve kristallenmenin kaynağıdır. Bu yeni tür flogopit, camda küresel bölgeler oluşturmak için kavisli kristaller halinde büyümektedir. Enerji dağıtıcı XRD analizi, kavisli flogopitin levhamsı flogopit plakalardan daha fazla Al^{3+} ancak daha az Mg^{2+} içerdiğini göstermiştir [162].

Bednarik ve ark., Fe, Cu ve Zn iyonlarının izomorfik eklenmesi yoluyla florflogopitten başka bir kristal faza sahip işlenebilir cam-seramik gözlemlemişlerdir. Çeşitli derecelerde işlenebilirlik ve belirli sınırlar içinde çeşitli taleplere göre uyarlanabilen diğer kullanışlı özellikleri gösteren bir dizi örnek numune hazırlamışlardır [173].

Uno ve ark., $\text{Ba}_{0.5}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\cdot\text{F}_2 - 2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sisteminde, mika içeren camdan iki ila üç kat daha güçlü olan cam-seramikleri tespit etmişlerdir. Ayrıca, baryum-mika cam-seramiklerin işlenmesinin daha kolay olduğunu geleneksel çelik aletler kullanılarak yapılan bir delme testi ile onaylamışlardır. Bu mekanik özellikler, baryum-mika cam-seramiklerin mikro yapılarına atfedilmiştir [157].

Baik ve ark., kırılma tokluğu, eğilme dayanımı ve işlenebilirlik gibi florflogopit mika bazlı cam-seramiklerin mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Cam-seramiklerdeki sertleşme artışlarının, çatlak sapması ve yüksek en boy oranına sahip kristallerle dallanma ile meydana geldiğini belirtmişlerdir. İşlenebilirliği belirlemek için mika cam-seramikten $(H/K_{IC})^2$ 'nin kullanılması önermişlerdir [65].

Bapna ve ark., Dicor cam-seramik grubundaki tetrasilik fluormika kristallerinin çekirdeklenme ve kristallenmesini incelemişlerdir. Devitrifikasyon reaksiyonu için aktivasyon enerjisi, E_a , ve frekans faktörü, n gibi kinetik parametreleri, Jhonson-Mehl-Avrami (JMA) denklemi ve DTA'den elde edilen verileri kullanarak hesaplamışlardır [159].

Boccaccini, işlenebilirlik ve cam-seramiklerin gevrekliği arasındaki ilişkiyi gözlemlemiştir. Sertliğin kırılma tokluğuna oranı olarak verilen gevreklik endeksi (B), işleme yapan makinenin kabiliyetini tahmin etmek için bir parametre olarak önerilmiştir. Bu yaklaşım, mika içeren cam-seramiklerin torna işlemlerinde literatürdeki deneysel veriler dikkate alınarak doğrulanmıştır [174].

Cheng ve ark., mika'nın $(\text{Na}\cdot\text{Mg}_3\cdot\text{Al}\cdot\text{Si}_3\cdot\text{O}_{10}\cdot\text{F}_2)$ 'ye yakın bir bileşimdeki camının çekirdeklendirici madde olarak ilave edilen TiO_2 ile kristallenmesini incelemişlerdir. DTA'daki iki farklı kristalizasyon ekzotermik piki, MgTi_2O_5 oluşumuna ve ardından $\text{Na}\cdot\text{Mg}_3\cdot\text{Al}\cdot\text{Si}_3\cdot\text{O}_{10}\cdot\text{F}_2$ ile ilişkilendirilmiştir. Johnson-Mehl-Avrami denklemini kullanarak, her kristal fazın çökeltilmesi için gereken aktivasyon enerjisi değerlendirilmiş ve kristalizasyon mekanizması analiz edilmiştir [175].

Hoche ve ark., TEM çalışması ile cam sistemde oluşan iki aşamalı bir süreç olan floroflogopitin kristallenmesini incelemişlerdir. Bir ara faz (norbergit, $Mg_3F_2-SiO_4$) ile bir arada bulunmalarında, ilk adımda magnezyum tüketen flogopit plakalar oluşturulmuştur. Norbergitin dağılması üzerine, ikinci adımda floroflogopit'in ince kaplama gibi büyümesi, levhanın her iki tarafında meydana gelmiştir. Elde edilen sandviç yapının morfolojisinin, temperleme koşullarına hassas bir şekilde bağlı olduğu rapor edilmiştir [176].

Chen ve ark., $K_2O.MgO.CaO.Al_2O_3.B_2O_3.SiO_2.P_2O_5.F$ sistemindeki cam-seramik içeren apatit ve mikaları incelemişlerdir. Biyo-uyumlulukları ve biyolojik etkinlikleri nedeniyle, hastalıklı veya hasar görmüş kemik ve dişleri onarmak ya da yeniden oluşturmak için kullanılabilirliğini rapor etmişlerdir. Diğer cam-seramikler gibi, bu işlenebilir cam-seramiklerin özelliklerini de malzemedeki kristal fazların bileşimine, boyutuna ve hacimsel oranlarına bağlamışlardır. Bu çok fazlı cam-seramiklerin faz ayrışması, çekirdeklenmesi ve kristallenmesi DTA, SEM, EDAX, XRD ve FTIR teknikleri ile incelenmiştir [69].

Gebhardt ve ark., lahana (cabbage) şeklindeki mika kristallerinin, TEM'e dayalı yeni bir büyüme mekanizması ile işlenebilir cam-seramiklerde oluşumunu incelemişlerdir. Bu modelde, kristallenmenin, sıvı-sıvı faz ayrışma damlacıklarının yüzeyinde veya uzakta olmayan eş bileşim çizgileri boyunca gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Yüksek büyüme oranları nedeniyle, difüzyonun kristal büyümesi üzerindeki etkisinin çok az olduğunu rapor etmişlerdir [177].

Goswami ve ark., cam bileşiminde %0-13,2 mol aralığında farklı miktarlarda magnezyum florür (çekirdek) içeren magnezyum alüminyum silikat cam-seramiklerini araştırmışlardır. Cam ve cam-seramik örnekleri, XRD, termal genleşme katsayısı, cam geçiş sıcaklığı, mikro sertlik, SEM ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Temel cam ve cam-seramik numunelerin ısı genleşme katsayısı, camsı geçiş sıcaklığı ve mikro sertliği birbirine bağımlı olarak görülmüş, ancak çok bileşenli sistem nedeniyle davranışın biraz karmaşık olduğu rapor edilmiştir [178].

Tian ve ark., flor içeriğinin florsilisik mika camının kristalizasyonu üzerindeki etkisini DTA, XRD ve SEM ile araştırmışlardır. Tüm camlarda tek bir faz ($\text{K-Mg}_{3.25}\text{-Si}_{36.25}\text{-O}_{10}\text{-F}_2$) kristallenmiştir. Flor içeriğinin artmasıyla hem kristallenme aktivasyon enerjisi (E_a) hem de frekans faktörü (ν) değerlerinin arttığı tespit edilmiştir [179].

Henry ve ark., lityum oksitin, $8\text{SiO}_2\text{-3Al}_2\text{O}_3\text{-(3-S) MgO-3MgF}_2\text{-(1-Z) BaO-ZK}_2\text{O-SLi}_2\text{O}$ sistemi cam-seramikler üzerindeki etkisini diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC), kombine diferansiyel termal analiz/termo-gravimetrik analiz, dilatometre ve XRD ile incelemişlerdir. Artan lityum ve potasyum içeriği ile cam geçiş sıcaklığı ve ilk pik kristallenme sıcaklığı azalırken, termal genleşme katsayısının arttığını rapor etmişlerdir [180].

Henry ve ark., ısıtma işlem süresi ve sıcaklığının $8\text{SiO}_2\text{-3Al}_2\text{O}_3\text{-(3-S) MgO-3MgF}_2\text{-(1-Z) BaO-ZK}_2\text{O-SLi}_2\text{O}$ sistemi cam-seramiklerin mikroyapı, sertlik ve teorik olarak işlenebilirliği üzerindeki etkisini de araştırmışlardır. Lityum, magnezyum ve baryum potasyum ile değiştirilmiştir. Lityum ve potasyumun, florflogopit fazının kristal kalınlaşmasını teşvik ettiğini gözlemlemişlerdir [181].

Yekta ve ark., $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-F}$ camlarının sinterleme, kristallenme ve işlenebilirlik davranışını araştırmışlardır. PbO ve P_2O_5 çekirdeklendirici ilavesiyle üretilen flormika cam-seramiklerin beklenen sinterleme davranışı ve işlenebilirliği ile optimum değerler gösterdikleri belirtilmiştir [182].

Taruta ve ark., alümina/mika şeklinde kompozit bir yapı çalışmışlardır. Bu yapının ısıtma işlemi sonucunda çöken mika kristallerinin, alümina taneciklerinden daha büyük boyutta anizotropik olarak büyüdüğü; bu durumun bükülme mukavemetini ve Vickers sertliğini düşürdüğünü ve kırılma tokluğunu çok az arttırdığını rapor etmişlerdir [183].

Faeghi-Nia ve ark., cam bileşimindeki B_2O_3 içeriğini değiştirerek $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-F}$ sisteminde bulunan bir cam-seramik olan florflogopitin kristallenme

davranışını incelemişlerdir. Kristallenme davranışı ve elde edilen cam-seramiklerin mikroyapı çalışmalarında DTA, XRD ve SEM kullanılmıştır. DTA ve XRD sonuçları, flogopit kristallerinin, muhtemelen, 950-1000 °C aralığındaki bir sıcaklıkta monoklinik yapıdan trigonal çoklu tipe dönüştüğünü rapor etmişlerdir [184].

Yu ve ark., MgO miktarının (%13,4-31,4 mol) MgO-Al₂O₃-SiO₂-F sisteminin yapısı ve özellikleri üzerindeki etkilerini DSC, XRD, kızılötesi spektrometre ve SEM ile incelemişlerdir. Sonuçlar, cam ağ yapısının ana birimlerinin [SiO₄] ve [AlO₄] olduğunu göstermiştir. MgO, silika ağının zayıflamasına katkıda bulunmakta ve cam yapının dengesini azaltmaktadır. MgO-Al₂O₃-SiO₂-F cam-seramiklerinin ana kristallerinin flogopit, spinel, flor-pargasite ve forsterit olduğu rapor edilmiştir [185].

Zhang ve ark., fluormika ilavesinin sinterlenebilirlik, reaktif kristallenme davranışı, işlenebilir floramfibol cam-seramiklerin dayanıklılığı ve işlenebilirliği üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Cam-seramiklerin relatif yoğunluklarının artan flormika içeriği ile azaldığını rapor etmişlerdir [186].

Banijamali ve ark., farklı miktarlarda TiO₂, ZrO₂ ve CaF₂ çekirdekleyici ajanların etkilerini, DTA, XRD, SEM, mekanik ve kimyasal direnç ölçümleri testleri yaparak incelemişlerdir. CaF₂ içeren numunelerde, sinterlenebilirlik, kristallenme ve mekanik özelliklerin CaF₂ miktarının artırılmasıyla geliştirildiğini tespit etmişlerdir. Bununla birlikte, ZrO₂ ve TiO₂ ilavelerinin, numunelerin tam olarak yoğunlaştırılması için gereken ısı işlem sıcaklığını arttırdığını belirtmişlerdir [187].

Tablo 4.9.'da işlenebilir cam-seramikler konusunda yapılan bazı çalışmalar cam sistemleri, ilave oksitler ve döküm sıcaklıkları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi saf oksitler kullanılmış ve yaklaşık 1450 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda cam oluşumu gerçekleşmiştir [180-182, 184, 185, 188-193].

Tablo 4.9. Bazı işlenebilir cam-seramik çalışmaları

Araştırmacı	Ana sistem	İlave oksit	T _{erg} (°C)	Yıl
Taruta vd. [188]	CaO-P ₂ O ₅ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-F		1450	2001
Henry ve Hill [180, 181]	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-F-BaO-K ₂ O-Li ₂ O		1420	2003
Alizadeh vd. [189]	MgO- CaO- SiO ₂ - P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	1430	2004
Yekta vd. [182]	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-B ₂ O ₃ -K ₂ O-F	PbO-P ₂ O ₅	1400	2005
Faeghi-Nia vd. [184]	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-K ₂ O-F	B ₂ O ₃	1440	2007
Yu vd. [185]	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-F- B ₂ O ₃ -K ₂ O-CaO	MgO	1500	2008
Wang vd. [190]	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-F-K ₂ O	ZrO ₂ -La ₂ O ₃ -CeO ₂ -Yb ₂ O ₃ -V ₂ O ₅	1500	2009
Maiti vd. [191]	BaO- K ₂ O- MgO- SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -F- B ₂ O ₃		1500	2012
Mallik vd. [192]	BaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-K ₂ O-F		1500	2013
Mukherjee ve Das [193]	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-F-BaO	B ₂ O ₃	1450	2014

Aşağıda Tablo 4.10.'da araştırmacıların işlenebilir cam-seramiklerle ilgili çalışmalarında tespit ettikleri kristalizasyon (T_{ısı}) sıcaklıklarında uyguladıkları ısı işlemler, elde ettikleri kristal fazlar ve kullandıkları yöntem gösterilmiştir. Camların kontrollü kristalizasyon ile cam-seramiğe dönüşmeleri sağlanırken florlogopit ve mika türevi fazların oluşumu dikkat edilmesi gereken bir husustur. Bahsedilen mika türevi kristallerin bünyede hacimce 2/3 oranında olması ile iyi işlenebilir özellikler elde edilmektedir [194]. Florlogopit ve flogopit çeşitlerinin 850-1200 °C sıcaklıklar arasında oluşumu net bir sonuç olmasa da istatistiki veri olarak kristalizasyon sıcaklıklarına ait öngöründe bulunabilme açısından önemlidir.

Tablo 4.10. Bazı işlenebilir cam-seramik çalışmalarında kullanılan yöntem ve tespit edilen kristal fazlar.

Araştırmacı	Kristalizasyon sonrası oluşan fazlar	T _{ısı} (°C)	Yöntem	İşlenebilirlik	Yıl
Taruta vd. [188]	Kalsiyum-mika, florapatit	650-850	D	M	2001
Henry ve Hill [180, 181]	Flogopit, kinoshitalit, kordiyerit, mullit	1000-1200	R	M	2003
Alizadeh vd. [189]	Diopsit, wollastonit, hidroksiapatit, whitlokit	700-1130	S	K	2004
Yekta vd. [182]	Mika, kordiyerit, spinel	1000	S	M	2005
Faeghi-Nia vd. [184]	Forsterit, flogopit	650-1050	S	---	2007
Yu vd. [185]	Florlogopit, spinel, fluor-pargrasite	1000-1100	D	M	2008
Wang vd. [190]	Florlogopit, kordiyerit, clinohumite	1100-1200	D	M	2009
Maiti vd. [191]	K-Florlogopit, enstatit, mullit, Ba-florlogopit	800-1150	D	M	2012
Mallik vd. [192]	K-florlogopit, Ba-florlogopit	1000	D	M	2013
Mukherjee [193]	Ba-florlogopit, enstatit	800-1000	D	M	2014

D: döküm metodu, **S:** sinterleme metodu, **R:** frit dökümü tekrar ergitme ile yeniden döküm metodu, **M:** işlenebilirlik iyi, **K:** az da olsa işlenebilirlik.

Tablodan da görüleceği üzere bu alanda çalışmakta olan bilim insanları işlenebilirliğe müsaade eden flogopit fazlarını elde edebilmişlerdir. Faeghi-Nia ürettiği cam-seramikler üzerinde işlenebilirliği çalışmamış olsa da, Alizadeh ise az da olsa işlenebilir bir cam-seramik üretmiş ve düşük işlenebilirliğin sebebini sert fazlar olan volostonit ve vitlokit fazlarına bağlamıştır. Yine bu alandaki önemli isimlerden olan Boccaccini de çalışmasında işlenebilirlik parametresinin sertlikle olan ilişkisine ilaveten, gevreklik indeksi-işlenebilirlik arasında yeni bir bağıntı kurmuştur [174]. Yine tabloda yer alan tüm araştırmacılar işlenebilen cam-seramik üretebilmişlerdir. Sinterleme metodu kullanılarak üretilen cam-seramiklerin ortalama işlenebilirlik değeri tablodan da anlaşılabacağı üzere oldukça düşüktür. Hepsinin ortak özelliği olarak öne çıkan durum, flor-flogopit fazının kristalizasyon sonucu yapıda tespit edilmesidir. Bunun yanı sıra mika ve flogopit fazları da işlenebilir özelliktedir [180-182, 184, 185, 190-193]. İşlenebilirliği sağlayan mika ve flogopit fazlarının literatürde tek bir mikroyapı ile görüntülenebileceği yaklaşımına yeni bir bakış açısı kazandıran çalışmada mika kristallerinin lahana şekilli mikroyapılara sahip olduğu görüntülenmiştir [177]. Aynı yaklaşım ile Yekta PbO ve P₂O₅ ilavesi ile ürettiği cam-seramiklerin mika mikroyapısını levhasaldan küresele dönüştürmüş olup, işlenebilirliğini artırmıştır [182].

Şimdiye kadar bahsedilen çalışmalarda amaç ekonomik öncelik gözetmeden işlenebilir cam-seramik malzeme üretimi olmuş iken, Emad M. El-Meliogy doğal kaynakların kullanımına yönelik bir çalışma yapmış ve Mısır feldispatına bazı katkıları ilave ederek 1400 °C de ergitip su içerisine dökerek amorf taneler oluşturmuştur. Daha sonra 4 saat süreyle öğütme yaparak 75 µm elekten geçirdiği amorf tozları 100 MPa basınç altında preslemiş ve 50 °C farklarla 850-1100 °C arasında ısı işlemlere tabi tutmuştur. 950 °C'deki ısı işlem görmüş numunelerinde beta-spodümenin yanı sıra flor-flogopit oluşumunu tespit etmiştir [195].

Yukarıda belirtilen yöntemler, camlaşma, döküm veya sinterleme ile üretim ve kristalizasyon adımlarını izlemektedir. Sinterleme yöntemi ile üretilen cam-

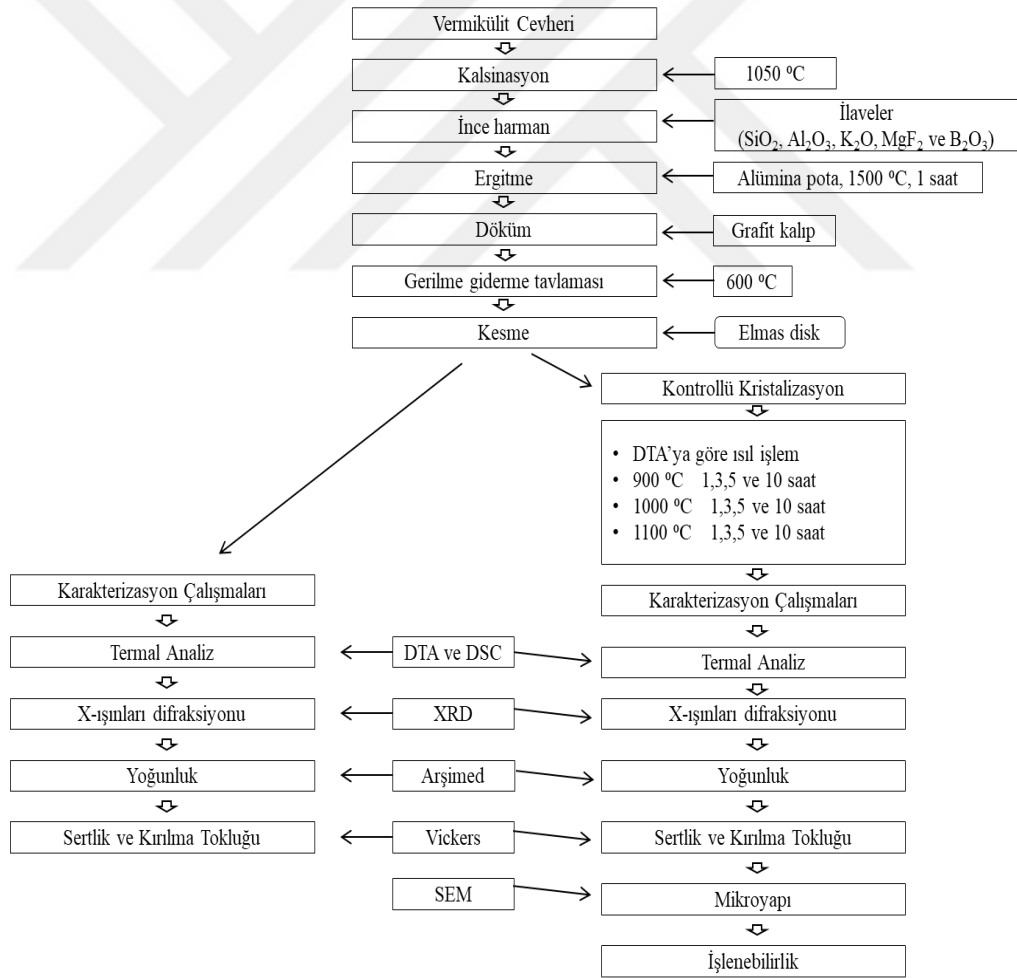
seramikler tekrar öğütme ve presleme gibi ekstra proses kullanılarak üretim yapılması ve ihtiva edeceği poroziteye bağlı olarak mekanik özelliklerindeki düşüş açısından ekonomik yaklaşımdan uzaklaşmaktadır. Yine yukarıda belirtilen işlenebilir cam-seramikler için saf oksitlerin kullanımı da benzer sonuca ulaşmaktadır. Vermikülit kullanılarak cam-seramik üretimi konusunda da literatür kapsamında yalnızca bir adet çalışma yapılmıştır. Çalışmada kuzeydoğu Brezilya vermikülitinden cam oluşumu ve kristalizasyon sonucu cam-seramik dönüşümü gerçekleştirilmiştir [196].



BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deney Programı

Ülkemiz cevherlerinden vermikülitin, işlenebilir cam-seramik malzeme üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla yapılan deneysel çalışmalar Şekil 5.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 5.1. Deney akım şeması.

5.2. Hammaddeler ve Cam Bileşimlerin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda camlar klasik ergitme yöntemi ile üretilmiştir. Cam üretiminde kullanılan vermikülit cevheri Sivas/Yıldızeli bölgesinde faaliyet gösteren Organik Madencilik A.Ş. firmasından ham vermikülit olarak temin edilmiştir. Temin edilen ham vermikülit, Protherm marka elektrik ısıtmalı kamara tip fırında 1050 °C’de 2 saat bekletilerek kalsine edilmiştir. Kalsine vermikülit Retch marka bilyalı değirmen ortamında öğütüldükten sonra Octagon 200 Test Sieve Shaker elek setinde 75µm elek altına geçecek şekilde eleme işlemi yapılmıştır. Ham ve kalsine edilmiş vermikülit mineralinin kimyasal bileşimini belirlemek amacıyla Bruker S8 Tiger marka XRF cihazı kullanılarak analiz yapılmıştır. Ham ve kalsine vermikülitte ait kimyasal bileşimler Tablo 5.1.’de verilmiştir.

Tablo 5.1. Ham (doğal) ve kalsine vermikülitin kimyasal bileşimleri (% ağı.).

	K.K.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	Diğer	Top.
Ham	6,75	37,24	15,81	2,44	11,34	2,36	17,85	0,01	5,14	0,79	0,27	100
Kalsine	0,26	39,49	17,06	2,78	11,98	2,58	18,91	0,01	5,67	0,93	0,33	100

Kalsine vermikülitte işlenebilirliği iyileştirmek amacıyla Al₂O₃, SiO₂, B₂O₃, K₂CO₃ ve MgF₂ gibi çeşitli katkılarla hazırlanan cam bileşimleri ve kodlama sistemi Tablo 5.2.’de gösterilmiştir. Her bir cam bileşimine ait kimyasal analizlerde (hesaplanan) Tablo 5.3.’de verilmiştir.

Tablo 5.2. Hazırlanan cam bileşimleri (% ağı.) ve kodları.

	B ₂ O ₃	K ₂ O	SiO ₂	MgF ₂	Al ₂ O ₃	Vermikülit
B0	0,00	9,00	23,00	11,00	7,00	50,00
B3	3,00	9,00	22,00	10,00	6,00	50,00
B7	7,00	7,00	22,00	8,00	6,00	50,00
B10	10,00	5,00	21,00	8,00	6,00	50,00

Tablo 5.3. Cam bileşimlerinin hesaplanan kimyasal analizleri (% ağı.).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	B ₂ O ₃	MgF ₂	Top.
B0	42,80	15,55	1,30	6,00	1,29	14,97	0,64	11,85	0,09	0,00	5,51	100
B3	41,80	14,55	1,30	6,00	1,29	14,47	0,64	11,85	0,09	3,00	5,01	100
B7	41,80	14,55	1,30	6,00	1,29	13,47	0,64	9,85	0,09	7,01	4,01	100
B10	40,80	14,55	1,30	6,00	1,29	13,47	0,64	7,84	0,09	10,01	4,01	100

Tablo 5.2.’deki cam bileşimleri 250 dev/dk dönen alümina bilyeli değirmen ortamında (Şekil 5.2.) 2 saat süreyle karıştırma-öğütme işlemine tabi tutulmuştur.

Daha sonra bu tozlar 75 μm 'lik elekten geçirilmiş ve elek altı tozlardan oluşan karışımlar ergitme ile döküm yöntemi için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 5.2. Öğütme ve karıştırma işlemlerinde kullanılan değirmen.

5.3. Ergitme

Vermikülitin camlaşma özelliğinin belirlenmesi amacıyla kalsine vermikülit 75 μm 'lik elekten geçirilmiş ve elek altı alümina pota içerisinde ergitilmiştir. Ergitme işlemi, MSE marka elektrik ısıtmalı ve pinomatik sistem asansörlü fırında (Şekil 5.3.) 1350 °C, 1400 °C ve 1500 °C sıcaklıklarda 2 saat süreyle bekletilerek yapılmıştır. Ergitilen cam grafit malzemeden yapılmış kalıba dökülmüştür. Tüm ergitme sıcaklıklarında vermikülit camlaşma özelliği göstermiştir. En iyi viskoz akış 1500 °C'de yapılan dökümde gözlenmiştir. Vermikülitin camlaşma özelliklerinin iyi olduğunun görülmesinden sonra işlenebilirliği verecek katkılarla hazırlanan yeni bileşimlerde (Tablo 5.2.) saf vermükikülitin ergitildiği fırında benzer şartlarda 1500 °C'de 2 saat bekletilerek ergitilip grafit kalıba dökülmüştür. Döküm sonrasında oluşacak iç gerilmelerin giderilmesi ve üretilen camın çatlamasını önlemek amacıyla aşırı soğuyan ve rijit forma geçen cam numuneler 600 °C'de hazır bekletilen tavlama fırınına koyularak 1 saat süreyle tavlama işlemi yapılmıştır.



Şekil 5.3. Ergitme işleminde kullanılan elektrik ısıtmalı asansör tip fırın.

5.4. Termal Analiz

Diferansiyel termal analiz (DTA), numune ile referans malzeme arasında ölçülen sıcaklık farkını, uygulanan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelemektedir. Zamanla incelenen malzemenin sıcaklığı doğrusal olarak artacak biçimde cihaza yerleştirilen numune ile birlikte referans madde sabit bir hızla ısıtılır. Analiz sırasında, numunenin ısıtma, soğutma veya sabit sıcaklıkta bekleme durumlarında absorbe edilen ya da adsorbe edilen enerji miktarları ölçülür ve referans malzeme ile arasında meydana gelen sıcaklık farkından yararlanılarak sıcaklık farkı- sıcaklık grafiği oluşturulur. DTA cihazları ölçüm yaparken numune ve referans malzeme odalarında aktif ya da inert gazların dolaşımına izin verecek şekilde tasarlanarak istenilen atmosfer ortamında analiz yapmaya uygundur. Yüksek ya da düşük basınçlarda çalışabilme özellikleri vardır. Analiz sonucunda elde edilen grafiklere termogram adı verilir. Termogram üzerinde gözlemlenen piklerden y eksenini doğrultusunda yukarı doğru olanlar ekzotermik reaksiyonları, aşağı doğru olanlar ise endotermik reaksiyonları gösteren piklerdir. Ekzotermik pikler; yüksek sıcaklıklarda faz oluşumları, amorf malzemelerin kristalizasyonu ve organik formdaki maddelerin yanması reaksiyonlarının sonucu olarak oluşurlar. Endotermik pikler ise; CO₂ veya SO₃ gibi uçucuların test numunesinden ayrılması, suyun (serbest, kimyasal gibi.) uzaklaşması ve kristal yapının bozulması sonucunda oluşurlar. DTA uygulamaları farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilebilir. Isıtma hızının değişimi ile birlikte oluşan pik şekilleri ve pik altında kalan alanlar da değişmektedir. Ekzotermik bir pik için

farklı ısıtma hızını ele alırsak; düşük ısıtma hızında pik altında kalan alan artacaktır. Bunun sebebi düşük ısıtma hızında kristal oluşumu ve büyümesi daha fazla sürede meydana gelecektir. Metalurjik sistemlerde çekirdeklenme süreci ısı alan, kristal büyümesi süreci ısı veren bir durum olduğundan dolayı, termogramda görülen endotermik pik tepe noktası sıcaklık değeri çekirdeklenme, ekzotermik pik tepe noktası sıcaklık değeri de kristal büyüme için uygulanması gereken sıcaklıklar hakkında fikir verir. Bunun yanı sıra DTA analizi, doğal ve sentetik malzemelerin bileşimleri ile termal özelliklerini inceleme açısından da yaygın olarak kullanılır. DTA analizlerinde cam geçiş sıcaklığı (T_g) genellikle endotermik pik şeklinde görülüp çekirdeklenme süreci hakkında bilgi verir. Kristallenme pik sıcaklığı (T_p) ise DTA analizlerinde ekzotermik pikler şeklinde görülür ve çekirdeklenme sonrası kristallerin meydana geldiği sıcaklığı ifade eder [18, 19, 197-210].



Şekil 5.4. Diferansiyel Termal Analiz Cihazı.

Deneysel çalışmada amorf yapıdaki camların cam-seramiğe dönüştürülmesi için uygulanması gereken çekirdeklenme ve kristallenme ısı işlem sıcaklıklarını belirlemek amacıyla DTA analizi yapılmıştır. -75 μm boyutlu cam tozları Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında bulunan TAQ-600 marka DTA cihazında (Şekil 5.4.) argon gazı atmosfer ortamında 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında 25 $^{\circ}\text{C}$ 'den 1200 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa ısıtılarak termogramlar elde edilmiştir.

Camların kristallenme kinetiği çalışmalarında genellikle termal analizlerinden elde edilen veriler kullanılır. Bu amaçla farklı ısıtma hızlarında cam tozları ısıtılarak elde edilen endotermik ve ekzotermik pikler kullanılarak kinetik hesaplamalar yapılır [198, 208-210]. Kinetik çalışmalar için farklı ısıtma hızlarında Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazında analizler gerçekleştirilmiştir. En yaygın termo-analitik tekniklerden biri Diferansiyel Taramalı Kalorimetre'dir (DSC). E.S. Watson ve M.J. O'Neill bu tekniği 1962'de geliştirmiş ve 1963 yılında Pittsburgh Analitik Kimya ve Uygulamalı Spektroskopi Konferansında ticarileştirmişlerdir [211]. Sıcaklıktaki değişimle ilişkili geçişler, termal geçişler olarak adlandırılır. DSC, bir örnekte meydana gelen termal geçişler hakkında faydalı bilgiler sağlamaktadır. Amorf bir malzemede meydana gelen faz değişikliklerini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelemek için çok bilgilendirici bir araçtır. Isıtıldığında şekilsiz bir malzemede meydana gelen temel faz değişiklikleri şunlardır:

a) Cam geçişi: Şekilsiz bir malzemenin yapısındaki değişimi içeren, tersine çevrilebilir bir faz değişimidir. Cam geçişinin gerçekleştiği sıcaklık bilgisi ("cam geçiş sıcaklığı" olarak bilinir), camsı veya şekilsiz durumun kararlılığı hakkında bilgi verdiği için büyük öneme sahiptir.

b) Kristallenme: Düzensiz yapının çekirdeklenme ve büyüme süreçleri esnasında sıralanmasını ve böylece kristalli yapı oluşturmalarını içeren, geri dönüşümsüz bir faz değişimidir.

c) Erime: Kristal kafesin düzensiz bir duruma (katıdan sıvıya geçiş → "füzyon") parçalandığı bir faz değişimidir. İki aşamalı ekzotermik bir işlem olan kristalizasyonun aksine (çekirdeklenme ve büyüme) tek adımlı endotermik işlemdir.

DSC, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak referans numunenin sıcaklığını yükseltmek için gereken ısı miktarını ölçer. Başka bir deyişle, numunenin ısıtılması veya soğutulması sırasında emilen veya salınan ısı miktarının ölçülmesiyle numunede ortaya çıkan dış ve endo-termik işlemler hakkında bilgi sağlar. Cam geçiş sıcaklığı, kristallenme ve erime sıcaklıkları, füzyon ve erime gibi faz değişimlerinin ısısı, ısı

kapasitesi vb. gibi numunenin karakteristik sıcaklıkları hakkında bilgi sağlar [212, 213].

Kristallenme kinetiği çalışmaları için $-75\ \mu\text{m}$ boyutlu her bir cam bileşimine $5\ ^\circ\text{C}/\text{dk}$, $10\ ^\circ\text{C}/\text{dk}$ ve $15\ ^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızlarında DSC analizleri yapılmıştır. Analizler, Maden Tetkik Arama (MTA) Laboratuvarlarında bulunan SETARAM lab sys evo marka modelli DSC cihazında (Şekil 5.5.) normal atmosfer ortamında $25\ ^\circ\text{C}$ 'den $1000\ ^\circ\text{C}$ sıcaklığa ısıtılarak gerçekleştirilerek termogramlar elde edilmiştir.



Şekil 5.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı.

5.5. Camların Kontrollü Kristalizasyon Isıl İşlemleri

Camlara $10\ ^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında yapılan DTA analizleri sonucunda elde edilen grafiklerden belirlenen çekirdeklenme ve kristalizasyon sıcaklıklarına bağlı kalınarak MSE marka elektrik ısıtmalı kamara tip fırında (Şekil 5.6.) ısıl işlem uygulanmıştır. Cam bileşimlerin DTA grafiklerinde ikişer adet ekzotermik pik gözlenmiştir. Isıl işlemler sırasıyla endotermik pikin görüldüğü T_g sıcaklığında çekirdeklenme, birinci ekzotermik pikin görüldüğü T_{p1} ve ikinci ekzotermik pikin görüldüğü T_{p2} sıcaklıklarında kristallenme olacak şekilde uygulanmıştır. Birinci ve ikinci piklerde oluşacak kristal fazların tespit edilmesi amacıyla her iki ekzotermik pik sıcaklığında camlara ayrı ayrı da ısıl işlem yapılmıştır. Ayrıca cam bileşimlerine $900\ ^\circ\text{C}$, $1000\ ^\circ\text{C}$ ve $1100\ ^\circ\text{C}$ de 1, 3, 5 ve 10 saat sürelerde ısıl işlem yapılarak direkt ısıtma yöntemi

ile kistallenme davranışları da incelenmiştir. Böylece farklı sıcaklık ve farklı ısıtma işlem sürelerinin işlenebilirlik üzerindeki etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.



Şekil 5.6. Elektrik ısıtmalı ısıtma fırını.

Tablo 5.4. DSC grafiklerine göre uygulanan ısıtma işlem sıcaklıkları tablosu.

Numune	T _g (°C)	Zaman (saat)	T _{p1} (°C)	Zaman (saat)	T _{p2} (°C)	Zaman (saat)
B0	700	2	715	2	900	2
B3	650	2	665	2	860	2
B7	680	2	740	2	830	2
B10	680	2	700	2	850	2
B0+Tp1	700	2	715	2		
B0+Tp2	700	2			900	2
B3+Tp1	650	2	665	2		
B3+Tp2	650	2			860	2
B7+Tp1	680	2	740	2		
B7+Tp2	680	2			830	2
B10+Tp1	680	2	700	2		
B10+Tp2	680	2			850	2

Tablo 5.5. Direkt ısıtmalı ısıtma işlemde uygulanan sıcaklık ve süreler.

		B0	B3	B7	B10
Sıcaklık (°C)	Süre (saat)				
900	1	√	√	√	√
	3	√	√	√	√
	5	√	√	√	√
	10	√	√	√	√
1000	1	√	√	√	√
	3	√	√	√	√
	5	√	√	√	√
	10	√	√	√	√
1100	1	√	√	√	√
	3	√	√	√	√
	5	√	√	√	√
	10	√	√	√	√

Tablo 5.4.'te cam bileşimlerine DTA grafiklerine göre uygulanan ısı işlem sıcaklık ve süreleri, Tablo 5.5.'te ise direkt ısıtmalı ısı işlem sıcaklık ve süreleri gösterilmiştir. Direkt ısıtmayla ısı işlem uygulanan numuneler kodlama yapılırken sırasıyla; bileşim, sıcaklık ve süre olarak kodlanmıştır. Örneğin; B0-900-1, B0 cam bileşimi, 900 ısı işlem sıcaklığı ve 1 ısı işlem süresini göstermektedir.

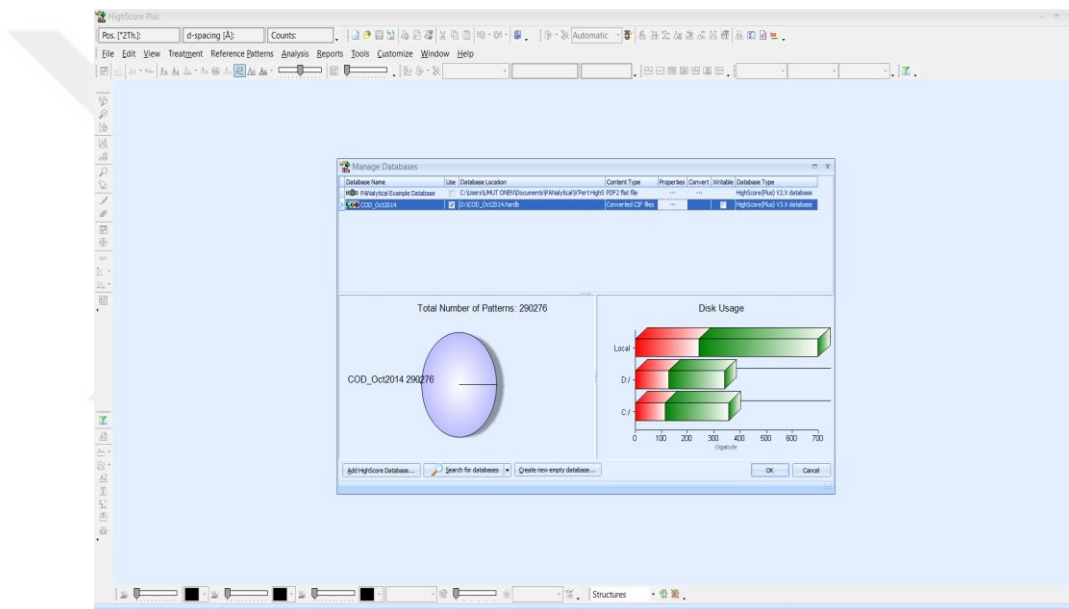
5.6. X-Işınları Difraksiyon Analizi

Ergitilerek dökülen cam dökümlerinin cam özelliği taşıyıp taşımadığının yani kristallenme olmaksızın amorf yapıda camların elde edilip edilmediğinin belirlenmesi ve kontrollü kristalizasyon ısı işlemleri uygulanmış camlarda ısı işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak oluşan fazların tespit edilmesi için X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) yapılmıştır. RIGAKU XRD D/MAX/2200/PC marka X-ışınları difraktometresi cihazında (Şekil 5.7.), dalga boyu $\lambda=1.54056$ olan CuK_α ışın demeti kullanılarak tarama açısı (2θ) $0-90^\circ$ arasında olacak şekilde $2^\circ/\text{dk.}$ tarama hızında XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.7. XRD cihazı.

Difraksiyon diyagramları üzerinde yapılan ölçme ve hesaplamalarda düzlemler arası mesafeden (d değeri) hareket edilerek, kaplama yapısında mevcut fazlar tanınmıştır. Isıl işlemler sonucunda üretilen cam-seramik numunelerde kristallenen fazlar, X-ışınları difraksiyon verilerinin Crystallograph Open Database [11] (COD) 2014 tarihli güncel kartları ile karşılaştırılması ve Malvern Panalytical X'Pert Highscore Plus 3.0 bilgisayar programı yardımıyla (Şekil 5.8.) belirlenmiştir. Program, Dr. Speakman'ın Massachusetts Institute of Technology (MIT) Malzeme Bilimi ve Mühendisliği için hazırladığı giriş bilgileri (Introduction to PANalytical X'Pert HighScore Plus v3.0) dikkate alınarak kullanılmıştır [6].



Şekil 5.8. Malvern Panalytical X'Pert Highscore Plus 3.0 programı.

5.7. Kristalizasyon Kinetiği

Kinetik çalışmaları için tavlanarak iç gerilmeleri giderilmiş cam numuneler havanda öğütülerek toz hale getirilmiş ve 75 μm elekten elenmiştir. Elek altı tozlar MTA'da bulunan DSC cihazında normal atmosfer ortamında 25 $^{\circ}\text{C}$ -1000 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında 5 - 10 - 15 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızlarında termal analize tabi tutulmuştur. Analizlerden elde edilen sıcaklık farkı-sıcaklık grafiklerindeki endotermik ve ekzotermik piklerin belirlenmesiyle elde edilen Tg ve Tp sıcaklıkları kullanılarak kinetik çalışmalar yapılmıştır.

Kinetik çalışmalarında Johnson-Mehl-Avrami (JMA) denklemi (5.1) temel alınarak geliştirilen eşitlikler kullanılmaktadır [15, 198, 208-210, 214-217]. Üretilen camların cam-seramik malzemeye dönüşmeleri için gereken aktivasyon enerjileri eşitlik 5.2 ile 5.8 arasında belirtilen formüllerden yola çıkılarak hesaplanmıştır.

Kinetik çalışmalarda temel olarak Johnson-Mehl-Avrami (JMA) eşitliğine dayanan eşitlik 5.2 ile 5.8 arasında verilen formüller kullanılarak camsı amorf yapıda elde edilen kaplamaların cam-seramiğe dönüşebilmeleri için gerekli aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

$$X = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (5.1)$$

Logaritmasının alınmasından sonra denklemin yeniden düzenlenmesi ile de,

$$\ln[-\ln(1 - X)] = n \ln k + n \ln t \quad (5.2)$$

(5.2) denklemi elde edilir. Burada,

$X = t$ zamanından sonra kristallenme hacim oranı

n = kristallenme türünü tanımlayan üssel değer (Avrami parametresi)

k = reaksiyon hız sabiti'dir.

Reaksiyon hız sabiti olan k 'nın sıcaklık ile ilişkisi genel olarak Arrhenius denklemiyle ifade edilir:

$$k = V \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5.3)$$

Bu denklemin de logaritması alındığında,

$$\ln k = \ln V - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.4)$$

(5.4) denlemi elde edilir.

V = frekans faktörü

E_a = kristallenme aktivasyon enerjisi

R = Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

T = Sıcaklık (K)'dir.

DSC grafiklerindeki eğriler kullanılarak kristallenme türünü tanımlayan (n) üssel değeri (Avrami parametresi) aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanabilmektedir [15, 217-219].

$$n = \left(\frac{2,5}{\Delta T} \right) \left(\frac{T_p^2}{E_a/R} \right) \quad (5.5)$$

Burada;

ΔT = pikteki maksimum kristallenme sıcaklığının yarısındaki genişliği ifade etmekte,
 T_p = kristallenme pik sıcaklığını belirtmektedir.

Tablo 5.6.'da çeşitli kristalizasyon mekanizmaları için Avrami parametresi (n) değerleri verilmiştir. n değerine bağlı olarak büyüme mekanizması ile çekirdeklenme türü değişmektedir [15, 214, 216, 217, 220, 221].

Tablo 5.6. n değerine bağlı olarak kristallenme mekanizmalarının değişimi [218, 219].

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

Johnson-Mehl-Avrami (JMA) denkleminin geliştirilmiş bir hali kullanılarak, amorf yapının kristallenme aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır. Kissenger, Johnson-Mehl-Avrami (JMA) denkleminde yola çıkarak termal analizlerden elde edilen farklı ısıtma hızları (β) ile bu hızlardan elde edilen DSC eğrilerinden kristallenme pik sıcaklıklarını (T_p) kullanarak kristallenme aktivasyon enerjisini (E_a) yeni bir eşitlik ile hesaplamıştır [215]. Bu eşitlik aşağıda gösterilmiştir.

$$\ln \left[\frac{T_p^2}{\beta} \right] = \ln \left[\frac{E_a}{R} \right] - \ln V_a + \frac{E_a}{RT_p} \quad (5.6)$$

Mahadevan ve arkadaşları viskoz akış aktivasyon enerjisinin (E_c) tespit edilmesi için, aşağıda gösterilen Eşitlik 5.7'deki denklemi uyarlamışlardır [215].

$$\ln \left[\frac{T_g^2}{\beta} \right] = \ln \left[\frac{E_c}{R} \right] - \ln V_c + \frac{E_c}{RT_g} \quad (5.7)$$

Eşitlik 5.6 ve 5.7 denklemlerinde,

T_g = cam geçiş sıcaklığı

V_a = kristallenme frekans faktörü

V_c = viskoz akış frekans faktörü'dür.

Kissenger ve Mahadevan'ın geliştirdiği denklemlerden yararlanarak $\ln (T_p^2/\beta) - 1/T_p$ ve $\ln (T_g^2/\beta) - 1/T_g$ ilişkileri grafik üzerine çizildiğinde; grafikteki doğrusal eğrilerin eğimleri E_a/R ve E_c/R değerlerini, eğrilerin ekseni kesme noktaları ise $[\ln(E_a/R) - \ln V_a]$ ve $[\ln(E_c/R) - \ln V_c]$ değerlerini vermektedir. Bu şekilde çizilen doğrusal eğrilerin eğimleri olan E_a/R ve E_c/R yardımıyla, E_a ve E_c değerlerinin yanısıra V_a ve V_c değerleri de hesaplanabilmektedir [15, 216, 218].

Yaygın olarak kullanılan bir başka non-izotermal yöntem, Ozawa [217, 222, 223] metodudur;

$$\ln(\beta) = -1,0516 \frac{E_a}{RT_p} + C \quad (5.8)$$

Bu denklemde C sabit, β ısıtma hızı ve E_a ise aktivasyon enerjisidir. $(\ln \beta) - (1000 / T_p)$ plot grafiğinin çizgisel eğimi $(-1.0516 E_a / R)$ değerini verir. Buradan aktivasyon enerjisi (E_a) değeri hesaplanmaktadır [217, 223].

Deneyisel çalışmada aktivasyon enerjileri Kissinger ve Ozawa yöntemleriyle ayrı ayrı hesaplanarak karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

5.8. Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), malzemelerin yüzey olaylarını gözlemlemek için büyük ölçüde kullanılan çok yönlü ve gelişmiş bir araçtır. SEM 'de yüksek enerjili elektron kullanılarak bir numuneye çarptırılır ve saçılan elektronlar / X-ışınları analiz edilir. Bu saçılan elektronlar / X-ışınları, bir malzemenin topografyası, morfolojisi, kompozisyonu, taneciklerin oryantasyonu, kristalografik bilgiler, vs. hakkında bilgi verir. SEM, 1 nm'lik yüksek kaliteli ve uzamsal çözünürlüğe sahip bir parçacığın ayrıntılı görsel görüntüsünü elde edebilen öncü bir cihazdır [224, 225]. Bu tür cihazların büyütme oranları günümüzde 500.000 ila 1.000.000 kata kadar uzayabilir. SEM sadece bir malzemenin yüzey görüntülerini görselleştirmek için kullanılmasına ve hiçbir iç bilgi vermemesine rağmen [226], numunenin kristalografik, manyetik ve elektriksel özelliklerini karakterize etmede ve numune yüzeyinin diğer moleküller ile değiştirilmesinden sonra, partikülde herhangi bir morfolojik değişiklik olup olmadığını tespit etmede kullanılabilecek güçlü bir araç olarak kabul edilir [225].

SEM, incelenecek numunenin sabitlenmesi için gereken özel bir numune tutucuya sahiptir. Genellikle numuneyi tutucuya yapıştırmak için karbon bağlantı kullanılır. Önce iki taraflı karbon bağlantı tutucuya sabitlenmeli ve daha sonra malzeme karbon bağlantıya yerleştirilmelidir. SEM analizi yapılırken bazı gereksinimler gereklidir. Ek olarak, SEM kullanırken, numunelerin yüzeyde aşırı yüklenmesini önlemek için elektriksel olarak iletken olmaları gerekir. Bu aşırı şarj, aşırı parlaklık ve düşük kalite görüntülere neden olabilir. Bu nedenle, polimerler gibi iletken olmayan numuneler, genellikle elektronları kolayca yansıtan ve elektronlar için iletken bir yüzey sağlayan, örneğin ince bir karbon [227] tabakası ya da altın ve platin [224, 226] gibi metal ile püskürtülerek kaplanır [225]. Şarj problemini azaltmak için iletken olmayan malzemeler serpilmelidir. Bundan sonra, örnek numune tutucuya sabitlendikten sonra, numune tutma odasına veya numune odasına yerleştirilmelidir. TEM'e göre, taramalı elektron mikroskobunda nispeten kalın örnekler incelenebilir.

Enerji kaynağından salınan birincil elektronlar, numunenin atomik elektronlarına enerji sağlamasının ardından ikincil elektronlar olarak salınır ve bu ikincil elektronlar

numunenin her bir noktasından toplanarak bir görüntü oluşturur. Yüksek çözünürlük elde etmek ve elektronların gaz molekülleri ile etkileşimlerini önlemek için SEM'in bir vakum altında çalışması için temel gerekliliktir. Ek olarak, elektron tabancasından üretilen ve yayılan birincil elektronlar, 1-40 keV aralığında yüksek enerji uygulayarak, ısıtıcı ile hızlandırılır [224-226]. Bu yayılan elektronlar, vakumlanmış bir kolon içindeki manyetik alan mercekle ve metal yarıklar tarafından tek renkli bir ışına (100 nm veya daha küçük bir çapa kadar) odaklanır ve sınırlandırılır. Birincil elektron ışını numune yüzeyine çarptığında, numunenin yüzeye yakın alanıyla farklı bir şekilde belli bir derinliğe kadar etkileşime girecektir [224, 225]. Numunelere doğru hızlandırılan elektronlar, numunelerle elektron etkileşimlerinden birkaç sinyal üreterek numunenin içindeki enerjisini kaybeden önemli miktarda kinetik enerjiye sahiptir. Numunede hem elastik hem de elastik olmayan şekilde dağılmıştır.

Alan emisyon tabancası (FEG) ısıtmadan elektron üretir ve böylece klasik SEM uygulamalarında görülen ısıtma sorununu önler. Bu nedenle, FEG aynı zamanda soğuk bir katot alan yayıcı olarak da adlandırılır. Bu teknolojiye, alan emisyonu katodu, filament ucunun yakınında yüksek bir elektrik alanı uygulayarak elektronları serbest bırakır. Elektronların filamentteki elektron haznesinden çıkarılma hızı, elektrik alanın hazneye derecesi ve yakınlığı ile düzenlenir. Bu teknoloji, geleneksel bir tungsten tel emisyonunu 1000 X emisyonuyla daha ince kırılganlar üreterek yüksek akımı tolere edebilir ve daha yüksek stabilite sunar. Bu tasarım oldukça yüksek vakum koşulları gerektiriyordu. Sonuç olarak, geliştirilmiş bir uzaysal çözünürlük ve minimum numune şarjı sağlanır. Bu nedenle FESEM yüksek performans, yani geniş bir enerji aralığında (1-30 keV) büyük prob akımı ve küçük çaplı elektron problemleri anlamına gelen yüksek çözünürlük sunar.

FESEM daha az elektrostatik bozulma ve uzaysal çözünürlüğü 2 nm'den küçük daha temiz bir görüntü (SEM'den üç veya altı kat daha iyi anlamına gelir) üretmek için bir alan emisyon tabancası kullanır. FESEM'in elektrostatik odaklanma için iki anodu vardır. Alan emisyon ucu ile ilk anot (anot 1) arasındaki ekstraksiyon voltajı denilen bir voltaj (0-5kV) mevcut emisyonu kontrol eder (1-20µA). Anot 1 ve emisyon ucu

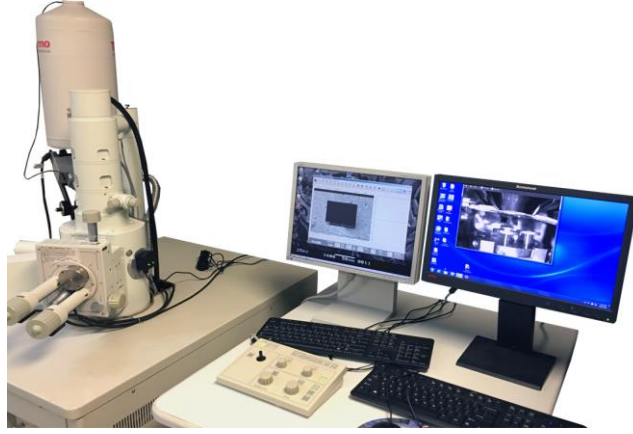
arasında uygulanan potansiyel fark V_1 , elektronların emisyonu (emisyon akımı) ile sonuçlanan bir elektrik alanı oluşturur. Elektronların kolona girme hızı ışın enerjisi tarafından belirlenir. Katod ve ikinci anot (anot 2) arasına uygulandığında, hızlanma voltajı (V_0) olarak adlandırılan bir voltaj (1-30 kV) ışın enerjisini artırır. V_0 ne kadar yüksek olursa elektronlar kolondan o kadar hızlı hareket eder ve nüfuz etme gücü o kadar yüksek olur. Kiriş çapı ile birleştirilen bu gerilim, çözünürlüğü belirler (kapasite, iki ayrı aralık olarak iki yakın aralıklı noktayı çözer), ki bu gerilimdeki artışla artar [224, 227].

SEM aşağıdaki parametreleri ölçebilir ve analiz edebilir:

1. Filmlerin ve ince kaplamaların kalınlığı
2. Yüzey morfolojisi ve görünümü
3. Boyut ve boyut dağılımı
4. Parçacıkların, liflerin, nanomalzemelerin veya diğer katkı maddelerinin kompozitlerin şekil ve dispersiyonları
5. Nanometre boyutlu malzemelerin boy ve yan boyutları
6. Köpük malzemelerde hücre büyüklüğü ve boyut dağılımı
7. Kimyasal bileşim ve nano ve mikro malzemelerin elementel analizi
8. Kırılma ve yapısal kusur analizi.

SEM cihazı kullanılarak faz haritalamaları ve renkli kompozisyon görüntüleri de yapılabilmektedir. İncelenecek malzemeler toz veya bulk halde yüzeylerinden ya da kesitten yüksek büyütmelemlerde analiz edilebilir. EDX sistemi sayesinde cihaz noktasal element analizi de yapabilmektedir [197, 224].

Üretilen cam-seramik numunelerin mikro yapılarının incelenmesinde Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı bünyesinde bulunan ve Şekil 5.9.'da gösterilen JEOL 6060 LV marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Sakarya Üniversitesi SARGEM Laboratuvarlarında bulunan FEI Quanta FEG 450 markalı SEM (Şekil 5.10.) cihazları kullanılmıştır.



Şekil 5.9. SEM cihazı.



Şekil 5.10. FEGSEM cihazı.

5.9. Yoğunluk Ölçümü

İşlenebilir cam ve cam-seramiklerin yoğunluk ölçümleri (bulk) Arşimed prensibine göre Eşitlik 5.9'daki formül kullanılarak yapılmıştır.

$$Yoğunluk = \frac{W_a}{W_c - W_b} \times d_{sıvı} \quad (5.9)$$

W_a = kuru ağırlık (g)

W_b = suya doymuş ağırlık (g)

W_c = sıvı içerisinde ölçülen ağırlık (g)

d_s = sıvının yoğunluğu (g/cm^3)

Yoğunluk ölçümü deneylerinde destile edilmiş su kullanılmış ve yoğunluğu 1 g/cm^3 olarak alınmıştır [228].

5.10. Seramografik Çalışmalar

Üretilen cam ve cam-seramik numunelerin mikro sertlik ölçümleri ve kırılma tokluğu hesaplamalarının yapılabilmesi için klasik seramografik yöntemler kullanılarak düzgün ve parlak bir yüzey elde edilmiştir. Cam ve cam-seramik numuneler parlatma işleminde sırasıyla 240, 400, 600, 800 ve 1000 grid'lik SiC zımparalardan geçirildikten sonra $0.05 \text{ }\mu\text{m}$ boyutlarındaki alümina solüsyon kullanılarak son parlaklıkları verilmiştir. Seramografik olarak hazırlanan yüzeylerde mikro yapı incelemeleri ve bazı mekanik deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.11.'de metalografik işlemlerde kullanılan parlatma cihazı gösterilmektedir.



Şekil 5.11. Metalografik parlatma cihazı.

5.11. Sertlik ve Kırılma Tokluğu Ölçümü

Sertlik ölçümleri makro ve mikro sertlik olarak iki ana başlık altında sınıflandırılır. Bütün sertlik ölçümlerinde elmas ya da benzeri yüksek sertlikte bir ucun ölçüm yapılacak malzeme yüzeyine belirli bir yük uygulanarak batırılması sonucunda oluşturulan izin geometrik şekillerine göre ölçülmesi prensibine dayanır. Ölçüm yöntemleri kullanılan uç şekline göre adlandırılır. Metallerde ve seramiklerde kullanılan sertlik yöntemleri; brinell, rockwell ve vickers yöntemleridir. Polimer esaslı malzemeler için de knoop sertlik yöntemi mevcuttur. Bu farklı sertlik yöntemlerinden elde edilen sonuçlar dönüşüm tabloları yardımıyla birbirlerine

dönüştürülebilirler. Bu çalışmada sertlik ölçümleri için seramiklerde en çok kullanılan yöntem olan vickers sertlik yöntemi kullanılmıştır.

Vickers sertlik testi metodu, test edilecek numuneye piramit elmas ucun sabit bir yük altında belirli bir süre boyunca uygulanması ile numune yüzeyinde iz oluşturma prensibine dayanır. Elmas uç numuneye sabit bir yük etkisiyle batırıldığında, numune yüzeyinde eşkenar dörtgen, piramit şeklinde iz oluşmaktadır. Sertlik değeri uç ile numuneye uygulanan sabit kuvvetin, numune yüzeyinde oluşturduğu iz alanına bölünmesiyle elde edilmektedir. Oluşturulan ize ait taban köşegeni (a) olan kare bir piramittir. Tepe açısı batan ucun tepe açısının aynıdır (136°). Test numunesinin Vickers cinsinden sertlik değeri, oluşturulan izin köşegenlerinin ortalaması Eşitlik 5.10'daki formüle yerleştirilerek elde edilir [229-231].

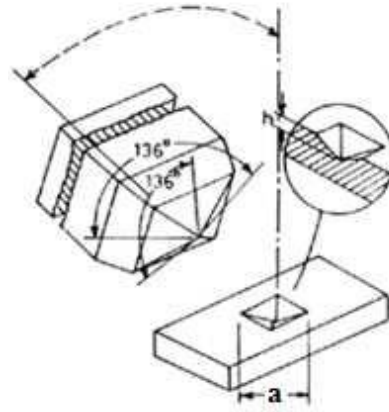
$$\text{Vickers Sertlik Değeri} = \frac{1,8544 \times P}{a^2} \left(\text{kg/mm}^2 \right) \quad (5.10)$$

Burada;

P = kgf cinsinden yük,

a = izin taban köşegeni.

Yapılan test sonucunda vickers sertlik değerini tespit etmek için kare şeklinde oluşturulan ize ait köşegenlerin hassas bir şekilde ölçülmesi gerekir. Sertlik ölçüm cihazı üzerinde bulunan optik mikroskop yardımı ile köşegen ölçümü yapılır. İze ait yatay ve dikey uzunluklar mikroskop görüntüsünün üzerinden hassas cetveller yardımıyla ölçülür. Numune üzerinden 3 ila 5 adet ölçüm yapılarak elde edilen değerlerin ortalaması alınır. Şekil 5.12.'de Vickers sertlik testi sonucu oluşan izi ve 136° tepe açısına sahip elmas ucun temsili olarak numuneye batması görülmektedir [229-231].



Şekil 5.12. Vickers sertlik izi ve elmas uç [114].

İşlenebilir cam ve cam-seramik malzemelerin sertlik ölçümleri LEICA VMHT MOT marka mikro sertlik cihazında (Şekil 5.13.) yapılmıştır. Vickers sertlik ucuna sahip cihazda, 100 gr yükün 10 sn uygulanması sonucu testler gerçekleştirilmiştir. Cam ve cam-seramik numuneler sertlik ölçümleri için seramografik olarak hazırlanmıştır. Numunelere yapılan sertlik ölçümleri en az beş bölgeden alınarak tespit edilen değerlerin aritmetik ortalamaları alındıktan sonra Vickers sertlik değeri hesaplanmıştır.

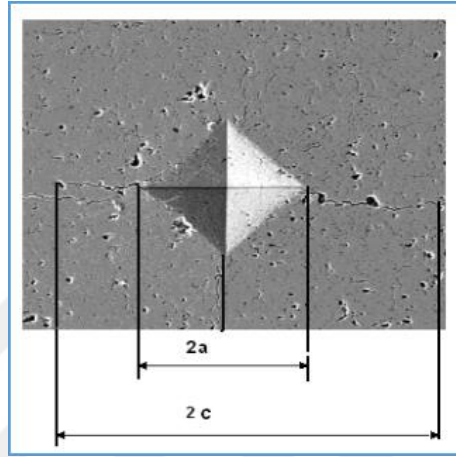


Şekil 5.13. Vickers sertlik cihazı.

Malzemelerin çatlak ilerlemesine karşı gösterdikleri dirence kırılma tokluğu denir ve K_{IC} simgesi ile gösterilir. Vickers sertlik cihazı elmas ucu ile sabit bir P yükü belirli bir süre boyunca numuneye uygulandığı zaman Şekil 5.14.'te gösterilen iz ve

çatlaklar oluşmaktadır. Şekilde görülen 2a izin köşegen uzunluğu ve 2c oluşan çatlak uzunluğudur.

Vickers sertlik testi cihazının elmas ucu yardımıyla oluşturulan çatlakların uzunluğu malzemenin kırılma tokluğuna, indentasyon kalıntı gerilmelerine ve uygulanan indentasyon yüküne bağlı olarak değişiklik gösterebilir [232].



Şekil 5.14. Kırılma tokluğu hesaplamasında kullanılan indentasyon çatlağı [213].

İndentasyon yöntemi kullanılarak kırılma tokluğu ölçümü yapılırken sırasıyla şu aşamalar gerçekleşir. Üzerinde Vickers sertlik testi yapılan numunelerde Vickers izinin köşelerinden başlayan çatlaklar oluşturulur, sonrasında çatlak boyunun ölçümü yapılır, son olarak ölçülen değer uygun formülde yerine konularak kırılma tokluğu değeri belirlenir.

Evans-Charles yaklaşımında numune üzerine P yükü uygulandığında numune yüzeyinde 2c uzunluğunda çatlak oluşturulmuş ve çatlak uzunluğu Vickers izi köşegen uzunluğundan çok büyük ($c \gg a$) ise, numunenin kırılma tokluğunu hesaplamak için Eşitlik 5.6'dan yararlanılabilmektedir. Buna göre kırılma tokluğu;

$$K_{IC} = 0,0828 \frac{P}{c^{3/2}} \quad (5.11)$$

eşitliğinden hesaplanabilmektedir [233, 234].

Cam ve cam-seramik malzemelerin kırılma tokluğu ölçümleri de sertlik ölçümlerinde kullanılan cihaz ile gerçekleştirilmiştir. İndentasyon yöntemi ile yapılan ölçümlerde cam-seramiklerde 200 gr, camlarda 100 gr yükün 15 saniye uygulanmasıyla elde edilen çatlak boylarının ölçümü ile eşitlik 5.10 kullanılarak kırılma toklukları belirlenmiştir.

5.12. İşlenebilirlik Testi

Farklı ısı işlemler uygulanarak üretilen cam-seramiklerin işlenebilirlik testleri 5 mm çapında elmas uç kullanılarak matkap tezgahında yapılmıştır. Numuneler matkap tezgahına sabitlenip, 20 N yük altında ve 440 dev/dk dönme hızında 60 saniye süre boyunca delme işlemine tabi tutulmuşlardır. İşlenebilirlik değerleri, numunelerin delme derinlikleri ve süreleri yardımıyla zamana bağlı olarak mm/sn türünden hesaplanmıştır.

Boccaccini, cam-seramiklerin işlenebilirliğini tespit etmek için bir parametre olarak sertliğin (H_v) kırılma tokluğuna (K_{IC}) oranı ile hesaplanan gevreklik endeksi (B) belirlemiştir:

$$B = \frac{H_v}{K_{IC}} \quad (5.12)$$

Gevreklik endeksi düştükçe işlenebilirliğin arttığını söylemiştir. Endeks değeri 4'ten ne kadar küçük olursa işlenebilirlik değeri o kadar iyileşir. Gevreklik endeksini kullanarak işlenebilirlik parametresi n ve kesme enerjisi u_1 denklemleri oluşturmuştur [174].

$$n = 0,457 - 0,106B \quad (5.13)$$

$$u_1 = 0,23B^{1,55} \quad (5.14)$$

Sertlik ölçümlerinden elde edilen Vickers sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinden faydalanılarak gevreklik endeksi ($B=\mu m^{(-1/2)}$) hesaplanmıştır. Sertlik ölçümlerinde 5

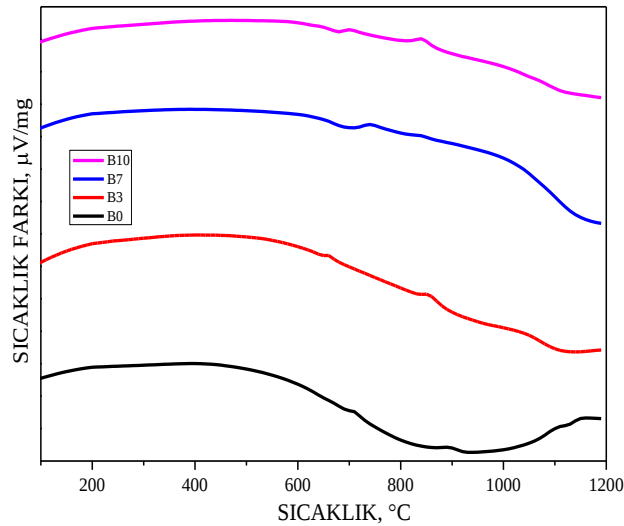
ayrı ölçüm yapılmış ve bunların ortalaması alınarak genel Vickers sertlik formülü kullanılarak (Eşitlik 5.9.) yapılmıştır. İşlenebilirlik hesaplamasına kullanılan Vickers sertlik değerleri GPa birimine çevrilerek kullanılmıştır. B değeri yukarıda verilen denklemlerde yerine yazılarak işlenebilirlik parametresi (n) ve kesme enerjisi (u_1) değerleri hesaplanmıştır [174].



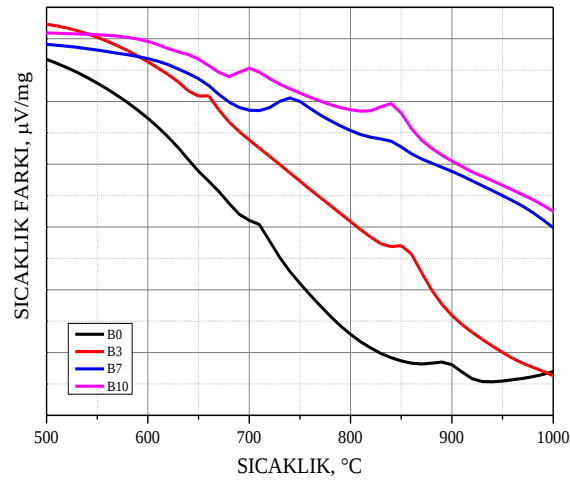
BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE İRDELEME

6.1. Termal Analiz

Şekil 6.1.'de B_2O_3 katkılı B serisi camlara ait DTA grafikleri verilmiştir. Şekil 6.2.'de ise DTA grafiklerinde görülen endotermik ve ekzotermik piklerin detaylı görünümüleri gösterilmiştir. Her iki şekilde de görülen eğrilerde başlangıçtaki endotermik pikler cam geçiş sıcaklığını (T_g), devamında görülen ekzotermik pikler de kristallenme sıcaklığı değerlerini (T_p) ifade etmektedir. B_2O_3 katkısının artmasıyla birlikte camların camsı geçiş sıcaklıkları ve ikinci kristallenme sıcaklık değerleri düşmektedir [184, 235, 236]. Bu durum B_2O_3 ün daha düşük sıcaklıkta eriyip sistemin tümüne etki etmesinden kaynaklanmaktadır [184]. Çekirdeklenme için grafiklerden elde edilen endotermik pikler olan camsı geçiş sıcaklıkları kullanılmıştır. Kristalizasyon için ekzotermik pik tepe noktaları sıcaklıkları tespit edilerek ısıtma işlemleri yapılmıştır.



Şekil 6.1. 10 °C/dk ısıtma hızıyla yapılan B serisi camlara ait DTA grafikleri.



Şekil 6.2. 10 °C/dk ısıtma hızıyla yapılan B serisi camların DTA grafiklerinin 500- 1000 °C arasındaki endotermik ve ekzotermik pikleri.

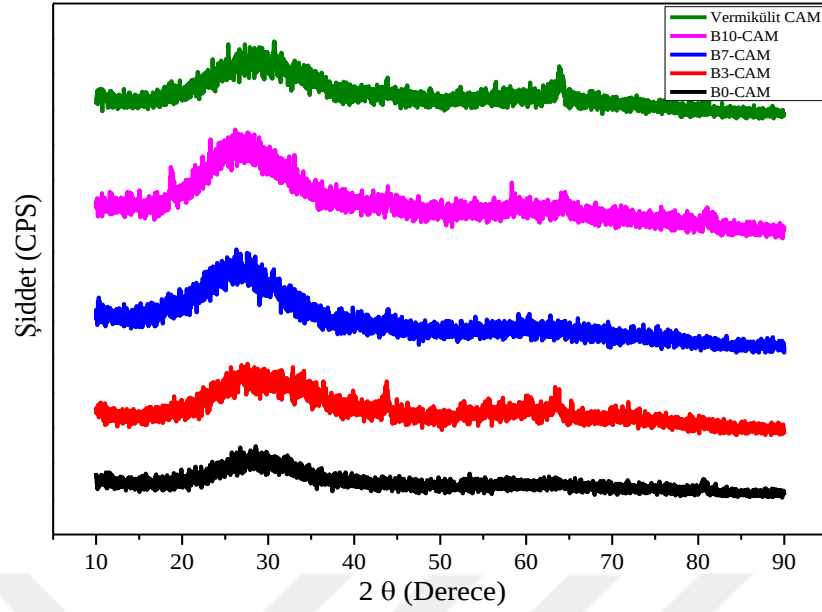
Cam bileşimlerinin DTA grafiklerinde görülen iki adet ekzotermik pik, camların kristalizasyon ısı işlemi esnasında en az iki adet kristal fazın oluşabileceği fikrini vermektedir. Bu sebeple termal analiz sonuçları dikkate alınarak kademeli ısı işlemler yapılmış ve ısı işlemler sonrasında XRD analizleri ile de desteklenmiştir.

6.2. X-Işınları Difraksiyon Analizi

Bölüm 5.3.'te de ifade edildiği gibi cam bileşimleri alümina pota içerisinde, fırında 1500 °C sıcaklıkta 1 saat bekletilerek ergitilip grafit kalıba dökülmüştür. Döküm sonrasında camlar 600 °C'de hazır bekletilen tavlama fırınına koyularak 1 saat süreyle tavlama işlemi yapılmıştır.

6.2.1. Camların XRD analizleri

Üretilen camlar tavlama sonrasında XRD analizine tabi tutulmuşlardır. Şekil 6.3.'te görüldüğü gibi sonuçlar amorf yapıya ait X-ışınları kırınım desenini göstermektedir. XRD sonuçları kristal faz varlığının olup olmadığını tespit etmek için XPert Highscore Plus yazılımı yardımıyla taranmış herhangi bir kristal faz paterni ile eşleşme sağlanamamıştır.



Şekil 6.3. Üretilen camlara ait XRD paternleri

6.2.1.1. Kademeli ısıt işlem uygulanmış camların XRD analizleri

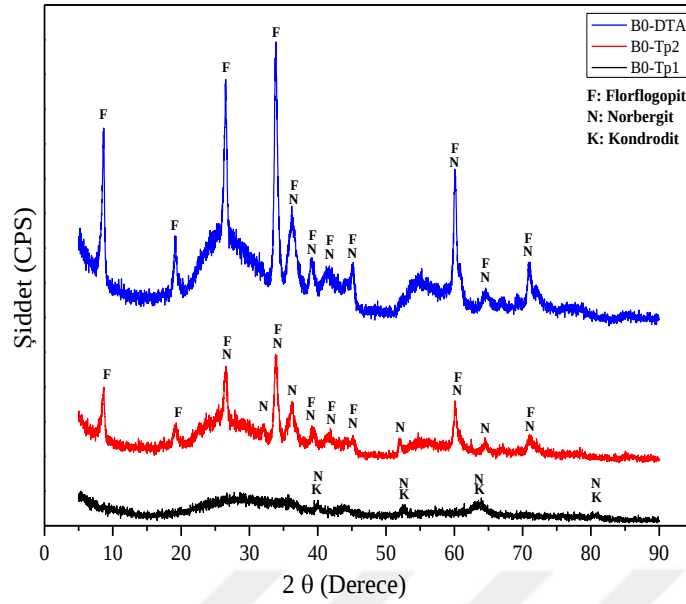
Bölüm 5.5.'te camların kristalizasyon ısıt işlem sıcaklık ve süreleri Tablo 5.4.'te belirtilmiştir. Şekil 6.4.-6.7.'de sırasıyla B0, B3, B7 ve B10 camlarının DTA eğrilerinden belirlenen kristalizasyon ısıt işlemleri sonrasında yapılan XRD analizleri verilmiştir. Tespit edilen fazların kimyasal formülleri ve COD numaraları Tablo 6.1.'de verilmiştir.

Şekil 6.4.'te gösterilen kademeli ısıt işlem görmüş B0 cam bileşiminde T_{p1} sıcaklığında Kondrodit ve Norbergit fazları kristallenmiş olup, T_{p2} sıcaklığında uygulanan ısıt işleminde Norbergit ve Florflogopit fazları tespit edilmiştir. Kademeli olarak B0-DTA ($T_{p1}+T_{p2}$) ısıt işleminde yine Florflogopit ve Norbergit fazları kristallenmiştir. Florflogopit fazının oluşum evrelerinde düşük sıcaklıklarda (600 °C - 670 °C) Kondrodit oluşumundan sonra sıcaklığın artmasıyla (820 °C - 860 °C) birlikte Norbergit dönüşümü ve tekrar artan sıcaklıkla (860 °C üzeri) birlikte de Florflogopit kristallerinin oluşumu bilinmektedir [237]. T_{p1} sıcaklığında baskın olan faz Norbergit'tir. Kondrodit çekirdek bir faz olup 1µm'den çok küçük boyutlarda kristallendiği bilinmektedir [237]. T_{p2} sıcaklığında Florflogopit oluşumu başlamıştır. Kondrodit, Norbergit ve Florflogopit fazlarının 2-teta açılarının birbirine yakın olmaları da dikkat çeken bir durum olmuştur. Kondrodit ve Norbergitin şiddetli

piklerinin 2-teta açılarına bakıldığında yakınlık gösteren dereceler sırasıyla; 34,28 ile 33,92 derece, 39,97 ile 40,36 derece, 52,59 ile 53,02 derece ve 62,63 ile 62,90 derecelerdir. Norbergit ve Florflogopit piklerinde de durum benzer olup şiddeti yüksek pikler sırasıyla 29,16 ile 28,48 derece ve 33,92 ile 34,31 derece olup, orta ve düşük şiddetli piklerde de 2-teta değerleri birbirlerine çok yakındır. Bu durum XRD paternleri sonuçlarında bir pikin birden çok faz ismi ile adlandırılmasına sebep olmuştur.

Tablo 6.1. XRD analizi sonucunda kademeli ısıtım işlem uygulanarak üretilen cam-seramiklerde tespit edilen fazlar, kimyasal formülleri ve COD kart numaraları.

Isıl işlem	Kristal faz	Kimyasal formül	COD kart no
B0-Tp1	Kondrodit	$Mg_{9.9} Fe_{0.1} Si_4 O_{17.4} F_{2.6}$	96-900-0204
	Norbergit	$Mg_{12} Si_4 O_{16.8} F_{7.2}$	96-900-0186
B0-Tp2	Norbergit	$Mg_{12} Si_4 O_{16.8} F_{7.2}$	96-900-0186
	Florflogopit	$K_2 Mg_6 Al_2 Si_6 O_{20} F_4$	96-900-0303
B0-DTA	Florflogopit	$K_2 Mg_6 Al_2 Si_6 O_{20} F_4$	96-900-0303
	Norbergit	$Mg_{12} Si_4 O_{16.8} F_{7.2}$	96-900-0186
B3-Tp1	Kondrodit	$Mg_{9.9} Fe_{0.1} Si_4 O_{17.4} F_{2.6}$	96-900-0204
	Norbergit	$Mg_{12} Si_4 O_{16.8} F_{7.2}$	96-900-0186
B3-Tp2	Norbergit	$Mg_{12} Si_4 O_{16.8} F_{7.2}$	96-900-0186
	Florflogopit	$K_2 Mg_6 Al_2 Si_6 O_{20} F_4$	96-900-0303
B3-DTA	Florflogopit	$K_2 Mg_6 Al_2 Si_6 O_{20} F_4$	96-900-0303
	Kordiyerit	$Mg_{7.06} Fe_{0.72} Al_{15.29} Si_{19.29} O_{74.84}$	96-900-0753
	Norbergit	$Mg_{12} Si_4 O_{16.8} F_{7.2}$	96-900-0186
	Wadsyelit	$Mg_{12} Fe_4 Si_8 O_{32}$	96-900-2366
B7-Tp1	Kondrodit	$Mg_{9.9} Fe_{0.1} Si_4 O_{17.4} F_{2.6}$	96-900-0204
	Norbergit	$Mg_{12} Si_4 O_{16.8} F_{7.2}$	96-900-0186
	Florflogopit	$K_2 Mg_6 Al_2 Si_6 O_{20} F_4$	96-900-0303
B7-Tp2	Norbergit	$Mg_{12} Si_4 O_{16.8} F_{7.2}$	96-900-0186
	Florflogopit	$K_2 Mg_6 Al_2 Si_6 O_{20} F_4$	96-900-0303
B7-DTA	Florflogopit	$K_2 Mg_6 Al_2 Si_6 O_{20} F_4$	96-900-0303
	Norbergit	$Mg_{12} Si_4 O_{16.8} F_{7.2}$	96-900-0186
	Wadsyelit	$Mg_{12} Fe_4 Si_8 O_{32}$	96-900-2366
B10-Tp1	Kondrodit	$Mg_{9.9} Fe_{0.1} Si_4 O_{17.4} F_{2.6}$	96-900-0204
	Norbergit	$Mg_{12} Si_4 O_{16.8} F_{7.2}$	96-900-0186
	Florflogopit	$K_2 Mg_6 Al_2 Si_6 O_{20} F_4$	96-900-0303
B10-Tp2	Norbergit	$Mg_{12} Si_4 O_{16.8} F_{7.2}$	96-900-0186
	Florflogopit	$K_2 Mg_6 Al_2 Si_6 O_{20} F_4$	96-900-0303
B10-DTA	Florflogopit	$K_2 Mg_6 Al_2 Si_6 O_{20} F_4$	96-900-0303
	Norbergit	$Mg_{12} Si_4 O_{16.8} F_{7.2}$	96-900-0186
	Wadsyelit	$Mg_{12} Fe_4 Si_8 O_{32}$	96-900-2366

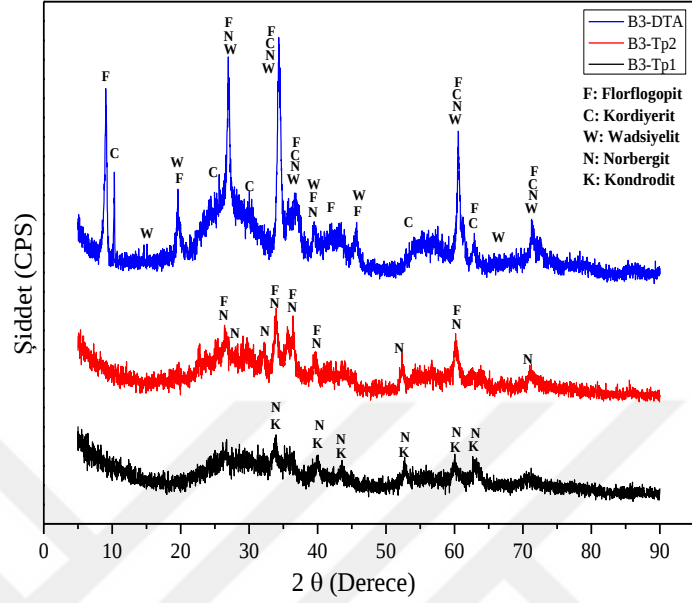


Şekil 6.4. B0-Tp1, B0-Tp2 ve B0-DTA kodlu cam-seramiklerin XRD analizleri

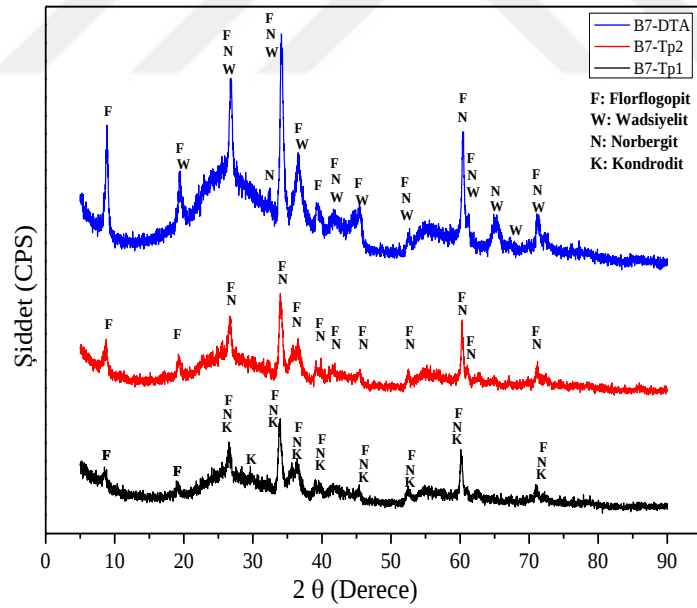
Florflogopit fazının, bir marka olmuş ticari ürün olan MACOR'un yapısında bulunmasıyla birlikte, birçok işlenebilir cam-seramik sistemlerin temel fazını oluşturduğu bilinmektedir [1-9]. Ticari ürün olan MACOR işlenebilir cam-seramiği ürünün yapısının yarısından fazlasının (%55) Florflogopit fazı olduğunu kalan kısmının da camsı yapıda olduğunu söylemektedir [10]. B0 camının kademeli ısıt işlemleri sonrasında XRD analizi Florflogopit fazının yapı içerisindeki varlığını göstermektedir. Bu fazın varlığı ilgili bölümlerde işlenebilirlik açısından da incelenecek ve detaylı bilgi verilecektir.

Şekil 6.5.'te gösterilen kademeli ısıt işlemleri görmüş B3 cam bileşiminde T_{p1} sıcaklığında Kondrodit ve Norbergit fazları kristallenmiş olup, T_{p2} sıcaklığında uygulanan ısıt işleminde Norbergit ve Florflogopit fazları tespit edilmiştir. Kademeli olarak B3-DTA ($T_{p1}+T_{p2}$) ısıt işleminde yine Florflogopit ve Norbergit fazları baskın olup bunların yanı sıra Kordiyerit (magnezyum alüminyum silikat) ve Wadsyelit (magnezyum demir silikat) fazları kristallenmiştir. Magnezyum silikat ve kordiyerit fazları MAS sistemi cam-seramikler ve işlenebilir cam-seramiklerde kristallenmesi yüksek ihtimal fazlardır [185, 238, 239]. Her iki fazın da yapısında Mg bulundurması Florflogopitin kristallenme miktarını olumsuz etkileyeceği düşünülmektedir. Burada Wadsyelit fazının kimyasal yapısında demiri bulundurmasının vermikülitten bileşime gelen demir oksitten kaynaklandığı düşünülmektedir. Fazların orta ve düşük

şiddetteki 2-teta değerlerinin birbirine çok yakın olmasından dolayı pikler birden çok faz ile adlandırılmıştır.



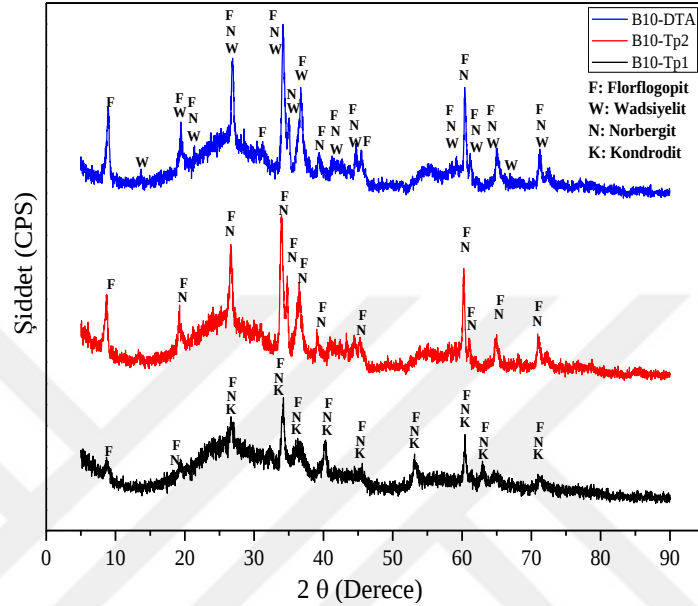
Şekil 6.5. B3-Tp1, B3-Tp2 ve B3-DTA kodlu cam-seramiklerin XRD analizleri



Şekil 6.6. B7-Tp1, B7-Tp2 ve B7-DTA kodlu cam-seramiklerin XRD analizleri

Şekil 6.6. ve Şekil 6.7.'de gösterilen kademeli ısıtılma işlemi görmüş B7 ve B10 cam bileşimlerinde Tp1 sıcaklığında Kondrodit, Norbergit ve Florflogopit fazı kristallenmiş olup, Tp2 sıcaklığında uygulanan ısıtılma işlemi Norbergit ve Florflogopit fazları tespit edilmiştir. Kademeli olarak B7-DTA ve B10-DTA (Tp1+Tp2) ısıtılma

işlemlerinde yine Florflogopit ve Norbergit fazları baskın olup bunların yanı sıra Wadsyelit (magnezyum demir silikat) fazı kristallenmiştir. B_2O_3 miktarının artması ile birlikte T_{p1} sıcaklığında Florflogopit fazının pikleri görülmeye başlanmıştır. Bu durumda B_2O_3 katkısının kristallenmeye olumlu etki yaptığı söylenebilir [184].



Şekil 6.7. B10-Tp1, B10-Tp2 ve B10-DTA kodlu cam-seramiklerin XRD analizleri

Kademeli ısıtıl işlem uygulanan cam bileşimlerinin XRD analizleri sonucunda T_{p1} sıcaklıklarında Kondrodit ve Norbergit kristalinin oluşumu tüm bileşimlerde tespit edilmiştir. T_{p1} sıcaklığında kristallenen fazın Norbergit T_{p2} sıcaklığında kristallenen fazın da Florflogopit olduğu görülmektedir. XRD analizi sonuçlarına göre B_2O_3 katkısının yüksek olduğu bileşimlerde Kondrodit-Norbergit ve Norbergit-Florflogopit dönüşümlerinin daha rahat gerçekleştiği düşünülmektedir. B7 ve B10 bileşimlerinin T_{p1} sıcaklığında ısıtıl işlemleri sonuçlarında üç kristalin de piklerine rastlanmaktadır.

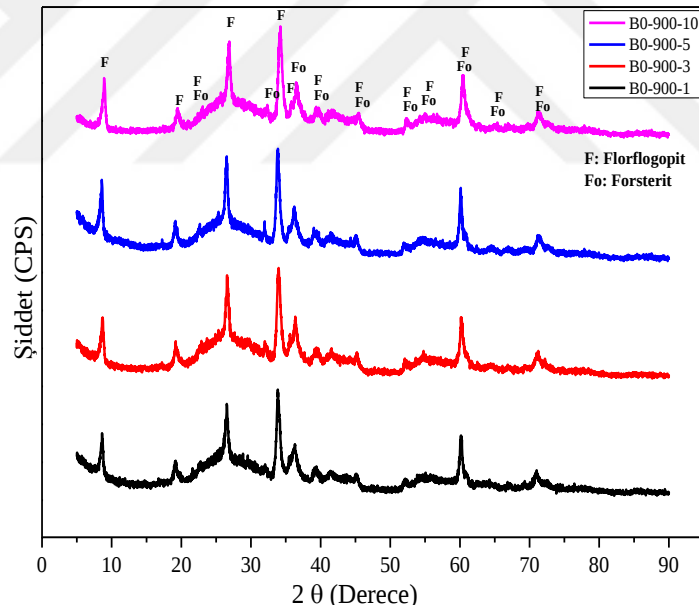
6.2.1.2. Direkt ısıtıl işlem uygulanmış camların XRD analizleri

Bölüm 5.5.'te bahsedilen camların kristalizasyon ısıtıl işlem sıcaklık ve süreleri Tablo 5.5.'te belirtilmiştir. Şekil 6.8.-6.10.'da B0 camının 1, 3, 5 ve 10 saat sürelerde sırasıyla 900 °C, 1000 °C ve 1100 °C'de direkt ısıtıl işlem gören XRD analizleri

verilmiştir. Tespit edilen fazların kimyasal formülleri ve COD numaraları Tablo 6.2.'de gösterilmiştir.

Tablo 6.2. XRD analizi sonucunda B0 bileşimindeki cama direkt ısıtıl işlem uygulanması sonrasında üretilen cam-seramiklerde tespit edilmiş fazlar, kimyasal formülleri ve COD kart numaraları.

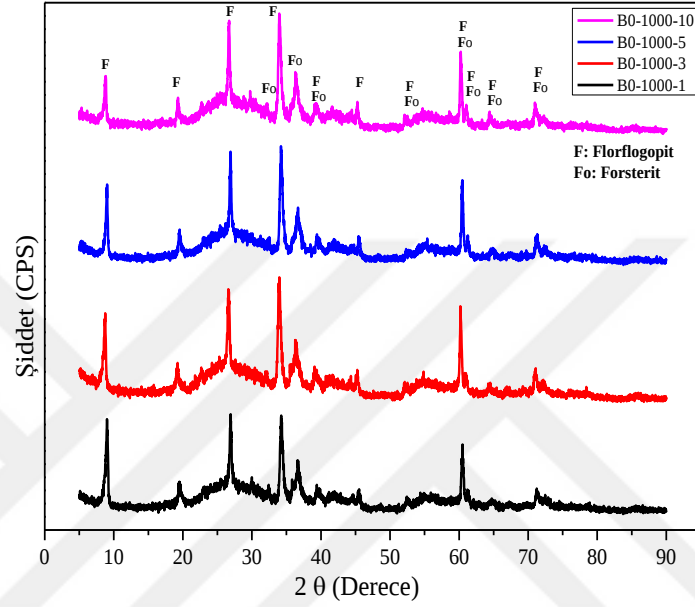
Isıl işlem	Kristal faz	Kimyasal formül	COD kart no
B0-900-1 saat			
B0-900-3 saat	Forsterit	$Mg_{7.04}Fe_{0.96}Si_4O_{16}$	96-900-1671
B0-900-5 saat	Florflogopit	$K_2Mg_6Al_2Si_6O_{20}F_4$	96-900-0303
B0-900-10 saat			
B0-1000-1 saat			
B0-1000-3 saat	Florflogopit	$K_2Mg_6Al_2Si_6O_{20}F_4$	96-900-0303
B0-1000-5 saat	Forsterit	$Mg_{7.04}Fe_{0.96}Si_4O_{16}$	96-900-1671
B0-1000-10 saat			
B0-1100-1 saat			
B0-1100-3 saat	Florflogopit	$K_2Mg_6Al_2Si_6O_{20}F_4$	96-900-0303
B0-1100-5 saat	Forsterit	$Mg_{7.04}Fe_{0.96}Si_4O_{16}$	96-900-1671
B0-1100-10 saat	Lösit	$K_{16}Si_{32}Al_{16}O_{96}$	96-900-1796



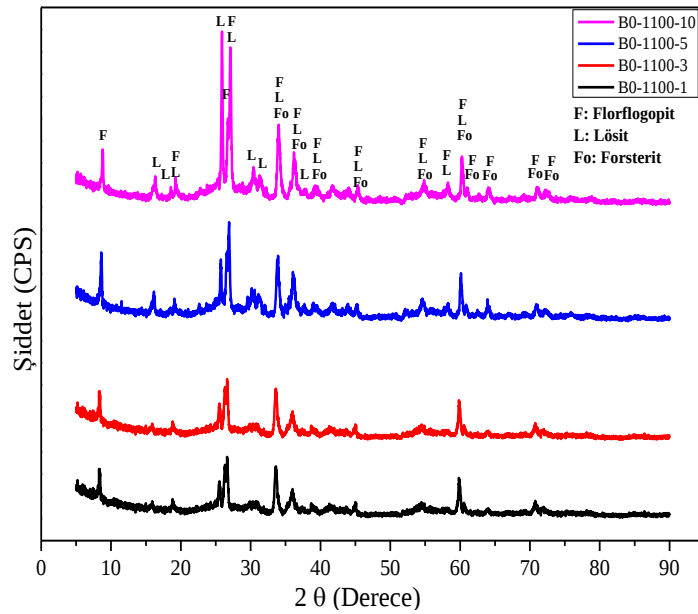
Şekil 6.8. 900 °C’de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıtıl işlem uygulanmış B0 camına ait XRD analizleri.

Tablo 6.2. ve Şekil 6.8.-6.10.’da verilen XRD paternlerine bakıldığında B0 cam bileşiminin direkt ısıtıl işlemlerinde Florflogopit, Forsterit ve Lösit kristallerinin varlığı görülmüştür. Florflogopit fazı yanında oluşan bu fazlar deneysel cam bileşiminin kimyasal yapısı da dikkate alındığında işlenebilir cam-seramik bileşimlerde görülebilen karakteristik fazlardır [163, 185, 238, 240]. K_2O - MgO -

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-F}$ sistemi cam seramiklerde 900 °C ve üzeri sıcaklıklarda uygulanan ısıt işlemlerde lōsit, forsterit, enstatit, diopsit, ojit, spinel ve MgSiO_3 fazlarının da kristallenebildikleri literatür çalışmalarından bilinmektedir [10, 185, 237, 239, 241-244]. 1100 °C’de yapılan ısıt işlemde artan süre ile birlikte lōsit fazının pik şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.9. 1000 °C’de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıt işlem uygulanmış B0 camına ait XRD analizleri.

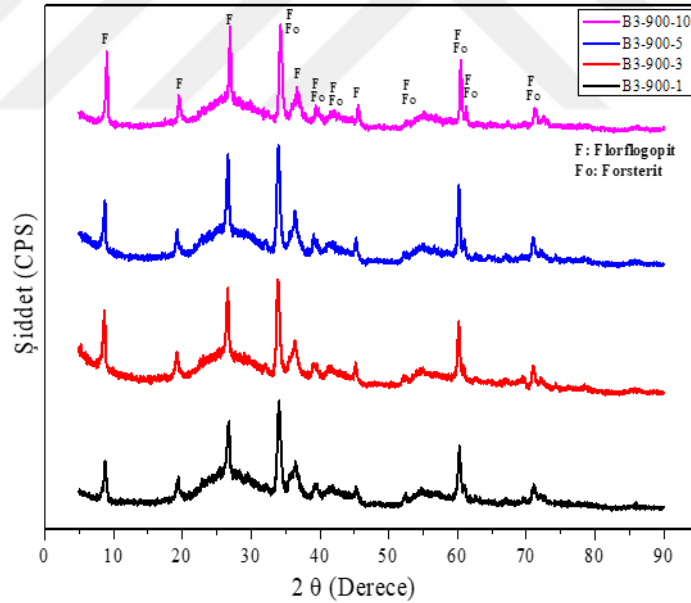


Şekil 6.10. 1100 °C’de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıt işlem uygulanmış B0 camına ait XRD analizleri.

Şekil 6.11.-6.13.'te B3 camının 1, 3, 5 ve 10 saat sürelerde sırasıyla 900 °C, 1000 °C ve 1100 °C'de ısıtılma işlemi gören XRD analizleri verilmiştir. Tespit edilen fazların kimyasal formülleri ve COD numaraları Tablo 6.3.'te gösterilmiştir.

Tablo 6.3. XRD analizi sonucunda B3 bileşimindeki cama direkt ısıtılma işlemi uygulanması sonrasında üretilen cam-seramiklerde tespit edilmiş fazlar, kimyasal formülleri ve COD kart numaraları.

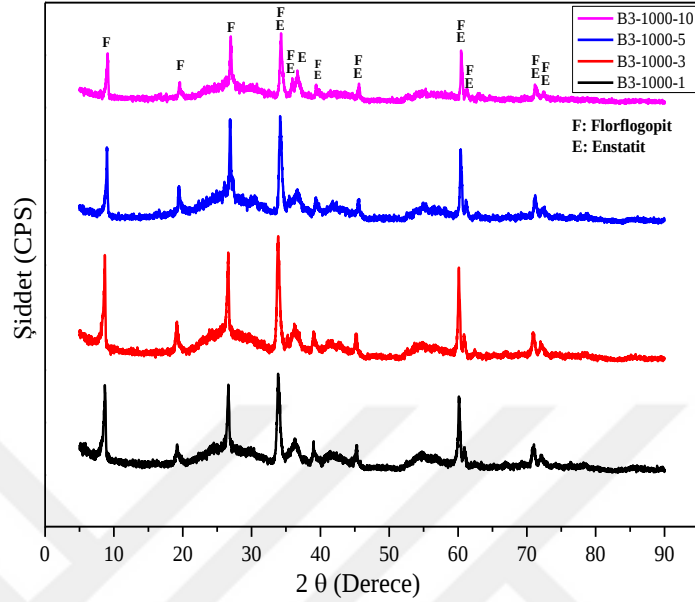
Isıl işlem	Kristal faz	Kimyasal formül	COD kart no
B3-900-1 saat			
B3-900-3 saat	Florflogopit	$K_2 Mg_6 Al_2 Si_6 O_{20} F_4$	96-900-0303
B3-900-5 saat	Forsterit	$Mg_{7.04} Fe_{0.96} Si_4 O_{16}$	96-900-1671
B3-900-10 saat			
B3-1000-1 saat			
B3-1000-3 saat	Florflogopit	$K_2 Mg_6 Al_2 Si_6 O_{20} F_4$	96-900-0303
B3-1000-5 saat	Enstatit	$Mg_{12.02} Fe_{3.98} Si_{16} O_{48}$	96-900-6340
B3-1000-10 saat			
B3-1100-1 saat			
B3-1100-3 saat	Florflogopit	$K_2 Mg_6 Al_2 Si_6 O_{20} F_4$	96-900-0303
B3-1100-5 saat	Enstatit	$Mg_{12.02} Fe_{3.98} Si_{16} O_{48}$	96-900-6340
B3-1100-10 saat			



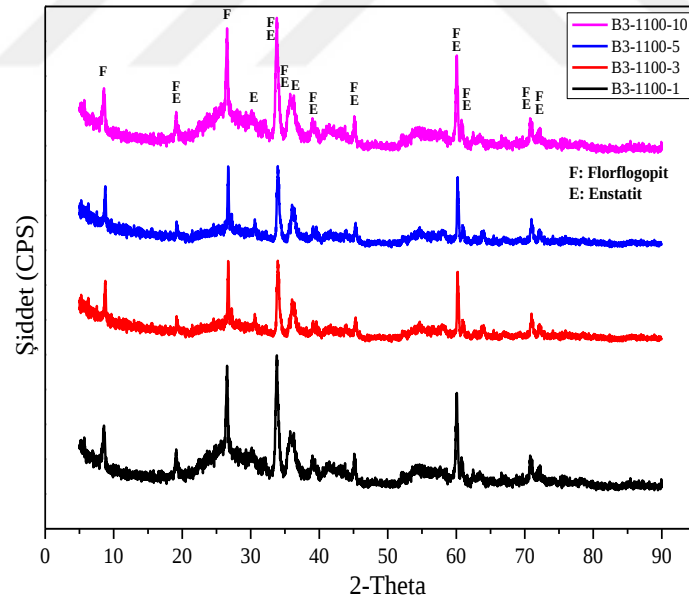
Şekil 6.11. 900 °C'de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıtılma işlemi uygulanmış B3 camına ait XRD analizleri.

Tablo 6.3. ve XRD paternlerine bakıldığında B3 cam bileşiminin direkt ısıtılma işlemlerinde Florflogopit, Forsterit ve Enstatit kristallerinin varlığı tespit edilmiştir. 900 °C direkt ısıtılma işleminde Florflogopit fazıyla birlikte Forsterit fazı görülmüştür. Enstatit fazı 1000 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda Florflogopit fazıyla birlikte

kristallenmiştir. Enstatit fazının yaklaşık 980 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda kristallendiği bilinmektedir [163].



Şekil 6.12. 1000 °C’de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıtıl işlem uygulanmış B3 camına ait XRD analizleri



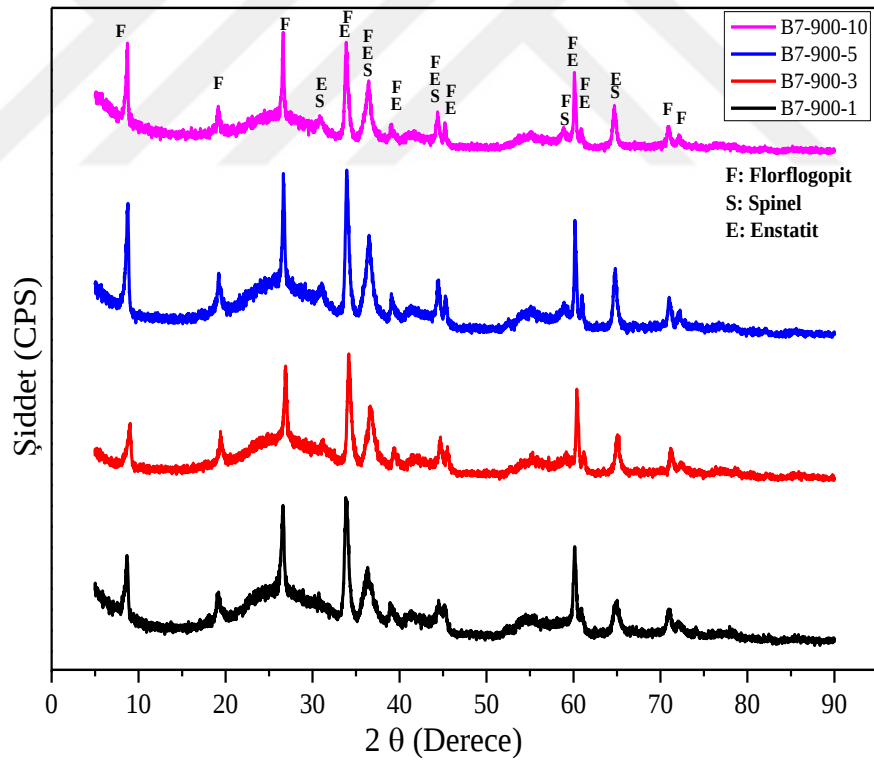
Şekil 6.13. 1100 °C’de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıtıl işlem uygulanmış B3 camına ait XRD analizleri

Şekil 6.14.-6.16.’da ve Tablo 6.4.’te B7 camının 1, 3, 5 ve 10 saat sürelerde sırasıyla 900 °C, 1000 °C ve 1100 °C’de ısıtıl işlem gören XRD analizleri, tespit edilen fazların kimyasal formülleri ve COD numaraları verilmiştir. B7 cam bileşiminin direkt ısıtıl

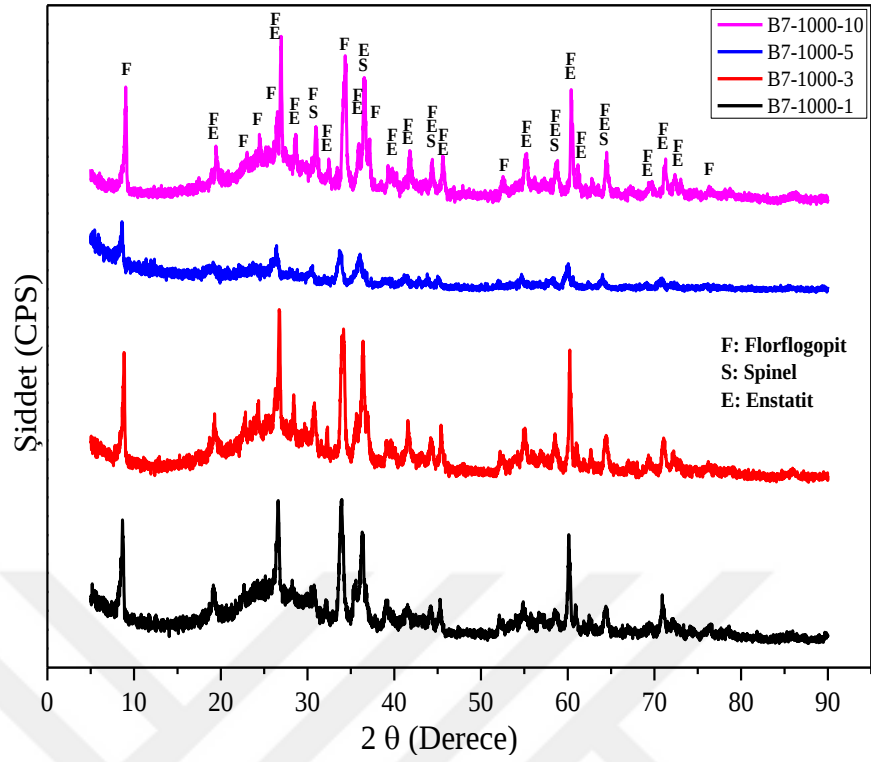
işlemlerinin tüm sıcaklık ve zamanlarında Florflogopit, Enstatit ve Spinel fazlarının varlığı tespit edilmiştir.

Tablo 6.4. XRD analizi sonucunda B7 bileşimindeki cama direkt ısıtıl işlem uygulanması sonrasında üretilen cam-seramiklerde tespit edilmiş fazlar, kimyasal formülleri ve COD kart numaraları.

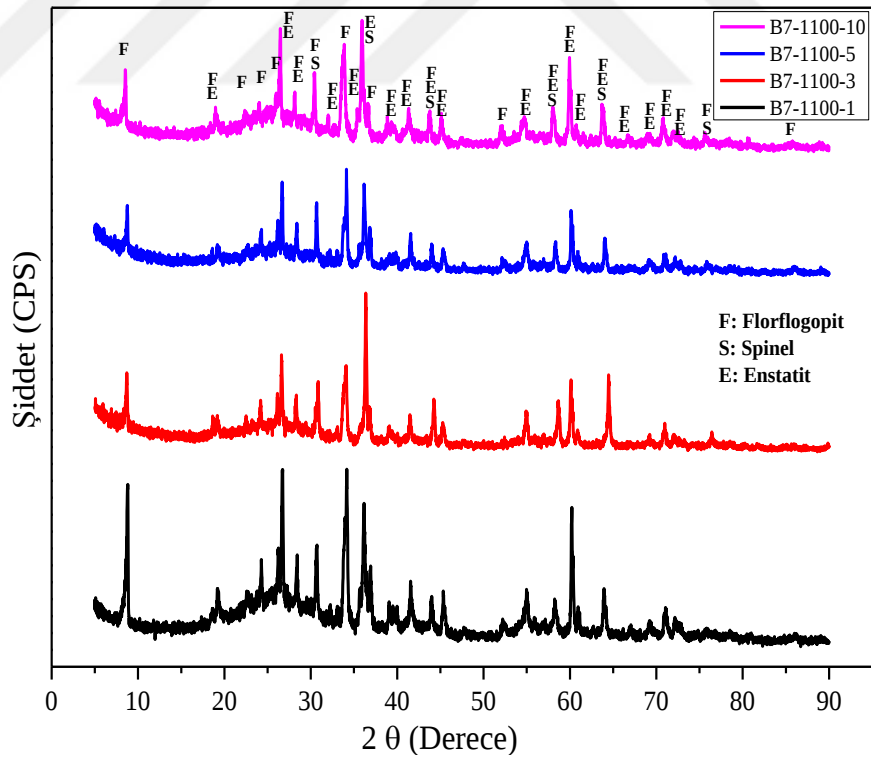
Isıl işlem	Kristal faz	Kimyasal formül	COD kart no
B7-900-1 saat			
B7-900-3 saat	Florflogopit	$K_2 Mg_6 Al_2 Si_6 O_{20} F_4$	96-900-0303
B7-900-5 saat	Spinel	$Fe_{1.84} Mg_{5.61} Al_{15.75} O_{32}$	96-900-6635
B7-900-10 saat	Enstatit	$Mg_{12.02} Fe_{3.98} Si_{16} O_{48}$	96-900-6340
B7-1000-1 saat			
B7-1000-3 saat	Florflogopit	$K_2 Mg_6 Al_2 Si_6 O_{20} F_4$	96-900-0303
B7-1000-5 saat	Spinel	$Fe_{1.84} Mg_{5.61} Al_{15.75} O_{32}$	96-900-6635
B7-1000-10 saat	Enstatit	$Mg_{12.02} Fe_{3.98} Si_{16} O_{48}$	96-900-6340
B7-1100-1 saat			
B7-1100-3 saat	Florflogopit	$K_2 Mg_6 Al_2 Si_6 O_{20} F_4$	96-900-0303
B7-1100-5 saat	Spinel	$Fe_{1.84} Mg_{5.61} Al_{15.75} O_{32}$	96-900-6635
B7-1100-10 saat	Enstatit	$Mg_{12.02} Fe_{3.98} Si_{16} O_{48}$	96-900-6340



Şekil 6.14. 900 °C’de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıtıl işlem uygulanmış B7 camına ait XRD analizleri.



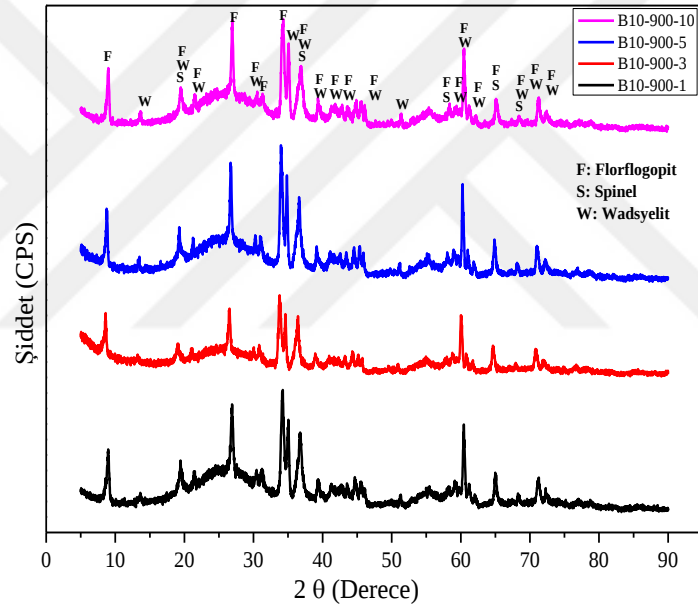
Şekil 6.15. 1000 °C’de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıtılmış B7 camına ait XRD analizleri



Şekil 6.16. 1100 °C’de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıtılmış B7 camına ait XRD analizleri

Tablo 6.5. XRD analizi sonucunda B7 bileşimindeki cama direkt ısıtıl işlem uygulanması sonrasında üretilen cam-seramiklerde tespit edilmiş fazlar, kimyasal formülleri ve COD kart numaraları

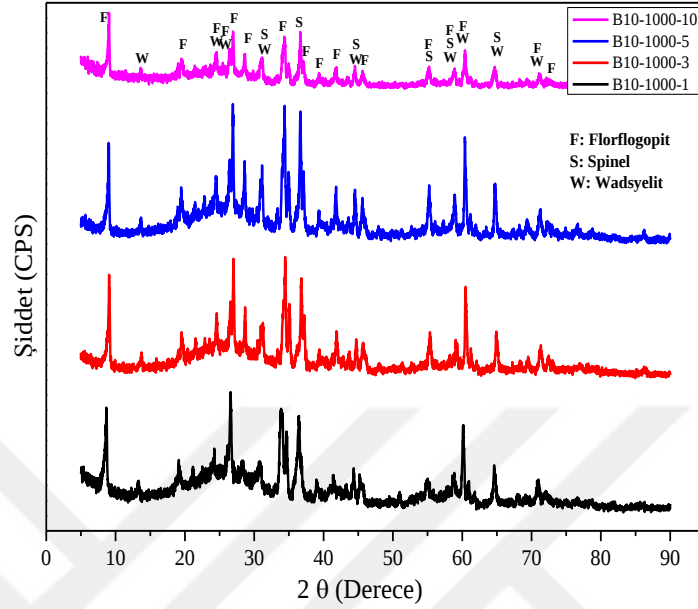
Isıl işlem	Kristal faz	Kimyasal formül	COD kart no
B10-900-1 saat			
B10-900-3 saat	Florflogopit	$K_2 Mg_6 Al_2 Si_6 O_{20} F_4$	96-900-0303
B10-900-5 saat	Spinel	$Fe_{1.84} Mg_{5.61} Al_{15.75} O_{32}$	96-900-6635
B10-900-10 saat	Wadsyelit	$Mg_{12} Fe_4 Si_8 O_{32}$	96-900-2366
B10-1000-1 saat			
B10-1000-3 saat	Florflogopit	$K_2 Mg_6 Al_2 Si_6 O_{20} F_4$	96-900-0303
B10-1000-5 saat	Spinel	$Fe_{1.84} Mg_{5.61} Al_{15.75} O_{32}$	96-900-6635
B10-1000-10 saat	Wadsyelit	$Mg_{12} Fe_4 Si_8 O_{32}$	96-900-2366
B10-1100-1 saat			
B10-1100-3 saat	Florflogopit	$K_2 Mg_6 Al_2 Si_6 O_{20} F_4$	96-900-0303
B10-1100-5 saat	Spinel	$Fe_{1.84} Mg_{5.61} Al_{15.75} O_{32}$	96-900-6635
B10-1100-10 saat			



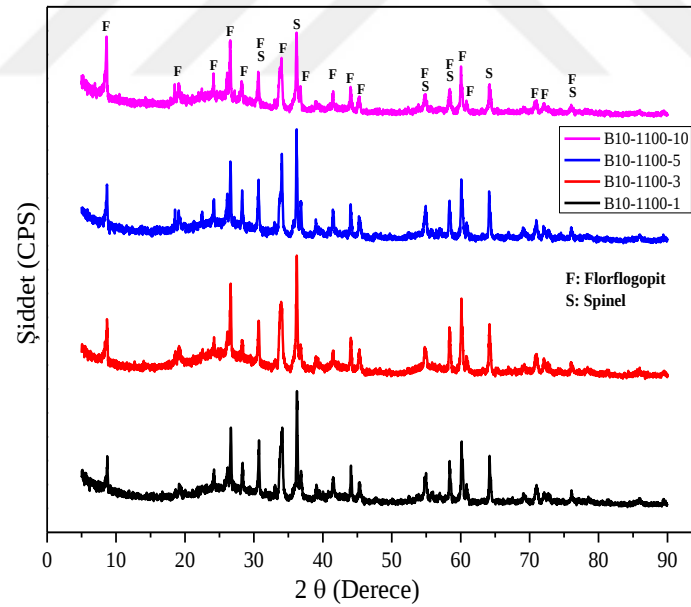
Şekil 6.17. 900 °C’de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıtıl işlem uygulanmış B10 camına ait XRD analizleri

Şekil 6.17.-6.19.’da B10 camının 1, 3, 5 ve 10 saat sürelerde sırasıyla 900 °C, 1000 °C ve 1100 °C’de ısıtıl işlem gören XRD analizleri verilmiştir. Tespit edilen fazların kimyasal formülleri ve COD numaraları Tablo 6.5.’te verilmiştir. B10 cam bileşiminin direkt ısıtıl işlemlerinin 900 °C ve 1000 °C sıcaklıklarında ve tüm zamanlarında Florflogopit, Spinel ve Wadsyelit (magnezyum demir silikat) fazlarının varlığı tespit edilmiştir. 1100 °C’de direkt ısıtıl işlem uygulanan cam bileşiminde sadece Florflogopit ve Spinel fazları tespit edilmiştir. 900 °C ve üzeri ısıtıl işlem

sıcaklıklarında bahsedilen fazların kristallenebileceği önceki örneklerin tartışılmasında belirtilmiştir.



Şekil 6.18. 1000 °C’de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıt işlem uygulanmış B10 camına ait XRD analizleri



Şekil 6.19. 1100 °C’de 1, 3, 5 ve 10 saat ısıt işlem uygulanmış B10 camına ait XRD analizleri

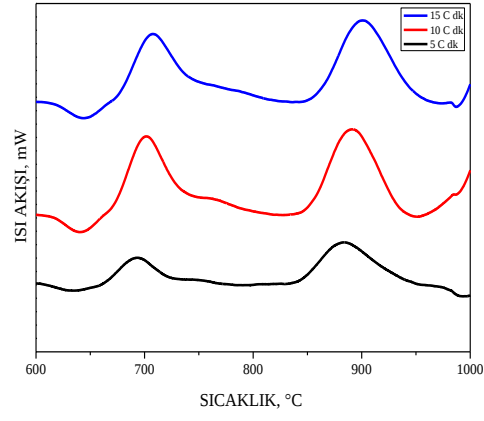
Direkt ısıt işlem uygulanan cam bileşimlerinin XRD analizlerine birlikte bakıldığında B_2O_3 ilavesinin kristallenen fazlar üzerinde etkisinin olduğu düşünülmektedir. Katkısız cam bileşiminde ikincil faz olarak Forsterit kristallenirken, ağı. %3 katkılı camda Enstatit kristalleri görülmüştür. Katkının ağı. %7 olduğu bileşimde Enstatit

Spinel fazı ile kristallenmiştir. Yüksek katkılı olan (ağ. %10) bileşimde ise Enstatit oluşumu gözlenmemiş ve yapıda Wadsyelit (magnezyum demir silikat) kristallerinin varlığı tespit edilmiştir. Sonuçlarda dikkat çeken bir diğer durum da bazı literatür çalışmalarında [245] 10°-25° derece açıları arasında olan ve camsı bölge (amorfe hole) olarak adlandırılan bölgedeki alanın artan ısı işlem sıcaklık ve süresi ile azalmış olmasıdır. Bölgenin alanının azalması yapının daha iyi kristallendiğini belirtmektedir.

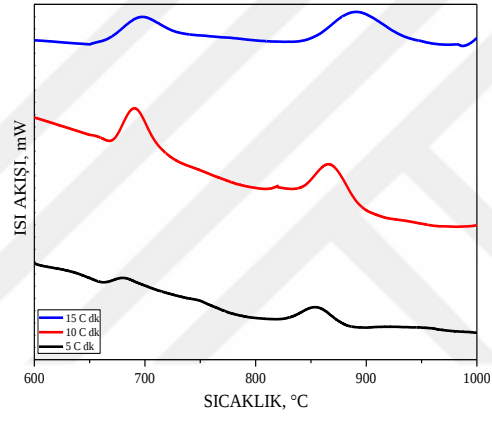
Cam-seramik sistemlerde ısı işlem sıcaklığı ve süresinin artışıyla birlikte daha iyi bir kristallenmenin gerçekleşmesi beklenen bir olaydır [218, 228, 246, 247]. Isıl işlem süresinin artması ile birlikte XRD patternlerinde florlogopit fazına ait görünür piklerin varlığı da artmaktadır. Bu durum artan sürenin etkisi ile florlogopit fazı oluşumunun devam ettiğini göstermektedir. Aynı zamanda diğer fazlarda kristallenmekte olup sistemde düşük etkili kalırken, baskın faz olarak florlogopit öne çıkmaktadır [181].

6.3. Kristalizasyon Kinetiği

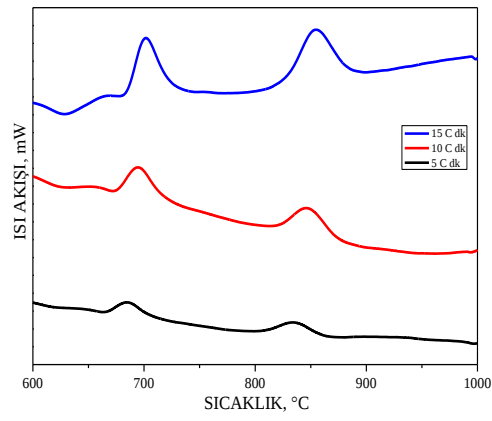
Döküm ve takiben yapılan tavlama işlemi sonrasında üretilen camların XRD analiz sonuçlarında dört cam bileşimin de amorf cam yapısında olduğu tespit edilmiştir (Bölüm 6.2.1.) Şekil 6.20.-6.23.'te sırasıyla B0, B3, B7 ve B10 cam bileşimlerine ait 600-1000 °C aralığında gösterilmiş farklı ısıtma hızlarında (5 °C/dk, 10 °C/dk ve 15 °C/dk) elde edilen DSC eğrileri görülmektedir. Bölüm 5.7.'de bahsedilen eşitlikler kullanılarak (Eşitlik 5.1-5.8) camların cam-seramiğe dönüşüm aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. DSC eğrileri yardımıyla belirlenen camsı geçiş (T_g) ve kristallenme (T_p) sıcaklıkları Tablo 6.6.'da verilmiştir.



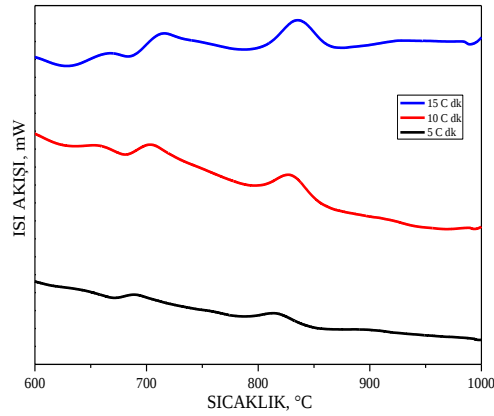
Şekil 6.20. B0 cam bileşimine ait farklı ısıtma hızlarındaki DSC eğrileri.



Şekil 6.21. B3 cam bileşimine ait farklı ısıtma hızlarındaki DSC eğrileri.



Şekil 6.22. B7 cam bileşimine ait farklı ısıtma hızlarındaki DSC eğrileri.



Şekil 6.23. B10 cam bileşimine ait farklı ısıtma hızlarındaki DSC eğrileri.

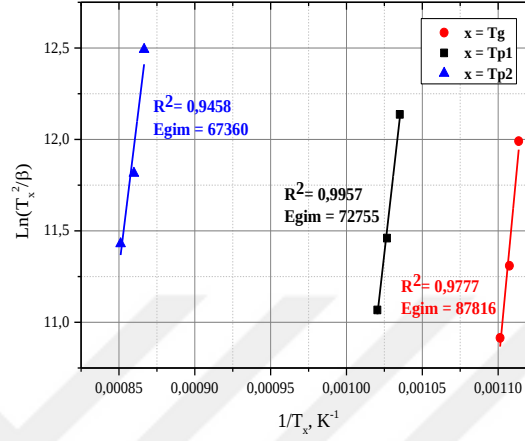
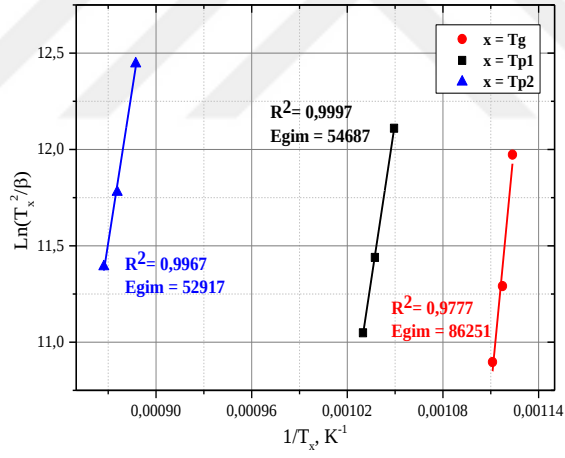
Tablo 6.6. DSC eğrilerinden elde edilmiş cam geçiş ve pik sıcaklık değerleri.

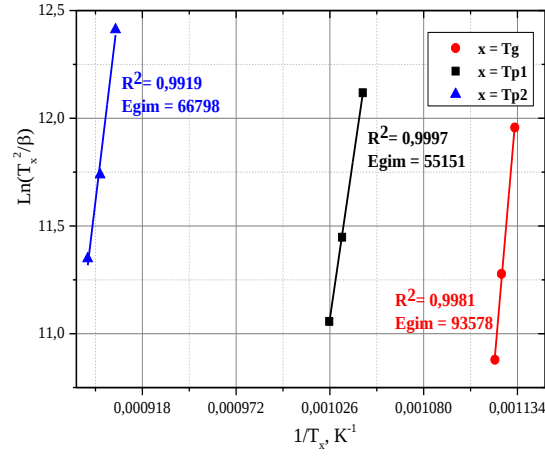
Numune	Isıtma hızı, β (K/dk)	Pik Sıcaklıkları (K)			ΔT (K)	
		T_g	T_{p1}	T_{p2}	T_{p1}	T_{p2}
B0	5	898	966	1154	22	39
	10	903	974	1163	28	42
	15	908	980	1175	30	45
B3	5	890	953	1127	19	26
	10	895	964	1142	22	34
	15	900	971	1153	26	41
B7	5	883	957	1108	20	25
	10	889	968	1119	22	26
	15	892	975	1128	23	29
B10	5	876	962	1087	19	19
	10	882	976	1100	23	22
	15	888	989	1108	31	25

Tablo 6.6.'daki pik sıcaklık değerlerini kullanarak $\ln T_p^2/\beta$ ile $1/T_p$ ve $\ln T_g^2/\beta$ ile $1/T_g$ arasında bir grafik çizildiğinde lineer doğru elde edilmektedir. Kristallenme pik sıcaklığı iki adet olduğundan dolayı T_p^1 ve T_p^2 olacak şekilde ayrı ayrı iki doğru çizilerek eğimleri hesaplanmıştır. Şekil 6.24.-6.27.'deki grafiklerde çizilmiş olan lineer doğruların eğimleri E_{a1}/R , E_{a2}/R ve E_c/R değerlerini vermektedir. Kissenger ve Mahadevan eşitliklerinden yola çıkılarak bu değerler hesaplanmış ve Tablo 6.7.'de verilmiştir. Şekil 6.28.-6.31.'deki grafiklerde çizilmiş olan lineer doğruların eğimleri $1.0516 E_a/R$ değerlerini vermektedir. Ozawa eşitliğinden yola çıkarak aktivasyon enerji değerleri hesaplanmış ve Tablo 6.7.'de verilmiştir. Şekil 6.24.-6.27.'deki grafiklerden elde edilmiş olan E_{a1}/R , E_{a2}/R değerleri Augis-Bennet eşitliğinde yerine koyularak Avrami parametresi (n) değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan n değerleri Tablo 6.8.'de verilmiştir.

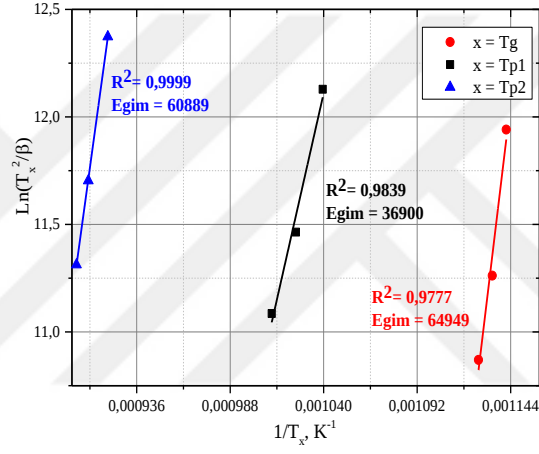
Tablo 6.7. Cam bileşimlerine ait aktivasyon enerjisi değerleri.

Cam	Kissenger (kJ/mol)			Ozawa (kJ/mol)		
	E _c	E _{a1}	E _{a2}	E _c	E _{a1}	E _{a2}
B0	730,10	604,89	560,03	708,55	590,59	550,96
B3	717,09	454,67	439,95	696,06	447,56	436,38
B7	778,01	458,53	555,36	753,87	451,29	545,78
B10	577,77	306,79	506,23	563,37	307,16	498,74

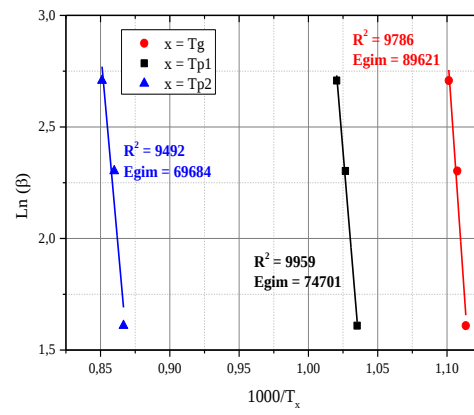
Şekil 6.24. B0 cam bileşimine ait $\ln(T_g^2/\beta) - 1/T_g$, $\ln(T_{p1}^2/\beta) - 1/T_{p1}$ ve $\ln(T_{p2}^2/\beta) - 1/T_{p2}$ eğrileri.Şekil 6.25. B3 cam bileşimine ait $\ln(T_g^2/\beta) - 1/T_g$, $\ln(T_{p1}^2/\beta) - 1/T_{p1}$ ve $\ln(T_{p2}^2/\beta) - 1/T_{p2}$ eğrileri.



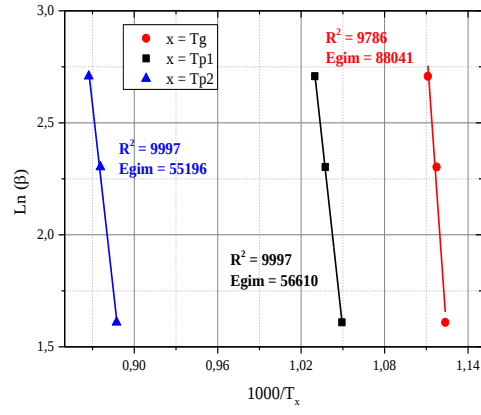
Şekil 6.26. B7 cam bileşimine ait $\ln(T_g^2/\beta) - 1/T_g$, $\ln(T_{p1}^2/\beta) - 1/T_{p1}$ ve $\ln(T_{p2}^2/\beta) - 1/T_{p2}$ eğrileri.



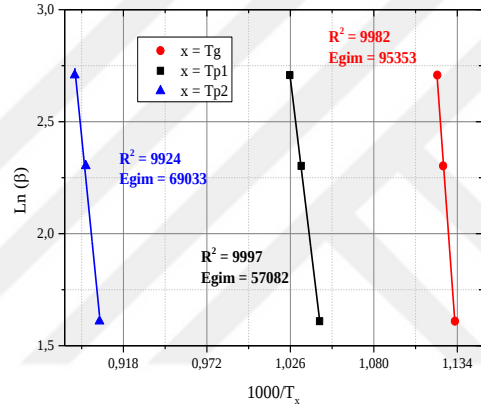
Şekil 6.27. B10 cam bileşimine ait $\ln(T_g^2/\beta) - 1/T_g$, $\ln(T_{p1}^2/\beta) - 1/T_{p1}$ ve $\ln(T_{p2}^2/\beta) - 1/T_{p2}$ eğrileri.



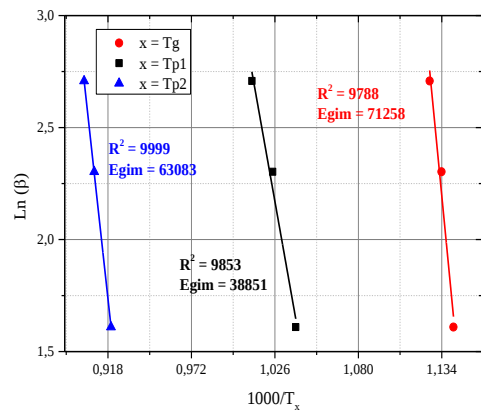
Şekil 6.28. B0 cam bileşimine ait $\ln(\beta) - 1000/T_g$, $\ln(\beta) - 1000/T_{p1}$ ve $\ln(\beta) - 1000/T_{p2}$ eğrileri.



Şekil 6.29. B3 cam bileşimine ait $\ln(\beta)$ -1000/ T_g , $\ln(\beta)$ -1000/ T_{p1} ve $\ln(\beta)$ -1000/ T_{p2} eğrileri.



Şekil 6.30. B7 cam bileşimine ait $\ln(\beta)$ -1000/ T_g , $\ln(\beta)$ -1000/ T_{p1} ve $\ln(\beta)$ -1000/ T_{p2} eğrileri.



Şekil 6.31. B10 cam bileşimine ait $\ln(\beta)$ -1000/ T_g , $\ln(\beta)$ -1000/ T_{p1} ve $\ln(\beta)$ -1000/ T_{p2} eğrileri

Tablo 6.8. Kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen “n” değerleri ve tespit edilen kristallenme mekanizmaları.

Numune	Isıtma hızı, β (°C/dk)	Avrami parametresi, (n)		Mekanizma
		T_{p1}	T_{p2}	
B0	5	1,47	1,28	Hacim kristallenmesi
	10	1,18	1,21	Hacim kristallenmesi
	15	1,11	1,15	Hacim kristallenmesi
B3	5	1,37	2,55	Hacim kristallenmesi
	10	1,21	2,00	Hacim kristallenmesi
	15	1,04	1,69	Hacim kristallenmesi
B7	5	1,94	1,91	Hacim kristallenmesi
	10	1,81	1,88	Hacim kristallenmesi
	15	1,75	1,71	Hacim kristallenmesi
B10	5	3,33	2,64	Hacim kristallenmesi
	10	2,83	2,34	Hacim kristallenmesi
	15	2,16	2,09	Hacim kristallenmesi

Tablo 6.8.’de verilen değerlerden görüldüğü gibi kinetik çalışma sonucunda tüm cam bileşimlerinde ve ısıtma hızlarında elde edilmiş olan Avrami parametresi (n) değerleri 1’in üzerinde değerlerdir. Bu durum kristallenme mekanizmasının tamamen hacim kristallenmesi olduğunu göstermektedir [218]. Cam-seramiklerde hacim kristallenmesi dışında bir başka mekanizma olan yüzey kristallenmesi de görülebilmektedir. Fakat homojen bir kristal yapının elde edilebilmesi için hacim kristallenme mekanizması tercih edilmektedir. Homojen çekirdeklenme ve hacim kristallenmesi gerçekleşebilmesi için genellikle P_2O_5 , TiO_2 , Cr_2O_3 gibi dışarıdan ilave edilen çekirdeklendirici ajanlara ihtiyaç duyulur [242, 243, 248, 249]. Bu çalışmada elde edilen kristallenmenin hacim kristallenmesi olması vermikülit cevherinin kimyasal yapısında bulunan TiO_2 ve Fe_2O_3 ile Florflogopit fazının oluşabilmesi için ilave edilen MgF_2 ’nin çekirdekleyici ajan olma etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Avrami parametresi değerinin DSC’de uygulanan farklı ısıtma hızlarına bağlı olarak 1,04 - 3,33 değerleri arasında değiştiği görülmüştür. Elde edilen n değerleri, amorf olarak üretilen camların, ısıtma işlemleri sonucunda bir ve iki boyutlu kristal büyüme ile hacim kristallenmesinin olduğunu göstermektedir.

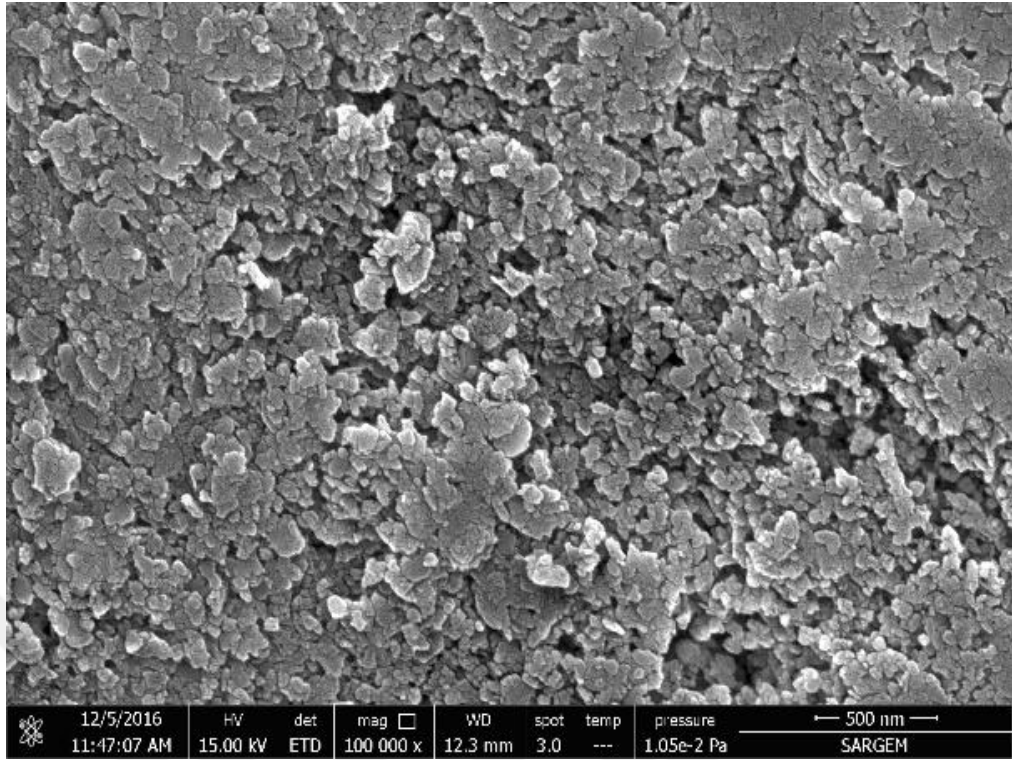
Henry ve arkadaşları işlenebilir bir cam-seramik malzemeyi tekrar ergiterek yaptıkları kristallenme kinetiği çalışmasında E_{a1} ve E_{a2} değerlerini 431 kJ/mol ve 251 kJ/mol olarak tespit etmişlerdir [237]. Yine bir başka çalışmada aynı değerler 370 kJ/mol ve 428 kJ/mol olarak tespit edilmiştir [242]. Camların kimyasal

bileşimlerdeki farklılıklar kinetik çalışmalarında farklı sonuçlar elde edilmesine sebep olmaktadır. Bu çalışmada elde edilen aktivasyon enerji değerleri literatürde yer almış değerlere yakınlık göstermektedir. Değerlerin farklı olması cam bileşiminin kimyasal kompozisyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

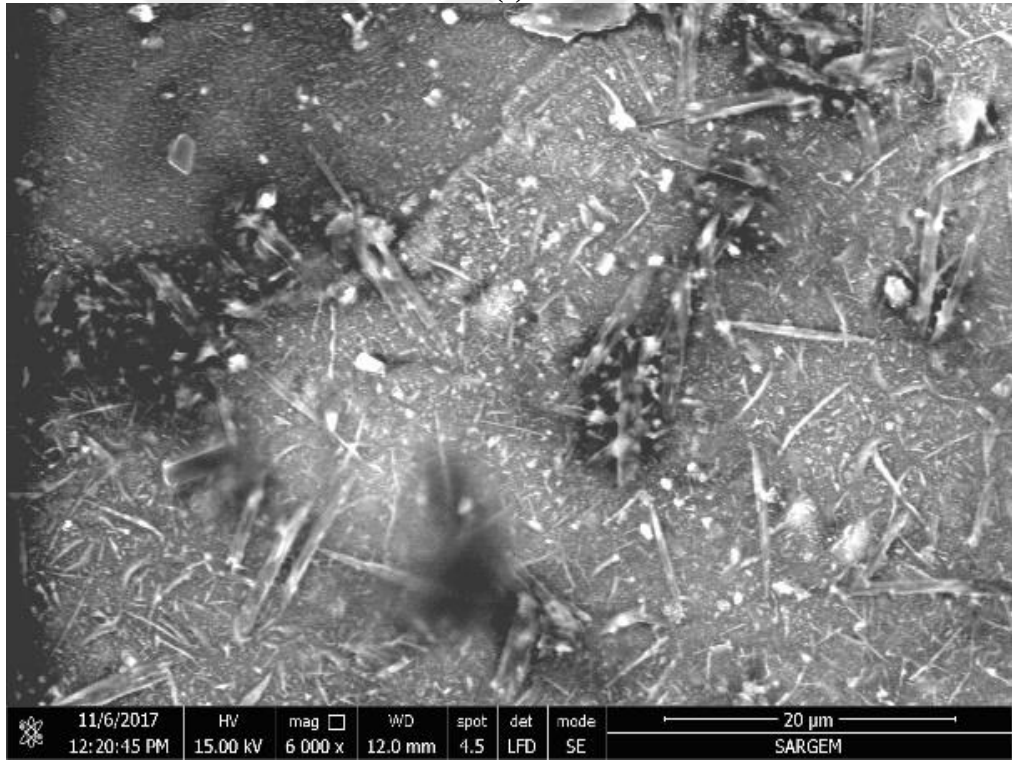
6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri

6.4.1. Kademeli ısıtma işlem uygulanmış camların mikroyapı analizleri

Şekil 6.32.'de kademeli ısıtma işlem yapılan B0 cam-seramiğine ait kesitten ve yüzeyden SEM mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Yüzeyden alınan SEM mikro yapısında sabit bir yön ve doğrultu olmaksızın rasgele dağılmış çubuksu şekilde kristaller mevcuttur. Yüzeyde görünür olan belirgin durumlarıyla boyları 2 - 10 μm ve enleri 0,1 - 1 μm boyutlarındaki kristaller görülmektedir. Ortalama boy en oranları 5 ila 10 değerlerine ulaşmaktadır. Bu kristaller XRD analizi sonucunda da elde edilen çubuksu, levhamsı ve karnabahar yapıda gözlemlenebilen Florflogopit fazına aittir. İşlenebilir cam-seramik malzemelerin ana fazını oluşturan Florflogopit fazının çubuksu, levhamsı ve karnabahar şeklinde mikroyapılara sahip olarak kristallendikleri bilinmektedir [8, 10, 163, 177, 193, 195, 242, 243, 250, 251]. Kesit alanından elde edilen fotoğrafta çubuksu şekilde bir yapı görüntüsü olmamasının kesit yüzeyine yakın ve paralel olarak boyca büyümüş bir kristale denk gelinmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kristale ait EDS nokta analizi (+1 ile gösterilmiş) sonucu Şekil 6.33.'te verilmiştir. EDS nokta analiz sonucundan elde edilen ağırlık elementel veriler kristalin kimyasal bileşim olarak ta Florflogopit olduğunu göstermektedir. Kristallerin görüntüleri kinetik çalışmalarında elde edilen hacim kristallenmesi mekanizmasını doğrulamaktadır.

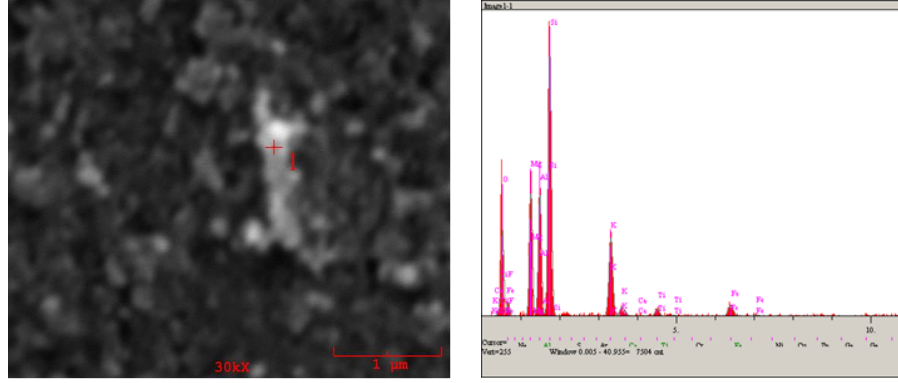


(a)



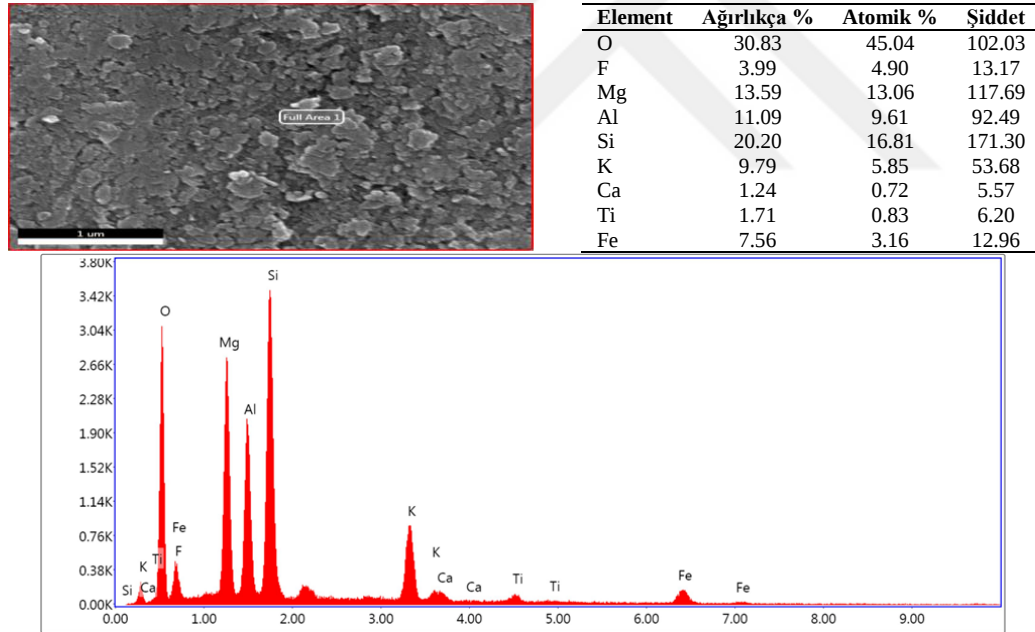
(b)

Şekil 6.32. Kademeli ısıtıl işlem yapılan B0 cam-seramiğine ait SEM mikroyapıları. a) kesit görüntüsü, b) yüzeyden alınmış görüntü.



Element	Şiddet (c/s)	Hata (2-sig)	Miktar	Birim
O	61.48	4.958	30.169	ağ.%
F	9.99	1.999	4.938	ağ.%
Mg	100.25	6.331	11.470	ağ.%
Al	100.76	6.347	11.880	ağ.%
Si	229.48	9.579	27.164	ağ.%
K	80.62	5.677	9.502	ağ.%
Ca	3.02	1.098	0.373	ağ.%
Ti	8.07	1.796	1.182	ağ.%
Fe	15.20	2.465	3.321	ağ.%

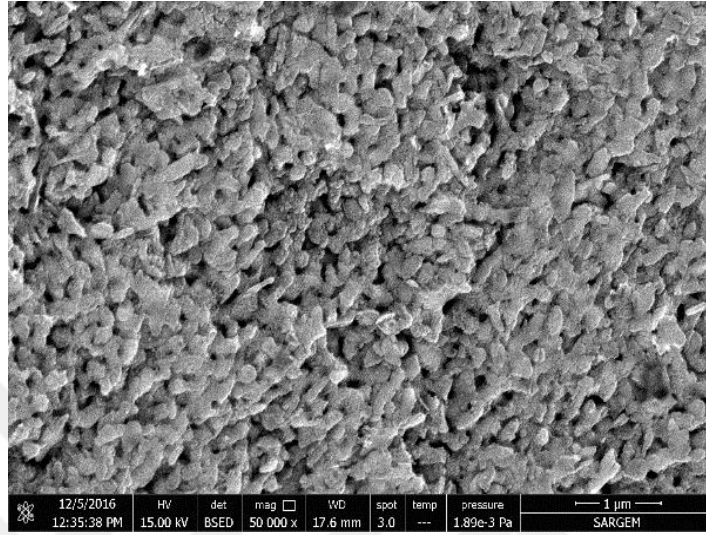
Şekil 6.33. Kademeli ısıtıl işlem yapılan B0 cam-seramiğe ait EDS nokta analizi.



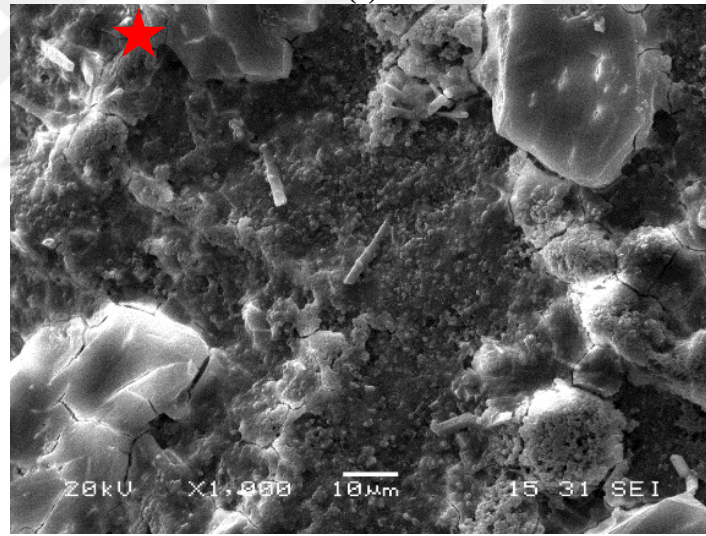
Şekil 6.34. Kademeli ısıtıl işlem yapılan B0 cam-seramiğine ait EDS alan analizi.

Şekil 6.34.'de kademeli ısıtıl işlem yapılan B0 cam-seramiğine ait kesit alanından elde edilen EDS analizi verilmiştir. Analiz sonucu yüzeyin tamamından ölçülen % ağ. ve atomik % elementel değerler cam-seramiğin oluşturduğu kimyasal bileşimi doğrulayan niteliktedir. Flor elementinin % ağ. 4 değerinde olması ergitme ile döküm sırasında cam üretiminde ve kademeli ısıtıl işlem sırasında cam-seramik malzemeden

Flor uzaklaşmasının olmadığını desteklemektedir. Aynı zamanda kesit alanından yapılan analizdeki flor miktarı XRD sonuçlarında tespit edilen ve kimyasal bileşiminde flor bulunduran Norbergit fazının da varlığını göstermektedir.



(a)

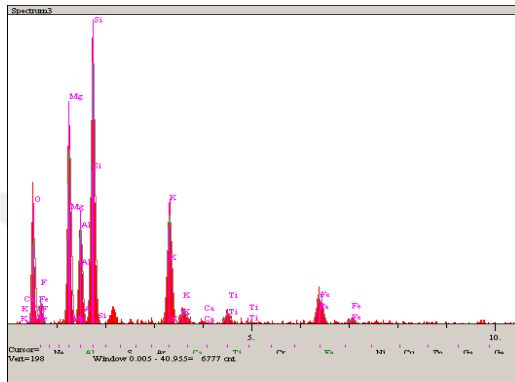


(b)

Şekil 6.35. Kademeli ısıtıl işlem yapılan B3 cam-seramiğine ait SEM mikroyapıları. a) kesit görüntüsü, b) yüzeyden alınmış görüntü.

Şekil 6.35.'te kademeli ısıtıl işlem görmüş B3 cam-seramiğine ait kesitten ve yüzeyden SEM mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Yüzeyden alınan SEM mikro yapısında B0 cam-seramiğinde de gözlemlenen çubuksu şekilde Florflogopit kristalleri mevcuttur. Farklı doğrultularda büyümüş yüzeyde görünür olan belirgin durumlarıyla boyları yaklaşık 10 µm ve enleri yaklaşık 1 µm boyutlarındaki kristaller görülmektedir. Ortalama boy en oranları yaklaşık 10 değerlerine ulaşmaktadır.

Yüzey görüntüsünde Florflogopit kristalleri haricinde kırmızı çizgi üzerinde gözlemlenen tanenin literatürde bulunan cam-seramik çalışmalarındakilerle benzer olan Kordiyerit kristali olduğu düşünülmektedir [252, 253]. Şekil 6.36.'da B3 cam-seramiğinin kesit yüzeyinden 1000X büyütmede elde edilen EDS analiz sonucu verilmiştir. Elde edilen % ağırlık elementel veriler B3 cam-seramiğinin kimyasal bileşiminin yanı sıra kristallenen fazların varlığını da destekler niteliktedir.

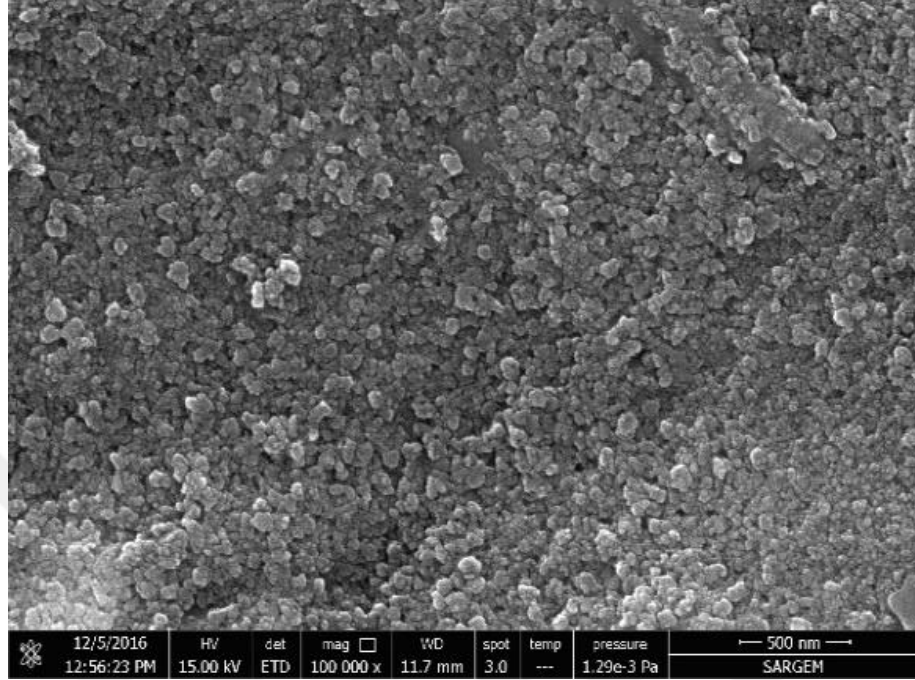


Element	Şiddet (c/s)	Hata 2-sig	Miktar ağırlık %
O	47.41	4.353	26.511
F	11.80	2.172	6.077
Mg	109.17	6.606	14.692
Al	60.09	4.901	8.539
Si	176.50	8.399	23.574
K	85.84	5.858	11.090
Ca	4.49	1.340	0.615
Ti	9.80	1.979	1.584
Fe	30.22	3.476	7.317

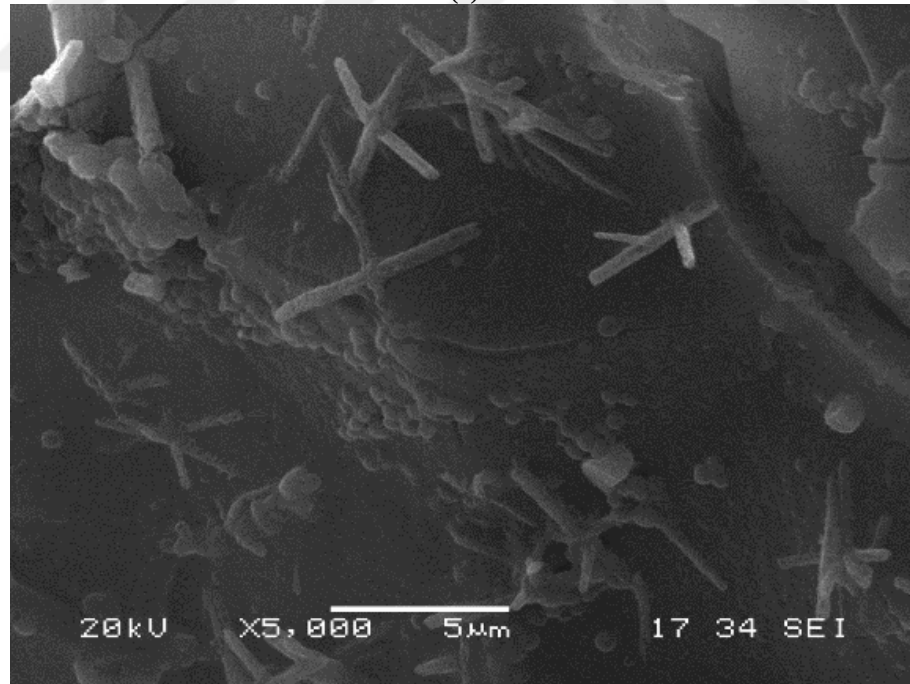
Şekil 6.36. Kademeli ısıtıl işlem yapılan B3 cam-seramiğine ait kesit yüzeyden elde edilen EDS alan analizi

Kademeli ısıtıl işlem yapılan B7 cam-seramiğine ait kesitten ve yüzeyden SEM mikroyapı görüntülerinin yer aldığı Şekil 6.37.'de B0 ve B3 cam-seramiğinde de gözlemlenen çubuksu şeklindeki Florflogopit kristallerinin mevcut olduğu görülmektedir. Farklı doğrultularda büyümüş yüzeyde görünür olan belirgin durumlarıyla boyları ortalama 2 - 5 µm ve enleri ortalama 0,1 - 1 µm boyutlarındaki kristaller mevcuttur. Ortalama boy en oranları yaklaşık 5 değerlerine ulaşmaktadır. Florflogopitlerin iç içe geçmiş yapıda oldukları Şekil 6.37.a'da açık şekilde görülmektedir. Yapıda iç içe geçmiş Florflogopit kristalleri cam-seramik malzemenin işlenebilirliğini olumlu yönde etkileyen bir durumdur. Kesit yüzeyinden elde edilen görüntüde B0 ve B3 cam-seramik kesitlerinde de varlığı muhtemel olan ancak kesit yüzeyinde denk gelmeyen çubuksu şekilde kristallenmiş tane görülmektedir. Genel EDS alan analizi B0 ve B3 cam-seramik örneklerinde olduğu gibi B7 cam-seramiğinde de kimyasal bileşim ve oluşan fazları desteklemektedir. EDS analizini de desteklemesi açısından B7 cam-seramik malzeme üzerinde EDS-Map analizi yapılmış olup elde edilen veriler Şekil 6.38.'de verilmiştir. EDS-Map analizinde Flor haritası baz alınarak yapıda kristallenen ve XRD analizlerinde tespit edilen

Florflogopit ve Norbergit fazlarının dağılımının yapı içerisinde homojen olduğu belirli bölgelerde birikme olmadığı görülmüştür.

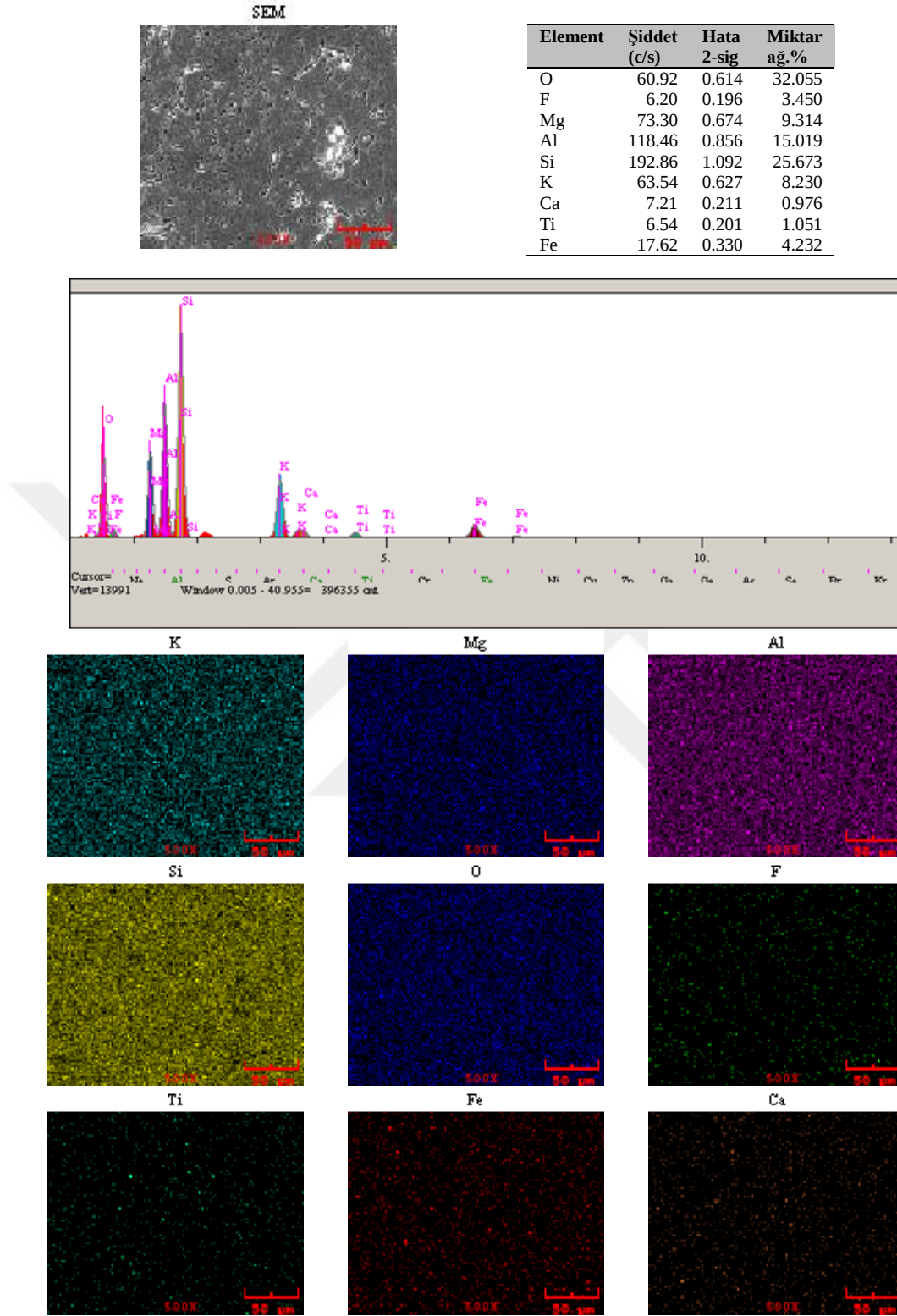


(a)



(b)

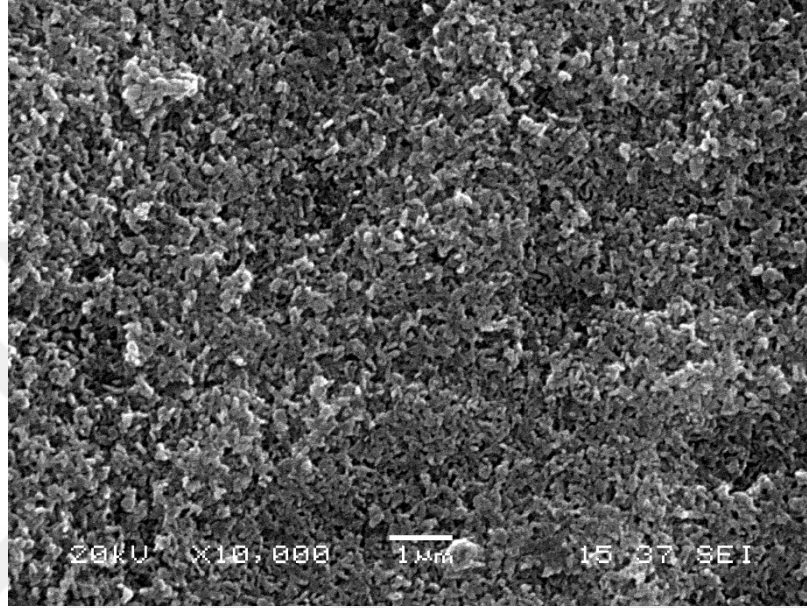
Şekil 6.37. Kademeli ısıtıl işlem yapılan B7 cam-seramiğine ait SEM mikroyapıları a) kesit görüntüsü, b) yüzeyden alınmış görüntü.



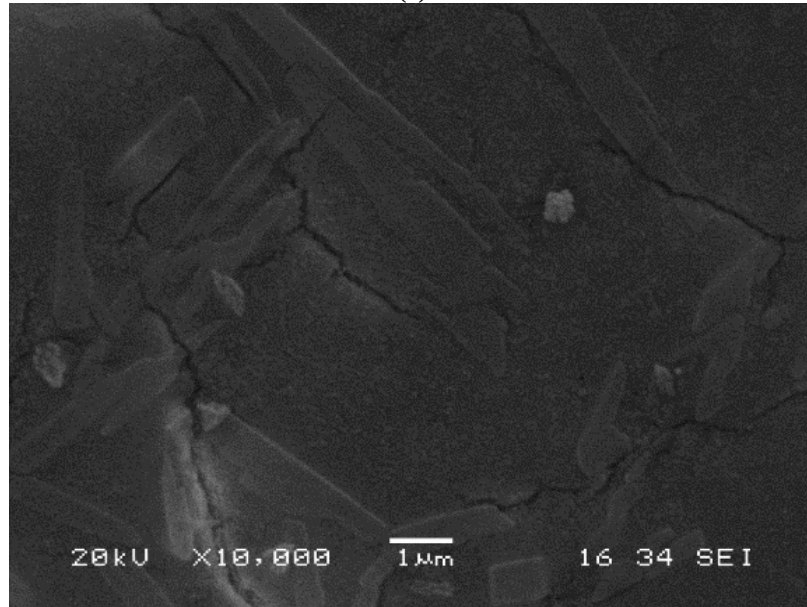
Şekil 6.38. Kademeli ısıtma işlemi yapılan B7 cam-seramiğine ait elementel EDS analizi.

Şekil 6.39.'da kademeli ısıtma işlemi yapılan B10 cam-seramiğine ait kesitten ve yüzeyden SEM mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Yüzeyden alınan SEM mikro

yapısında B0, B3 ve B7 cam-seramiğinde de gözlemlenen çubuksu şekilde Florflogopit kristalleri görülmektedir. Farklı doğrultularda büyümüş yüzeyde görünür olan belirgin durumlarıyla boyları ortalama 2 - 10 μm ve enleri ortalama 0,4 - 1 μm boyutlarındaki kristaller görülmektedir. Ortalama boy en oranları yaklaşık 5 değerlerine ulaşmaktadır.



(a)



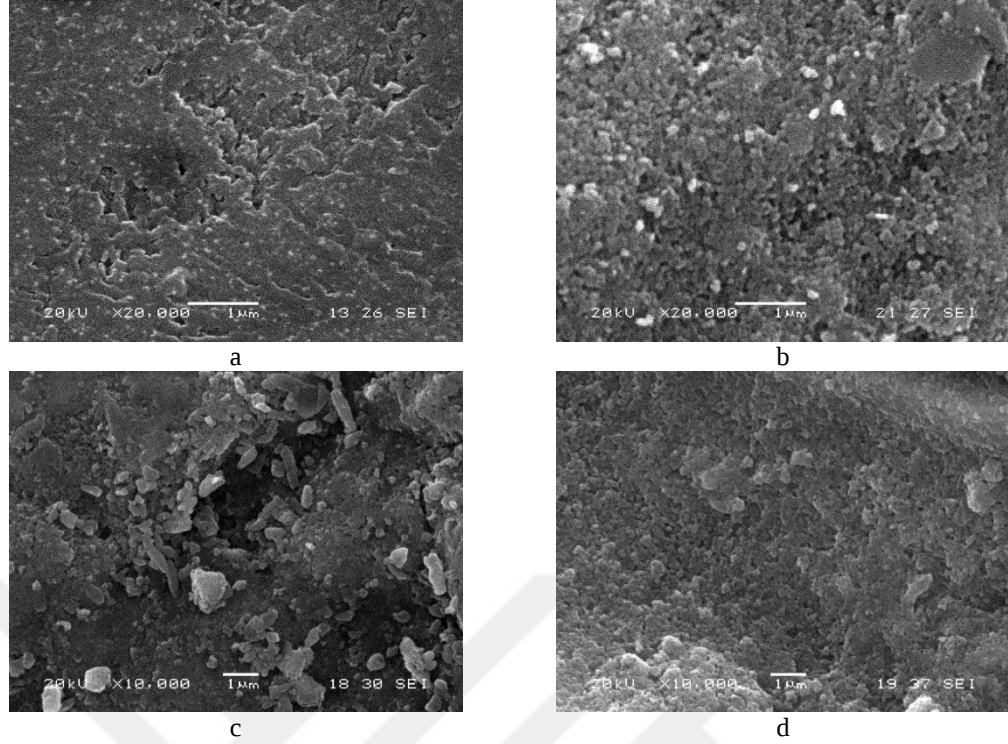
(b)

Şekil 6.39. Kademeli ısıtıl işlem yapılan B10 cam-seramiğine ait SEM mikroyapıları a) kesit görüntüsü, b) yüzeyden alınmış görüntü.

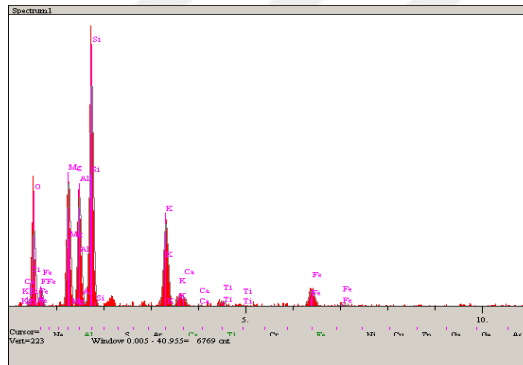
Kademeli ısıtıl işlem görmüş cam-seramiklerin mikroyapı incelemesinde cam-seramiklerin tümünde XRD analiz sonuçlarında da elde edilen Florflogopit kristal yapısının varlığı tespit edilmiştir. Mikroyapı görüntülerine bakıldığında gözlemlenen kristaller kinetik çalışması sonucu elde edilen hacim kristallenmesi mekanizması ile de uyum sağlamaktadır. Florflogopit kristallerinin ortalama 5 - 10 μm boyutlarında tespit edilmesinin kademeli ısıtıl işlem mekanizmasının çekirdeklenme ve büyüme evreleri için yeterli zaman sağlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

6.4.2. Direkt ısıtıl işlem uygulanmış camların mikroyapı analizleri

Şekil 6.40.'ta B0 cam-seramiğine ait sırasıyla 900 °C, 1000 °C ve 1100 °C sıcaklıklarında direkt ısıtıl işlem gören numunelerin mikroyapı görüntüleri verilmiştir. 900 °C'deki mikroyapı görüntüleri kesit alanından çekilen görüntüler olup kesim işleminin de etkisinden kaynaklı olarak çubuksu Florflogopit kristallerinin net görüntüleri tespit edilememiştir. Ancak Şekil 6.40.'taki görüntüler Hamzawy'nin yaptığı çalışma sonucunda elde ettiği mikro Florflogopit görüntüleriyle çok yakın benzerlik göstermektedir [10]. 900 °C'de 10 saat süreyle ısıtıl işlem gören numuneye ait genel EDS alan analizi Şekil 6.41.'de verilmiştir. EDS analizi sonucunda flor elementinin miktarı bu numunenin XRD analiz sonuçlarında elde edilen Forsterit ve Florflogopit fazlarından Florflogopitin varlığını göstermektedir. Kademeli ısıtıl işlem uygulamasında cam-seramiklerin camsı geçiş sıcaklıklarının biraz üzerindeki sıcaklıkta 2'şer saat süreyle bekletilmesi çekirdeklenmenin daha iyi gerçekleşmesine neden olmuştur. Direkt ısıtıl işlemde çekirdeklenme sıcaklığı hızlı geçildiğinden dolayı kristal büyümelerinin farklılık gösterdiği düşünülmektedir.



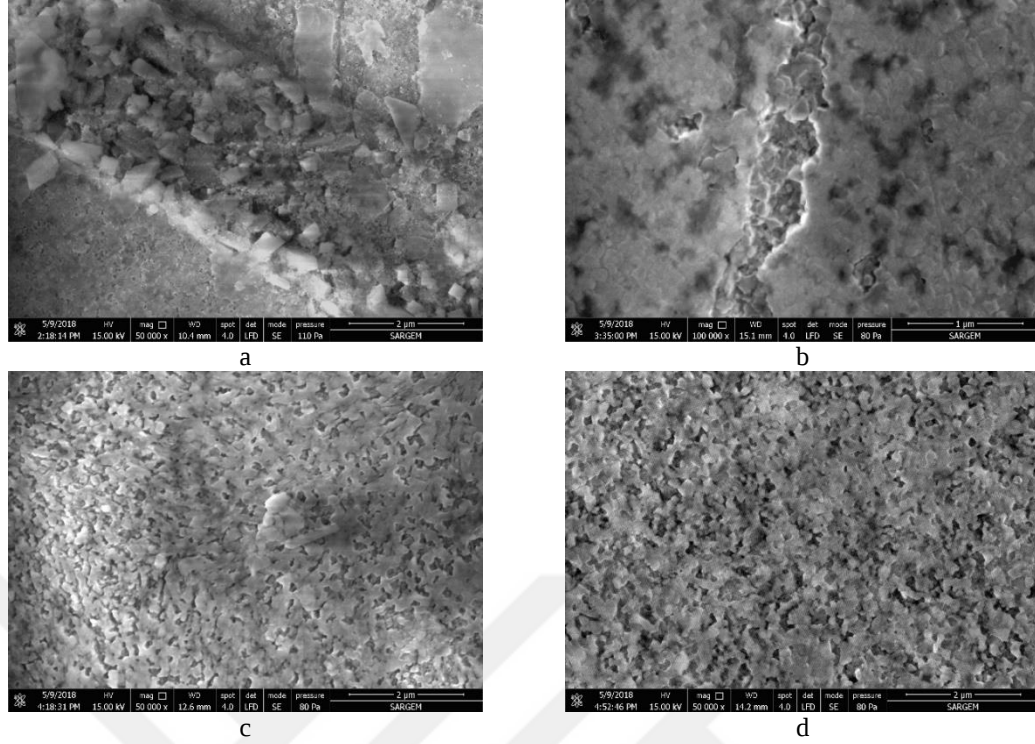
Şekil 6.40. 900 °C’de direkt ısıt işlem yapılan B0 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat



Element	Şiddet (c/s)	Hata 2-sig	Miktar
O	49.81	4.463	28.108
F	11.90	2.182	6.434
Mg	92.19	6.072	12.349
Al	82.47	5.743	11.416
Si	178.70	8.453	24.418
K	78.11	5.589	10.377
Ca	7.34	1.713	1.031
Ti	5.39	1.468	0.896
Fe	20.04	2.831	4.971

Şekil 6.41. 900 °C’de 10 saat direkt ısıt işlem yapılan B0 cam-seramiğe ait EDS alan analizi.

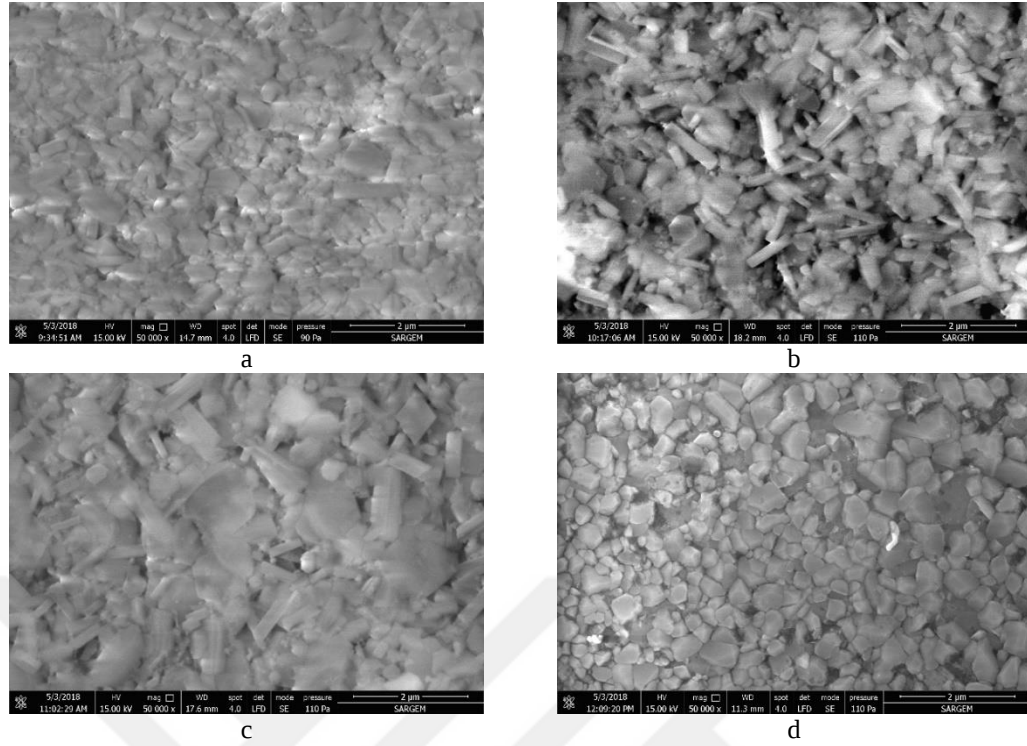
Şekil 6.42.’de 1000 °C’de farklı sürelerde ısıt işlem gören ve Şekil 6.43.’de 1100 °C’de farklı sürelerde ısıt işlem gören B0 cam-seramiğinin yüzeylerden elde edilen mikroyapı görüntüleri verilmiştir.



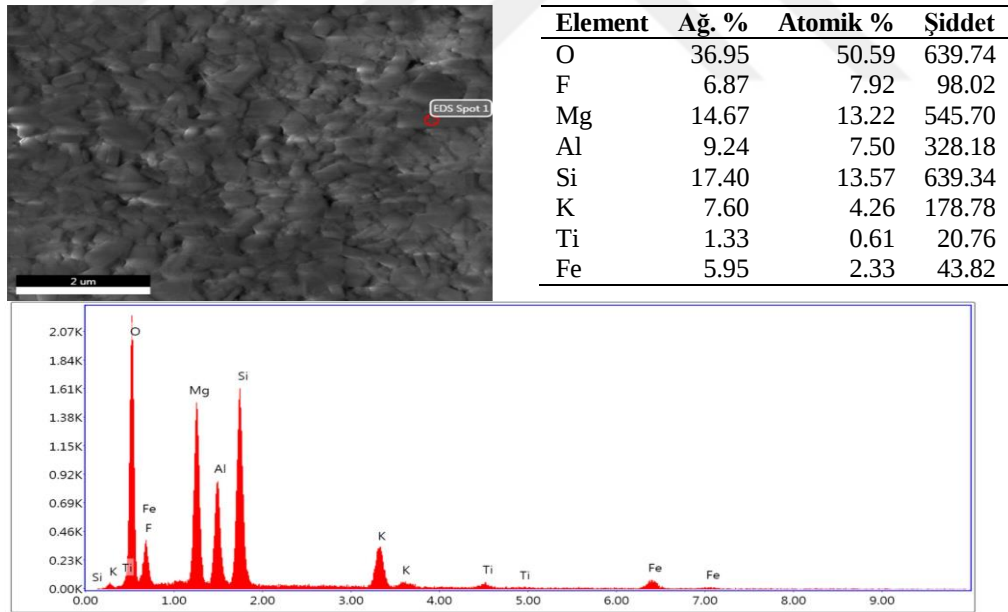
Şekil 6.42. 1000°C’de direkt ısıt işlem görmüş B0 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat

1000 °C’de uygulanan ısıt işlem mikroyapılarına bakıldığında artan sürenin daha iyi kristallenme sağladığı görülmektedir. Çubuksu mikroyapıların çok net görülememesinin sebebinin düşük kristal boyutu olduğu düşünülmektedir. Şekil 6.42.c’de 5 saat ısıt işlem gören mikroyapı görüntüsünde ortalama 1 µm boyutlarında Florflogopit kristali yatay pozisyonda tespit edilmiştir.

1100 °C’de uygulanan ısıt işlem fotoğraflarında (Şekil 6.43.) çubuksu Florflogopitler daha belirgin şekilde görülebilmektedir. XRD sonuçlarında Lössit fazının 10 saat ısıt işlem sonrası pik şiddetlerinin görülür şekilde artışı Şekil 6.43.a’da Florflogopit kristallerinden çok Sooksaen ve ark. çalışmasında da tespit edilen [254] Lössit kristal yapılarının görülmesiyle uyumludur.



Şekil 6.43. 1100 °C’de direkt ısıt işlem yapılan B0 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat

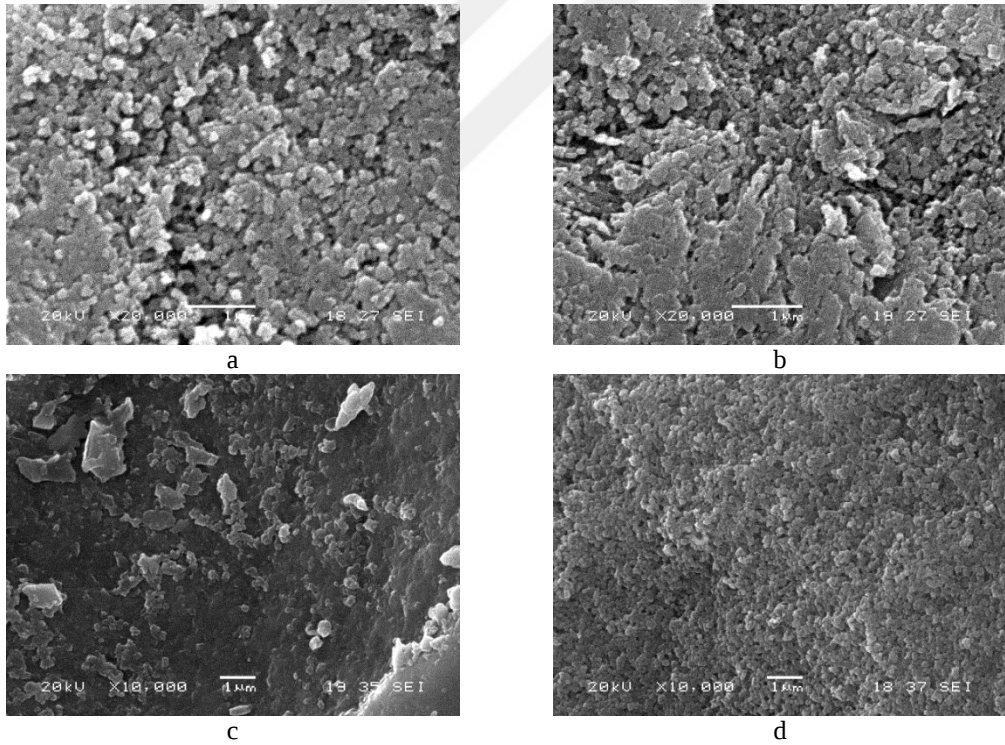


Şekil 6.44. 1100 °C’de 1 saat direkt ısıt işlem yapılan B0 cam-seramiğe ait EDS nokta analizi.

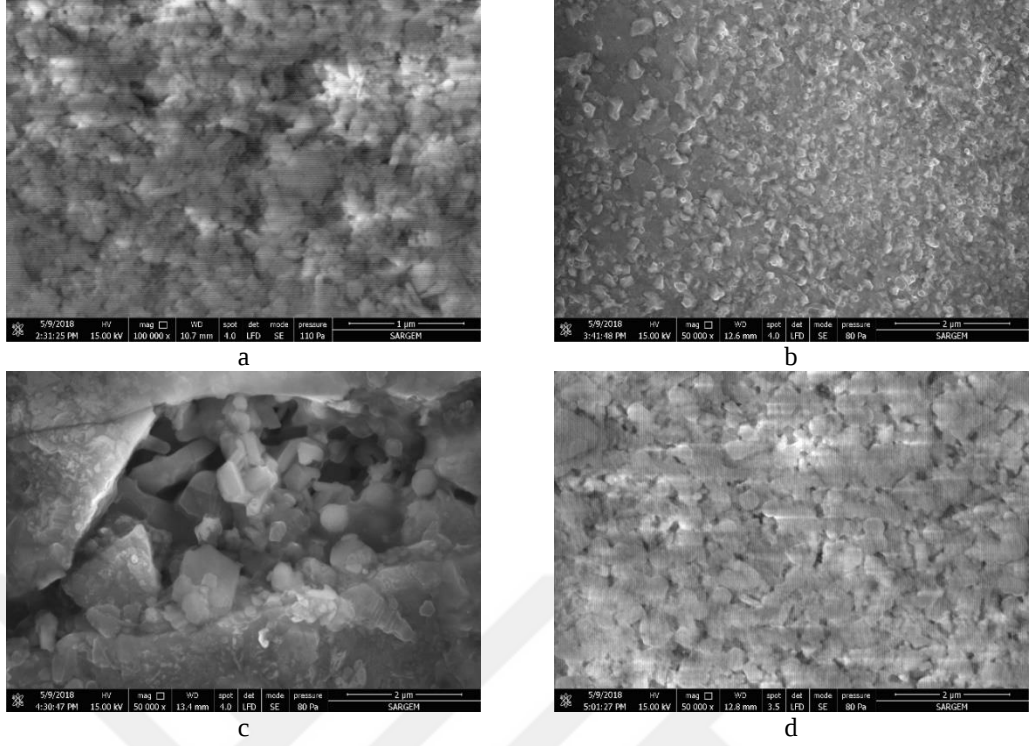
Çubuk şeklinde görüntülenen kristallerin Florflogopit olduğunu teyit etmek amacıyla Şekil 6.43.a’da görülen çubuk tane üzerinden EDS analizi yapılmıştır. Şekil 6.44.’te EDS nokta analizi sonuçları görülmektedir. Çubuk tane üzerinden elde edilen

ağırlıkça % ve atomik % değerleri kristalin XRD sonuçlarında da tespit edilen Florflogopit olduğunu doğrulamaktadır.

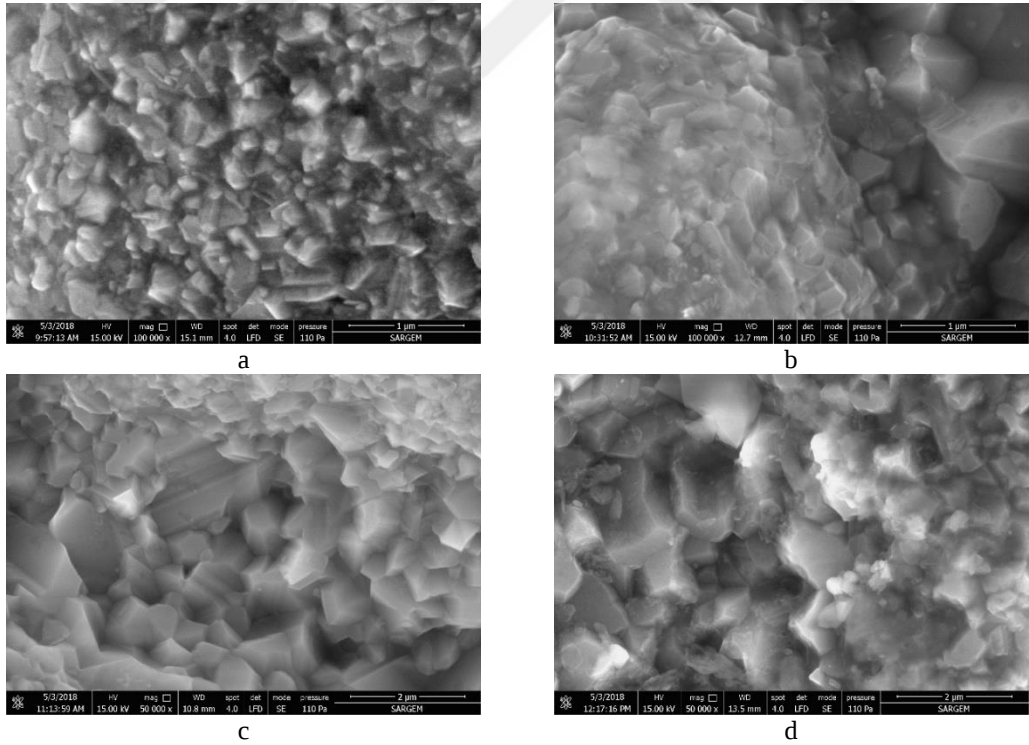
Şekil 6.45.'te 900 °C'de farklı sürelerde direkt ısıtıl işlem görmüş B3 cam-seramiğine ait kesit alanı mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Kesit alan fotoğraflarından çubuksu şekilde büyüyen Florflogopit kristali görülememiş ancak genel EDS ve XRD sonuçları doğrultusunda varlığı doğrulanmıştır. Hamzawy'nin çalışmasında elde ettiği mikro Florflogopit görüntüleriyle de çok yakın benzerlik göstermektedir [10]. Cam-seramik malzeme yüzeyinden elde edilen fotoğraflardan Şekil 6.46. ve Şekil 6.47.'de Florflogopit kristallerinin boy en oranının artan değerlere ulaşamadığı katmanlı yapıya sahip levhamsı şekillerde büyüdüğü görülmektedir. Bu durumun çekirdeklenme sıcaklığına yeterli bekleme zamanı ayrılmadığından (direkt ısıtıl işlem) kaynaklandığı düşünülmektedir. Artan süre ile birlikte kristallerde büyüme artmıştır.



Şekil 6.45. 900 °C'de direkt ısıtıl işlem yapılan B3 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat

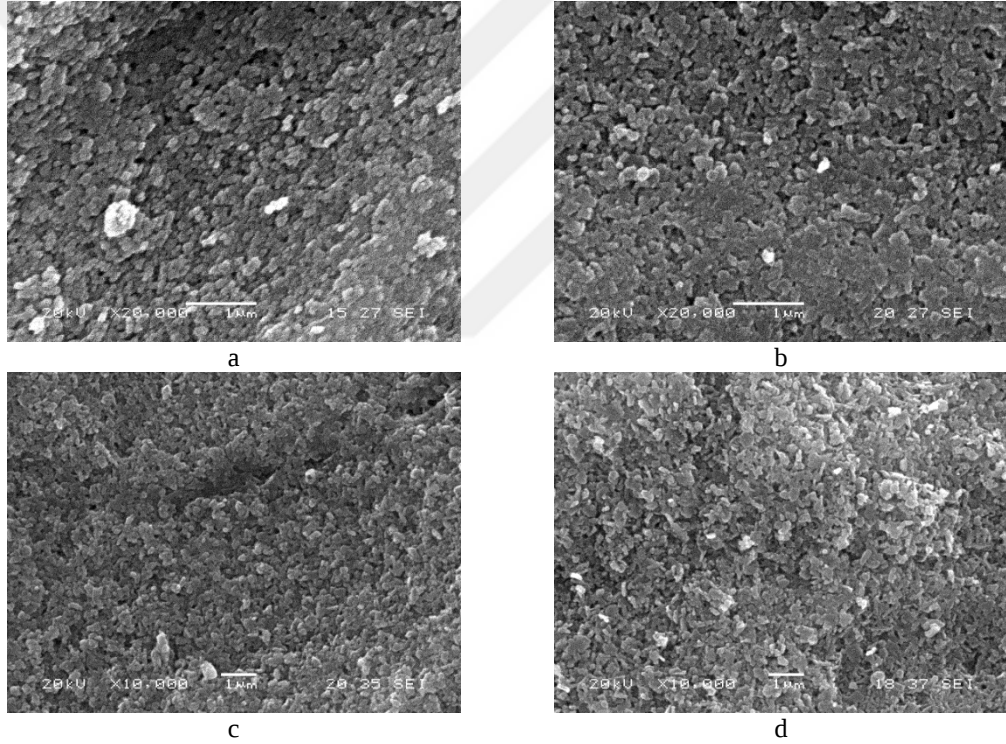


Şekil 6.46. 1000 °C’de direkt ısıtılmış B3 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat

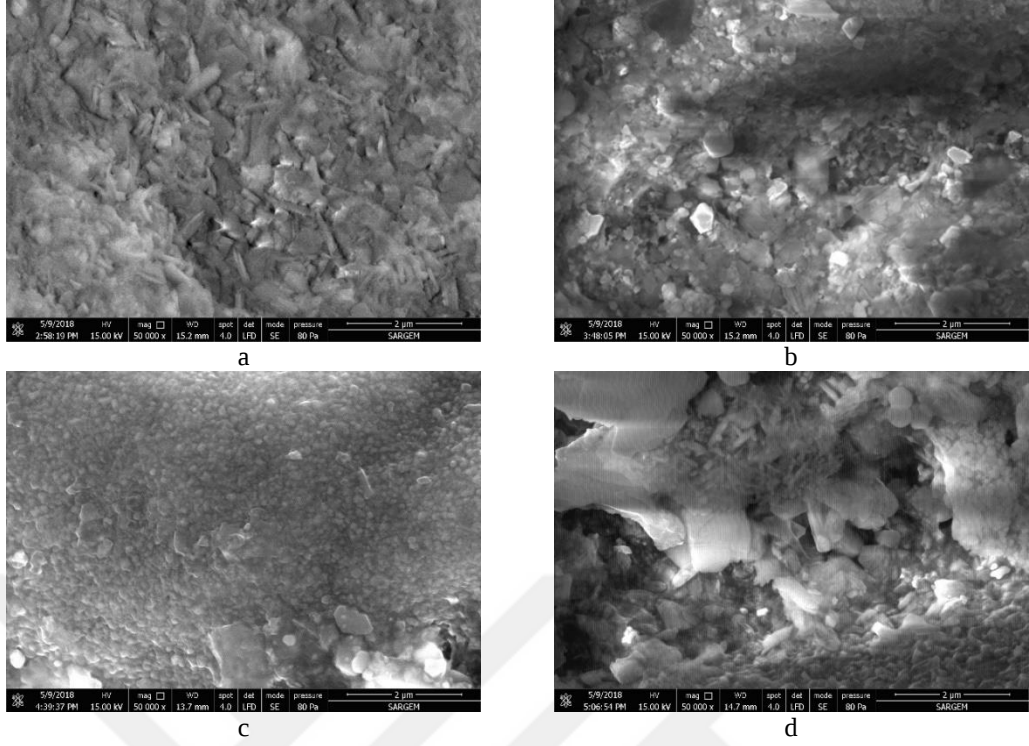


Şekil 6.47. 1100 °C’de direkt ısıtılmış B3 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat

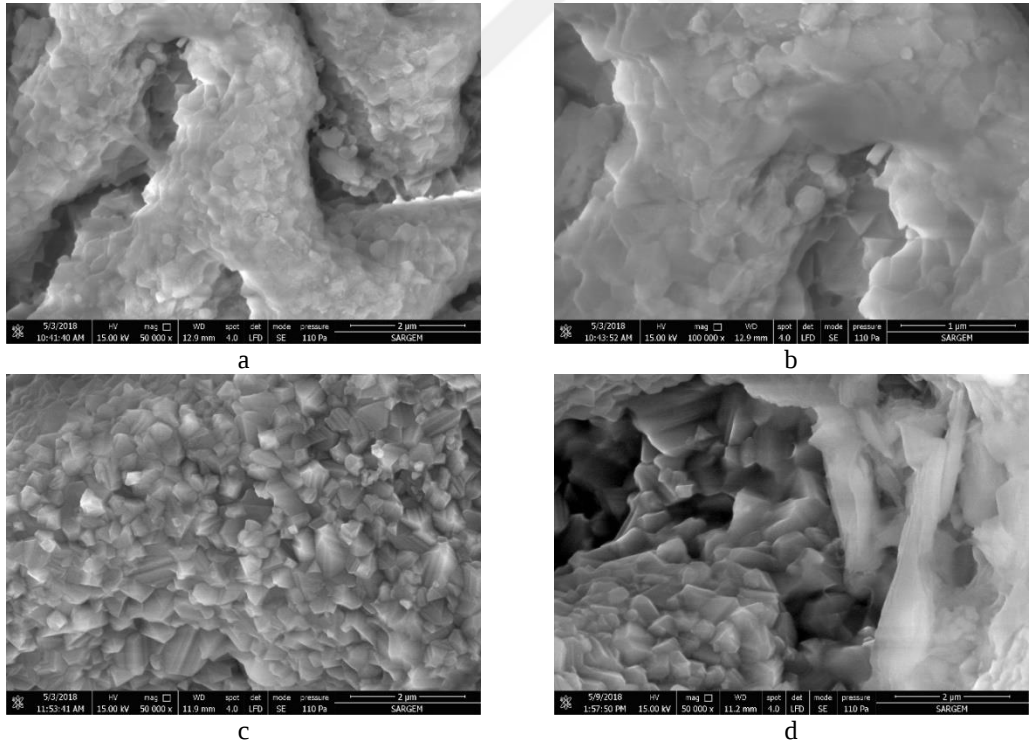
Şekil 6.48.-6.50’de 1000 °C’de farklı sürelerde direkt ısıt işlem görmüş B7 cam-seramiğine ait kesit alanı ve yüzey mikroyapı görüntüleri verilmiş olup Hamzawy’nin çalışmasında elde ettiği mikro Florflogopit’e [10] benzer mikroyapılar elde edilmiştir. Şekil 6.49. ve Şekil 6.50.’de cam-seramik malzeme yüzeyinden elde edilen mikroyapılardan florflogopit kristallerinin boy en oranının artan değerlere ulaşmadığı katmanlı yapıya sahip levhamsı şekillerde büyüdükleri görülmektedir. 1000 °C’de 10 saat ısıt işlem gören (Şekil 6.49.d) numunede yaklaşık 1 µm boyutlarında iç içe geçmiş halde çubuksu yapılar görülmüştür. Bu durumun çekirdeklenme sıcaklığına yeterli bekleme zamanı ayrılmadığından (direkt ısıt işlem) kaynaklandığı düşünülmektedir. Artan süre ile birlikte kristallerde büyüme artmıştır.



Şekil 6.48. 900 °C’de direkt ısıt işlem yapılan B7 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat

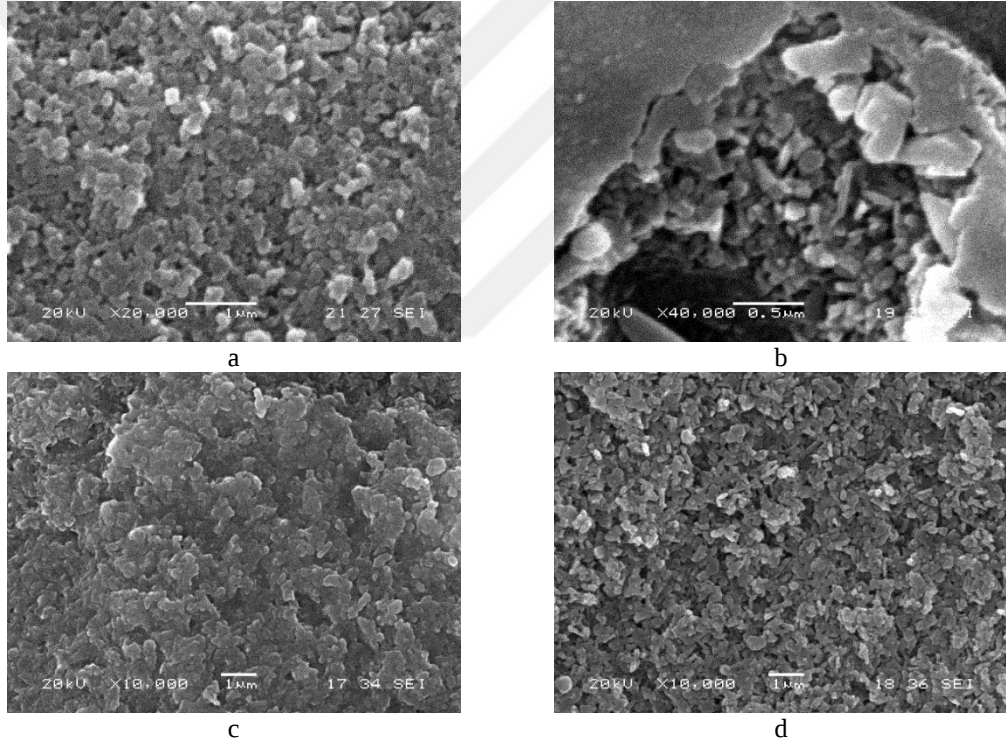


Şekil 6.49. 1000 °C’de direkt ısıt işlem yapılan B7 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat

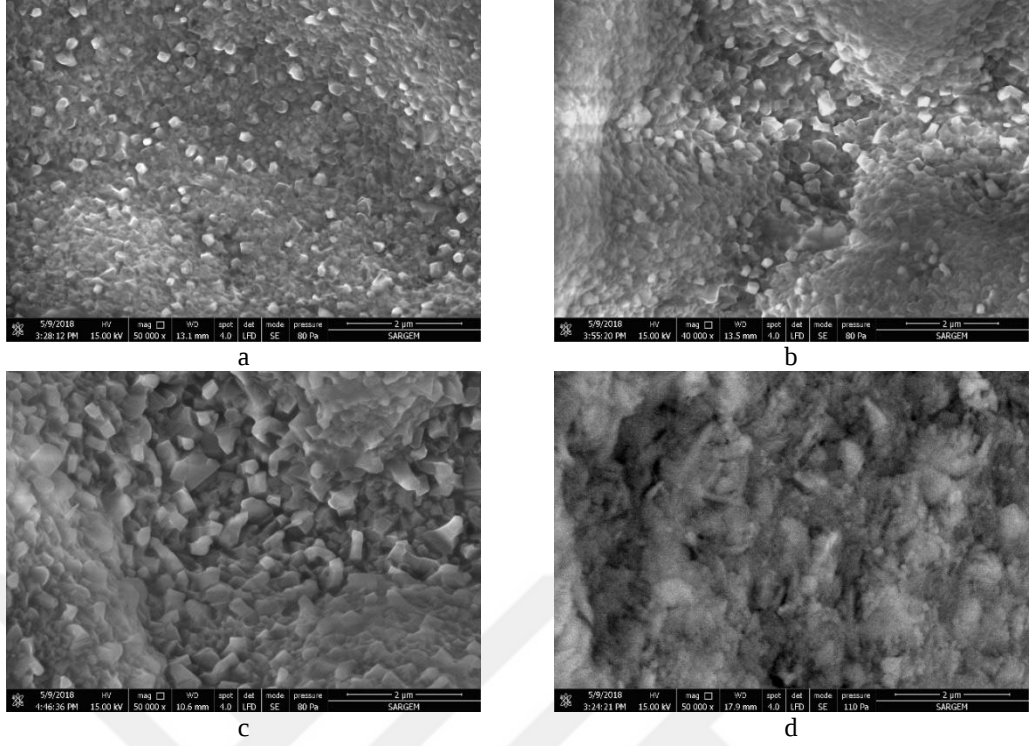


Şekil 6.50. 1100 °C’de direkt ısıt işlem yapılan B7 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat

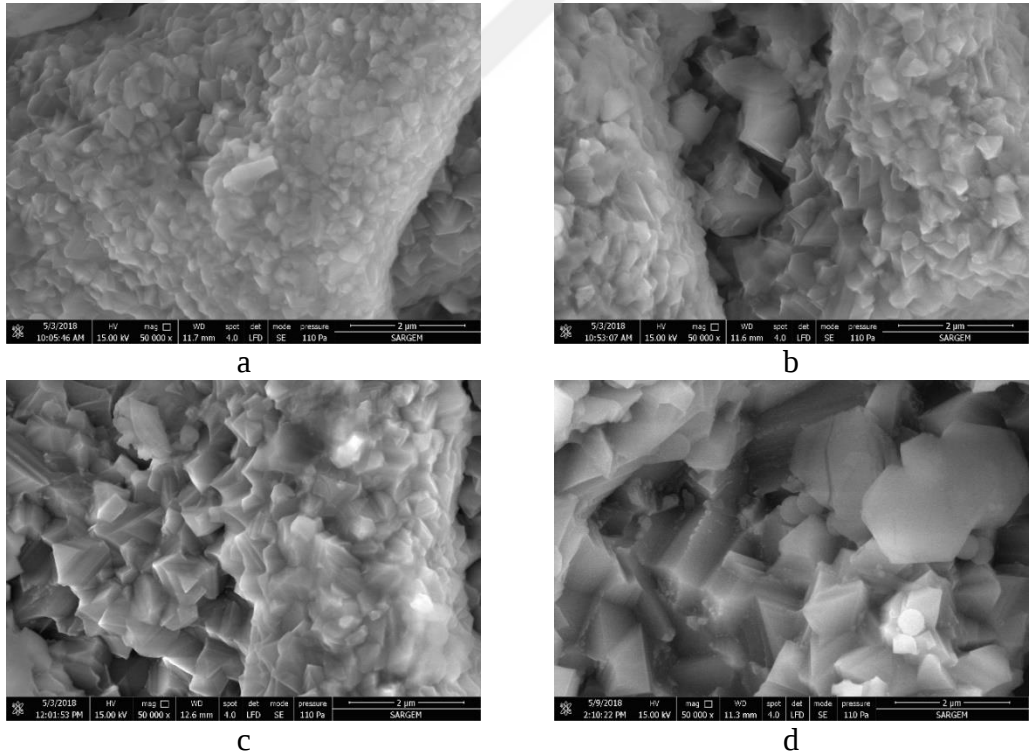
Şekil 6.51.'de 900 °C'de farklı sürelerde direkt ısıt işlem görmüş B10 cam-seramiğine ait kesit alanı mikroyapı görüntüleri verilmiş olup Hamzawy'nin elde ettiği mikro Florflogopit görüntüleri benzerdir [10]. Cam-seramik malzeme yüzeyinden elde edilen mikroyapılardan Şekil 6.52. ve Şekil 6.53.'de Florflogopit kristallerinin boy en oranının artan değerlere ulaşamadığı katmanlı yapıya sahip levhamsı şekillerde büyüdükleri görülmektedir. 1100 °C'de 10 saat ısıt işlem görmüş (Şekil 6.53.d) numune fotoğrafında katmanlı yapıdaki levhamsı kristallerin diğer sürelerle kıyasla daha büyük boyutlarda olduğu görülmüştür. Aynı fotoğraf üzerinde katmanlı yapıya sahip büyüyen Florflogopit fazının en belirgin görüntüsü elde edilmiştir. Artan süre ile birlikte kristallerde büyüme artmıştır.



Şekil 6.51. 900 °C'de direkt ısıt işlem yapılan B10 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat



Şekil 6.52. 1000 °C’de direkt ısıt işlem yapılan B10 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat



Şekil 6.53. 1100 °C’de direkt ısıt işlem yapılan B10 cam-seramiğe ait mikroyapı görüntüleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat ve d) 10 saat

Direkt ısıtıl işlem uygulanarak üretilmiş cam-seramik malzemelerin SEM görüntüleri incelemesinde kademeli ısıtıl işlem uygulanarak üretilen cam-seramiklerdeki gibi 5µm ve üzerinde çubuksu büyüyen florflogopitler yerine nano boyutlarda ve maksimum 2 µm boyutlara ulaşan levhamsı florflogopitler gözlemlenmiştir. Artan ısıtıl işlem süresinin ve artan sıcaklığın da kristal büyümesini arttırdığı da SEM fotoğraflarında gözlemlenmiştir. Literatürde geçen lahana (cabbage) şeklinde oluşmuş Florflogopitlere her iki ısıtıl işlemde de rastlanmamıştır.

6.5. Yoğunluk Ölçümü

Üretilen cam ve cam-seramiklerin Arşimet prensibine göre yapılan yoğunluk testlerinden hesaplanan sonuçlar Tablo 6.9.'da ve Tablo 6.10.'da verilmiştir. Üretilen camların yoğunluk değerleri 2,6617 - 2,7184 g/cm³, kademeli ısıtıl işlem yapılan cam-seramiklerin 2,6628 - 2,7243 g/cm³ ve direkt ısıtıl işlem görmüş cam-seramiklerin ise 2,6810 - 2,8532 g/cm³ arasında değiştiği görülmektedir.

Tablo 6.9. Camların ve kademeli ısıtıl işlem yapılan cam-seramiklerin yoğunlukları

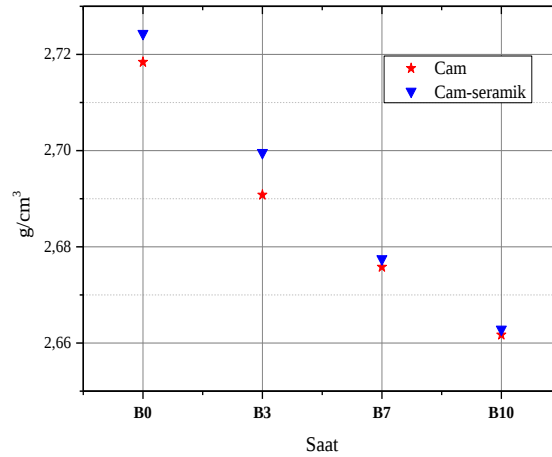
Bileşim	Cam (g/cm ³)	Cam-seramik (g/cm ³)
B0	2,7184	2,7243
B3	2,6908	2,6995
B7	2,6758	2,6775
B10	2,6617	2,6628

B₂O₃ katkısı ile birlikte cam malzemelerin yoğunluğu azalmıştır. Camlar ısıtıl işlemler sonrasında cam-seramik malzemeye dönüştüklerinde yoğunluk değerleri artmıştır. Bu artış, amorf olan camların mikroyapısında ısıtıl işlemler sonucu kristal fazların çökmesi ve devamında büyümesinden (kristallenme) kaynaklanmaktadır. XRD analizinde kullanılan COD kartlarında Kondrodit 3,17 g/cm³, Norbergit 3,18 g/cm³, Florflogopit 2,87 g/cm³, Kordiyerit 2,52 g/cm³, Wadsleyit 3,97 g/cm³, Forsterit 3,28 g/cm³, Lösit 2,47 g/cm³, Enstatit 3,09 g/cm³ ve Spinel fazı 3,57 g/cm³ olarak belirtilmiştir. Cam-seramik malzemelerin yoğunluk değerleri içerdikleri kristal fazlara bağlı olarak ta değişiklik göstermektedir. Şekil 6.54.'de cam ve kademeli ısıtıl işlem gören cam-seramiklerin yoğunluk değerleri görülmektedir. Kristallenme ile birlikte yoğunluk değerlerinde artış tespit edilmiştir. En az artış B10 bileşiminde en

fazla artış B0 bileşiminde ölçülmüştür. Bu durum oluşan fazların da yoğunlukları dikkate alındığında cam ile cam-seramik malzeme yoğunlukları arasındaki farkın en fazla olduğu B0 cam-seramiğinin daha fazla kristallendiğini, bunun aksine en az fark olan B10 cam-seramiğinin daha az kristallendiğini göstermektedir.

Tablo 6.10. Direkt ısıtıl işlem yapılan cam-seramiklerin yoğunlukları (g/cm³)

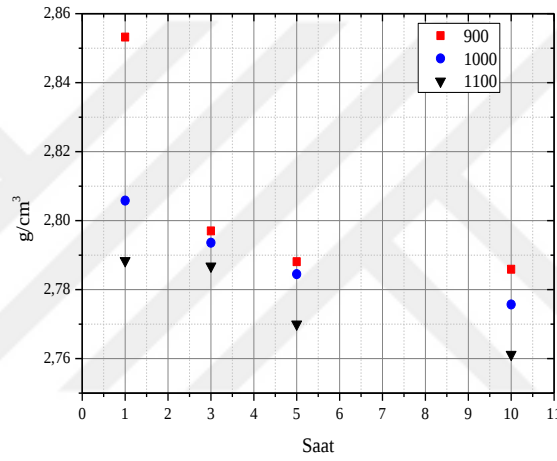
Bileşim	Isıl işlem saat	Sıcaklık (°C)		
		900	1000	1100
B0	1	2,8532	2,8058	2,7884
B0	3	2,7970	2,7936	2,7868
B0	5	2,7881	2,7845	2,7700
B0	10	2,7859	2,7757	2,7612
B3	1	2,7814	2,7676	2,7614
B3	3	2,7683	2,7623	2,7562
B3	5	2,7575	2,7515	2,7393
B3	10	2,7593	2,7497	2,7316
B7	1	2,7563	2,7296	2,7278
B7	3	2,7466	2,7311	2,7302
B7	5	2,7429	2,7259	2,7020
B7	10	2,7381	2,7258	2,6989
B10	1	2,7305	2,7241	2,7152
B10	3	2,7301	2,7269	2,7111
B10	5	2,7278	2,7187	2,6886
B10	10	2,7220	2,7195	2,6810



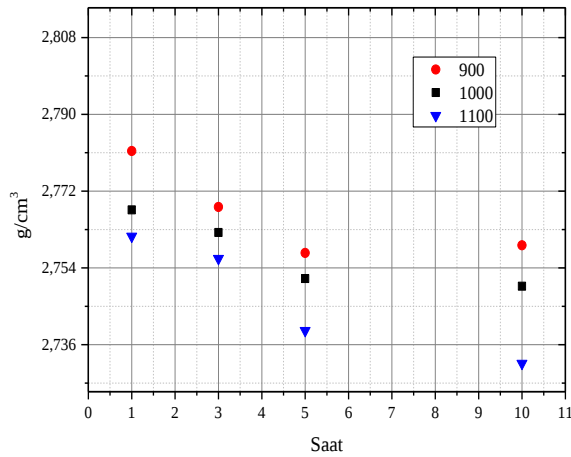
Şekil 6.54. Cam ve kademeli ısıtıl işlem yapılan cam-seramik malzemelerin yoğunluk grafiği.

Şekil 6.55.-6.58.'deki grafiklerde direkt ısıtıl işlem uygulanan cam-seramik malzemelerin yoğunlukları bileşimlere göre ayrı ayrı gösterilmektedir. Tüm grafiklerde ısıtıl işlem sıcaklığı ve süresinin artmasıyla cam malzemeye göre azalan

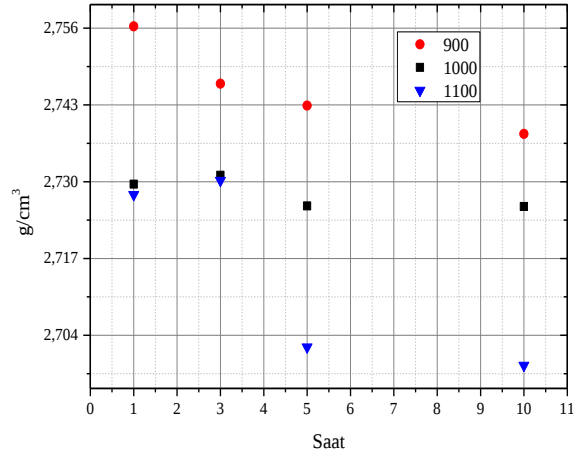
bir artış tespit edilmiştir. B0 bileşiminin 1100 °C'deki ısıtılmasında daha fazla kristallenmenin meydana gelmesine rağmen Florflogopit ve Lössit fazının düşük yoğunluğa sahip olması ve artan ısıtılma süresinde Lössit miktarının da artmış olmasından kaynaklanan bir yoğunluk düşüşü olduğu görülmektedir. Diğer ısıtılma işlemleri sonucu üretilen cam-seramikler için de, artan sıcaklık ve süre ile birlikte daha fazla kristallenme olmasına rağmen Florflogopit fazının yoğunluğunun diğer kristallenen fazların yoğunluğundan daha düşük olması sebebiyle yoğunlukta azalma görüldüğü gözlenmiştir. Bu durumda, artan süre ve ısıtılma sıcaklığı Florflogopit kristallerinin oluşumunu tetikleyen parametrelerdir.



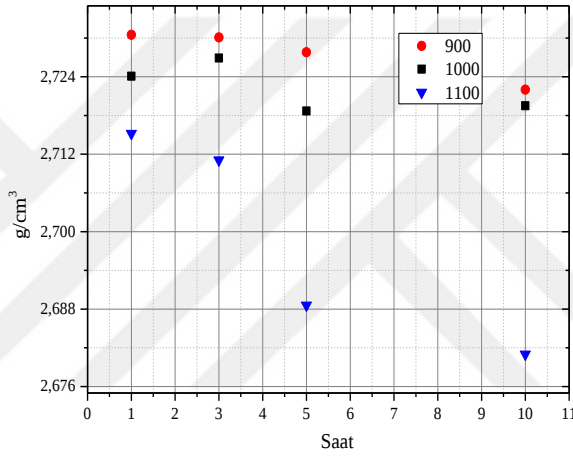
Şekil 6.55. Direkt ısıtılma yapılan B0 cam-seramiğine ait yoğunluk grafiği



Şekil 6.56. Direkt ısıtılma yapılan B3 cam-seramiğine ait yoğunluk grafiği



Şekil 6.57. Direkt ısıtıl işlem yapılan B7 cam-seramiğine ait yoğunluk grafiği



Şekil 6.58. Direkt ısıtıl işlem yapılan B10 cam-seramiğine ait yoğunluk grafiği

Tablo 6.10.'da üretilen cam ve işlenebilir cam-seramik yoğunlukları, bazı camlar, cam-seramik sistemler ve literatürde yapılan işlenebilir cam-seramik malzeme çalışmalarındaki yoğunluklar ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 6.11.'de de görüldüğü gibi üretilen camların yoğunlukları diğer camlar ve düşük genleşmeli borosilikat camından daha yüksektir. Benzer şekilde üretilen cam-seramikler de daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Baryumflogopit cam-seramiğin mevcut cam-seramikten daha yoğun olması baryum elementinin yüksek yoğunluklu olmasıyla ilişkilendirilebilir. Aynı şekilde mevcut üretilen işlenebilir cam-seramiklerin MACOR işlenebilir cam-seramiğinden daha yüksek yoğunluğa sahip olmaları da yapıda bulunan Fe_2O_3 'ün yüksek yoğunluğa sahip olması ve Forsterit, Enstatit, Spinel gibi fazların kristallenmesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Bu fazlar MAS sisteminde de kristallenebilen fazlar olup, üretilen işlenebilir cam-seramik malzemenin sahip olduğu en yakın yoğunluk değeri MAS cam-seramik sisteminin değerleridir.

Tablo 6.11. Çalışmadaki cam ve cam-seramik malzemelerin yoğunluklarının bazı cam ve cam-seramik malzemeler ile karşılaştırılması.

Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)	Referans
B0 cam	2,7184	Mevcut
B10 cam	2,6617	Mevcut
Düşük genleşmeli borosilikat camı	2,23	[255]
Ergimiş silika camı	2,20	[255]
Soda kireç camı	2,40-2,55	[255]
B0 cam-seramik (kademeli ısıtıl işlem)	2,7243	Mevcut
B10 cam-seramik (kademeli ısıtıl işlem)	2,6628	Mevcut
B0 900 °C 10 saat	2,7859	Mevcut
B0 1100 °C 10 saat	2,7612	Mevcut
B10 900 °C 10 saat	2,7220	Mevcut
B10 1100 °C 10 saat	2,6810	Mevcut
MACOR işlenebilir cam-seramiği	2,52	[7]
Baryumflogopit cam-seramik	3,10-3,26	[256]
MAS cam-seramik	2,49-2,68	[107]
LAS cam-seramik	2,42-2,57	[107]

6.6. Sertlik ve Kırılma Tokluğu Ölçümü

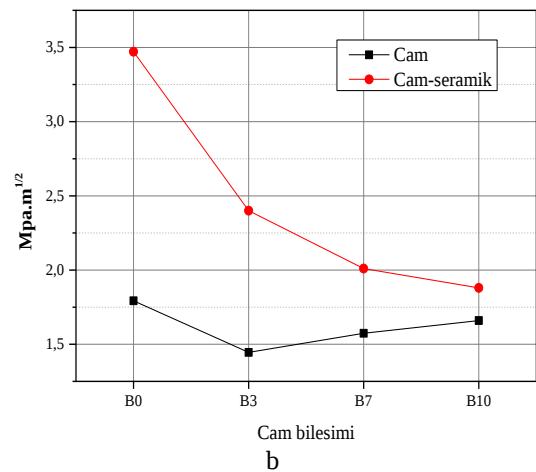
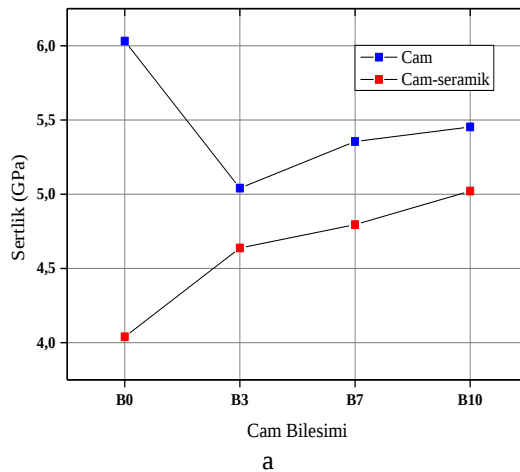
Üretilen cam ve cam-seramik malzemelerin sertlik değerleri Vickers indentasyon tekniği ile 50 g yük kullanılarak tespit edilmiştir. Elde edilen ölçüm sonuçları Tablo 6.12.-6.15.'te verilmiştir.

Ergitme yöntemiyle üretilen camların sertlik değerleri 5,041 ile 6,031 GPa arasında tespit edilmiştir. Kademeli ısıtıl işlem gören cam-seramiklerde değerler 4,04 - 5,021 GPa arasında olup, direkt ısıtıl işlem gören cam-seramiklerde ise 6,659 - 3,991 GPa arasında değişmektedir. Değerler Şekil 6.59.-6.62.'de grafik olarak gösterilmiştir. Camlara düşük yoğunluğa sahip olan (2,46 g/cm³) B₂O₃ eklenmesi cam sertlik değerlerini düşürmüştür. Kademeli ısıtıl işlem yapılan cam-seramiklere bakıldığında sertlikler cam bileşimlerinden daha düşük değerlerde tespit edilmiştir. Bu durum cam-seramik sistemlerde kristalizasyon sonrasında sertlik değerlerinin (genel olarak mekanik özelliklerin) artması ile [2] çelişmektedir. XRD sonuçlarında tespit edilen fazlara bakıldığında kademeli ısıtıl işlem gören cam-seramiklerin tümünde Florflogopit fazı kristallenmiş, bu durum mikroyapı çalışmalarında da

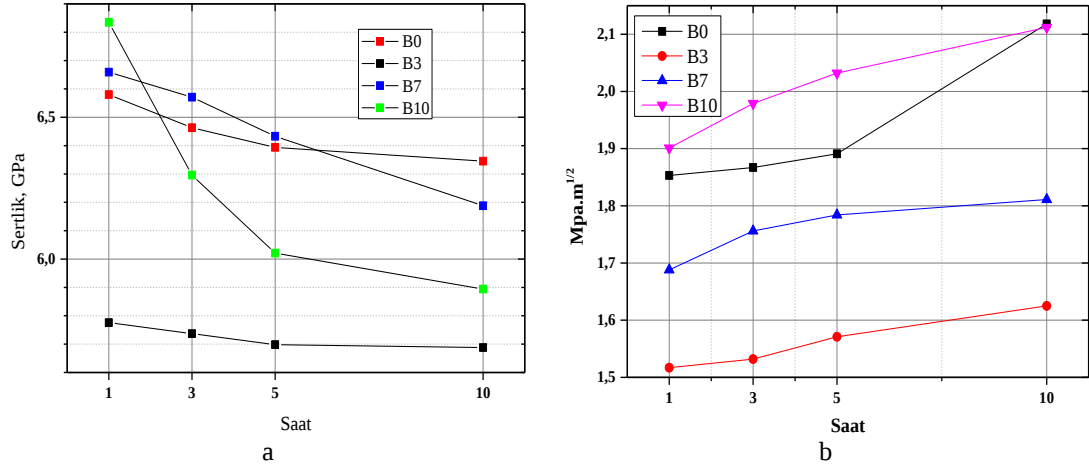
doğrulanmıştır. Mohs sertlik skalası değerlerinde Florflogopit kristalinin sertliği kristallenen diğer tüm fazlardan çok çok düşüktür. Kondrodit, Norbergit, Forsterit, Enstatit, Lössit, Wadsleyit, Kordiyerit ve Spinel gibi kristallerin Mohs sertlikleri 5,5 ile 7,5 arasında yer alırken florflogopit kristalinin sertliği 2 - 3 aralığında değişmektedir [49]. Kademeli ısıtma işlem sonrasında sertlik değerlerindeki en fazla azalma B0 cam-seramiğinde görülürken, en düşük sertlik azalması B10 cam-seramiğinde ölçülmüştür. Bu durum yoğunluk analizi sonuçlarında tartışılan, camların cam-seramiğe dönüşümünde yoğunluk artış farkının yüksek olduğu B0 cam-seramiğinin daha fazla kristallendiği ve kristallenen fazların Florflogopit ile Norbergit olduğu sonucu ile uyumludur. B10 cam-seramiğinin daha az kristallendiği ve kristallenen fazların içerisinde Florflogopit (2 - 3 Mohs) ve Wadsleyit (5 - 6 Mohs) fazının olduğu sonucu da B10 cam-seramiğinin sertlik değerinin daha az düşmesi ile açıklanabilir.

Tablo 6.12. Üretilen cam ve cam-seramik malzemelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

Cam bileşimi	Isıl işlem	Mikrosertlik $H_v(0,05)$	Kırılma tokluğu (K _{IC}) (MPa.m ^{1/2})
B0	Cam	615	6,031
B3	Cam	514	5,041
B7	Cam	546	5,355
B10	Cam	556	5,453
B0	Kademeli	412	4,040
B3	Kademeli	473	4,638
B7	Kademeli	489	4,795
B10	Kademeli	512	5,021



Şekil 6.59. Cam ve kademeli ısıtma işlem uygulanarak üretilen cam-seramiğe ait a) sertlik ve b) kırılma tokluğu grafikleri



Şekil 6.60. 900°C’de direkt ısıt işlem uygulanarak üretilen cam-seramiklere ait a) sertlik ve b) kırılma tokluğu grafikleri

Tablo 6.13. 900 °C’de direkt ısıt işlem uygulanarak üretilmiş cam-seramik malzemelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri

Cam bileşimi	Isıl işlem		Mikrosertlik		Kırılma tokluğu (K _{1c})
	saat	°C	Hv _(0,05)	(GPa)	(MPa.m ^{1/2})
B0	cam		615	6,031	1,793
	1	900	671	6,580	1,853
	3	900	659	6,463	1,867
	5	900	652	6,394	1,891
	10	900	647	6,345	2,118
B3	cam		514	5,041	1,445
	1	900	589	5,776	1,517
	3	900	585	5,737	1,532
	5	900	581	5,698	1,571
	10	900	580	5,688	1,625
B7	cam		546	5,355	1,574
	1	900	679	6,659	1,688
	3	900	670	6,571	1,756
	5	900	656	6,433	1,784
	10	900	631	6,188	1,811
B10	cam		556	5,453	1,660
	1	900	697	6,835	1,901
	3	900	642	6,296	1,979
	5	900	614	6,021	2,032
	10	900	601	5,894	2,112

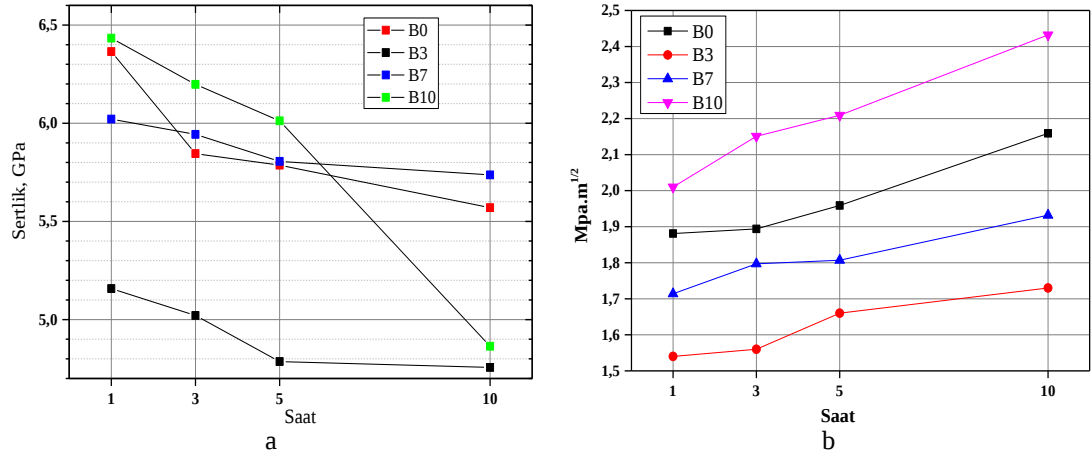
Direkt ısıt işlem gören cam-seramiklerin sertlik sonuçları incelendiğinde tüm cam-seramiklerde artan ısıt işlem süresi ve sıcaklığı ile doğru orantılı olarak sertlik değerlerinde azalmalar tespit edilmiştir. Cam-seramik sistemlerde yapıda kristallenen fazlara göre cam-seramiğe dönüşen malzemelerin özellikleri benzerlikler göstermektedir. Direkt ısıt işlem gören cam-seramiklerde kristalizasyon ısıt işlem sıcaklığının artmasının Florflogopit oluşumunu desteklediği, yoğunlukların azalan

bir artış sergilemesi durumu ile açıklanmıştır. Benzer sonuçlar ısıtıl işlem sıcaklık ve süresinin artması ile sertlik değerlerinin de azalmasına neden olmuştur.

Tablo 6.14. 1000 °C’de direkt ısıtıl işlem uygulanarak üretilmiş cam-seramik malzemelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri

Cam bileşimi	Isıl işlem		Mikrosertlik		Kırılma tokluğu (K_{IC}) (MPa.m ^{1/2})
	saat	°C	Hv _(0,05)	GPa	
B0	cam		615	6,031	1,793
	1	1000	649	6,365	1,881
	3	1000	596	5,845	1,894
	5	1000	590	5,786	1,959
	10	1000	568	5,570	2,159
B3	cam		514	5,041	1,445
	1	1000	526	5,158	1,540
	3	1000	512	5,021	1,560
	5	1000	488	4,786	1,660
	10	1000	485	4,756	1,730
B7	cam		546	5,355	1,574
	1	1000	614	6,021	1,714
	3	1000	606	5,943	1,797
	5	1000	592	5,806	1,807
	10	1000	585	5,737	1,932
B10	cam		556	5,453	1,660
	1	1000	656	6,433	2,010
	3	1000	632	6,198	2,151
	5	1000	613	6,012	2,209
	10	1000	496	4,864	2,432

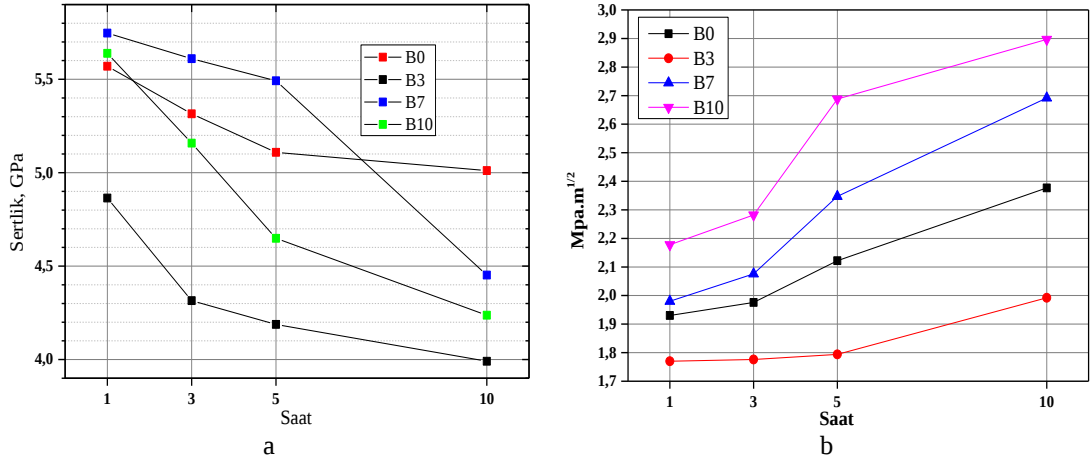
Üretilen camların kırılma tokluğu değerleri 1,445 ile 1,793 MPa.m^{1/2} arasında tespit edilmiştir. Kademeli ısıtıl işlem gören cam-seramiklerde değerler 1,880-3,471 MPa.m^{1/2} arasında olup, direkt ısıtıl işlem gören cam-seramiklerde ise 1,517-2,897 MPa.m^{1/2} arasında değişmektedir. Değerler Şekil 6.59.-6.62.’de grafik olarak gösterilmektedir. En yüksek kırılma tokluğu değeri kademeli ısıtıl işlem uygulanarak üretilen B0 cam-seramiğinde ölçülmüştür. Direkt ısıtıl işlem görmüş numunelerde kırılma tokluğu değerleri artan ısıtıl işlem sıcaklık ve süresi ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Kırılma tokluğu yüksek olan malzemelerin işlenebilirlik açısından detaylı incelemesi ilgili bölümde tartışılacaktır.



Şekil 6.61. 1000 °C’de direkt ısıt işlem uygulanarak üretilen cam-seramiklere ait a) sertlik ve b) kırılma tokluğu grafikleri

Tablo 6.15. 1100 °C’de direkt ısıt işlem uygulanarak üretilmiş cam-seramik malzemelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

Cam bileşimi	Isıl işlem saat	°C	Mikrosertlik Hv _(0,05)	GPa	Kırılma tokluğu (K _{1C}) (MPa.m ^{1/2})
B0	cam		615	6,031	1,793
	1	1100	568	5,570	1,930
	3	1100	542	5,315	1,976
	5	1100	521	5,109	2,122
	10	1100	511	5,011	2,377
B3	cam		514	5,041	1,445
	1	1100	496	4,864	1,770
	3	1100	440	4,315	1,776
	5	1100	427	4,188	1,794
	10	1100	407	3,991	1,992
B7	cam		546	5,355	1,574
	1	1100	586	5,747	1,980
	3	1100	572	5,610	2,076
	5	1100	560	5,492	2,347
	10	1100	454	4,452	2,692
B10	cam		556	5,453	1,660
	1	1100	575	5,639	2,178
	3	1100	526	5,158	2,282
	5	1100	474	4,649	2,688
	10	1100	432	4,237	2,897



Şekil 6.62. 1100 °C’de direkt ısıtılarak üretilen cam-seramiklere ait a) sertlik ve b) kırılma tokluğu grafikleri

Literatür çalışmalarına bakıldığında Mukherjee ve Das baryumflogopit esaslı ve B₂O₃ katkılı işlenebilir cam-seramik sentezi çalışmasında 800 °C ile 1050 °C arasında ısıtılarak üretilen cam-seramiklerin sertlik değerlerini 3,51 - 5,16 GPa aralığında ölçmüştür [193]. Benzer bir başka çalışmada Baik ve arkadaşları işlenebilir cam-seramiklerin sertlik değerlerini 4,32 - 5,52 GPa aralığında tespit etmiştir [194]. Behraznia ve arkadaşları saf potasyum mikası, ticari ürün MACOR, Baik ve ark. çalışması ve kendi çalışmasına ait 2 - 6,5 GPa aralığında tespit edilmiş sertlik verilerini bir tabloda paylaşmıştır [257]. Bu çalışmada elde edilen sertlik değerleri literatür çalışmaları ile çok yakın uyum içerisindedir.

6.7. İşlenebilirlik Testi

6.7.1. Kademeli ısıtılarak üretilen cam-seramiklerin işlenebilirlik testi

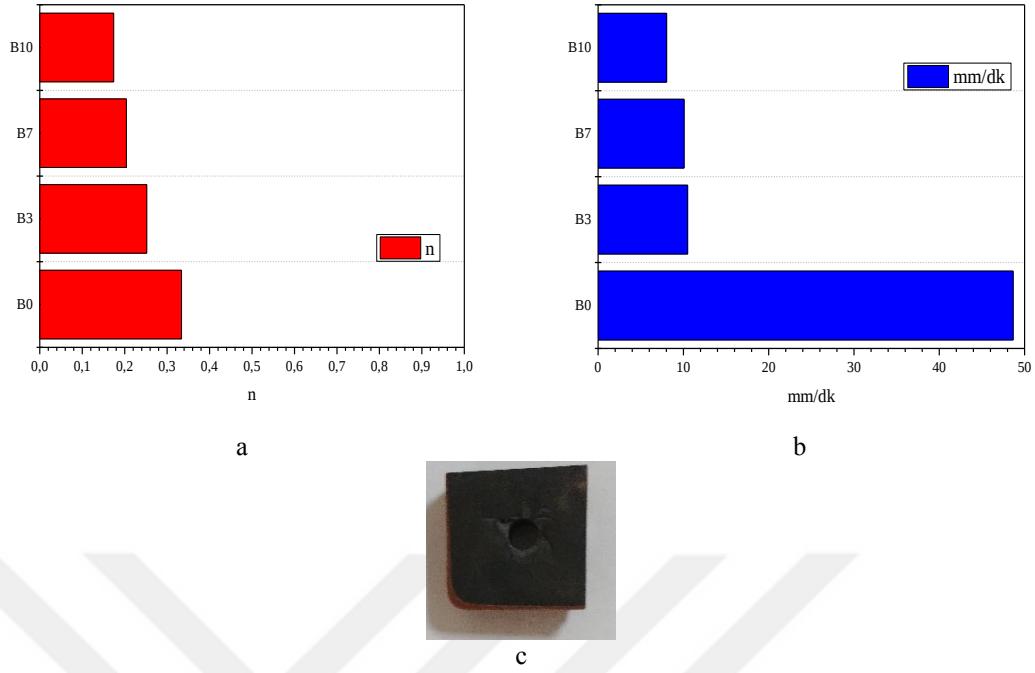
İşlenebilirlik testi Bölüm 5.12.’de bahsedilen şekilde uygulanmıştır. Yine Bölüm 5.12.’deki eşitlik 5.11 yardımıyla gevreklik endeksi (B), eşitlik 5.12. ve 5.13. ile de sırasıyla işlenebilirlik parametresi (n) ve kesme enerjisi (u₁) hesaplanmıştır. Gevreklik endeksi çelikler için yaklaşık 0,1 $\mu\text{m}^{-1/2}$, Si monokristali için yaklaşık 17 $\mu\text{m}^{-1/2}$, bazı cam ve seramik malzemeler için 3 - 9 $\mu\text{m}^{-1/2}$ arasında değişen değerler olduğu bilinmektedir [174, 258]. Si monokristali, camlar ve seramiklerin işlenmelerinin olası zor bir durum olduğu bilinmektedir. Camlar ve seramikler

kayma düzlemlerinin olmaması ve gevrek davranış sergilemelerinden dolayı işlemeye tabi tutulduklarında kırılır ya da çatlarlar. Bu çalışmada elde edilen gevreklik endeksi değerleri 1 ile 4 arasında tespit edilmiştir. Endeks değeri kullanılarak kesme enerjisi ve işlenebilirlik parametresi hesaplanmıştır. Kesme enerjisi değerleri 0,291-1,930 arasında, işlenebilirlik parametresi değerleri 0,030-0,334 arasında tespit edilmiştir. İşlenebilirlik parametresi değerinin pozitif olarak yüksek değerlerde olması işlenebilirliğin iyi olduğunu göstermektedir. İşlenebilirliğin temel fazı olan Florflogopit kristallenmesi tüm cam-seramik numunelerin XRD sonuçlarında da tespit edilmiştir.

Tablo 6.16. ve Şekil 6.63.'de kademeli ısı işlem yapılan cam-seramiklerin işlenebilirlik sonuçları verilmiştir. İşlenebilirlik parametresi ve testi değerleri B_2O_3 katkısı arttıkça azalmıştır. İşlenebilirlikteki düşüşün B_2O_3 katkılı numunelerde T_{p2} sıcaklığının $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altında olduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Kinetik hesaplamaları sonucunda T_{p2} sıcaklığındaki pik aktivasyon enerjilerinin yüksek olmasının da aynı sebeplerden işlenebilirliği etkilediği düşünülmektedir. Aynı zamanda B7 ve B10 bileşimlerinde MgF_2 katkısının da diğer bileşimlerden daha düşük olması maksimum kristallenebilecek Florflogopit miktarını etkilemektedir. Bu durum numunelerin işlenebilirliklerine yansımıştır. T_{p2} sıcaklıklarının ve MgF_2 katkısının düşük olması göz önünde bulundurularak işlenebilirlik sonuçlarına bakıldığında, B_2O_3 ilavesinin daha düşük sıcaklıklarda da Florflogopit kristallenmesini arttırdığı söylenebilir. Aynı zamanda katkılı olan cam-seramiklerde Kordiyerit ve Wadsyelit gibi fazlar da XRD sonuçlarında görülmüştür. Yoğunluk test sonuçlarında camlarla cam-seramik malzeme yoğunluk farkı en yüksek B0 ve en düşük B10 da ölçülmüştür. Bu durum kristallenme miktarına bağlanmış olup aynı sebeplerden B10 cam-seramiğinin işlenebilirliği daha düşük değerler göstermiştir.

Tablo 6.16. Kademeli ısı işlem uygulanarak üretilmiş cam-seramiklerin hesaplanan ve deneysel işlenebilirlik sonuçları.

Cam bileşimi	Isıl işlem	Gevreklik indeksi	İşlenebilirlik parametresi	İşlenebilirlik testi	Kesme enerjisi
		$B\ (\mu\text{m}^{-1/2})$	n	mm/dk	u_1
B0	Kademeli	1,164	0,334	48,66	0,291
B3	Kademeli	1,933	0,252	10,50	0,639
B7	Kademeli	2,386	0,204	10,08	0,885
B10	Kademeli	2,671	0,174	8,04	1,054



Şekil 6.63. Kademeli ısıtıl işlem uygulanarak üretilmiş cam-seramiklerin hesaplanan ve deneysel işlenebilirlik sonuçları grafikleri. a) işlenebilirlik parametresi, b) işlenebilirlik testi, c) işlenebilirlik testi sonrası makro görüntü.

Kademeli ısıtıl işlem görmüş B0 cam-seramiği yapısında Florflogopit ve Norbergit fazları kristallenmiştir. Florflogopit en boy oranı diğer bileşenlere göre en yüksek değerlerdedir. Cam ve cam-seramik yoğunluk farkının da en yüksek değeri B0 cam-seramiğinde ölçülmüştür. İşlenebilirlik parametresi ve işlenebilirlik testi sonuçları da en iyi değerlere B0 cam-seramiği sahiptir. %50 kalsine vermikülit cevheri kullanılarak hazırlanan tüm bileşimler içerisinde B0 cam-seramiğinin işlenebilirlik testi sonucu 48,66 mm/dk'dır. Ticari ürün olan MACOR cam-seramiğine de aynı şartlar altında işlenebilirlik testi yapılmış ve sonuç 65 mm/dk ölçülmüştür. Kademeli ısıtıl işlem sonucunda B0 cam-seramiğinin işlenebilirliği ticari ürüne en yakın değer olup işlenebilirlik uygulamalarında kullanılabilirliği tavsiye edilebilir.

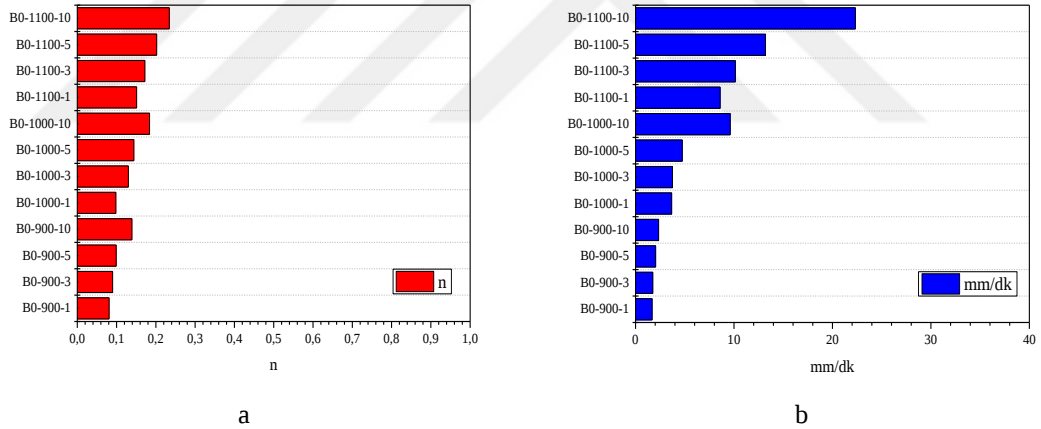
6.7.2. Direkt ısıtıl işlem görmüş cam-seramiklerin işlenebilirlik testi

Tablo 6.17. ve Şekil 6.64.'de direkt ısıtıl işlem yapılan B0 cam-seramiğine ait işlenebilirlik testi sonuçları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde ısıtıl işlem süresinin 10 saat olduğu değerlerde düşük sürelerle oranla daha iyi işlenebilirlik değerleri tespit edilmiştir. Aynı zamanda ısıtıl işlem sıcaklığının artması da işlenebilirliği artırmıştır.

Bu durum daha önceki bölümlerde tartışılan XRD ve yoğunluk sonuçları ile uyumludur. Isıl işlem sıcaklığının ve süresinin artması Florflogopit kristallerinin büyümesini tetiklemiştir.

Tablo 6.17. Direkt ısı işlem uygulanarak üretilmiş B0 cam-seramiklerin hesaplanan ve deneysel işlenebilirlik sonuçları.

Cam bileşimi	Isıl işlem saat	Isıl işlem °C	Gevreklik indeksi B ($\mu\text{m}^{-1/2}$)	İşlenebilirlik parametresi n	İşlenebilirlik testi mm/dk	Kesme enerjisi u_1
B0	1	900	3,551	0,081	1,68	1,640
	3	900	3,462	0,090	1,75	1,576
	5	900	3,381	0,099	2,04	1,520
	10	900	2,996	0,139	2,34	1,260
B0	1	1000	3,384	0,098	3,67	1,522
	3	1000	3,086	0,130	3,75	1,319
	5	1000	2,954	0,144	4,74	1,232
	10	1000	2,580	0,184	9,61	0,999
B0	1	1100	2,886	0,151	8,59	1,189
	3	1100	2,690	0,172	10,14	1,066
	5	1100	2,408	0,202	13,20	0,898
	10	1100	2,108	0,234	22,32	0,731



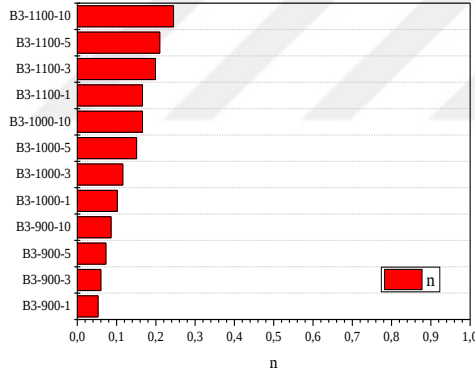
Şekil 6.64. Direkt ısı işlem uygulanarak üretilmiş B0 cam-seramiklerin hesaplanan ve deneysel işlenebilirlik sonuçları grafikleri. a) işlenebilirlik parametresi b) işlenebilirlik testi

Tablo 6.18. ve Şekil 6.65.'de direkt ısı işlem görmüş B3 cam-seramiğine ait işlenebilirlik testi sonuçları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde ısı işlem süresinin 10 saat olduğu değerlerde düşük sürelerle oranla daha iyi işlenebilirlik değerleri tespit edilmiştir. Aynı zamanda ısı işlem sıcaklığının artması da işlenebilirliği artırmıştır. Bu durum daha önceki bölümlerde tartışılan XRD ve yoğunluk sonuçları ile uyumludur. Isıl işlem sıcaklığının ve süresinin artması Florflogopit kristallerinin büyümesini tetiklemiştir. En iyi işlenebilirlik testi 21,24 mm/dk ile 1100 °C'de 10

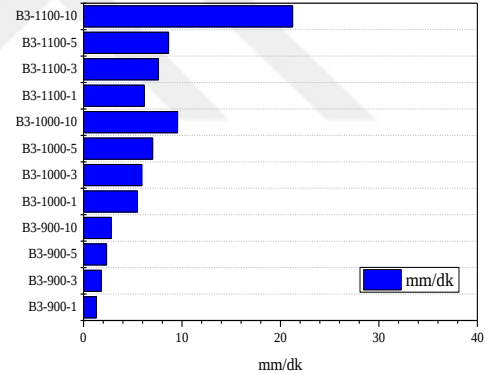
saat ısıtıl işlem görmüş numunedir. Bu durum kademeli ısıtıl işlemde tartışılan düşük ısıtıl işlem sıcaklıklarında ve sürelerinde Florflogopit kristalinin oluşumu ve büyümesinin yetersiz olmasını desteklemektedir.

Tablo 6.18. Direkt ısıtıl işlem uygulanarak üretilmiş B3 cam-seramiklerin hesaplanan ve deneysel işlenebilirlik sonuçları

Cam bileşimi	Isıl işlem saat	Isıl işlem °C	Gevreklik indeksi B ($\mu\text{m}^{-1/2}$)	İşlenebilirlik parametresi n	İşlenebilirlik testi mm/dk	Kesme enerjisi u_1
B3	1	900	3,808	0,053	1,32	1,827
	3	900	3,745	0,060	1,80	1,781
	5	900	3,627	0,073	2,34	1,694
	10	900	3,500	0,086	2,82	1,604
B3	1	1000	3,350	0,102	5,48	1,498
	3	1000	3,219	0,116	5,92	1,408
	5	1000	2,883	0,151	7,02	1,187
	10	1000	2,749	0,166	9,55	1,103
B3	1	1100	2,748	0,166	6,18	1,102
	3	1100	2,430	0,199	7,62	0,911
	5	1100	2,334	0,210	8,64	0,856
	10	1100	2,004	0,245	21,24	0,675



a



b

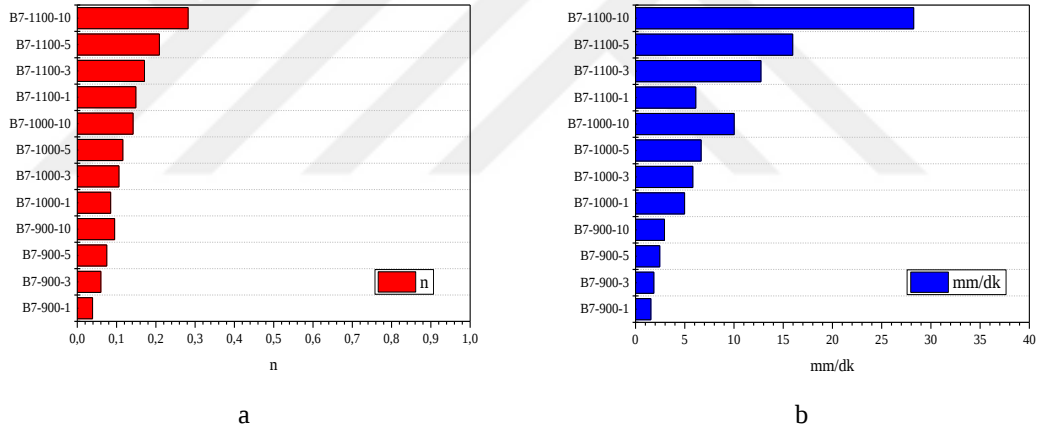
Şekil 6.65. Direkt ısıtıl işlem uygulanarak üretilmiş B3 cam-seramiklerin hesaplanan ve deneysel işlenebilirlik sonuçları grafikleri. a) işlenebilirlik parametresi b) işlenebilirlik testi

Tablo 6.19. ve Şekil 6.66.'da direkt ısıtıl işlem görmüş B7 cam-seramiğine ait işlenebilirlik testi sonuçları yer almaktadır. Sonuçlardan ısıtıl işlem süresinin 10 saat olduğu zaman daha iyi işlenebilirlik değerlerinin olduğu görülmektedir. Aynı zamanda ısıtıl işlem sıcaklığının artması ile işlenebilirlik artırmıştır. En iyi işlenebilirlik 28,25 mm/dk ile 1100 °C'de 10 saat ısıtıl işlem görmüş cam-seramikte tespit edilmiştir. Bu durum düşük ısıtıl işlem sıcaklıklarında ve sürelerinde

Florflogopit kristalinin oluşumu ve büyümesinin yetersiz olmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 6.19. Direkt ısı işlem uygulanarak üretilmiş B7 cam-seramiklerin hesaplanan ve deneysel işlenebilirlik sonuçları

Cam bileşimi	Isıl işlem saat	°C	Gevreklik indeksi B ($\mu\text{m}^{-1/2}$)	İşlenebilirlik parametresi n	İşlenebilirlik testi mm/dk	Kesme enerjisi u_1
B7	1	900	3,945	0,039	1,56	1,930
	3	900	3,742	0,060	1,86	1,778
	5	900	3,606	0,075	2,46	1,679
	10	900	3,417	0,095	2,94	1,545
B7	1	1000	3,513	0,085	4,98	1,613
	3	1000	3,307	0,106	5,82	1,469
	5	1000	3,213	0,116	6,66	1,404
	10	1000	2,970	0,142	10,02	1,243
B7	1	1100	2,902	0,149	6,12	1,200
	3	1100	2,702	0,171	12,74	1,074
	5	1100	2,340	0,209	15,96	0,859
	10	1100	1,654	0,282	28,25	0,502

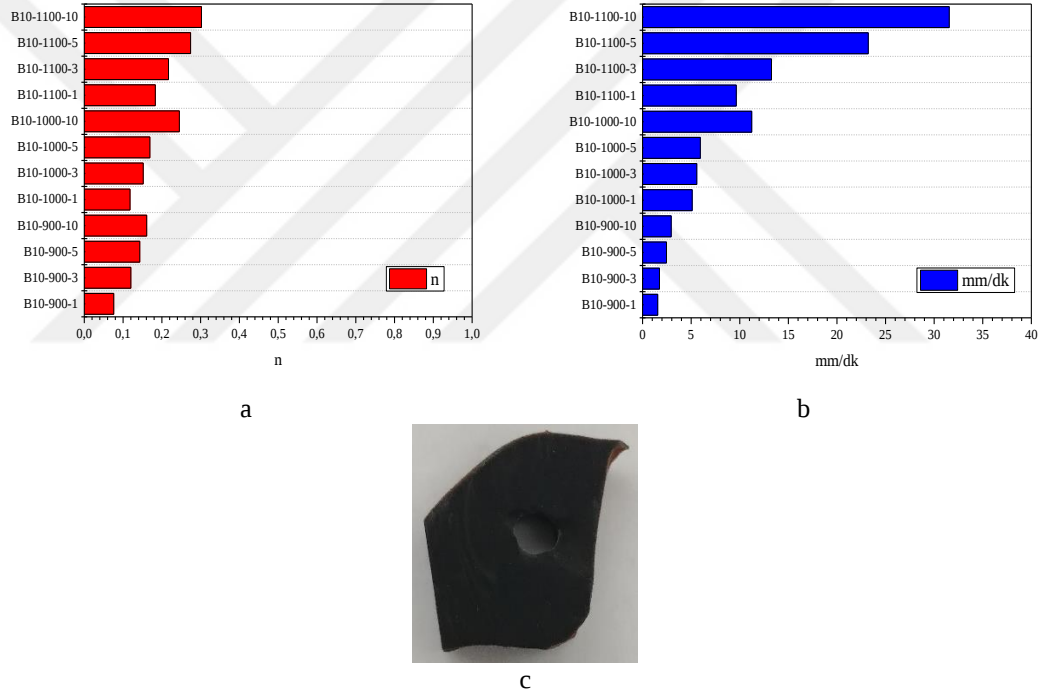


Şekil 6.66. Direkt ısı işlem uygulanarak üretilmiş B7 cam-seramiklerin hesaplanan ve deneysel işlenebilirlik sonuçları grafikleri. a) işlenebilirlik parametresi b) işlenebilirlik testi

Direkt ısı işlem görmüş B10 cam-seramiğine ait işlenebilirlik testi sonuçları Tablo 6.20. ve Şekil 6.67.'de verilmiştir. Sonuçlar ısı işlem süresinin 10 saat olduğu değerlerde düşük sürelerle oranla daha iyi işlenebilirlik değerlerinin elde edildiğine işaret etmektedir. Isıl işlem sıcaklığının artması da işlenebilirliği artırmıştır. En iyi işlenebilirlik değeri 31,55 mm/dk ile 1100 °C'de 10 saat ısı işlem görmüş numunede tespit edilmiştir.

Tablo 6.20. Direkt ısıt işlem uygulanarak üretilmiş B10 cam-seramiklerin hesaplanan ve deneysel işlenebilirlik sonuçları

Cam bileşimi	Isıl işlem saat	Isıl işlem °C	Gevreklik indeksi B ($\mu\text{m}^{-1/2}$)	İşlenebilirlik parametresi n	İşlenebilirlik testi mm/dk	Kesme enerjisi u_1
B10	1	900	3,596	0,076	1,56	1,672
	3	900	3,181	0,120	1,74	1,383
	5	900	2,963	0,143	2,46	1,239
	10	900	2,791	0,161	2,94	1,129
B10	1	1000	3,201	0,118	5,10	1,396
	3	1000	2,881	0,152	5,58	1,186
	5	1000	2,721	0,169	5,94	1,086
	10	1000	2,000	0,245	11,23	0,674
B10	1	1100	2,589	0,183	9,64	1,005
	3	1100	2,261	0,217	13,26	0,814
	5	1100	1,729	0,274	23,22	0,538
	10	1100	1,462	0,302	31,55	0,415



Şekil 6.67. Direkt ısıt işlem uygulanarak üretilmiş B10 cam-seramiklerin hesaplanan ve deneysel işlenebilirlik sonuçları grafikleri. a) işlenebilirlik parametresi, b) işlenebilirlik testi, c) işlenebilirlik testi sonrası makro görüntü.

Direkt ısıt işlem yapılan cam-seramik numunelerde 1100 °C’de 10 saat ısıt işlem iyi işlenebilirlik değerlerinin elde edildiği proses olmuştur. B7 ve B10 cam-seramiklerinin işlenebilirlik testi değerleri 28,25 ve 31,55 ile en yüksek değerlerdir. MACOR cam-seramiğinin işlenebilirlik testi değeri 65 mm/dk’nın yarı değerlerine yaklaşmıştır. Bileşimlerdeki MgF_2 miktarının düşük olması da göz önünde bulundurulduğunda işlenebilirlik testi değerlerinin kabul edilebilir olduğu

söylenebilir. B7 ve B10 bileşimlerinin XRD sonuçlarında Spinel fazı da tespit edilmiştir. Ticari ürün olan MACOR'da kristal yapının tamamının Forflogopit fazı olduğu bilinmektedir. Direkt ısıt işlem ile 1100 °C'de 10 saat sürede üretilen B7 ve B10 bileşimlerinin işlenebilirlik uygulamalarında kullanılabilirliği de tavsiye edilebilir.

Literatür çalışmalarında Mukherjee ve ark. 800 °C ile 1050 °C arasında ısıt işlem görmüş B₂O₃ katkılı baryumflorgopit işlenebilir cam-seramiklerinin işlenebilirlik parametrelerini 0,013-0,214 değerleri arasında tespit etmişlerdir [193]. Direkt ısıt işlem uygulanarak üretilen cam-seramik malzemelerin işlenebilirlik değerleri Mukherjee'nin çalışması ile yakınlık göstermekte olup kademeli ısıt işlem ile üretilen B0 cam-seramiğinin değeri daha yüksek işlenebilirlik parametre değerine sahiptir.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Yapılan bu doktora tez çalışmasında işlenebilir cam-seramik üretimi için ülkemiz Sivas/Yıldızeli bölgesinde ticari faaliyet yürüten Organik Madencilik A.Ş. tarafından çıkarılan, zenginleştirme ve klasifikasyon işlemlerine tabi tutulmuş vermikülit cevheri kullanılmıştır. Temin edilen vermikülit cevheri elektrik ısıtmalı fırında 1050 °C’de kalsine edilmiştir. Kalsine vermikülite işlenebilirliği ve camlaşmayı arttırmak için SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , B_2O_3 ve MgF_2 gibi katkıları katılarak cam bileşimleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bileşimlerden elde edilen cam ve cam-seramikler karakterize edilmiş ve sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- a) Vermikülit içerikli işlenebilir cam bileşimlerinin 1500 °C de ergitilmesi ile camlaşma özellikleri yüksek ergimemiş parçacıklar ve kristaller içermeyen, yeterli akışkanlıkta homojen yapıda siyah renkli camlar elde edilmiştir.
- b) Başarılı bir şekilde dökümü gerçekleştirilen camların XRD analizlerinde de amorf camsı yapı görülmüştür.
- c) Kademeli ısı işlem görmüş cam-seramiklerde Florflogopit fazının yanı sıra Norbergit, Kordiyerit ve Wadsyelit (magnezyum demir silikat) fazları da kristallenmiştir.
- d) Direkt ısı işlem görmüş cam-seramiklerde Florflogopit ile birlikte Forsterit, Enstatit, Spinel ve Wadsyelit fazları tespit edilmiştir.

- e) B_2O_3 ilavesi işlenebilir cam-seramik malzemeler üzerinde belirgin etkilere neden olmuştur. Artan B_2O_3 miktarı ile cam malzemelerin yoğunluklarında azalma meydana gelmiştir. Aynı zamanda camsı geçiş (T_g) sıcaklık değeri de artan katkı miktarı ile düşmüştür.
- f) Kinetik çalışmalarda camların viskoz akış aktivasyon enerjileri (E_c) B0, B3, B7 ve B10 bileşimleri için sırasıyla Kissenger modeline göre 730,10 - 717,09 - 778,01 ve 577,77 kJ/mol ve Ozawa modeline göre 708,55 - 696,06 - 753,87 ve 563,37 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
- g) Kinetik çalışmalarda T_{p1} pik sıcaklığında Norbergit fazının oluştuğu XRD sonuçlarına göre tespit edilmiş ve aktivasyon enerjisinin (E_{a1}) B0, B3, B7 ve B10 bileşimleri için sırasıyla Kissenger modeline göre 604,89 - 454,67-458,53 ve 306,79 kJ/mol ve Ozawa modeline göre 590,59 - 447,56 - 451,29 ve 307,16 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Artan B_2O_3 ilavesinin E_{a1} değerlerini düşürdüğü tespit edilmiştir.
- h) Kinetik çalışmalarında T_{p2} pik sıcaklığında Florflogopit fazının oluştuğu XRD sonuçlarından belirlenmiş ve aktivasyon enerjisinin (E_{a2}) B0, B3, B7 ve B10 bileşimleri için sırasıyla Kissenger modeline göre 560,03 - 439,95-555,36 ve 506,23 kJ/mol ve Ozawa modeline göre 550,96 - 436,38 - 545,78 ve 498,74 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
- i) DSC analizinde uygulanan farklı ısıtma hızlarına bağlı olarak elde edilen termogramlar kullanılarak Avrami parametresi (n) değerleri tespit edilmiş olup n değerlerinin 1,04 – 3,33 değerleri arasında değiştiği bulunmuştur. Sonuçlar, üretilen camlarda ısıl işlemler sonucunda hacim kristallenmesi mekanizmasının olduğunu göstermektedir.
- j) Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmalarında çubuksu ve levhamsı Florflogopit kristallerinin mevcudiyeti tespit edilmiş olup EDS nokta, EDS

alan ve EDS map analizleri de yapılarak yapıdaki flor elementinin varlığı ve miktarına göre Florflogopit kristallerinin varlığı teyit edilmiştir.

- k) Kademeli ısıtıl işlem görmüş cam-seramiklerin SEM mikroyapılarında çubuksu Florflogopitlerin en boy oranları 5 ila 10 arasında gözlemlenmiştir. Direkt ısıtıl işlem görmüş cam-seramiklerin SEM incelemelerinde katmanlı yapıda büyüyen levhamsı Florflogopit kristallerinin de 1 ile 5 μm boyutlarında olduğu görülmüştür.
- l) Camların yoğunluk değerleri $2,6617 - 2,7184 \text{ g/cm}^3$, kademeli ısıtıl işlem görmüş cam-seramiklerin $2,6628 - 2,7243 \text{ g/cm}^3$ ve direkt ısıtıl işlem görmüş cam-seramiklerin $2,6810 - 2,8532 \text{ g/cm}^3$ arasında olduğu tespit edilmiştir. Isıtıl işlem sonrası amorf yapıda kristallerin çökmesi ve büyümesiyle cam-seramiğe dönüşen malzemelerin yoğunlukları artmıştır.
- m) Ergitme yöntemiyle üretilen camların sertlik değerleri 5,041 ile 6,031 GPa arasında tespit edilmiştir. Kademeli ısıtıl işlem gören cam-seramiklerde değerler 4,04 - 5,021 GPa arasında olup, direkt ısıtıl işlem gören cam-seramiklerde ise 6,659 - 3,991 GPa arasında değişmektedir.
- n) Camların kırılma tokluğu değerleri $1,445$ ile $1,793 \text{ MPa.m}^{1/2}$ arasında ölçülmüştür. Kademeli ısıtıl işlem gören cam-seramiklerde bu değerler $1,880 - 3,471 \text{ MPa.m}^{1/2}$ arasında olup, direkt ısıtıl işlem gören cam-seramiklerde ise $1,517 - 2,897 \text{ MPa.m}^{1/2}$ arasında değişmektedir.
- o) İşlenebilirlik testi sonuçlarında kademeli ısıtıl işlem gören cam-seramiklerde kesme enerjisi değerleri 0,291 - 1,930 arasında, işlenebilirlik parametresi değerleri 0,030-0,334 arasında tespit edilmiştir.
- p) Direkt ısıtıl işlem yapılan cam-seramiklerde $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 10 saat ısıtıl işlem iyi işlenebilirlik değerlerinin elde edildiği proses olmuştur. B7 ve B10 cam-

seramiklerinin işlenebilirlik testi değerleri 28,25 ve 31,55 ile en yüksek değerlerdir.

- q) %50 kalsine vermikülit cevheri kullanılarak hazırlanan tüm bileşimler içerisinde en yüksek işlenebilirlik B0 cam-seramiğinde olup 48,66 mm/dk'dır. Ticari ürün olan MACOR cam-seramiğine de aynı şartlar altında işlenebilirlik testi yapılmış ve sonuç 65 mm/dk ölçülmüştür. Kademeli ısıtma işlem sonucunda B0 cam-seramiğinin işlenebilirliği ticari ürüne en yakın değer olup işlenebilirlik uygulamalarında kullanılabilirliği tavsiye edilebilir.
- r) Yüksek B_2O_3 katkılı camların yüksek sıcaklıklarda ve uzun süreli ısıtma işlemlerinde oluşan cam-seramikler işlenebilirlik açısından da olumlu sonuçlar vermiştir.
- s) B_2O_3 katkısız cam bileşiminin kademeli ısıtma işlemi ile üretilmesi işlenebilir cam-seramik uygulamaları için elverişlidir.
- t) Artan B_2O_3 katkısı ve yüksek ısıtma işlem sıcaklığı daha iyi kristal hacme neden olmuş dolayısıyla daha iyi mikro yapılar oluşmuştur. SEM görüntüleri mikro yapıların varlığını göstermiştir.

7.2. Öneriler

- a) Vermikülit cevheri dışında ülkemizde bulunan camsılaşılabilen diğer doğal kayalar ya da atıklar kullanılarak da işlenebilir cam-seramik üretimi araştırılabilir.
- b) Farklı flor katkılarının kullanımı ile üretilen cam-seramik malzemelerin işlenebilirliği araştırılabilir.
- c) Florflogopit dışındaki fazların işlenebilirliğe olan etkileri detaylı bir şekilde incelenebilir.

- d) İşlenebilirlik testleri delme dışında diğer mekanik işleme teknikleri ile de test edilebilir.
- e) Üretilen işlenebilir cam-seramik malzemelerin elektriksel ve manyetik özellikleri üzerinde çalışmalar yapılabilir.



KAYNAKLAR

- [1] Zanotto, E.D., Bright future for glass-ceramics. American Ceramics Society Bulletin., 89 (8): 19-27, 2010.
- [2] Günay, V., Yılmaz, Ş., Cam-Seramikler: Bilim ve teknolojisi, Tübitak MAM Malzeme Enstitüsü, 2010.
- [3] Centre, M.D., Machining Data Handbook., 3rd ed, Vol, 2, Cincinnati: Metcut Research Associates Inc, 1980.
- [4] Mills, B., Machinability of engineering materials, Springer Science & Business Media., 2012.
- [5] Pervaiz, S., Influence of tool materials on machinability of titanium-and nickel-based alloys: A review. Materials and Manufacturing Processes., 29 (3): 219-252, 2014.
- [6] Beall, G., Montierth, M., Smith, G., Bearbeitbare Glaskeramik, 22: 409-415, 1971.
- [7] Yekta, B.E., Hamnabard, Z., Investigation of the Mechanical Properties and Machinability of Fluorophlogopite-Gehlenite Glass-Ceramics. Journal of Ceramic Science and Technology., 4 (4): 193-196, 2013.
- [8] Yekta, B.E., Hamnabard, Z., Sintering and Crystallization Behavior of Machinable Fluorophlogopite-Gehlenite Glass-Ceramic. International Journal of Applied Ceramic Technology., 6 (1): 72-79, 2009.
- [9] Elsen, J., Crystal structure of a fluorophlogopite synthesized in a glass ceramic. Journal of Chemical Research., 1253-1263, 1989.
- [10] Hamzawy, E., Crystallization behaviour of fluorophlogopite glass ceramics. Ceramics Silikat., 45 (3): 89-97, 2001.
- [11] Holand, W., Beall, G.H., Glass-ceramic Technology. John Wiley & Sons, 2019.
- [12] Strnad, Z., Glass-Ceramic Materials. New York: Elsevier, 1986.
- [13] Millan, P.W., Glass Ceramics, 2nd ed, New York, Academic Press, 1979.

- [14] Demirkıran, A.Ş., Yılmaz, Ş., Şen, U., Grain Growth Kinetics of Glass–Ceramic Produced From Power Plant Fly Ash. *International Journal of Applied Ceramic Technology*., 8 (6): 1444-1450, 2011.
- [15] Ercenk, E., Glass and glass-ceramics produced from fly ash and boron waste. *Acta Physica Polonica A*., 125 (2): 626-628, 2014.
- [16] Bayrak, G., Ercenk, E., Yılmaz, Ş., Sintering Behavior and Machinability Properties of Industrial Waste Materials Based Glass-Ceramics. *Acta Physica Polonica A*., 127 (4): 1346-1348, 2015.
- [17] Önen, U., Ercenk, E., Yılmaz, Ş., Development of Machinable Glass-Ceramics Produced from Vermiculite. *Acta Physica Polonica A*., 131 (1): 168-170, 2017.
- [18] Yılmaz, Ş., Özkan, O.T., Günay, V., Crystallization kinetics of basalt glass. *Ceramics International*., 22 (6): 477-481, 1996.
- [19] Öveçoğlu, M., Kuban, B., Özer, H., Characterization and crystallization kinetics of a diopside-based glass-ceramic developed from glass industry raw materials. *Journal of the European Ceramic Society*., 17 (7): 957-962, 1997.
- [20] Pelino, M., Recycling of jarosite waste in the production of glass and glass-ceramic materials. *Interceram*., 47 (1): 22-26, 1998.
- [21] Öveçoğlu, M., Microstructural characterization and physical properties of a slag-based glass-ceramic crystallized at 950 and 1100 C. *Journal of the European Ceramic Society*., 18 (2): 161-168, 1998.
- [22] Romero, M., Rawlings, R.D., Rincón, J.M., Development of a new glass–ceramic by means of controlled vitrification and crystallisation of inorganic wastes from urban incineration. *Journal of the European Ceramic Society*., 19 (12): 2049-2058, 1999.
- [23] Diaz, C., Cordierite glass-ceramic from geothermic waste. *American ceramic society bulletin*., 78 (3): 62-64, 1999.
- [24] Rozenstrauha, I., Glass-ceramic matrix composites made from industrial waste. *Key Engineering Materials*., 206: 867-870, 2002.
- [25] Abdel-Hameed, S.A., Bakr, I., Effect of alumina on ceramic properties of cordierite glass–ceramic from basalt rock. *Journal of the European Ceramic Society*., 27 (2-3): p, 1893-1897, 2007.
- [26] Appendino, P., Production of glass–ceramic bodies from the bottom ashes of municipal solid waste incinerators. *Journal of the European Ceramic Society*., 24 (5): 803-810, 2004.

- [27] <https://www.organikmadencilik.com>. Erişim tarihi: 11.02.2019.
- [28] Grim, R.E., Clay mineralogy. McGraw-Hill, 1968.
- [29] Walker, G., Vermiculite minerals, 1961.
- [30] Velde, B., Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance. Chapman and Hall Ltd, 1992.
- [31] Marcos, C., Rodríguez, I., Expansibility of vermiculites irradiated with microwaves. *Applied Clay Science.*, 51 (1-2): 33-37, 2011.
- [32] Obut, A., Girgin, İ., Hydrogen peroxide exfoliation of vermiculite and phlogopite. *Minerals Engineering.*, 15 (9): 683-687, 2002.
- [33] Bassett, W.A., The geology of vermiculite occurrences. *Clays and Clay Minerals.*, 10 (1): 61-69, 1961.
- [34] Justo, A., Expansibility of some vermiculites. *Applied Clay Science.*, 4 (5-6): 509-519, 1989.
- [35] Mysore, D., Viraraghavan, T., Jin, Y.C., Treatment of oily waters using vermiculite. *Water Research.*, 39 (12): 2643-2653, 2005.
- [36] Suquet, H., Preparation of porous materials by chemical activation of the Lano vermiculite. *Clay Minerals.*, 26 (1): 49-60, 1991.
- [37] Bergaya, F., Theng, B., Lagaly, G., Handbook of clay science. Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [38] Folorunso, O., Microwave processing of vermiculite. University of Nottingham, 2015.
- [39] Muiambo, H.F., Thermal properties of sodium-exchanged palabora vermiculite. *Applied Clay Science.*, 50 (1): 51-57, 2010.
- [40] Andronova, V., A study of the crystalline structure of vermiculite from the Tebinbulak deposit. *Refractories and Industrial Ceramics.*, 48 (2): 91-95, 2007.
- [41] Kogel, J.E., Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses., 2006.
- [42] Brindley, G., Zalba, P.E., Bethke, C.M., Hydrobiotite, a regular 1:1 interstratification of biotite and vermiculite layers. *American Mineralogist.*, 68 (3-4): 420-425, 1983.

- [43] Schoeman, J., Mica and vermiculite in South Africa, *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 89 (1): 1-12, 1989.
- [44] Frank, D., Edmond, L., Feasibility for identifying mineralogical and geochemical tracers for vermiculite ore deposits. 2001.
- [45] Hindman, J.R, Vermiculite. *Vermiculite Technology Newsletter*, 3 (A): 12, 1992.
- [46] Barshad, I., Kishk, F.M., Oxidation of ferrous iron in vermiculite and biotite alters fixation and replaceability of potassium. *Science.*, 162 (3860): 1401-1402, 1968.
- [47] Deer, W., Howie, R.A., & Zussman, J., *An introduction to the rock-forming minerals*. London: Longmans, Green & Co, Ltd, 528, 1966.
- [48] Reeves, G.M., Sims, I., Cripps, J., *Clay materials used in construction*. Geological Society of London, 2006.
- [49] Harraz, H., Hamdy, M., Interstratified vermiculite–mica in the gneiss–metapelite–serpentinite rocks at Hafafit area, Southern Eastern Desert, Egypt: From metasomatism to weathering. *Journal of African Earth Sciences.*, 58 (2): 305-320, 2010.
- [50] Marcos, C., Arango, Y.C., Rodriguez, I., X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. *Applied Clay Science.*, 42 (3-4): 368-378, 2009.
- [51] Marcos, C., Study of the dehydration process of vermiculites by applying a vacuum pressure: formation of interstratified phases. *Mineralogical Magazine.*, 67 (6): 1253-1268, 2003.
- [52] Marcos, C., Rodríguez, I., Expansion behaviour of commercial vermiculites at 1000 C. *Applied Clay Science.*, 48 (3): 492-498, 2010.
- [53] Obut, A., Girgin, I., Yörükoğlu, A., Microwave exfoliation of vermiculite and phlogopite. *Clays and Clay minerals.*, 51(4): 452-456, 2003.
- [54] Hoda, S.N., Hood, W.C., Laboratory alteration of trioctahedral micas. *Clays and Clay minerals.*, 20(6): 343-358, 1972.
- [55] <https://palaboraeurope.co.uk>. Erişim Tarihi: 19.05.2019.
- [56] <https://www.vermiculite.org>. Erişim Tarihi: 11.02.2019.
- [57] El-Mouzdahir, Y., Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment. *Powder Technology.*, 189 (1): 2-5, 2009.

- [58] Marwa, E.M., Meharg, A.A., Rice, C.M., The effect of heating temperature on the properties of vermiculites from Tanzania with respect to potential agronomic applications. *Applied Clay Science.*, 43 (3-4): 376-382, 2009.
- [59] MacKinnon, A., Kingston P.W., Springer, J.S., Vermiculite in the Stanleyville Area. Eastern Ontario., Vol, 31, Ontario Ministry of Northern Development and Mines, 1990.
- [60] Giacomino, A., An approach for arsenic in a contaminated soil: speciation, fractionation, extraction and effluent decontamination. *Environmental Pollution.*, 158 (2): 416-423, 2010.
- [61] Malandrino, M., Adsorption of heavy metals on vermiculite: influence of pH and organic ligands. *Journal of colloid and interface science.*, 299(2): 537-546, 2006.
- [62] Seaborn, D., Jameson, G., Some ion exchange properties of exfoliated vermiculite. *Hydrometallurgy.*, 2 (2): 141-155, 1976.
- [63] Vogel, W., *Glass chemistry*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [64] Macfarlane, A., Martin, G., *Glass: a world history*, University of Chicago Press, 2002.
- [65] Baik, D.S., Mechanical properties of mica glass-ceramics. *Journal of the American Ceramic Society.*, 78(5): 1217-1222, 1995.
- [66] <https://www.cmog.org>. Erişim Tarihi: 19.05.2019.
- [67] Standage, T., *A History of the World in 6 Glasses*. Bloomsbury Publishing USA, 2006.
- [68] Ozawa, T., Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer.*, 12(3): 150-158, 1971.
- [69] Chen, X., Investigation on phase separation, nucleation and crystallization in bioactive glass-ceramics containing fluorophlogopite and fluorapatite. *Ceramics international.*, 24 (5): 401-410, 1998.
- [70] Marotta, A., Buri, A., Kinetics of devitrification and differential thermal analysis. *Thermochimica Acta.*, 25 (2): 155-160, 1978.
- [71] Debenedetti, P.G., Stillinger, F.H., Supercooled liquids and the glass transition. *Nature.*, 410 (6825): 259, 2001.
- [72] Zachariasen, W.H., The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society.*, 54 (10): 3841-3851, 1932.

- [73] Baron S.F., Fünfundzwanzig Jahre Nernstscher Wärmesatz, Springer-Verlag, 1930.
- [74] Tammann, G., Der Glaszustand Leopold Voss, Leipzig, 1933.
- [75] Morey, G.W., The Properties of Glass. New York; Reinhold Publishing Corp.; London: chapman & Hall. Ltd., 1938.
- [76] Jones, G.O., Glass. London, UK: Methuen & Co., 1956.
- [77] Winter, A., Glass formation. Journal of the American Ceramic Society., 40 (2): 54-58, 1957.
- [78] Mackenzie, J.D., Modern aspects of the vitreous state, Vol, 2, Butterworths, 1960.
- [79] Wong, J., Angell, C.A., Glass: structure by spectroscopy. M. Dekker New York, 1976.
- [80] Doremus, R.H., Frieser, R.G., Glass Science. Journal of The Electrochemical Society., 122 (2): 36, 1975.
- [81] Cooper, A.R., Gupta, P.K., An Operational Definition of the Glassy State. Journal of the American Ceramic Society., 58 (11 □ 12): 540-540, 1975.
- [82] Paufler, P.S., Elliott, R., Physics of amorphous materials, Longman Group Ltd., London, New York, 1984.
- [83] Zarzycki, J., Glasses and the vitreous state. Cambridge university press, 1991.
- [84] Varshneya, A.K., Fundamentals of inorganic glasses. Elsevier, 2013.
- [85] Gupta, P.K., Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. Journal of Non-Crystalline Solids., 195 (1-2): 158-164, 1996.
- [86] Shelby, J.E., Introduction to glass science and technology. Royal Society of chemistry, 2005.
- [87] Wright, A.C., Misconceived ASTM Definition of Glass Technology. European Journal of Glass Science and Technology Part A, 50 (2): 127-128, 2009.
- [88] Varshneya, A.K., Mauro, J.C., Comment on misconceived ASTM definition of " Glass" by AC wright, Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A, 51(1): 28-30, 2010.
- [89] Karmakar, B., Rademann, K., Stepanov, A., Glass nanocomposites: synthesis, properties and applications. William Andrew, 2016.

- [90] Tammann, G., Mehl, R.F., The states of aggregation: the changes in the state of matter in their dependence upon pressure and temperature. van Nostrand, 1925.
- [91] Le Bourhis, E., Glass: mechanics and technology. John Wiley & Sons, 2014.
- [92] Jones, G., Glass, Methuen's Monographs on Physical Subjects. Methuen, London, 1956.
- [93] Ito, S., Taniguchi, T., Effect of cooling rate on structure and mechanical behavior of glass by MD simulation. Journal of non-crystalline solids., 349: 173-179, 2004.
- [94] Barton, J., Guillemet, C., Le verre, Science et Technologie, EDP Sciences, 2005.
- [95] Doremus, R.H., Diffusion of water in silica glass. Journal of Materials Research., 10(9): 2379-2389, 1995.
- [96] Guin, J.P., Hardness, toughness, and scratchability of germanium–selenium chalcogenide glasses. Journal of the American Ceramic Society., 85 (6): 1545-1552, 2002.
- [97] Klement, W., Willens, R., Duwez, P., Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys. Nature., 187 (4740): 869-870, 1960.
- [98] Inoue, A., Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. Acta materialia., 48 (1): 279-306, 2000.
- [99] Johnson, W.L., Fundamental aspects of bulk metallic glass formation in multicomponent alloys. Materials science forum., 1996.
- [100] Wang, W.H., Dong, C., Shek, C., Bulk metallic glasses. Materials Science and Engineering: R: Reports., 44(2-3): 45-89, 2004.
- [101] Sheng, H., Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. Nature., 439(7075): 419, 2006.
- [102] McMillan, P., Glass-Ceramics. Non-Metallic Solids, JP Roberts, Vol, 1, Academic Press Inc, (London) Ltd, 1979.
- [103] Pulker, H., Pulker, H., Coatings on glass. Vol, 20, Elsevier, 1999.
- [104] Deubener, J., Updated definition of glass-ceramics. Journal of Non-Crystalline Solids., 501: 3-10, 2018.
- [105] Stookey, S., History of the Development of Pyroceram. Research Management., 1(3): 155-163, 1958.

- [106] Stookey, S., Catalyzed crystallization of glass in theory and practice. *Industrial & Engineering Chemistry.*, 51(7): 805-808, 1959.
- [107] McMillan, P., *Glass-ceramics*. 1964.
- [108] Rampf, M., Controlled parallel crystallization of lithium disilicate and diopside using a combination of internal and surface nucleation. *Frontiers in Materials.*, 3: 47, 2016.
- [109] Halliyal, A., Grain-Oriented Glass-Ceramics for Piezoelectric Devices. *Journal of the American Ceramic Society.*, 67(5): 331-335, 1984.
- [110] Özdoğan, M., %15 Fluorapatit İçeren Potasyum-kalsiyum Mika Cam Seramiklerinin Kristalleşme Davranışları Mikro Yapısı ve İşlenebilirlik Özellikleri. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2003.
- [111] Kurtuldu, F., Kemik Külü İçeren Camlarda ZrO_2 İlavesinin Cam-Seramik Oluşumu Üzerine Etkisi. Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [112] Lifshitz, I.M., Slyozov, V., The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of physics and chemistry of solids.*, 19(1-2): 35-50, 1961.
- [113] Jayanth, C., Nash, P., Factors affecting particle-coarsening kinetics and size distribution. *Journal of materials science.*, 24(9): 3041-3052, 1989.
- [114] Ercenk, E., Bazalt Esaslı SiC Takviyeli Cam ve Cam-Seramik Kaplamaların Özellikleri, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi 2011.
- [115] Ceyhan, T., Production and characterization of a glass-ceramic biomaterial and in vitro and in vivo evaluation of its biological effects. *Acta Orthop Traumatol Turc.*, 41(4): 307-313, 2007.
- [116] Liu, C., Development of glass ceramics made from ferrous tailings and slag in China. *Journal of iron and steel research international.*, 14(2): 73-78, 2007.
- [117] Da Silva, M.J., Glass ceramic sealants belonging to BAS ($BaO-Al_2O_3-SiO_2$) ternary system modified with B_2O_3 addition: A different approach to access the SOFC seal issue. *Journal of the European Ceramic Society.*, 36(3): 631-644, 2016.
- [118] Tong, Z., Preparation of monoclinic celsian glass-ceramic by a solid-state reaction of the $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ eutectic glass. $BaAl_2O_4$ and $SrAl_2O_4$, *Ceramics International.*, 2019.

- [119] Lee, K., Aswath, B., Kinetics of the hexacelsian to celsian transformation in barium aluminosilicates doped with CaO. *International Journal of Inorganic Materials.*, 3(7): 687-692, 2001.
- [120] Lee, K., Aswath, B., Role of mineralizers on the hexacelsian to celsian transformation in the barium aluminosilicate (BAS) system. *Materials Science and Engineering: A.*, 352(1-2): 1-7, 2003.
- [121] Semler, C., Foster, W., Studies in the System $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: IV, The System Celsian-Alumina and the Join Celsian-Mullite. *Journal of the American Ceramic Society.*, 52(12): 679-680, 1969.
- [122] Lin, H., Foster, W., System Baria-Alumina-Silica, V, Ternary System Sanbornite-Celsian-Silica. *J. Am. Ceram. Soc.*, 53(10): 549-551, 1970.
- [123] Zhu, W., Joining of Porous Alumina with a $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass-Ceramic. *Journal of the American Ceramic Society.*, 96(6): 1738-1744, 2013.
- [124] Deer, A., Howie, A., Zussman, J., *Rock-forming minerals, 4A: Framework silicates. Feldspars.*, Geological Soc, 2001.
- [125] Takeuchi, Y., Donnay, G., The crystal structure of hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. *Acta Crystallographica.*, 12(6): 465-470, 1959.
- [126] Ito, J., High temperature solvent growth of anorthite on the join $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-SiO}_2$. *Contributions to Mineralogy and Petrology.*, 59(2): 187-194, 1976.
- [127] Abe, T., Sunagawa, I., Nucleation, growth and stability of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ polymorphs. *Physics and Chemistry of Minerals.*, 17(6): 473-484, 1991.
- [128] Abe, T., Sunagawa, I., Hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ in a high temperature solution; metastable crystallization and transformation to anorthite. *Mineralogical Journal.*, 17(6): 257-281, 1995.
- [129] Ma, C., Krot, A.N., Bizzarro, M., Discovery of dmisteinbergite (hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) in the Allende meteorite: A new member of refractory silicates formed in the solar nebula. *American Mineralogist.*, 98(7):1368-1371, 2013.
- [130] Xiangzhong, R., Preparation and Mechanical Properties for $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System Glass-Ceramics. *Rare Metal Materials and Engineering.*, 2012.
- [131] Xiao, Z.F., Cheng, J.S., Xie, J., Structure Characterization of Sintered $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass-Ceramic Reinforced with Spodumene. *Advanced Materials Research.*, Trans Tech Publ., 2014.
- [132] Zheng, W., Crystallization and properties of some $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass-ceramics with Y_2O_3 addition. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.*, 16: 105-108, 2006.

- [133] Bach, H., Low thermal expansion glass ceramics. Springer Science & Business Media., 2013.
- [134] Öder, B.M., B₂O₃ İlavesinin Lityum alümina silikat Cam-Seramiğinin Kristalleşme Davranışları ve Isıl Genleşme Özelliklerine Etkisi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [135] Dittmer, M., Phase and microstructure formation and their influence on the strength of two types of glass-ceramics. Journal of Non-Crystalline Solids., 384: 55-60, 2014.
- [136] Hwang, S.P., Wu, J.M., Effect of Composition on Microstructural Development in MgO–Al₂O₃–SiO₂ Glass□Ceramics. Journal of the American ceramic Society., 84(5): 1108-1112, 2001.
- [137] Mei, S., Yang, J., Ferreira, J.M., Sol-gel derived P₂O₅-doped cordierite powders: characterization and phase transformation. Materials research bulletin., 36(5-6): 799-810, 2001.
- [138] Kim, B., Lee, K., Crystallization and sinterability of cordierite-based glass powders containing CeO₂. Journal of materials science., 29(24): 6592-6598, 1994.
- [139] Han, L., Crystallization, structure and characterization of MgO–Al₂O₃–SiO₂–P₂O₅ transparent glass-ceramics with high crystallinity. Journal of Non-Crystalline Solids., 481: 123-131, 2018.
- [140] Okuyama, M., Fukui, T., Sakurai, C., Phase transformation and mechanical properties of B₂O₃-doped cordierite derived from complex-alkoxide. Journal of materials science., 28(16): 4465-4470, 1993.
- [141] Wu, J.M., Hwang, S.P., Effects of (B₂O₃, P₂O₅) additives on microstructural development and phase□transformation kinetics of stoichiometric cordierite glasses. Journal of the American Ceramic Society., 83(5): 1259-1265, 2000.
- [142] Alişer, B., Yıldız, S., Keleştemur, O., Atık Mermer Tozu ve Cam Lif Katkılı Çimento Harçlarının Sülfat Etkisi Altındaki Mekanik ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Fen Bilimleri Dergisi., 29(2), 2017.
- [143] Çınar, A., Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ Camlarının Kontrollü Kristalizasyonu ve Kimyasal Kararlılıkları, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2003.
- [144] <https://www.corning.com/worldwide/en.html>, Erişim tarihi: 11.02.2019.
- [145] Beall, G.H., Stookey S., (1915–2014): Pioneering Researcher and Adventurer. Frontiers in Materials., 3: 37, 2016.

- [146] <https://www.schott.com/turkey/turkish/index.html>, Erişim tarihi: 11.02.2019.
- [147] Beall, G., Structure, Properties, and applications of Glass-Ceramics. Advances in Nucleation and crystallization in Glasses., 251-261, 1971.
- [148] Malament, K.A., Grossman, D.G., The cast glass-ceramic restoration. The Journal of prosthetic dentistry., 57(6): 674-683, 1987.
- [149] Beall, G.H., Pinckney, L.R., High modulus glass-ceramics containing fine grained spinel-type crystals. Google Patents, 1995.
- [150] Beall, G.H., Pinckney, L.R., Nanophase glass-ceramics. Journal of the American Ceramic Society., 82(1): 5-16, 1999.
- [151] Schubert, T., Clinical indications for the use of Jena bioactive, mechanically modifiable glass ceramics in orthopedics and traumatology. Beitrage zur Orthopadie und Traumatologie., 35(1): 7-16, 1988.
- [152] Beleites, E., Rechenbach, G., Implantologie in der Kopf-Hals-Chirurgie-gegenwärtiger Stand. HNO Praxis heute., Springer, 169-199, 1992.
- [153] Pinkert, E., Individuell hergestellte enossale offene Zahnimplantate aus Glaskeramik BIOVERIT. Zahn-Mund-Kieferheilk., 78: 411-416, 1990.
- [154] Shelby, J., Schubert, U., Introduction to glass science and technology. Angewandte Chemie-English Edition., 36(20): 2248-2248, 1997.
- [155] Augis, J., Bennett, J., Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry., 13(2): 283-292, 1978.
- [156] McMillan, P.W., The crystallization of glasses. J. Non-cryst. Sol., 52: 67-76, 1982.
- [157] Uno, T., Kasuga, T., Nakajima, K., High-strength mica-containing glass-ceramics. Journal of the American Ceramic Society., 74(12): 3139-3141, 1991.
- [158] Hoda, S., Alkaline earth mica glass-ceramics. Nucleation and crystallization in glasses., 287-300, 1982.
- [159] Bapna, M., Mueller, H., Study of devitrification of Dicor glass. Biomaterials., 17(21): 2045-2052, 1996.
- [160] Bezjak, A., Determination of kinetic parameters for nucleation and growth from DTA data. Thermochimica acta., 221(1): 23-39, 1993.

- [161] Chyung, C., Fluorophlogopite mica glass-ceramics. Proceedings of 10th International Glass Congress., The Ceramic Society of Japan, 1974.
- [162] Höland, W., A new type of phlogopite crystal in machineable glass ceramics. Glass technology., 24(6): 318-322, 1983.
- [163] Grossman, D.G., Machinable glass-ceramics based on tetrasilicic mica. Journal of the American Ceramic Society., 55(9): 446-449, 1972.
- [164] Li, H., Study on machinable glass-ceramic containing fluorophlogopite for dental CAD/CAM system. Journal of Materials Science: Materials in Medicine., 17(11): 1133-1137, 2006.
- [165] Taruta, S., Crystallization process and some properties of novel transparent machinable calcium-mica glass-ceramics. Ceramics International., 34(1): 75-79, 2008.
- [166] Zhao, Y., Effect of dental heat pressing on the microstructure of SiO₂-K₂O-B₂O₃-MgO-F glass-ceramic. International Journal of Applied Ceramic Technology., 5(6): 649-656, 2008.
- [167] Al-Shammery, H., Novel machinable mica based glass ceramics for dental applications. Glass technology., 45(2): 88-90, 2004.
- [168] Wood, D., An investigation into the crystallization of Dicor glass-ceramic. Journal of materials science letters., 18(13): 1001-1002, 1999.
- [169] Eitel, W., Hatch, R., Denny, M., Synthetic mica investigations: II. role of fluorides in mica batch reactions. Journal of the American Ceramic Society., 36(10): 341-348, 1953.
- [170] Beall, G.H., Mica glass-ceramics. Google Patents, 1972.
- [171] Daniels, W., Moore, R., Crystallization of a tetrasilicic fluormica glass. Journal of the American Ceramic Society., 58(5-6): 217-221, 1975.
- [172] Grossman, D., The formation of chips in a machineable glass-ceramic. Glass Technol., 24(1): 11, 1983.
- [173] Bednarik, J., Richter, P., A machineable glass ceramic based on a crystalline phase other than fluorophlogopite. Glass technology., 27(2): 60-68, 1986.
- [174] Boccaccini, A., Machinability and brittleness of glass-ceramics. Journal of Materials Processing Technology., 65(1-3): 302-304, 1997.
- [175] Cheng, K., Wan, J., Liang, K., Isothermal DTA study on crystallization of mica composition-based glass. Journal of non-crystalline solids., 215(2-3): 134-139, 1997.

- [176] Höche, T., Habelitz, S., Khodos, I., Origin of unusual fluorophlogopite morphology in mica glass-ceramics of the system $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--K}_2\text{O--Na}_2\text{O--F}_2$. *Journal of crystal growth*., 192(1-2): 185-195, 1998.
- [177] Gebhardt, A., TEM study on the origin of cabbage-shaped mica crystal aggregates in machinable glass-ceramics. *Acta materialia*., 47(17): 4427-4434, 1999.
- [178] Goswami, M., Study of some thermal and mechanical properties of magnesium aluminium silicate glass ceramic. *Ceramics international*., 28(6): 585-592, 2002.
- [179] Tian, J., Effect of fluorine content on the crystallization of fluorsilicic mica glass. *Journal of materials science*., 37(9): 1789-1792, 2002.
- [180] Henry, J., Hill, R., The influence of lithia content on the properties of fluorophlogopite glass-ceramics. I. Nucleation and crystallisation behaviour. *Journal of non-crystalline solids*., 319(1-2): 1-12, 2003.
- [181] Henry, J., Hill, R., The influence of lithia content on the properties of fluorophlogopite glass-ceramics. II. Microstructure hardness and machinability. *Journal of non-crystalline solids*., 319(1-2): 13-30, 2003.
- [182] Yekta, B.E., Nia, S.H., Alizadeh, P., The effect of B_2O_3 , PbO and P_2O_5 on the sintering and machinability of fluormica glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*., 25(6): 899-902, 2005.
- [183] Taruta, S., Fujisawa, R., Kitajima, K., Preparation and mechanical properties of machinable alumina/mica composites. *Journal of the European Ceramic Society*., 26(9): 1687-1693, 2006.
- [184] Faeghi-Nia, A., Marghussian, V., Taheri-Nassaj, E., Effect of B_2O_3 on crystallization behavior and microstructure of $\text{MgO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--F}$ glass-ceramics. *Ceramics international*., 33(5): 773-778, 2007.
- [185] Yu, L., Xiao, H., Cheng, Y., Influence of magnesia on the structure and properties of $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--F}$ glass-ceramics. *Ceramics International*., 34(1): 63-68, 2008.
- [186] Zhang, W., Gao, H., Preparation of Machinable Fluor amphibole Glass-Ceramics from Soda-Lime Glass and Fluormica. *International Journal of Applied Ceramic Technology*., 5(4): 412-418, 2008.
- [187] Banijamali, S., Crystallization and sintering characteristics of $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ glasses in the presence of TiO_2 , CaF_2 and ZrO_2 . *Thermochimica Acta*., 488(1-2): 60-65, 2009.

- [188] Taruta, S., Crystallization process and some properties of calcium mica–apatite glass-ceramics. *Journal of non-crystalline solids.*, 296(3): 201-211, 2001.
- [189] Alizadeh, P., Yekta, B.E., Gervei, A., Effect of Fe_2O_3 addition on the sinterability and machinability of glass-ceramics in the system $\text{MgO–CaO–SiO}_2\text{–P}_2\text{O}_5$. *Journal of the European Ceramic Society.*, 24(13): 3529-3533, 2004.
- [190] Wang, P., Influence of nucleation agents on crystallization and machinability of mica glass–ceramics. *Ceramics International.*, 35(7): 2633-2638, 2009.
- [191] Maiti, P., Influence of barium oxide on the crystallization, microstructure and mechanical properties of potassium fluorophlogopite glass–ceramics. *Ceramics International.*, 38(1): 251-258, 2012.
- [192] Mallik, A., Some studies on nucleation, crystallization, microstructure and mechanical properties of mica glass-ceramics in the system $0,2 \text{ BaO} \cdot 0,8 \text{ K}_2\text{O} \cdot 4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgF}_2$. *Ceramics International.*, 39(3): 2551-2559, 2013.
- [193] Mukherjee, D.P., Das, S.K., Synthesis and characterization of machinable glass-ceramics added with B_2O_3 . *Ceramics International.*, 40(8): 12459-12470, 2014.
- [194] Baik, D., Effect of the aspect ratio of mica crystals and crystallinity on the microhardness and machinability of mica glass-ceramics. *Journal of materials processing technology.*, 67(1-3): 50-54, 1997.
- [195] El-Meliegy, E.M., Machinable spodumene–fluorophlogopite glass ceramic. *Ceramics international.*, 30(6): 1059-1065, 2004.
- [196] Silva Jr.C., Preparation of glass-ceramics from vermiculite clay mineral. *Journal of Ceramic Processing Research.*, 15(5): 360-365, 2014.
- [197] Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., Principles of instrumental analysis. Cengage learning, 2017.
- [198] Yılmaz, Ş., Ates, A., Ercenk, E., Crystallization kinetics of basalt-based glass-ceramics for solid oxide fuel cell application. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*, 134(1): 291-295, 2018.
- [199] Chen, F., Kinetic studies of crystallization of synthetic mica glass. *Journal of the American Ceramic Society.*, 46(10): 476-484, 1963.
- [200] Henderson, D.W., Thermal analysis of non-isothermal crystallization kinetics in glass forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 30(3): 301-315, 1979.

- [201] Bansal, N., P., Kinetics of Crystallization of $\text{ZrF}_4\text{-BaO}_2\text{-LaF}_3$ Glass by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of the American Ceramic Society.*, 66(4): 233-238, 1983.
- [202] Takei, T., Crystallization kinetics of mullite from $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses under non-isothermal conditions. *Journal of the European Ceramic Society.*, 21(14): 2487-2493, 2001.
- [203] Francis, A., Crystallization kinetic of glass particles prepared from a mixture of coal ash and soda-lime cullet glass. *Journal of non-crystalline solids.*, 333(2): 187-193, 2004.
- [204] Francis, A., Non-isothermal crystallization kinetics of a blast furnace slag glass. *Journal of the American Ceramic Society.*, 88(7): 1859-1863, 2005.
- [205] Liao, L.C., Hsieh, Y.P., Kinetic analysis of poly (vinyl butyral)/glass ceramic thermal degradation using non-linear heating functions. *Polymer degradation and stability.*, 89(3): 545-552, 2005.
- [206] Goel, A., Non-isothermal crystallization kinetic studies on $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 353(24-25): 2383-2391, 2007.
- [207] Arora, A., Non-isothermal crystallization kinetics of $\text{ZnO-BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 354(33): 3944-3951, 2008.
- [208] Ercenk, E., The crystallization kinetics of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ base glass system. *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 387: 101-106, 2014.
- [209] Ercenk, E., Yılmaz, Ş., Crystallization kinetics of mica glass-ceramic in the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-F}_2$ system. *Journal of Ceramic Processing Research.*, 16(1): 169-175, 2015.
- [210] Ercenk, E., Güven, B., and Yılmaz, Ş., Crystallization kinetics of machinable glass ceramics produced from volcanic basalt rock. *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 498: 262-271, 2018.
- [211] Watson, E.S., O'Neill, M.J., Differential microcalorimeter. Google Patents, 1966.
- [212] Watson, E., A Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry.*, 36(7): 1233-1238, 1964.
- [213] Thomas, L.C., Modulated dsc why modulated dsc?; an overview and summary of advantages and disadvantages relative to traditional dsc. *TA Instruments Technical Paper TP.*, 6, 2005.

- [214] Žnidaršič-Pongrac, V., Kolar, D., The crystallization of diabase glass. *Journal of materials science.*, 26(9): 2490-2494, 1991.
- [215] Arora, A., Crystallization kinetics of BaO–ZnO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ glass. *Physica B: Condensed Matter.*, 403(10-11): 1738-1746, 2008.
- [216] Yılmaz, Ş., Günay, V., Crystallization kinetics of SiO₂-MgO-3CaO-P₂O₅-Al₂O₃-ZrO₂ glass. *Materials Science-Poland.*, 25(3), 2007.
- [217] Shi, J., Kinetic analysis of crystallization in Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃-BaO glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 491: 106-113, 2018.
- [218] Francis, A., Crystallization kinetics of magnetic glass–ceramics prepared by the processing of waste materials. *Materials Research Bulletin.*, 41(6): 1146-1154, 2006.
- [219] Ray, C.S., Huang, W., Day, D.E., Crystallization kinetics of a lithia–silica glass: effect of sample characteristics and thermal analysis measurement techniques. *Journal of the American Ceramic Society.*, 74(1): 60-66, 1991.
- [220] Clupper, D., Hench, L., Crystallization kinetics of tape cast bioactive glass 45S5. *Journal of non-crystalline solids.*, 318(1-2): 43-48, 2003.
- [221] Karamanov, A., Pelino, M., Crystallization phenomena in iron-rich glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 281(1-3): 139-151, 2001.
- [222] Ozawa, T., A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the chemical society of Japan.*, 38(11): 1881-1886, 1965.
- [223] Panyata, S., Crystallization kinetic of Er³⁺-doped BiO_{1,5}-GeO₂-BO_{1,5} glass-ceramic. *Ceramics International.*, 44: 46-49, 2018.
- [224] Akhtar, K., Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. *Handbook of Materials Characterization.*, Springer, 113-145, 2018.
- [225] Goldstein, J., Practical scanning electron microscopy: electron and ion microprobe analysis. *Springer Science & Business Media.*, 2012.
- [226] McMahon, G., Instrumentation, Guide to Laboratory, Portable and Miniaturized Instruments John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [227] Alyamani, A., Lemine, O., FE-SEM characterization of some nanomaterial. *Scanning electron microscopy.*, IntechOpen, 2012.

- [228] Yılmaz, Ş., Volkanik bazalt kayaçlarından cam-seramik malzeme üretim koşullarının araştırılması ve özelliklerinin incelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1997.
- [229] Chandler, H., Introduction to hardness testing, Hardness testing. USA: ASM International, 1-13, 1999.
- [230] McColm, I.J., Ceramic hardness. Springer Science & Business Media, 2013.
- [231] Dowling, N., Mechanical behavior of materials Prentice-Hall. Englewood Cliffs., 347, 1993.
- [232] Chantikul, P., A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II. strength method. Journal of the American Ceramic Society., 64(9): 539-543, 1981.
- [233] Tooley, F.V., The Handbook of Glass Manufacture. Vol, II, Books for Industry, Inc., New York, 1974.
- [234] Evans, A.G., Charles, E.A., Fracture toughness determinations by indentation. Journal of the American Ceramic society., 59(7-8): 371-372, 1976.
- [235] Luo, W., Effect of B₂O₃ on the crystallization, structure and properties of MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics. Ceramics International., 45(18): 24750-24756, 2019.
- [236] Thieme, K., Rüssel, C., Nucleation inhibition despite lower glass viscosities-Effect of the B₂O₃, Na₂O and K₂O addition on the crystallization behavior of lithium disilicate glasses. Ceramics International., 43(13): 9644-9652, 2017.
- [237] Henry, J., The investigation of the crystalline phases development in Macor glass-ceramic. Journal of the European Ceramic Society., 38(1): 245-251, 2018.
- [238] Rad, B.A., Alizadeh, P., Pressureless sintering and mechanical properties of SiO₂–Al₂O₃–MgO–K₂O–TiO₂–F (CaO–Na₂O) machinable glass–ceramics. Ceramics International., 35(7): 2775-2780, 2009.
- [239] Venkateswaran, C., Development of Machinable Glass-Ceramic without Nucleating Agents. Materials Science Forum., Trans Tech Publ, 2015.
- [240] Çiçekli, A., Ercenk, E., Yılmaz, Ş., Doğal kayaç esaslı mika cam-seramiklerinin sinterlenme ve işlenebilirlik özellikleri. Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry, 2(3): 15-18, 2015ç

- [241] Ercenk, E., Yılmaz, Ş., Sintering Behavior and Machinability in Mica Glass-Ceramic of the System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-F}$. *Acta Physica Polonica A.*, 125(2): 629-631, 2014.
- [242] Mukherjee, D.P., Das, S.K., Influence of TiO_2 content on the crystallization and microstructure of machinable glass-ceramics. *Journal of Asian Ceramic Societies.*, 4(1): 55-60, 2016.
- [243] Mukherjee, D.P., Molla, A.R., Das, S.K., The influence of MgF_2 content on the characteristic improvement of machinable glass ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 433: 51-59, 2016.
- [244] Anıkın, I., Ljunovskygurov, Y., Popova, N., Peculiarities of Fluorophlogopite Crystallization In Leucite-Forsterite-Sellaite System. *Geokhimiya.*, (9): 1354-1361, 1976.
- [245] Liu, X., Ding, C., Plasma-sprayed wollastonite 2M/ ZrO_2 composite coating. *Surface and Coatings Technology.*, 172(2-3): 270-278, 2003.
- [246] McMillan, P., *Non-Metallic Solids, Glass Ceramics*. Academic Press London, 1979.
- [247] Bayrak, G., Yerli Bazaltılardan Üretilen Cam-Seramik Esaslı Tozların Plazma Sprey Kaplamalarda Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2009.
- [248] Shelestak, L., Glasses and glass-ceramics from naturally occurring $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ materials (I) glass formation and properties. *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 27(1): 75-81, 1978.
- [249] Karamanov, A., Piscicella, P., Pelino, M., The effect of Cr_2O_3 as a nucleating agent in iron-rich glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society.*, 19(15): 2641-2645, 1999.
- [250] Nassar, A., Fluorophlogopite ceramic via sintering of glass using inexpensive natural raw materials. *Ceramics International.*, 38(3): 1921-1926, 2012.
- [251] Abdel-Hameed, S., Preparation and characterization of mica glass-ceramics as hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy.*, 42(10): 6829-6839, 2017.
- [252] Sun, Y., Fabrication and properties of dense α -cordierite glass-ceramic coating on porous $\text{BN/Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ceramic. *Journal of the European Ceramic Society.*, 38(14): 4749-4755, 2018.
- [253] Xu, X., Fabrication and characterization of cordierite-based glass-ceramic adhesives for bonding solar heat transmission pipelines. *Ceramics International.*, 43(1): 149-156, 2017.

- [254] Sooksaen, P., Effect of K_2O/SiO_2 ratio on the crystallization of leucite in silicate-based glasses. *Journal of Metals, Materials and Minerals.*, 20(1), 2017.
- [255] Bansal, N.P., Doremus, R., H., *Handbook of glass properties*, Elsevier, 2013.
- [256] Maiti, P., Influence of fluorine content on the crystallization and microstructure of barium fluorophlogopite glass-ceramics. *Ceramics International.*, 36(1): 115-120, 2010.
- [257] Behraznia, T., *Machinability of fluormica glass-ceramics of high mica volume fraction*. *Journal of the European Ceramic Society.*, 2019.
- [258] Lawn, B., Marshall, D., Hardness, toughness, and brittleness: an indentation analysis. *Journal of the American ceramic society.*, 62(7-8): 347-350, 1979

ÖZGEÇMİŞ

Umut ÖNEN, 1984 yılında Sivas'ta doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sivas'ta tamamladı. 2002 yılında Selçuk Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2004 yılında başladığı Cumhuriyet Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2010 yılında bitirdi. 2010 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2012 yılında Cumhuriyet Üniversitesi'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı akabinde yüksek lisans eğitimine Cumhuriyet Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde devam etti. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde doktora eğitimine başladı.