

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

**Zn/Ti ORANININ ZMAS (ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂)
CAM-SERAMİKLERİN KRİSTALLENME DAVRANIŞI
ÜZERİNE OLAN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şeyda GEDİK ÖZTÜRK

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

Ağustos 2022

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

**Zn/Ti ORANININ ZMAS (ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂)
CAM-SERAMİKLERİN KRİSTALLENME DAVRANIŞI
ÜZERİNE OLAN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şeyda GEDİK ÖZTÜRK

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

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

**Jüri Başkanı
Prof. Dr. Nil TOPLAN**

**Üye
Prof. Dr. Özkan ÖZDEMİR**

**Üye
Dr. Öğretim Üyesi Nuray
CANİKOĞLU**

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.

Şeyda GEDİK ÖZTÜRK

05.08.2022

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın gerçekleşmesinde, değerli bilgilerini, desteğini ve tecrübesini benimle paylaşan, yüksek lisans eğitimim boyunca bana olan inancı ve hoşgörüsü için değerli tez danışman hocam sayın Prof. Dr. Nil TOPLAN'a öncelikle teşekkür ve saygılarımı sunarım. Ayrıca, deneysel çalışmalarında bilgi ve tavsiyelerini benimle paylaşarak destek olan sayın hocam Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında her türlü imkanlarından yararlandığım Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na, tüm bölüm öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine teşekkür ederim. Tüm deneysel çalışmalarımın yürütülmesi ve sonuçlandırılması sırasında emeği geçen değerli çalışma arkadaşlarım Metalurji Malzeme Yüksek Mühendisi Zafer Yavuz MERKİT'e, Ar. Gör. Bahadır AYDIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez çalışmamda ZMAS cam-seramiklerin elektriksel özelliklerinin tespiti için Gebze Teknik Üniversitesinden Prof. Dr. Sedat ALKOY'a desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında yanımda olan ve tez çalışma sürecimde bana olan desteğini hiç esirgemeyen sevgili eşim Ömer Faruk ÖZTÜRK'e ve sevgilerini sürekli yanımda hissettiğim, bu süreçte sonsuz destek ve motivasyonları ile hep yanımda olan canım annem Sevim GEDİK, babam Ömer GEDİK ve kardeşim Ahmet GEDİK'e minnettarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLOLAR LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
SUMMARY	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
CAM VE CAM-SERAMİKLER.....	3
2.1. Camın Tarihçesi ve Tanımı	3
2.2. Camı Oluşturan Oksitler	6
2.2.1. Cam iskeletini oluşturan oksitler	6
2.2.2. Modifiye edici oksitler	7
2.2.3. Aracılar	7
2.3. Cam Oluşum Teorileri	8
2.3.1. Cam oluşumunun yapısal teorileri	8
2.3.2. Cam oluşumunun kinetik teorileri	11
2.4. Cam-seramik Tanımı ve Tarihçesi	12
2.5. Cam-seramik Üretimi	15
2.5.1. Geleneksel cam-seramik üretimi (İki aşamalı)	15
2.5.2. Modifiye edilmiş geleneksel cam-seramik üretimi (Tek aşamalı ısıtma işlemi)	16

2.5.3. Petrurgic yöntemi	16
2.5.4. Toz yöntemiyle cam-seramik üretimi	16
2.5.5. Sol-jel yöntemi ile cam-seramik üretimi	18
2.6. Cam-seramiklerin Genel Özellikleri	18
2.6.1. Mikroyapı ve Porozite	18
2.6.2. Yoğunluk	19
2.6.3. Kimyasal kararlılık	20
2.6.4. Termal özellikler	20
2.6.5. Mekanik özellikler	21
2.6.6. Sertlik	21
2.6.7. Elektriksel özellikler	21
2.7. Cam-seramik Sistemleri	23
2.7.1. MAS cam-seramik sistemi	23
2.7.2. CAS cam-seramik sistemi	24
2.7.3. ZAS cam-seramik sistemi	25
2.7.4. BAS cam-seramik sistemi	26
2.7.5. LAS cam-seramik sistemi	27
2.8. Cam-seramiklerin Uygulama Alanları	27
2.8.1. Ticari cam-seramikler	29
2.8.2. İşlenebilir cam-seramikler	29
2.8.3. Dental cam-seramikler	29
2.8.4. Transparan cam-seramikler	30
2.8.5. Düşük sıcaklıkta beraber sinterlenen cam-seramikler (LTCC) ..	31

BÖLÜM 3.

ZnO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (ZMAS) CAM-SERAMİKLER	33
--	----

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMA	38
4.1. Deney Programı	39
4.2. Hammaddeler ve Cam Bileşiminin Hazırlanması	40
4.3. Ergitme	41

4.4. Öğütme	42
4.5. Termal Analiz (DTA)	43
4.6. Şekillendirme	44
4.7. Kristalizasyon İşlemleri	45
4.8. Metalografik Hazırlıklar	48
4.9. X-ışınları Difraksiyon Analizi (XRD)	48
4.10. Taramalı Elektron Mikroskobu	49
4.11. Yoğunluk Testi	49
4.12. Mikrosertlik Testi	50
4.13. Dielektrik Ölçüm	50

BÖLÜM 5.

DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME	52
5.1. Termal Analiz Sonuçları	52
5.2. Faz Analizi Sonuçları	56
5.2.1. ZMAS esaslı camlara ait faz analizi	56
5.2.2. ZMAS esaslı cam-seramiklere ait faz analizi	56
5.2.2.1. ZMAS-1 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi	57
5.2.2.2. ZMAS-2 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi	60
5.2.2.3. ZMAS-3 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi	64
5.3. Mikroyapı Analizi Sonuçları	70
5.3.1. ZMAS esaslı cam-seramiklere ait mikroyapı analizi	70
5.3.1.1. ZMAS-1 kodlu cam-seramiklere ait mikroyapı analizi	71
5.3.1.2. ZMAS-2 kodlu cam-seramiklere ait mikroyapı analizi	73
5.3.1.3. ZMAS-3 kodlu cam-seramiklere ait mikroyapı analizi	76
5.4. Yoğunluk Testi Sonuçları	80
5.5. Mikrosertlik Testi Sonuçları	83
5.6. Dielektrik Testi Sonuçları	86

BÖLÜM 6.

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	90
6.1. Genel Sonuçlar	90

6.2. Öneriler	92
KAYNAKÇA	93
ÖZGEÇMİŞ	98



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angstrom
ASTM	: American Society for Testing Material
BAS	: BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sistemi
CAS	: CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sistemi
cm	: Santimetre
CTE	: Termal genleşme katsayısı
dk	: Dakika
d _s	: Sıvı yoğunluğu
DTA	: Diferansiyel termal analiz
EDS	: Enerji dağılım spektroskopisi
g	: Gram
GPa	: Giga pascal
HV	: Vickers Sertliği
K	: Kelvin
kg	: Kilogram
LAS	: Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sistemi
m	: Metre
MAS	: MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sistemi
MHz	: Megahertz
mm	: Milimetre
MPa	: Mega pascal
M.Ö	: Milattan önce
M.S	: Milattan sonra
N	: Newton
nm	: Nanometre
RA, RO	: İyonik yarıçaplar

rpm	: Devir sayısı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
sn	: Saniye
t	: Süre
T	: Sıcaklık
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
T _g	: Camı geçiş sıcaklığı
TG	: Termogravimetri
T _m	: Ergime noktası
T _N	: Çekirdeklenme sıcaklığı
T _n	: Maksimum kristallenme hızı sıcaklığı
T _{NG}	: Çekirdeklenme ve kristal büyümesinin örtüştüğü sıcaklık
T _p	: Kristallenme sıcaklığı
W	: Watt
W _a	: Numunenin kuru ağırlığı
W _b	: Sıvı içerisindeki numunenin ağırlığı
W _c	: Sıvı emdirilmiş numune ağırlığı
XRD	: X-ışınları difraksiyon analizi
YY.	: Yüzyıl
ZAS	: ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sistemi
ZMAS	: ZnO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sistemi
Ω	: Ohm
ρ	: Yoğunluk
ΔT	: Ekzotermik pikin yarı yüksekliğindeki genişlik
μm	: Mikrometre
β	: Isıtma hızı
ε _r	: Dielektrik sabiti
tanδ	: Dielektrik enerji kayıp faktörü
°C	: Santigrat

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Obsidyen	3
Şekil 2.2. Bohemya’da 15. Yüzyıl başlarında cam üretimi	5
Şekil 2.3. SiO ₂ ’nin kristal ağ yapısı	7
Şekil 2.4. Cam oluşumunun tipik bir süre-sıcaklık-dönüşüm (T-T-T) diyagramı	12
Şekil 2.5. Camın cam-seramiğe dönüşümü (a) çekirdek oluşumu, (b) çekirdek üzerinde kristal oluşumu, (c) cam-seramiğin mikro yapısı	13
Şekil 2.6. İç çekirdeklenme olmadan camın kristallenme süreci	13
Şekil 2.7. Cam-seramik oluşturmak için bir camın kristalleştirilmesi. (a) Çekirdeklenme ve büyüme hızlarının sıcaklık ile ilişkisi ve az miktarda örtüşmesi (b) iki aşamalı ısıl işlem	15
Şekil 2.8. Toz yöntemi ile cam-seramik üretiminin şeması, a) kompakt cam (toz şeklinde), b) yoğunlaşma ve kristalizasyonun başlaması, c) cam-seramik	17
Şekil 2.9. MAS sisteminde cam oluşum bölgesi	24
Şekil 2.10. CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ faz diyagramı	25
Şekil 2.11. ZAS Sisteminde cam oluşum bölgesi	26
Şekil 2.12. BAS Sisteminde cam oluşum bölgesi	26
Şekil 2.13. LAS sisteminde cam oluşum bölgesi	27
Şekil 2.14. Cam-seramik dış örneği	30
Şekil 4.1. Deneysel çalışma akış diyagramı	38
Şekil 4.2. MSE marka bilyalı değirmen	41
Şekil 4.3. a. Asansörlü ergitme fırını b. Tavlama fırını	42
Şekil 4.4. Cam plakalar a. ZMAS-1, b. ZMAS-2 ve c. ZMAS-3	42
Şekil 4.5. Gezegenel değirmen b. Öğütülen ZMAS Cam Tozu	43
Şekil 4.6. MSE marka manuel pres	45

Şekil 4.7. 800°C sıcaklıkta 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterlenen ZMAS-1 ZMAS-2 ve ZMAS-3 cam-seramiklere ait makro görüntüler	46
Şekil 4.8. 850°C sıcaklıkta 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterlenen ZMAS-1 ZMAS-2 ve ZMAS-3 cam-seramiklere ait makro görüntüler	46
Şekil 4.9. 900°C sıcaklıkta 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterlenen ZMAS-1 ZMAS-2 ve ZMAS-3 cam-seramiklere ait makro görüntüler	47
Şekil 4.10. 950°C sıcaklıkta 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterlenen ZMAS-1 ZMAS-2 ve ZMAS-3 cam-seramiklere ait makro görüntüler	47
Şekil 4.11. X-ışınları difraksiyon analiz cihazı	48
Şekil 4.12. Taramalı elektron mikroskobu	49
Şekil 5.1. a. ZMAS-1, b. ZMAS-2 ve c. ZMAS-3 kodlu camlara ait DTA grafikleri	54
Şekil 5.2. ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu camlara ait XRD faz analizleri	56
Şekil 5.3. 800°C’de 1, 3 ve 5 saat, sinterlenen ZMAS-1 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi	57
Şekil 5.4. 850°C’de 1, 3 ve 5 saat sinterlenen ZMAS-1 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi	58
Şekil 5.5. 900°C’de 1, 3 ve 5 saat sinterlenen ZMAS-1 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi	58
Şekil 5.6. 950°C’de 1, 3 ve 5 saat sinterlenen ZMAS-1 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi	59
Şekil 5.7. 800-950°C’de a. 1 saat ve b. 5 saat sinterlenen ZMAS-1 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi	60
Şekil 5.8. 800°C’de 1-5 saat sinterlenen ZMAS-2 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi	61
Şekil 5.9. 850°C’de 1-5 saat sinterlenen ZMAS-2 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi	62
Şekil 5.10. 900°C’de 1-5 saat sinterlenen ZMAS-2 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi	62
Şekil 5.11. 950°C’de 1-5 saat sinterlenen ZMAS-2 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi	63

Şekil 5.12. 800- 950°C’de a. 1 saat ve b. 5 saat sinterlenen ZMAS-2 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi	64
Şekil 5.13. 800°C’de 1-5 saat sinterlenen ZMAS-3 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi	65
Şekil 5.14. 850°C’de 1-5 saat sinterlenen ZMAS-3 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi	66
Şekil 5.15. 900°C’de 1-5 saat sinterlenen ZMAS-3 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi	66
Şekil 5.16. 950°C’de 1-5 saat sinterlenen ZMAS-3 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi	67
Şekil 5.17. 800- 950°C’de a. 1 saat ve b. 5 saat sinterlenen ZMAS-3 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi	68
Şekil 5.18. ZMAS-1 kodlu cam-seramik numunelerin farklı sıcaklık ve sürelerdeki kırık yüzey SEM görüntüleri	72
Şekil 5.19. ZMAS-1 kodlu 900°C 5 saat sinterlenmiş numuneye ait (a) mikroyapısı (b) genel EDS analizi (c-h) sırasıyla 1-5 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve (i) elementel analiz tablosu	73
Şekil 5.20. ZMAS-2 kodlu cam-seramik numunelerin farklı sıcaklık ve sürelerdeki kırık yüzey SEM görüntüleri	74
Şekil 5.21. ZMAS-2 kodlu 950°C 3 saat sinterlenmiş numuneye ait (a) mikroyapısı (b) genel EDS analizi (c-e) sırasıyla 1-3 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve (f) elementel analiz tablosu	75
Şekil 5.22. ZMAS-3 kodlu cam-seramiklerin 1, 3 ve 5 saat sinterlenmesi sonrası mikroyapı analizi	76
Şekil 5.23. ZMAS-3 kodlu 950°C 1 saat sinterlenmiş numuneye ait (a) mikroyapısı (b) genel EDS analizi (c,d) sırasıyla 1 ve 2 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve (e) elementel analiz tablosu	77
Şekil 5.24. ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu cam-seramiklerin farklı sıcaklıklarda a. 1, b. 3 ve c. 5 saat süreyle sinterlenmeleri sonrasında elde edilen yoğunluk değerlerinin karşılaştırmalı gösterimi	81

Şekil 5.25. ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu cam-seramiklerin farklı sıcaklıklarda a. 1, b. 3 ve c. 5 saat süreyle sinterlenmeleri sonrasında elde edilen mikrosertlik değerlerinin karşılaştırmalı gösterimi 84



TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Cam, cam-seramik ve geleneksel seramiklere ait yoğunluklar	19
Tablo 2.2. Bazı mühendislik malzemeleri ile cam-seramiklerin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması	22
Tablo 2.3. Cam-seramiklerin, bazı seramik ve metallerle eğme mukavemetlerinin karşılaştırılması	22
Tablo 2.4. Cam-seramiklerin, bazı cam ve seramiklerle elastik modüllerinin karşılaştırılması	22
Tablo 2.5. Cam-seramik sistemleri ve uygulama alanları	28
Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan ZMAS kompozisyonları	40
Tablo 5.1. ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu camlara ait Tg ve Tp sıcaklıkları	55
Tablo 5.2. ZMAS kodlu cam-seramiklere ait yoğunluk değerleri	80
Tablo 5.3. ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 cam-seramiklere ait mikrosertlik değerleri	83
Tablo 5.4. ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 cam-seramiklere ait dielektrik sabiti değerleri	86
Tablo 5.5. ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 cam-seramiklere ait dielektrik kaybı değerleri	87

ÖZET

Anahtar kelimeler: ZnO-MgO- Al_2O_3 - SiO_2 , cam-seramik, dielektriksel özellikler, kristalizasyon

Mevcut tez çalışmasında, saf hammaddelerden ZMAS (ZnO-MgO- Al_2O_3 - SiO_2) esaslı cam-seramik malzemelerin üretilmesi ve üretilen cam-seramiklere farklı Zn/Ti oranının ilavesinin kristallenme davranışı ile yapısal ve fiziksel özelliklerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmada temel bileşim %15ZnO, %20,48 MgO, %19,90 Al_2O_3 , %38,62 SiO_2 olup; farklı Zn/Ti oranını karşılayacak şekilde bileşimdeki ZnO'nun ağırlıkça azaltılıp yerine TiO_2 'nin sisteme dahili olarak ilave edilmesiyle üç farklı kompozisyon hazırlanmıştır. ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 olarak adlandırılan sistemler ZMAS-1 için ağırlıkça %15ZnO, %20,48MgO, %19,90 Al_2O_3 , %38,62 SiO_2 , %5 TiO_2 , %1 Sb_2O_3 ; ZMAS-2 için ağırlıkça %12,5ZnO, %20,48MgO, %19,90 Al_2O_3 , %38,62 SiO_2 , %7,5 TiO_2 , %1 Sb_2O_3 ve ZMAS-3 için ağırlıkça %10ZnO, %20,48MgO, %19,90 Al_2O_3 , %38,62 SiO_2 , %10 TiO_2 , %1 Sb_2O_3 içermektedir. Stokiyometrik olarak MAS üçlü denge diyagramının spinel oluşum bölgesinde belirlenerek hazırlanan reçeteler doğrultusunda saf hammaddelerin tartımı sonucu başlangıç ZMAS toz bileşimleri elde edilmiştir. Homojenizasyon işlemi bilyalı değirmende 12 saat kuru ortamda gerçekleştirilmiş ve bu işlemin ardından ZMAS toz karışımları asansörlü ergitme fırını yardımı ile alümina pota içerisinde 1450-1500°C sıcaklık aralığında 3,5 saat sürede ergitilmiştir. Eriyik cam grafit kalıp içerisine dökülüp şekillendirilmiş ve bu işlemin hemen ardından 600°C'de tavlama fırınında 1 saat boyunca gerilim giderme tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. ZMAS esaslı cam numunelere kırma-öğütme-eleme işlemleri yapılarak fazların belirlenmesi için XRD ve ısı özelliklerinin belirlenebilmesi için DTA analizleri uygulanmıştır. Üretilen ZMAS camlar, DTA analizi yardımı ile belirlenen sıcaklıklar ve sürelerde (800°C-950°C 1-5 saat) 5°C /dk ısıtma hızında yapının mukavemet kazanması için tek kademeli ısı işlem uygulanarak sinterlenmesi ile ZMAS cam-seramikler elde edilmiş olup; XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Gerçekleştirilen XRD analizlerine göre ZMAS esaslı cam-seramiklerin gahnit, enstatit ve kuvars fazlarından oluştuğu belirlenmiştir. ZMAS esaslı cam-seramiklerin mikrosertlik, yoğunluk ve dielektriksel özellikleri de incelenmiştir. ZMAS esaslı cam-seramik malzemeler için belirlenen sertlik değerleri sinterleme sıcaklık ve süresine bağlı olarak 548-1020 $\text{HV}_{0,05}$ aralığında değişkenlik göstermektedir. Arşimet yöntemiyle belirlenen yoğunlukların ise 2,13-3,05 g/cm^3 değerleri arasında olduğu görülmüştür. Zn/Ti oranının azalmasıyla beraber dielektrik sabitinin azalma yönünde ve dielektrik kaybının ise artma yönünde bir eğilim gösterdikleri tespit edilmiştir.

THE EFFECT OF ZN/TI RATIO ON CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF ZMAS(ZNO-MGO-AL₂O₃-SiO₂) GLASS CERAMICS

SUMMARY

Keywords: ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂, glass ceramic, dielectric properties, crystallization

In the current thesis, it is aimed to produce ZMAS (ZnO-MgO Al₂O₃-SiO₂) based glass ceramics from pure raw materials and to examine the effects of adding different Zn/Ti ratios to the obtained glass ceramics on their crystallization behavior and structural and physical properties.

In this study, the basic composition is 15%ZnO, 20.48%MgO, 19.90%Al₂O₃, 38.62%SiO₂, and three compositions were prepared by reducing the weight of ZnO in the composition and adding TiO₂ internally to the system in order to obtain different Zn/Ti ratios. The prepared powder mixtures were named as ZMAS-1, ZMAS-2 and ZMAS-3. ZMAS-1 contains 15%ZnO, 20.48%MgO, 19.90%Al₂O₃, 38.62%SiO₂, 5%TiO₂, %1Sb₂O₃ by weight; ZMAS-2 contains, 12.5%ZnO, 20.48MgO, 19.90%Al₂O₃, 38.62%SiO₂, 7.5%TiO₂, %1Sb₂O₃ and ZMAS-3 contains 10%ZnO, 20.48MgO, 19.90%Al₂O₃, 38,62%SiO₂, 10%TiO₂, %1Sb₂O₃ by weight. ZMAS powder compositions were obtained by weighing the stoichiometrically determined pure raw materials in the spinel formation region of the MAS triple equilibrium diagram. The homogenization process was performed in a ball mill in a dry environment for 12 hours, and after the process, ZMAS powder mixtures was put into alumina crucibles and melted at 1450- 1500°C of 3,5 hours. The molten glass was shaped by casting into a graphite mold and immediately after this process, it was kept in an annealing furnace at 600°C for 1 hour. XRD for phase analysis and DTA analysis for determination of thermal properties were applied to the produced ZMAS-based glasses by performing crushing-grinding-sieving processes. ZMAS glass ceramics were obtained by sintering the produced ZMAS glasses at the temperatures and times determined by DTA analysis (800°C -950°C 1-5 hours) at a heating rate of 5°C /min by applying a single-stage heat treatment to gain strength; XRD and SEM analyses were conducted. According to the XRD analyzes carried out, it was determined that the ZMAS-based glass ceramics consisted of gahnite, enstatite and quartz phases. Microhardness, density and dielectric properties of ZMAS-based glass ceramics were also investigated. The hardness values measured for ZMAS glass ceramics vary between 548-1020 HV_{0,05} depending on the crystallization temperature and time. Density values determined by Archimedes method are between 2.13-3.05 g/cm³. It has been determined that with the decrease of the Zn/Ti ratio, the dielectric constant tends to decrease and the dielectric loss to increase.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde cam-seramikler, ihtiyaçların ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte, hem günlük yaşamda hem de teknolojik alanlarda kendilerine birçok farklı kullanım alanları yaratmaktadırlar [1].

Cam-seramikler, kristallenmeye uygun bileşimlere sahip camların kontrollü kristalizasyona tabi tutulması ile üretilen ve ince taneli mikroyapı sergileyen polikristalin malzemelerdir [2, 3]. Geleneksel cam şekillendirme metotları ile üretilen cam-seramiklerde, kontrollü bir ısıtma işlem programı ile camın yapısında kristallerin çekirdeklenme ve büyüme evreleri sağlanarak ince taneli ve homojen dağılmış bir mikroyapı elde etmek amaçlanır. Cam-seramiklerin cam malzemelerden en büyük farkı, iç yapılarında kalıntı cam fazın yanı sıra kısmi oranda kristal fazlara da sahip olmalarıdır. Cam malzemeden kristallenme sonucu oluşan ve bünyesinde ince taneli kristaller ($1\ \mu\text{m}$ veya $1\ \mu\text{m}$ 'den küçük) barındıran cam-seramik malzemeler, camlara kıyasla oldukça yüksek mukavemet, darbe dayanımı ve tokluk gibi üstün mekanik özelliklere sahiptirler. Ayrıca cam-seramikler çeşitli polimer malzemeler ve metallerden üstün olarak iyi kimyasal kararlılık, düşük termal genleşme katsayısı ve düşük dielektrik sabiti gibi özellikler gösterirler [4–7].

$\text{ZnO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{/TiO}_2$ sistemindeki nanokristalin cam-seramikler, ana faz olarak gahnit ve enstatit fazlarını içermekte olup; bilgisayar sabit disklerinde manyetik disk yüzeyleri olarak potansiyel kullanımı için geliştirilmiştir [8]. Yüksek elastik modülü, iyi mukavemet ve tokluk değeri, iyi aşınma direnci gibi üstün mekanik özellikler sergileyen bu cam-seramikler; ayrıca düşük termal genleşme katsayısı, yüksek kırılma tokluğu ve iyi dielektrik özellikleri sayesinde LTCC (düşük sıcaklıkta beraber sinterlenen seramik) teknolojisi uygulamaları için birçok avantaj sağlamaktadır [8,9]. Düşük sıcaklıkta beraber sinterlemenin sağlanabildiği LTCC

sistemleri, düşük hacimli yüksek performanslı askeri ve uzay uygulamalarının yanısıra yüksek hacimli düşük maliyetli uygulamalarda da (kablosuz bağlantı, otomotiv endüstrisi) başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [10,11].

Bu cam sistemine sahip camlardan boyutları 10-50 nm aralığında olan çok ince spinel kristalitleri içeren cam-seramikler üretilir. Bununla birlikte, cam sisteminde bulunan yüksek alümina içeriğinin çok yüksek erime sıcaklıkları ($>1650^{\circ}\text{C}$) gerektirdiği bunun da camın erimesini ve homojenleştirilmesini zorlaştırdığı bilinmektedir. Bu gerçek göz önüne alındığında, çekirdekleştirici katalisti olarak ZrO_2 yerine TiO_2 kullanımının sistemin erime sıcaklığını düşürdüğü öne sürülmüştür [12].

Mevcut tez çalışmasında; saf hammaddeler kullanılarak ZMAS ($\text{ZnO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) esaslı cam-seramiklerinin üretilmesi hedeflenmiştir. ZMAS bileşimi stokiometrik olarak spinel oluşum bölgesinde belirlenmiştir. Ayrıca ZMAS esaslı cam-seramiklere farklı oranlarda Zn/Ti oranının ilavesinin kristalleşme, tane yapısı, sertlik, yoğunluk değerleri ve dielektriksel özellikleri üzerine olan etkileri detaylı bir biçimde incelenmiştir.

BÖLÜM 2. CAM VE CAM-SERAMİKLER

2.1. Camın Tarihçesi ve Tanımı

Cam üretiminin insanoğlu tarafından ne zaman keşfedildiği tam olarak bilinmemektedir. Ancak camı kendi yararı için kullanmaya başlaması camın keşfinden daha öncesine dayanmaktadır. Doğada kendiliğinden oluşan camlar zamanın başlangıcından beri var olmuştur. En iyi bilinen doğal cam, Dünya'da ortaya çıkan ilk camlardan biri olduğu düşünülen obsidyendir. Doğal cam olarak nitelendirilen silika bazlı bir malzeme olan volkanik kayalar, yüksek sıcaklıkta meydana gelen volkanik patlamalar sonucunda silis bakımından zengin kayaların erimesiyle birlikte oluşan sıvı benzeri bir yapının camsı halde dondurulabilmesi için hızlı bir şekilde soğutulmasıyla meydana gelmektedir. Camsı yapıya sahip bir volkanik kayaç türü olan obsidyenin kullanımı, insanoğlunun obsidyenden elde edilebilecek güç ve keskinliğin farkına varılmasıyla başlamıştır. Obsidyeni ok uçları ve kesici aletler yapmak için kullanmışlardır. Günümüzde bunların kalıntılarına yapılan arkeolojik kazılar sonucunda rastlamak mümkündür [13]. Bununla birlikte, sentetik cam üretim teknolojisinin M.Ö.3000'den daha geç olmadığı düşünülmektedir [14]. Şekil 2.1.'de obsidyen camı gösterilmiştir [13].

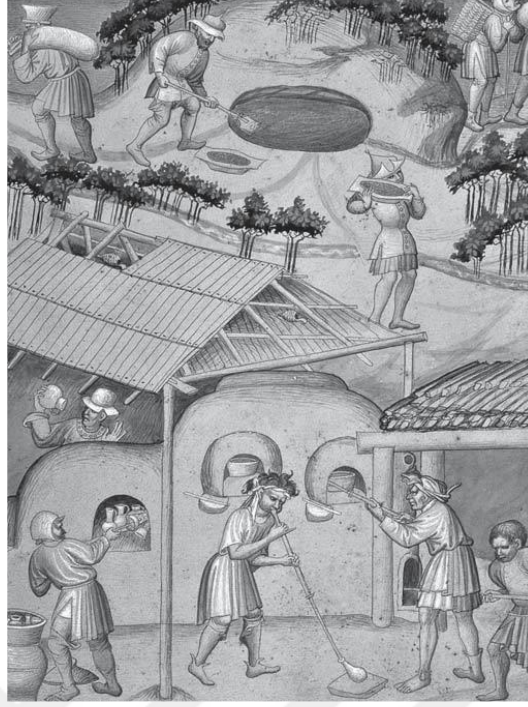


Şekil 2.1. Obsidyen [13].

Cam, insan medeniyetinin en eski ürünlerinden biridir. Cam teknolojisinin tam olarak ne zaman kullanılmaya başlandığı bilinmemektedir; ancak hem kimyasal bileşiminin hem de üretim ve malzeme uygulamaları için çeşitli tekniklerin sürekli olarak geliştirilmesiyle zamanla yaygınlaşmıştır. Günümüze kadar yapılan arkeolojik çalışmalar sonucunda ilk camın M.Ö. 3000-4500 yıllarında Anadolu, İran, Mezopotamya ve Mısır'da üretildiği bu kazılarda bulunan en eski cam ürünleriyle doğrulanmaktadır ve bunlardan en eskiye ait olanların yaklaşık 4000 yıl önce yapıldığı düşünülmektedir [14].

Cam üretimi ve kullanımı, Roma imparatorluğu döneminde tarihteki diğer zamanlardan daha yaygın hale gelmiş ve Roma yönetimi altındaki her ülkede cam üretimi gelişmiştir. Cam üretimi Roma döneminde oldukça ilerlemiş ve M.S I-IV. yüzyılları arası genellikle camın ilk Altın çağı olarak tanımlanmaktadır. İlk düz cam Roma döneminde üretilmiştir. Romalılar döneminde cam; üflemler, sürahiler, şişeler, kavanozlar, bardaklar, kadehler, kaseler, tabaklar ve diğer sofraya takımları için yaygın olarak kullanılmıştır [14]. Üçüncü yüzyıla gelindiğinde, Roma yazarlarının yazılarında pencere camı yapımında kullanıldığı kanıtı ortaya çıkmaya başlamıştır [15]. Romanın bölünmesinden sonra Bizanslar ve Araplar cam üretiminde kendisini göstermiştir. Bu dönemde cam üretiminde Orta Doğu ve İslami etkilerin baskın olduğu görülmüştür. Venedik ise Avrupa'nın önemli bir cam merkezi haline gelmiştir [4]. Şekil 2.2.'de Sir John Mandeville Seyahatlerinden Bohemya'daki cam işçilerini tasvir eden 15. yüzyılın başlarından kalma bir Flaman çizimini göstermektedir [16].

Cam üretiminin Avrupa'ya yayılmasıyla birlikte cam teknolojisinde, camın teknik ve dekor çalışmalarının ilerlemesi yönünden önemli gelişmeler olmuştur. Gelişmelerle beraber, artan cam ihtiyacının karşılanması amacıyla Siemens 1863 yılında rejeneratif fırını, 1870 yılında Beivs soğutma fırını ve 1873 yılında ise Siemens tank fırını geliştirmiş ve cam üretiminde artış sağlanmıştır. Bugünkü cam üretim teknolojisinin temellerinin de 1820-1920 yılları arasında atıldığı düşünülmektedir. Bilimsel çalışmaların ve teknolojinin ilerlemesiyle birlikte son yüzyıl içerisinde cam ile ilgili önemli uygulamalar gerçekleştirilmiştir [4].



Şekil 2.2. Bohemya’da 15. Yüzyıl başlarında cam üretimi [16]

Ülkemizin ilk cam fabrikası (Şişecam) 1935’te Birinci Sanayi Planı kapsamındaki sanayileşme atılımı içinde, İş Bankası tarafından kurulmuştur [17].

Camın doğasının karmaşık olduğu bilinmektedir; ancak hazırlanması nispeten daha basittir. Bilim ve teknolojinin ilerlemesiyle birlikte cam kavramı da kademeli olarak değişmiştir. Bu durum, esas olarak cam karakterizasyon araçlarının keşfedilmesi ve camın doğasının anlaşılmasını genişletmiştir [18].

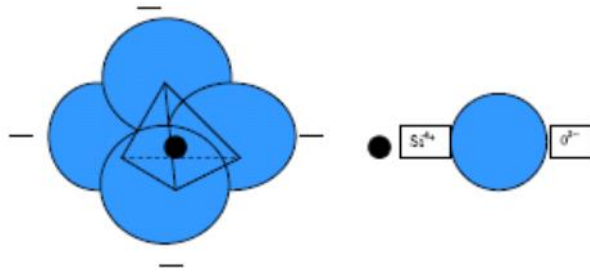
Cam, aşırı soğumuş sıvının düzensiz yapısını koruyarak kristallenme olmaksızın katılaşması olarak tanımlanır. Bu tanımın oluşumundaki etken, camların kristal yapıya sahip olmamalarıdır. Camların zamanla farklı yazarlar tarafından çeşitli tanımları oluşmuştur. Genel olarak kabul gören ve “American Society for Testing Material (ASTM)” tarafından da onaylanmış olan camın tanımı “rijit koşullar doğrultusunda kristallenme olmaksızın soğutulmuş inorganik ergime ürünü” şeklinde tanımlama yapılmıştır [13].

2.2. Camı Oluşturan Oksitler ve Özellikleri

Cam fiziksel anlamda belirli erime noktası olmayan bir katı olup, aşırı soğutulmuş sıvı durumundadır ve kristalleşmesini önleyecek kadar viskozitesi ($>10^{13}$ poise) yüksektir. Kimyasal anlamda ise kumun alkali ve toprak alkali bileşikleri ve diğer cam yapıcı oksitlerin ergitilmeleri sonucu meydana gelen uçucu olmayan inorganik oksitlerin oluşturdukları kompleks bir yapıdır. Camın yapısı açıklamaya yarayan birçok yaklaşım geliştirilmiştir. Cam yapıları üzerinde yapılan araştırmalar, belirli bir simetrisi ve tekrarı olmayan şekilde sıralanmış SiO_4 tetrahedralardan ibaret bir şebekeye sahip olduğunu göstermiştir. Bu şebeke ortamın nötr olmasını sağlayan alkali iyonlar da içermektedir. Yeteri kadar silika içeren bu toprak alkali camlar suda çözünmez; fakat alkali metal içeren camlar normal sıcaklıklarda bile suda çözünebilmektedir. ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 'den $\text{Na}_2\text{O}_4 \cdot \text{SiO}_2$ 'ye kadar değişkenlik gösteren yaygın bir kompozisyon aralığında olmak üzere "su camı" olarak da adlandırılan "alkali silikatlar" kum ve susuz sodanın temelinde bir arada ergitilmesinden oluşan sodyum silikatlarıdır). Buna göre cam oluşumu için, hazırlanan karışımlar soğutulduğunda hidrolize uğramamalıdır. Buna örnek olarak adi cam olarak bilinen $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ söylenebilir [19].

2.2.1. Cam iskeletini oluşturan oksitler

Cam yapıcılar herhangi bir cam temel yapısını oluşturan maddelerdir. Genelde iyi bir cam yapıcı olarak bilinen SiO_2 'dir. Şekil 2.3.'te görüldüğü üzere silis atomu 4 oksijen atomuna bağlıdır. Oksijen atomu silis atomları arasında köprü görevindedir. Silis atomu soğutulduğunda düzensiz bir şebeke oluşturur. Soğuma ile birlikte katı hale gelen aşırı soğumuş bir sıvıdır. Cam yapıcı olan SiO_2 'nin yanı sıra bor oksit (B_2O_3)'te önemli bir cam yapıcıdır. B_2O_3 'in tek başına kullanımı nadir olup; SiO_2 ile beraber kullanıldığı zaman ışık kırıcılığı ve genleşmeyi azaltırken kimyasal direnci de artırır. P_2O_5 , As_2O_5 ve GeO_2 gibi oksitler de cam yapıcı olarak kullanılmakta olup; büyük hacimde üretilen camların yapımında genellikle tercih edilmezler [19].



Şekil 2.3. SiO₂'nin kristal ağ yapısı [19]

2.2.2. Modifiye edici oksitler

SiO₂'ye Na₂O ilave edilmesiyle bu iki madde arasında bir kimyasal tepkime gerçekleşir. Na₂O'nun buradaki baskın özelliği ergitici olması ve karışımın ergime sıcaklığını düşürerek çok daha düşük sıcaklıkta silisin akıcı hale gelmesini sağlamaktadır. Na₂O'nun artmasıyla ergime sıcaklığı 1000°C'nin altına düşebilir. Kristal yapıya bakıldığında boşluklu bir yapı görülmektedir. Diğer modifiye edici bileşenler camsı yapının içindeki bu boşluklara uyum sağlayabilirler. Bilinen bir başka modifiye edici madde CaO'dir. Camın kimyasal etkilere karşı dayanıklılığını arttırmak istenildiğinde CaO (kireç) ilave edilir. Böylelikle kireç cama bozulmazlık özelliği kazandırmaktadır. MgO camın dayanıklılığını artıran bir madde olmasına rağmen; CaO kadar etkili olmamaktadır. Diğer modifiye edici oksitler; K₂O, Li₂O ve ZnO'dir. Bu oksitlerden K₂O ve Li₂O; Na₂O gibi ergitici özellik gösteren ve Na₂O yerine tercih edilen oksitlerdir. ZnO; MgO ve CaO'e benzer bir şekilde davranarak cama kararlı bir yapı sağlayan maddedir [19].

2.2.3. Aracılar

Bu maddeler hem cam yapıcı hem de modifiye edici gibi davranarak, camın özelliklerini etkiledikleri gibi bununla birlikte camın atomik ağ yapısını da zenginleştirirler. Al₂O₃ (alümina), TiO₂, ZrO₂, PbO gibi oksitler aracı gruba örnektir. Ara oksitlerin görevi; camın kristallenme eğilimini azaltmak ve dayanıklılığını arttırmaktır. Bu oksitler camın atomik ağ yapısına bir cam yapıcı gibi katılırlar. Ara oksitler, camın işlenebilirliğini arttırmak ve cama bazı uygulama alanları için gerekli niteliklerin kazandırılması amacıyla kullanılmaktadır [19].

2.3. Cam Oluşum Teorileri

Cam oluşumu için ergime sıcaklığının altında bir sıcaklığa hızlı bir şekilde soğutma yapılarak aşırı soğumuş sıvıda kristalleşmenin engellenmesi gerekmektedir. Bu sebeple kristalleşme hızı cam yapının oluşmasını kontrol eden önemli bir faktördür. Kristalleşme hızı bu malzemelerde düşük olmalıdır. Amorf yapıda katılaşması için yeterli hızda soğutulmazsa bu malzemede kristalleşme meydana gelmektedir [20]. Bu teoriler iki grupta incelenmektedir.

2.3.1. Cam oluşumunun yapısal teorileri

Belki de en temel ve en eski cam oluşumu teorisi, Goldschmidt'in gözlemlerine dayanmaktadır. Goldschmidt teorisine göre; genel formülü R_nO_m ile ifade edilen camların, katyonun iyonik yarıçapının (R) oksijen iyonik yarıçapına oranı 0,2 ile 0,4 aralığında olduğunda daha kolay şekilde oluştuğu gözlemlenmiştir.

Bu aralıkta yer alan yarıçap oranları, tetrahedra şeklinde 4 oksijen iyonu tarafından çevrelenmiş katyonlar üretme yöneliminde olduğu için Goldschmidt yalnızca tetrahedral olarak aralarında uyumlu katyonlar içeren ergiyiklerin soğuma sırasında cam oluşturduğuna inanmıştır. Goldschmidt'in bu görüşü sadece deneylere dayalı olmakla birlikte, neden tetrahedral düzenin neden cam oluşumu için bu kadar elverişli olduğu ile ilgili bir açıklama girişiminde bulunmamıştır.

Birkaç yıl sonra, Zachariasen Goldschmidt'in fikirlerini geliştiren ve belirli koordinasyon sayılarının neden cam oluşumuna elverişli olabileceğine dair açıklamalarda bulunduğu bir bilimsel çalışma yayınlamıştır. Bu bildirinin her ne kadar sadece cam oluşumu için bir açıklama olduğu düşünülse de cam yapılar için günümüzde en yaygın kullanılan modellerin temeli haline gelmiştir ve muhtemelen inorganik cam literatüründe en sık atıfta bulunulan bir bildiri olmuştur.

Esasen, Zachariasen, ergime ve soğutmadan sonra yeniden kristalleşmenin yerine hemen cam oluşturuca silikat kristallerinin, sıkı paketlenmiş yapıların tersine ağ

diyebileceğimiz yapılara sahip olduğu belirtilmiştir. Bu ağlar, karşılık gelen kristallerde olduğu gibi dört köşeye bağlı tetrahedralardan oluşmakta, ancak bu ağlar kristallerdeki gibi simetrik ve periyodik değildir. Bu ağlar her üç boyutta da uzanmaktadır, böylece her yöndeki ortalama davranış aynı olup izotropiktir. Zachariasen, bu tür ağları oluşturma kabiliyetinin cam yapının oluşabilmesi için nihai koşulu sağladığını öne sürmüştür.

Zachariasen, cam oluşumu için önce bir camsı ağın oluşumunun gerektiğini belirledikten sonra, böyle bir ağı üretebilecek yapısal düzenlemeleri ele almıştır. Öncelikle, hiçbir oksijen atomunun ikiden daha fazla ağ katyonuna bağlanamayacağını ileri sürmüştür. Oksijen katyonları için daha yüksek koordinasyon sayıları, periyodik olmayan bir ağ oluşumunu sağlamak için gereken katyon-oksijen-katyon bağ açılarında oluşan değişimleri önler. Ayrıca Zachariasen, sadece camların, her bir trigonal-üçgensel (B_2O_3) ya da tetrahedral (GeO_2 , P_2O_5 , silikatlar) koordinasyonunda ağ katyonları içerdiğini ve ağ katyonunu çevreleyen oksijen atomlarının sayısının özellikle 3 veya 4 olması gerektiğini belirtmiştir. Zachariasen, bu gereksinimin yalnızca ampirik olduğunu ve ağ katyonunun koordinasyon numarasının 3 ya da 4 olmadığı hiçbir camın mevcut olarak bilinmediği gibi bilgi yetersizliklerine dayandığını açıkça belirtmektedir. Katyonların mümkün olduğu kadar birbirinden ayrı bulunduğu bir ağın oluşumunda ise oksijen polihedrası sadece köşelere bağlı olmalıdır, kenar ve yüzeyleri paylaşmaması gerekmektedir.

Zachariasen'in düşünceleri;

1. Malzemenin oksijen üçgenleri ya da oksijen tetrahedraları tarafından çevrili yüksek oranda katyon içermesi durumunda oksit cam oluşumu meydana gelebilmektedir,
2. Bu polihedralar sadece köşeleriyle bağlanır,
3. Bazı oksijen atomları yalnızca iki katyona bağlanır ve diğer katyonlarla ilave bağ oluşturmaz,

ifadeleriyle en iyi şekilde özetlenebilir.

Esasen, 1. madde, sürekli bir yapının oluşmasına izin vermek için yeterli ağ katyonlarının mevcut olması gerektiğini, 2. madde ağın açık bir yapı olduğunu ve 3. madde ise ağ polihedralarını birbirine bağlayan yeterli miktardaki bağların bulunduğunu ifade etmektedir. Zachariasen'in sadece bu koşullar altında bir camın oluşabileceğini belirttiğine dikkat edilmelidir; ayrıca, oluşumunun fiilen gerçekleşmesi için eriyiğin uygun koşullar altında soğutulması gerektiğini ve böylece Zachariasen'in cam oluşum süreci için kinetikleri temel alan teorileri öngördüğünü belirtmek mümkündür.

Smekal, camların sadece, tamamen kovalent ve iyonik bağlar arasında bir karaktere sahip olan bağları içeren ergiyiklerden oluştuğunu ileri sürmüştür. Yüksek iyonik malzemelerde iyonik bağlar yönsel özellikten yoksun olduğu için ağ yapıları oluşturmaz. Öte taraftan, yüksek kovalent bağlar da periyodik olmayan bir ağın oluşmasını önleyerek belirgin bir şekilde tanımlanan bağ açılarını zorlama eğilimli bir davranış sergilerler. Bundan kaynaklı, cam oluşturan maddeler iki kategoriye ayrılmıştır. Birincisi, kısmen kovalent ve kısmen iyonik bağlar içeren inorganik bileşiklerdir. İkincisi ise zincir yapılardan oluşan inorganik veya organik bileşiklerdir; zincir içerisinde kovalent bağlara ve zincirler arasında da van der Waals bağlarına sahiptirler.

Stanworth, bağ kavramını Pauling'in öne sürdüğü kısmi iyonik karakter modelini kullanarak belirlemeye çalışmıştır. Katyonun elektronegativitesine dayanarak oksitleri 3 grupta sınıflandırmıştır. Yaklaşık %50 oranında iyonik karakter içeren ve oksijenle bağlar oluşturan katyonlar, ağ oluşturu (grup 1) şeklinde davranmakta olup iyi cam yapıcılarıdır. Kısmen düşük elektronegatifliklere sahip katyonlar (grup 2), oksijen ile daha fazla iyonik bağ oluşturmazlar, kendileri bağ oluşturmazlar ancak ilk gruptaki katyonların kısmen yerini alabilirler. Bu iyonlar, (cam oluşturmazlar fakat cam yapıcılarıdır) cam oluşturan katyonlar ile cam oluşturmazlar arasında ara bir şekilde davrandıklarından, ara oksitler olarak bilinirler. Son olarak, çok düşük elektronegatifliklere sahip olan ve bu nedenle oksijen ile yüksek iyonik bağlar oluşturan katyonlar (grup 3), asla ağ oluşturu olarak davranmazlar. Bu iyonlar

yalnızca ağ yapıcı oksitlerden meydana gelen ağın yapısını modifiye etmeye (değiştirmeye) yaradığından, bunlara modifiye ediciler denilmektedir.

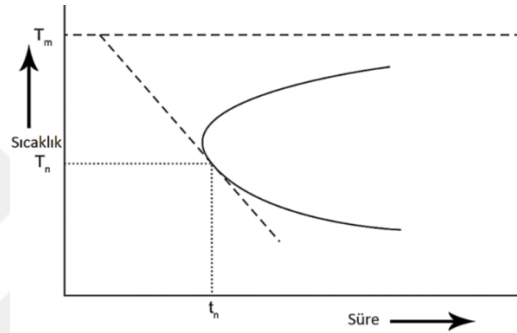
Bağ mukavemeti, cam oluşumunun kolaylığını tahmin etmek için bir ölçüt olarak da kullanılmıştır. Sun, kuvvetli bağların soğutma esnasında ergiyik yapısının kristal yapıya tekrardan düzenlenmesini önlediğini, böylelikle cam oluşumunun teşvik edildiğini savunmuştur. Bu durumda bağ mukavemeti, gaz halindeki bir oksidi bileşen atomlarına ayırmak için ihtiyaç duyulan enerji olarak nitelenmiştir. Gereken enerji için deneysel veriler katyon-anyon bağlarının tüm katkılarını içerdiği için tek bir bağın mukavemeti, ayrışma enerjisinin koordinasyon biriminde bulunan katyon-anyon bağlarının sayısına bölünmesi ile belirlenmektedir. Örnek olarak, tetrahedral şeklinde koordine edilmiş bir silikon iyonu için 4'tür. Bu kriterin kullanımı ile elde edilen sonuçlar, ağ yapıcı, ara oksit ve değiştirici katyonlar gruplarıyla ile beraber Stanworth'unkine benzer sonuç verir. Bu model, ampirik gözlemlerle uyumlu olan sonuçları vermesine rağmen, cam oluşum süreci ile ilgili özel bir fikir vermemiştir.

Son olarak, Rawson, Sun'un modelindeki sıcaklığın önemini göz ardı ettiğini öne sürmüştür. Rawson yüksek ergime sıcaklıklarının bağ bozulması için önemli ölçüde enerjinin mevcut olduğu anlamına gelirken, düşük ergime sıcaklıklarının önemli ölçüde daha az enerjinin mevcut olduğu anlamına geldiğini öne sürmüştür. Büyük bir tek bağ mukavemetine ve düşük ergime sıcaklığına sahip olan bir malzeme, benzer bağ mukavemetine sahip olan bir malzemedan daha iyi bir cam yapıcı olacaktır; ancak daha yüksek bir erime sıcaklığına sahip olacaktır. Sun'un öne sürdüğü tek bağ mukavemeti yerine erime sıcaklığı ile bağ mukavemeti arasında bağlantı kuran Rawson teorisi daha gerçek sonuçlar vermektedir [21].

2.3.2. Cam oluşumunun kinetik teorileri

Şekil 2.4.'teki zaman-sıcaklık-dönüşüm (T-T-T) diyagramında görüldüğü gibi, eriyiğinin kritik soğutma hızını aşan bir hızda soğutulması şartıyla, herhangi bir maddenin camsı duruma getirilebileceği kabul edilmiştir. Bu durum cam oluşumunun kinetik teorileri şeklinde bilinmektedir. Şekil 2.4.'teki T-T-T diyagramındaki eğri

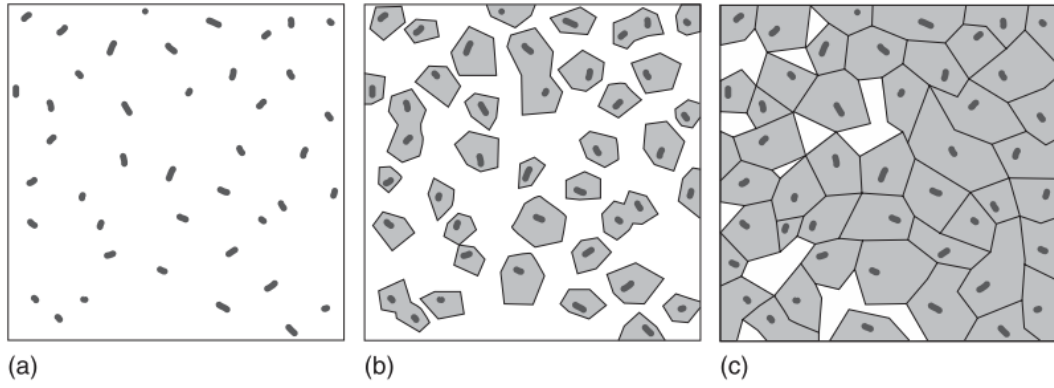
incelendiğinde T_m 'nin malzemelerin ergime noktası olduğu, T_n 'nin de yapıda kristal oluşumunun en çok görüldüğü sıcaklık noktası olduğu belirtilmiştir. Bu egride kritik soğutma hızı T_m (ergime) noktasından aşağı yönde çizilmiş eğimli çizgidir ve bu T_n (maksimum kristallenme hızı sıcaklığı) noktasından buruna teğettir. Kritik soğuma hızı eğer fazla ise yani çizgi yeterince sivrileşmekte ise, o zaman bu eğri burnun solunda kalabilir ve algılanabilir kristalleşme gelişmeyebilir. Öte yandan, yavaş soğutulmuş bir kütleye karşılık gelen soğuma çizgisi burnunla kesişecek ve kristallenme (devitrifikasyon) meydana gelecektir. Eğimden belirlenen kritik soğuma hızı, $(T_m - T_n)/t_n$, t_n ise T_n 'e karşılık gelen zamandır. Kritik soğutma oranları, pota duvarları gibi yabancı kirliliklerin varlığından büyük ölçüde etkilenir [22].



Şekil 2.4. Cam oluşumunun tipik bir süre-sıcaklık-dönüşüm (T-T-T) diyagramı [22]

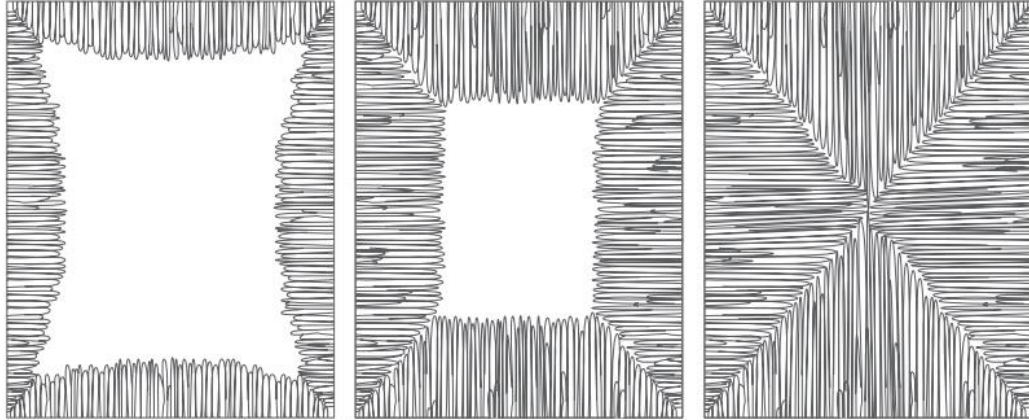
2.4. Cam-seramik Tanımı ve Tarihçesi

Cam-seramikler, ilk olarak cam olan amorf yapıdaki bir malzemeye çekirdekleyici takviyesi yapılarak veya ısıtma işlemiyle kendiliğinden çekirdek oluşturarak kristallenmesi sonucu meydana gelen malzemelerdir [4]. Camlar eritilerek şekil alabilecek şekilde imal edilir ve ısıtma uygulama ile yüksek oranda kristal yapıya sahip seramik malzemeye dönüştürülür. Kontrollü kristalizasyonun basitçe amacı; çekirdeklendirici ilavesi ile amorf yapıda bulunan cam malzemelerin uygun ısıtma işlem koşullarına tabi tutulması, mikro çatlak ve poroziteler olmaksızın gelişigüzel yönelimli ince tanelerin geliştirilmesine imkan sağlayan ve kristallerin homojen olarak dağıldığı bir yapı elde edilmesidir. Bu nedenle, cam-seramik prosesi, Şekil 2.5.'de gösterildiği gibi basit bir ısıtma işlemidir [3]. Şekil 2.6.'te ise iç çekirdeklenme içermeyen kristallendirme süreci gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Camın cam-seramiğe dönüşümü (a) çekirdek oluşumu, (b) çekirdek üzerinde kristal oluşumu, (c) cam-seramiğin mikro yapısı [3]

Kristalizasyon işlemi, amorf yapıdaki camın kristal yapıda bir cam-seramiğe dönüşümünü sağlamakla beraber cam içinde kristallerin çekirdeklenme ve büyüme evrelerinin gerçekleşmesi için uygun ısı işlem sıcaklıkları ve süreleri belirlenmesi ve bu işlemin uygulanması ile gerçekleştirilir. Genellikle cam-seramiklerde $1\mu\text{m}$ civarında ve $1\mu\text{m}$ 'den daha küçük kristaller bulunur. Mevcut küçük kristallerle birlikte ısı işlem şartlarına ve camın kompozisyonuna bağlı olarak yapıda kalıntı cam fazlar da bulunmaktadır [4,23].



Şekil 2.6. İç çekirdeklenme olmadan camın kristallenme süreci [3]

Fransız kimyacı Reamur, 1739 yılında ilk defa cam nesnelerin kristallenmesiyle yapılan çok kristalli seramik üretme fikrini ortaya çıkarmış; fakat Reamur'un camlarından kristalli seramikler üretilmesine rağmen asıl cam-seramik üretimi için gereken kontrollü kristalizasyonu sağlayamadığından dolayı bu fikir

tamamlanamamıştır. Cam-seramiğin icadı, ünlü cam kimyacı Dr. S. D. Stookey tarafından 1950'lerin ortalarında gerçekleştirilmiştir.

Dr. Stookey öncelikle seramikle ilgilenmeyip kalıcı bir fotoğraf görüntüsü elde edebilmek için camdaki gümüş parçacıklarının çökeltmesi üzerine çalışmalar yapmıştır. Çalışmalarında lityum silikat bileşimli camları ana sistem olarak kullanmıştır; çünkü alkali silikat cam sistemleri içerisinde kimyasal olarak gümüş partiküllerinin çöktürülebileceğini ve lityum içeren sistemlerin iyi kimyasal direnç gösterdiklerini keşfetmiştir. Gümüş partikülleri geliştirmek amacıyla öncesinde ultraviyole ışığa maruz bırakılan camları, 450°C civarında ısıtmıştır. Uygulama esnasında yanlışlıkla 850°C sıcaklığa çıkan fırında ergimiş bir cam bulmayı beklerken şekil değişikliğine uğramamış beyaz renge sahip opak bir malzeme ile karşılaşmıştır. Bu malzemenin camdan daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir. Bu plansız deneyin önemini düşünen Stookey, lityum alüminosilikat kristallerinin çok düşük termal genleşme özelliklerine sahip olduğunu; özellikle, Hummel (1951) tarafından sıfır değerine yakın bir ısı genleşme özelliğine sahip olarak β -spodümen fazının tanımlandığını ifade etmiştir. Dr Stookey'in bir diğer araştırmasında da alüminasilikat cam içerisine TiO_2 eklenmesinin çekirdeklenme üzerinde etkili olduğu, ayrıca mekanik olarak güçlü ve ısı şoklarına karşı dayanıklı bir yapı sergilediği bildirilmiştir. Bu çalışmayla birlikte birkaç yıl içerisinde cam-seramik malzemeler, ticari "Corning Ware®" olarak isimlendirilen roket nozülleri ve pişirme gereçleri olarak kullanılmaya başlanmıştır [3, 24].

Cam-seramiklerin keşfi şu şekilde özetlenebilir;

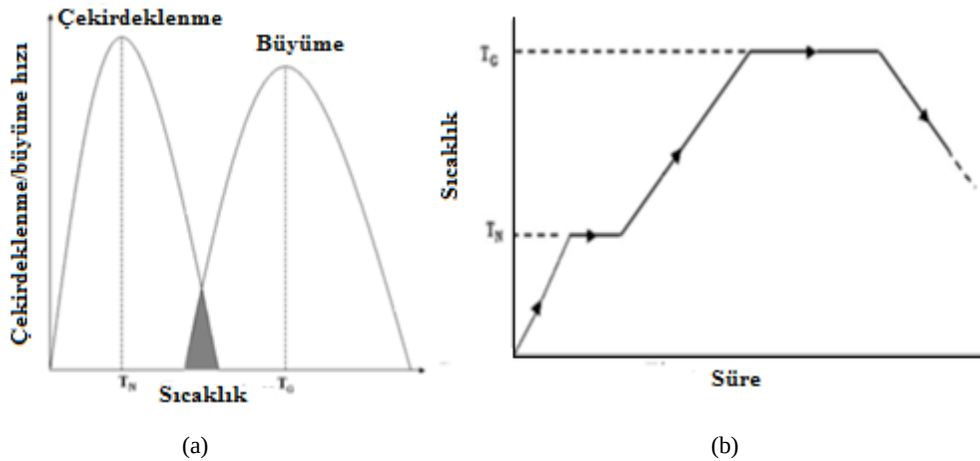
1. $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ camında ışığa duyarlı bir gümüş çökeltisi elde edilmesi; fırının fazla ısınması; Ag çekirdekleyici rolünde olup $\text{Li}_2-\text{Si}_2\text{O}_5$ kristalleşmesi; ilk cam-seramik
2. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde tanımlanan sifra yakın ısı genleşmeye sahip kristal fazlar bildirilmesi (Hummel, Roy).
3. TiO_2 çekirdeklenme ajanı olarak kullanılır.
4. Alüminosilikat cam- seramik (örneğin, Corning Ware ®) geliştirilir.

2.5. Cam-seramik Üretimi

2.5.1. Geleneksel cam-seramik üretimi (İki aşamalı)

Cam-seramik üretiminde geleneksel yöntem, camı iki aşamalı olarak ısıtıl işlemle devitrifiye etmektir (Şekil 2.7.b.). Birinci aşama, yüksek bir çekirdeklenme oranı veren bir sıcaklıkta uygulanan bir düşük sıcaklık ısıtıl işlemiyle beraber (Şekil 2.7.a.) camın iç kısmı boyunca yüksek yoğunluklu bir çekirdek oluşturur. Çok sayıda küçük kristaller içererek istenen mikro yapıya yol açtığı için yüksek bir çekirdek yoğunluğu önemlidir. İkinci aşama ise daha yüksek sıcaklıkta ısıtıl işlemle maruz bırakılarak T_g sıcaklığı civarında makul bir oranda çekirdek büyümesini sağlamaktır.

Cam-seramik malzemeyi meydana getiren ana cam malzeme, döküm ve şekillendirme gibi klasik cam şekillendirme yöntemleri veya özel yöntemlerden (ekstrüzyon) herhangi biri kullanarak kristallenmeden önce şekillendirilebilir. Camın üretimi ve camın kristalizasyonu için uygulanan ısıtıl işlemler genel olarak yoğun enerji ihtiyacı gerektirdiğinden pahalıdır [25].



Şekil 2.7. Cam-seramik oluşturmak için bir camın kristalleştirilmesi. (a) Çekirdeklenme ve büyüme hızlarının sıcaklık ile ilişkisi ve az miktarda örtüşmesi (b) iki aşamalı ısıtıl işlem [25]

2.5.2. Modifiye edilmiş geleneksel cam-seramik üretimi (Tek aşamalı ısıtma işlemi)

Cam-seramik üretiminde iki aşamalı ısıtma işleminin nedeni, çekirdeklenme ve büyüme hız eğrileri arasındaki az miktarda örtüşmenin bir sonucudur (Şekil 2.7.a.). Hız eğrilerinde büyük oranda bir örtüşme varsa çekirdeklenme ve büyüme Şekil 2.7.'da belirtildiği gibi T_{NG} sıcaklık değerinde tek aşamalı bir ısıtma işlemle gerçekleştirilebilir. Bileşime son derece duyarlı olan hız eğrileri, özellikle çekirdeklenme hız eğrisi, cam bileşimini optimize ederek gerekli örtüşmeyi elde etmek bazı durumlarda mümkün olmaktadır. Çekirdekleştirici ajanların mantıklı bir şekilde seçilmesiyle “Silceram” olarak bilinen cam-seramik sistemi elde edilmiştir [25].

2.5.3. Petrurgic yöntemi

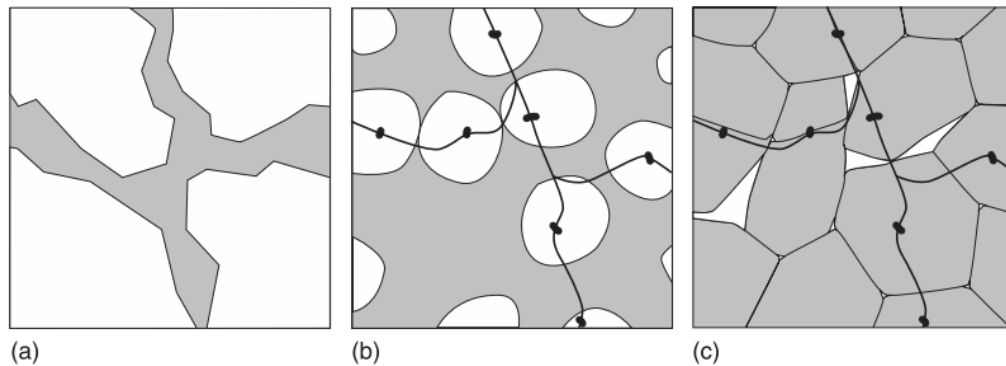
Bu yöntem “Silceram” cam-seramiklerin keşfi ile bulunmuştur. Camın oda sıcaklığından T_{NG} sıcaklığına kadar ısıtılıp ısıtılmadığı ya da ergimiş camın T_{NG} sıcaklığına soğutulup soğutulmadığı konusunda bir miktar farklılık göstermektedir. Bu da bazı cam-seramiklerin üretiminin ana camın eriyik halden ara sıcaklıkta tutulmadan dikkatli ve yavaş bir şekilde soğutulması ile belirli cam-seramiklerin gelişmesine müsaade etmektedir. Petrurgic yöntemi olarak adlandırılan bu yöntemde, çekirdeklenme ve büyüme aşamaları soğutma esnasında gerçekleşmektedir. Hem modifiye edilmiş geleneksel yöntem hem de petrurgic yöntemi, geleneksel yöntemle (iki aşamalı) kıyasla daha ekonomik bir üretim yöntemidir [25].

2.5.4. Toz yöntemiyle cam-seramik üretimi

Tozların soğuk presleme ile şekillendirilmesi ve ardından kompaktın sinterlenmesi için yüksek sıcaklıklarda ısıtma işlem yapılması, seramiklerin üretilmesinde kullanılan yaygın bir üretim yöntemidir ve aynı zamanda cam-seramiklerin üretiminde de kullanılmaktadır. Soğuk sıkıştırılabilen bileşenlerin boyutu ve şeklinin yanı sıra ayrıca tozun üretim maliyetleri üzerinde sınırlamalar bulunduğundan, yalnızca belirgin bir fayda sağlarsa bu yöntem kullanılmaktadır. Bir cam-seramik tozunun sıkıştırılıp yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi ve nihai ürünün özellikleri, diğer yöntemler

kullanılarak üretilen cam-seramiklerden önemli ölçüde farklılık göstermemesinden dolayı çoğu durumda çok az avantaj sağlamaktadır. Daha düşük sıcaklıklarda viskoz bir akış mekanizması ile sinterlenen bir baz cam tozunun sinterlenmesi daha cazip gelmektedir. Viskoz akış sinterleme ve çekirdeklenme hızlarının ve bu işlemlerin birbiriyle etkileşiminin dikkate alınması önemlidir. Eğer kristallenme hızlı bir şekilde gerçekleşirse, ortaya çıkan yüksek kristallik derecesi düşük sıcaklıkta sinterlemeyi engelleyecek ve bu da kabul edilemez oranda poroziteye sebep olacaktır. Diğer yandan, sinterlenme kristallenmeden önce tamamlanırsa, nihai ürünün diğer metotlarla üretilen ürünlerden önemli ölçüde farklılık göstermesi muhtemel değildir. Bazı durumlarda yoğun cam-seramiklerin uygun hızlarda, aynı sıcaklıkta hem yoğunlaştırma hem de kristalleşmenin aynı anda gerçekleştiği bir sinterleme işlemi ile elde edilmesi mümkün olmaktadır. Bu sürecin teknolojik önemi ve kinetiğinin teorik karmaşıklıkları literatürde tartışılmıştır.

Bileşimin ve sinterleme sıcaklığının optimize edilmesi, geleneksel yöntemdekilere kıyasla farklı mikroyapılara ve farklı kristal fazlara sebep olabilir, dolayısıyla ürünün farklı özelliklere sahip olabilmektedir. Tozlardan cam-seramik üretimi için, sıcak presleme ve HIP gibi basınç destekli yoğunlaştırma yöntemleri de başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Her ne kadar bu yöntemler tam yoğunlaşmaya yakın gelişmiş ürünler sunsa da, soğuk presleme ve sinterlemeye kıyasla oldukça pahalıdır ve bu nedenle uygulamaları sınırlıdır [25]. Şekil 2.8.'de toz yöntemi ile cam-seramik üretim aşamaları şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.8. Toz yöntemi ile cam-seramik üretiminin şeması, a) kompakt cam (toz şeklinde), b) yoğunlaşma ve kristalizasyonun başlaması, c) cam-seramik [3]

2.5.5. Sol-jel yöntemi ile cam-seramik üretimi

Camların ve cam-seramiklerin bir başka üretim yöntemlerinden biri de sol-jel yöntemidir. Sol-jel yönteminin klasik cam üretiminden farkı, yüksek sıcaklıkta elde edilen eriyik camdan üretilmeyip oda sıcaklığındaki çözeltilerden yola çıkılmasıdır. Bu nedenle sol-jel yöntemi soğuk yöntem olarak da tanımlanmaktadır. Bu yöntemlerde; cam malzeme toz ya da bulk şeklinde üretilebilir. Genellikle başlangıç malzemeleri, alko-oksitler ve metal tuzları olmaktadır. Asit, su ya da alkolle beraber karıştırılması ile hazırlanan çözeltiler, hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sonucunda jel formuna dönüştürülür. Büyük hacimli camların elde edilmesinin zor olduğu bir yöntemdir. Hidroliz ürünler ve organik kalıntıların kurutma yapılarak uzaklaştırılması numunede çatlakların oluşumuna sebep olabilir. Sol-jel metodu ile elde edilen cam tozların pres ile şekillendirilerek elde edilen peletlerin kristalizasyonu ile cam-seramikler üretilir. Sol-jel yönteminin konveksiyonel cam üretimine kıyasla en önemli avantajı; kullanılan başlangıç malzemesinin daha temiz olmasının yanında molekül bazında karıştırılmasından kaynaklı temiz camların elde edilmesi ve daha düşük sıcaklıkta cam üretiminin gerçekleştirilebilmesidir [4, 25].

2.6. Cam-seramiklerin Genel Özellikleri

2.6.1. Mikroyapı ve Porozite

Cam-seramik malzemelerin en spesifik özelliği, sahip oldukları oldukça küçük tane boyutlu yapıda olması ve küçük tane boyutunun mekanik özellikler başta olmak üzere nihai ürün yapısını etkilediği araştırmalar sonucu belirlenmiştir. Bu ince yapısından dolayı cam-seramik malzemeler; mikroyapısında kristaller tüm mikroyapıya gelişigüzel dağıldığı, çok kristalli bir mikroyapı sergilerler. Genellikle bu kristallerin boyutunun mikron altı ($500-600\text{\AA}$) derecesinde olması beklenmektedir. Cam-seramiklerin mikroyapılarında boşluk gibi hatalar yer almamaktadır. Camın cam-seramik malzemeye dönüşümü sırasında yapıda hacim artışı veya hacim azalışları da görülebilmektedir. Bu hacim artışının nedeni bazı durumlarda amorf haldeyken özgül ağırlığı yüksek olan camlar kristalin faza dönüştüğünde özgül ağırlığı azalır, hacim ve

porozite miktarı ise artmaktadır. Cam-seramiklerde mikroyapı özellikleri diğer özelliklere etki edebilmektedir. Cam-seramiklerde por bulunması malzemenin mukavemetini düşürerek mekanik özelliği üzerinde olumsuz etkiye neden olmaktadır. Tane boyutunun istenilen seviyede olması optik özelliklerin gelişimine katkıda bulunur. Elektriksel özellikler için kristallerin yoğunluğu, termal özellikler için ise kristallerin kompozisyonu belirleyicidir [2, 4, 20].

2.6.2. Yoğunluk

Cam-seramiklerin yoğunluğu, amorf-camsı fazın oranı ve kristal fazın yoğunluğu ile bağlantılıdır. Camdan cam-seramik yapıya dönüşüm esnasında hacimde meydana gelen değişim genellikle küçük olmakta ve farklı oksitlerin cam-seramik yoğunluğu üzerindeki etkileri camlarla kıyaslandığında benzer değerlere sahiptir (Tablo 2.1.).

Tablo 2.1. Cam, cam-seramik ve geleneksel seramiklere ait yoğunluklar [2]

Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)
Cam-seramikler	
Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,42-2,57
MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,49-2,68
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,48-2,80
ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,99-3,13
BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,96-5,88
PbO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	3,50-5,76
Camlar	
Pişirilmiş silika	2,2
Soda-kireç silikat	2,40-2,55
Düşük genleşmeli bor silikat	2,23
Potasyum-soda-kurşun-silikat	2,85-4,00
Yüksek kurşun ve alkalisiz	5,40-6,20
Seramikler	
Yüksek dirençli porselen	2,30-2,50
Steatit seramikler	2,50-2,70
Fosterit seramikler	2,70-2,80
Yüksek alüminalı seramikler	3,40-4,00

Geleneksel camlarda, bazı oksitler (örneğin baryum veya kurşun oksitler) yüksek yoğunluğa sebep olma eğiliminde olup, cam-seramik malzemelerde de yüksek yoğunluğa sebep olurlar. Benzer durum olarak yapısında lityum oksit barındıran camlar ve aynı bileşene sahip cam-seramikler de düşük yoğunluk değerine sahiptirler. Cam sistemine Al_2O_3 ya da SiO_2 'nin miktarında azaltma yapılarak yerine ZnO , CaO , MgO , BaO ya da PbO eklendiği durumda daha yüksek yoğunlukların elde edildiği belirlenmiş olup özellikle BaO ve PbO kullanıldığı durumda en bariz etki görülmektedir [2, 4, 20].

2.6.3. Kimyasal kararlılık

Cam-seramikler oksitlerden meydana geldikleri için kimyasal olarak kararlıdır, su ve kimyasal maddelere karşı dayanımı önem taşımaktadır. Bazı cam-seramikler yüksek korozyon direnci göstermektedirler. Yapılan korozyon çalışmalarında cam-seramik malzemelerin asidik ortam şartlarında mikron altı seviyesinde tane boyutundaki kristallerin kimyasal olarak kararlı bir yapı sergilediği, büyük tane boyutundaki kristaller ile artık cam fazın ise asit yardımıyla aşındırıldığı gözlemlenmiştir. Çoğu durumda cam-seramik malzemeler kimyasal reaksiyon ile karşılaşmaları durumunda yapıda mevcut olan camlara etki etmektedir. Bu etkileşme durumu hidrojen ve alkali metal iyonları arasındaki değişimi içerir. Artık cam fazlarının kimyasallardan etkilenme nedenleri incelendiğinde iyon değişimine daha meyilli olmalarıdır [2, 4, 20].

2.6.4. Termal özellikler

Cam-seramikler farklı hammaddeler, katkıları ve işlem süreleriyle hazırlanan malzemeler olduğundan geniş aralıkta ısı genleşme katsayılarına sahip olarak üretilibilmeleri mümkün olmaktadır. Cam-seramiklerde yüksek mekanik mukavemet ve kararlılık sağlanabilmesi için çok daha yüksek ısı şok dayanımı gerekmektedir. Bu durumda düşük ısı genleşme katsayısına sahip cam-seramikler seçilerek istenilen yüksek termal şok dayanımı sağlanmaktadır. Cam-seramiklerin oldukça düşük ısı

genleşme katsayılarına sahip olmaları bu malzemelerin çok daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesini sağlamaktadır [20].

2.6.5. Mekanik özellikler

Mekanik özellikler kristal faz yüzdesinden, kristal tane boyutundan ve bağ mukavemeti gibi özellik farklılıklardan etkilenmektedir. Cam-seramiğin cama kıyasla mukavemetinin daha iyi değerler almasının sebebi kristalin yapının oluşmasıdır [26]. Cam-seramikler de cam ve geleneksel seramikler gibi oda sıcaklığında gevrek davranış sergilemektedir. Ancak cam-seramiklerin camlara göre mekanik mukavemeti daha yüksek olduğu bilinmektedir. Cam-seramiklerin elastik modül değerleri ise cam malzemelerden ve bazı seramiklerden yüksek olmasına rağmen sinterlenmiş saf oksit seramik malzemelerden daha düşüktür [2, 20].

2.6.6. Sertlik

Sertliği; malzemelerin birbiri karşısında aşınmaya karşı gösterdikleri direnç şeklinde tanımlanabilir ve malzemeye özgü olan bu özellik, malzemenin spesifik uygulamalarda kullanılabilirliğini vurgulayan önemli bir parametredir. Yapılan çalışmalar, cam-seramiklerin sertlik değerlerinin camlara göre önemli derecede yüksek olduğunu göstermektedir [20].

Sertlik değerinin belirlenmesinde yapıda oluşan kristal fazların özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Bazı kristalin fazlar az miktarda mikroyapıda bulunsa bile sertlik değerinde belirgin artışa sebep olmaktadır. Spinel tipi fazların bu açıdan oldukça etkili olduğu görülmektedir [4].

2.6.7. Elektriksel özellikler

Cam-seramiklerin elektriksel özellikleri incelendiğinde genel olarak yalıtkan malzemelerdir. Bu malzemelerin elektriksel iletim mekanizması iyoniktir ve yapıda bulunan çeşitli kristal fazlar ve kalıntı cam fazlardan dolayı karmaşıktır. Dielektrik

özellikler de geniş aralıklarda farklılık gösterirler. Cam-seramiğin camsı fazı, dielektrik kaybını esas belirleyicisidir. Düşük dielektrik kayıpları elde etmek için yapıdaki kalıntı cam fazın miktarı oldukça az olmalıdır. Dielektrik kayıpları öncelikli olarak iyonların hareketliliğinden etkilenir ve genellikle sıcaklığın artmasıyla birlikte artış daha da hızlanır [4, 26].

Tablo 2.2. Bazı mühendislik malzemeleri ile cam-seramiklerin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması [27]

Malzeme	Yoğunluk (kg/m ³)	Termal iletkenlik (W/m K)	Termal genleşme katsayısı 20-100 °C, (10 ⁻⁶ m/m K)	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

Bazı mühendislik malzemeleri ile cam-seramiklerin fiziksel özellikleri Tablo 2.2.'de, cam-seramikler ile bazı cam ve metallerin özellikleri Tablo 2.3. ve Tablo 2.4.'te karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Tablo 2.3. Cam-seramiklerin, bazı seramik ve metallerle eğme mukavemetlerinin karşılaştırılması [27]

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 2.4. Cam-seramiklerin, bazı cam ve seramiklerle elastik modüllerinin karşılaştırılması [27]

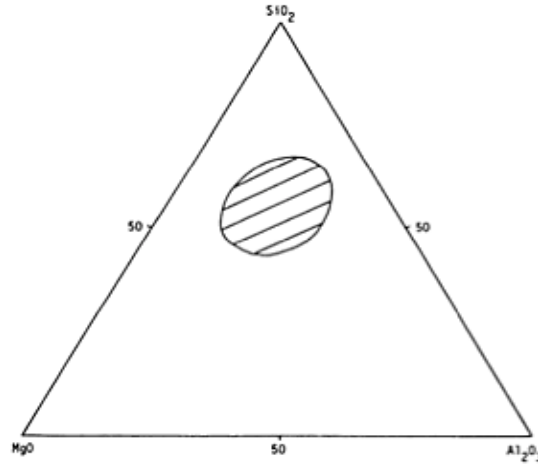
Malzeme	Elastik Modül MPa 10 ⁻⁴	Malzeme	Elastik Modül MPa 10 ⁻⁴
Cam-seramik	8-14	Yekpare seramik	7
Silika camı	7,4	Elektro porselen	6,7
Sodyum silikat camı	7	Al ₂ O ₃	28-35
Boro-silikat camı	6,6	Granit	4,2-6

2.7. Cam-seramik Sistemleri

Cam-seramik sistemleri arasındaki temel farklılıklar, içerdiği kristalin faz ile bunlara bağlı olarak sahip olacağı özelliklere göre oluşmaktadır. Bu nedenle beklenen özellikleri karşılayacak şekilde istenilen cam-seramik sisteminde çalışmak mümkündür. Bu kısımda bazı cam-seramik sistemleri anlatılmıştır.

2.7.1. MAS cam-seramik sistemi

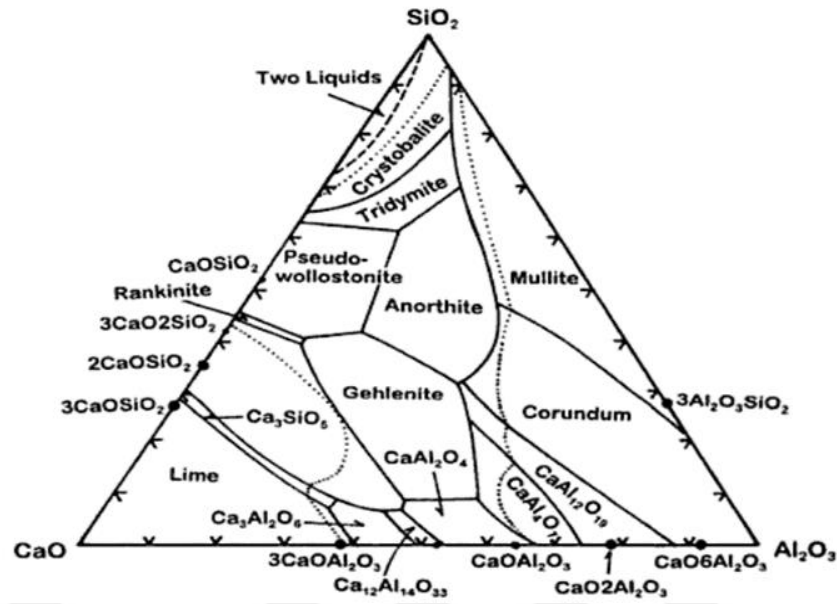
MgO-Al₂O₃-SiO₂ sistemindeki cam-seramikler alkali iyon içermediklerinden dolayı mekanik mukavemeti ve elektrik direnci oldukça yüksek olup bu özellikleri bu sistemdeki malzemeleri ilgi çekici duruma getirmektedir. Bu cam sisteminde yapılan ilk çalışmalar “Corning Glass Work” tarafından yapılmış ve safirin, kristobalit, müllit, forsterit ve enstatit gibi bileşikler üzerine yeni üretimler geliştirilmiştir. Daha sonrasında ise üstün mekanik özellikler gösteren kordiyerit üzerinde çalışılmaya başlanmıştır. Kordiyerit fazının varlığı yüksek mekanik mukavemetten ileri gelmektedir. Ayrıca yüksek mekanik mukavemeti ve kimyasal kararlılığından ötürü dental uygulamalarda kullanılmakta olup bunun yanı sıra MgO-Al₂O₃-SiO₂-Li₂O-ZnO sistemi üzerinde çalışmalar yapılmaya başlanmış transparan cam-seramik üretimi gibi yeni uygulama alanlarında da çalışmalar yürütülmüştür. Bu sistemdeki camlarda çekirdeklendirici katalisti için TiO₂(%7–15), P₂O₅(%0,5–6) ve klinoenstatit fazı oluşumunu sağlamak için ise genelde ZrO₂ kullanılmaktadır. Çekirdeklendirici olarak bunların haricinde NiO, MgF₂, CeO₂ ve ZnO’nun kullanıldığına dair çalışmalar mevcuttur [28]. Şekil 2.9.’da MAS sisteminde cam oluşumuna uygun bileşim bölgesi verilmiştir.



Şekil 2.9. MAS sisteminde cam oluşum bölgesi [29]

2.7.2. CAS cam-seramik sistemi

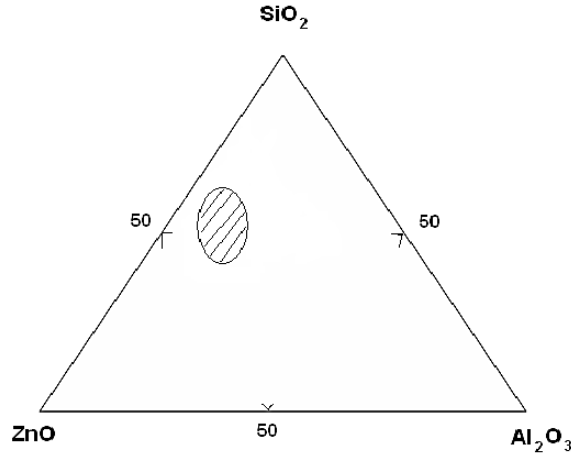
CaO-Al₂O₃-SiO₂ cam-seramik sistemi temel silikat sistemlerinden biridir ve bu camlar aşınma direnci yüksek, kimyasal kararlılığı iyi, endüstriyel olarak kullanılabilir ve ekonomik olması sayesinde birçok alanda yaygın olarak talep edilmektedir. Bunların yanı sıra optik özellikler ve mekanik özellikler yönünden iyi sonuçlar elde edilmesi endüstriyel olarak tercih edilebilirliğini arttırmaktadır. CAS sistemi cam-seramikleri, içerdiği iğnemsî formda β -wollastonit fazından ötürü cazip bir malzeme olmuşlardır. Camlara göre camsı fazın içerisinde daha düşük ısıl genleşme katsayısına sahip β -wollastonit fazını içermesinden ötürü kompozit bir malzemedir ve β -wollastonit fazının termal olarak cam fazı ile uyumsuzluğu termal mukavemetin düşük olmasına neden olur. Birçok endüstriyel ve metalurjik atık CAS içermekte olup bu atıkların da geri dönüşüm ile değerlendirilmesi adına CAS cam-seramik üretiminde kullanılmaktadır. CAS cam-seramik malzemeler çizilmeye karşı dayanımı ve yüksek kimyasal kararlılığının yanında hammadde maliyetlerinin de düşük olması sayesinde inşaat sektöründe yer karosu ve dış cephe kaplama uygulaması olarak kullanılabilir. Şekil 2.10.'da CAS sistemine ait üçlü denge diyagramı görülmektedir [24, 30].



Şekil 2.10. CaO-Al₂O₃-SiO₂ faz diyagramı [23]

2.7.3. ZAS cam-seramik sistemi

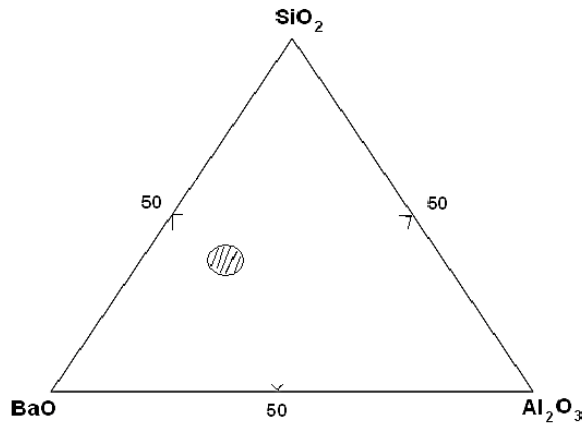
ZnO-Al₂O₃-SiO₂ sistemi transparanlık istenen uygulamalarda kullanıma elverişli olmasına rağmen, bu sistemdeki camları eritmek için yüksek sıcaklıklara (~1550 °C) ulaşmak gereklidir. Bu sebeple bazı katkı maddeleri (örneğin alkali metal oksitler, alkali toprak metal oksitler, B₂O₃, P₂O₅) ergitici olarak kullanılarak ergime sıcaklığının düşürülmesi gereklidir [31]. Transparanlık, düz panel ekranlar, bazı fotovoltaiik yüzeyler ve yüksek kullanım sıcaklığının mühim olduğu uygulamalar bunların potansiyel uygulamaları arasındadır. Gahnit içeren sırlar da ilgi çekicidir, çünkü yüksek çizilme sertliği ve yüksek kırılma indeksine sahip kristal fazıdır [32]. Şekil 2.11.'de ZAS sisteminde cam oluşumu için uygun bileşim bölgesi verilmiştir.



Şekil 2.11. ZAS sisteminde cam oluşum bölgesi [2]

2.7.4. BAS cam-seramik sistemi

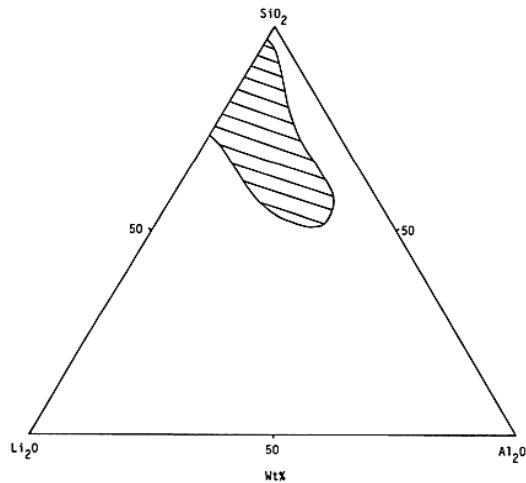
BaO-Al₂O₃-SiO₂ cam sistemi, yüksek korozyon dayanımı, yüksek mekanik dayanım, termal stabilite, sızdırmazlık ve iyonlaştırıcı radyasyondan korunma gibi önemli ve aynı zamanda spesifik özellikler ortaya koyan yeni malzemelerin sentezi için uygun bir malzeme kaynağıdır. Bu sistemden BaO-Al₂O₃-SiO₂ faz diyagramı boyunca önemli 100 MPa'ya kadar mekanik mukavemet sunan bileşimler bulunur. Bu sistemden elde edilen cam-seramiklerin sağladığı avantajlar sayesinde kaplama uygulamaları, güçlendirilmiş camlar ve dolgular gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmasının önünü açmıştır [33]. Yüksek mekanik dayanımı ve ısı şok direnci gibi özelliklerinden dolayı mutfak eşyalarında tercih edilmektedir [23]. Şekil 2.12.'de BAS sistemine ait cam oluşum bölgesi verilmiştir.



Şekil 2.12. BAS sisteminde cam oluşum bölgesi [2]

2.7.5. LAS cam-seramik sistemi

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ cam-seramik sisteminde üretilen malzemeler ticari olarak çok yaygın bir kullanım alanına sahiptirler. Düşük termal genleşme katsayısı ve yüksek ısıl şok direnci bu sistemin en önemli özelliklerindendir. Bu sisteme sahip cam-seramikler çok düşük termal genleşme katsayısına sahip olup bu durum ana kristal fazın β -spodümen ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) katı çözeltisinin varlığından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle ısıtma ve soğutma esnasında malzeme belirgin değişimler göstermemekte ve kırılmaya sebep olacak iç gerilmeler meydana gelmemektedir. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ esaslı malzemelerin mekanik mukavemetleri kordiyerit cam-seramiklere göre genelde daha düşüktür. Bu düşük mekanik mukavemetin sebebi, cam-seramik yapısında oluşan iç gerilmeler olabilir. Çok düşük termal genleşme katsayısına sahip β -spodümenin mevcudiyeti kristal çevresinde yer alan artık cam fazında çevresel çekme gerilmeleri oluşturmaktadır. Ticari LAS bileşimlerinde çekirdeklendirici olarak TiO_2 ve lityumun özelliklerini iyileştirmek için MgO ve ZnO kullanılmaktadır [5]. Şekil 2.13.'de LAS sistemine ait cam oluşum bölgesi verilmiştir.



Şekil 2.13. LAS sisteminde cam oluşum bölgesi [29]

2.8. Cam-Seramiklerin Uygulama Alanları

Cam-seramiklerinde içerisinde yer aldığı seramik malzemeler grubu, mühendislik malzemeleri olarak bildirilen uygulamalar içerisinde yer alırlar. Bu malzeme grubunda

yer alan cam-seramikler, diğer malzemelere göre farklı bazı özelliklerinden dolayı spesifik uygulama alanları bulmaktadır. Bu farklı özelliklerin başında yüksek sertlik, yüksek aşınma dayanımı, iyi korozyon direnci, iyi kimyasal dayanıklılık, optik ve elektriksel özellikler gelmektedir. Cam-seramik malzemeler bu bağlamda; işlenebilir cam-seramik malzemeler, refrakter malzemeler, sızdırmazlık, biyomedikal malzemeler, elektronik altlık malzemeleri, savunma sanayi gibi çeşitli uygulama alanlarının yanı sıra son yıllarda dental uygulamalar ve ortopedik implantların yapımında da kullanım alanına sahiptirler [4,34]. Tablo 2.5.'te cam-seramik sistemleri, bu sistemlerin özellik ve uygulama alanları gösterilmektedir.

Tablo 2.5. Cam-seramik sistemleri ve uygulama alanları [34]

Sistem (katalist)	Ana Kristal Faz	Özellik	Uygulama Alanı
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (ZrO_2 , TiO_2)	β -kuvars, β -spodümen, β -öskriptit	Düşük ısı genleşme, yüksek sıcaklık direnci, saydamlık	Mutfak eşyaları, teleskop aynaları, fırın üstleri
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (P_2O_5)	$\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$	Dielektrik özellikler, kimyasal dirençli	Elektronik yalıtım, optik kodlama, manyetik kayıt kafası, elektrik kovanı
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (TiO_2 - P_2O_5)	Kordierit	Radar geçirgen, düşük genleşme, yüksek mukavemet	Füze başlığı, radar kubbesi, izolatör
$\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (F)	Rankinit	Isı ve vakum yalıtımı	Elektroteknoloji, Mikroelektronik devreler, kapasitör
$\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (TiO_2)	Selsian BaTiO_3	Yüksek mukavemet, termal şok direnci	Mutfak eşyaları
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{K}_2\text{O}$ (F)	Flogopit mika	Tornalanabilir, dielektrik özellik	Elektroteknoloji, izalatör, hermetik eklemler
$\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ (P_2O_5)	Apatit	Vücuda uyum, mukavemetli, kimyasal dirençli	Dişçilik, vücut protezleri
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ (TiO_2)	Mg-Al titanat	Sert, mukavemetli, aşınmaya dirençli	İnşaat malzemesi
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ (ZnO)	Wollastonit	Sert, mukavemetli, kimyasal dirençli	Dış cephe malzemesi
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{CaO}$ (sülfür, florit, oksit)	Wollastonit, Anortit, Piroksen, Diyopsit	Sert, mukavemetli, aşınma ve kimyasal dirençli	Yer karosu, dış cephe malzemesi, pompa, boru

2.8.1. Ticari cam-seramikler

Ticari olarak en önemli sistem, CaO, MgO, ZnO, BaO, P₂O₅, Na₂O ve K₂O gibi ek bileşenlere sahip Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ (LAS) sistemidir. TiO₂ ile kombinasyon halinde ZrO₂ en yaygın kullanılan çekirdeklendirici elemanlardır. Bu sistemdeki ana kristal faz, oldukça anizotropik olan ve negatif bir ısı genleşme katsayısına sahip olan β -kuvars katı bir çözeltisidir. LAS cam-seramikleri, 800°C ila 1000°C arasında tekrarlanan ve hızlı sıcaklık değişimlerine dayanabilir. LAS cam-seramikleri başlangıçta astronomik teleskopların aynalarında ve ayna montajlarında kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Bununla birlikte dijital projektörler için yüksek performanslı reflektörlerin yanı sıra ocak, pişirme gereçleri ve fırında kullanıma dayanıklı gereçlerle de tanınır hale gelmiş ve iç pazara dahil olmuşlardır [35].

2.8.2. İşlenebilir cam-seramikler

Diğer cam-seramiklerle aynı şekilde üretilen işlenebilir cam-seramikleri diğerlerinden ayıran kısım; çekirdeklendirme ve kristalizasyon işlemi sonucunda malzemenin mekanik şekillendirmesine imkan sağlayan uygun bir mikroyapı sergilemesidir. İşlenebilir cam-seramikler genellikle termal genleşme katsayıları metaller ile uyumludur ve bu nedenle metal parçalarla birlikte kullanımı kolaydır ve düşük poroziteye sahip malzemelerdir [36]. İşlenebilir cam-seramikler, işleme sonrası pişirme işlemine gereksinim duymazlar. Bu cam-seramiklerin makro uygulamaları arasında vakumlu ortam için izolatörler; mikrodalga tüp cihazları için ara parçalar, başlıklar ve pencereler; mikroskoplar için numune tutucular, havacılık bileşenleri, kaynak nozulları, fiktürler ve medikal malzemeler yer almaktadır. Bazı diş ve biyoaktif cam-seramikleri de modern CAD-CAM teknikleri kullanılarak işlenebilmektedir [35].

2.8.3. Dental cam-seramikler

Bütün seramik diş onarımları biyo-uyumlu, düşük ısıl iletkenliği ve üstün estetik görünümüne sahip olması ile diş hekimleri ve hastalar için ilgi çekici hale gelmiştir. Bu

yeni nesil cam-seramik ürünler oldukça estetik sonuçlar vermekte olup; ayrıca bu malzemelerin üretilmesi nispeten kolay ve fazlasıyla dayanıklıdır. Bu yeni nesil cam-seramik ürünler oldukça estetik sonuçlar vermektedir. Dişçilikte kullanılan diğer seramiklere göre çok daha güçlü ve doğal dişe benzer sertliğe sahiptirler. Yüksek mukavemeti (360-400 MPa) ve tokluğu sayesinde diğer seramiklere kıyasla tercih edilebilir. Malzeme dental laboratuvarında preslenerek ve işlenerek istenilen şekle getirilebilir. Bu cam-seramikler, doğal görünüme yakın estetiklere, doğal görümlü ışık geçirgenliğine ve kapsamlı bir endikasyon çeşitliliğine sahiptir. Mevcut olan lityum disilikat cam-seramikler, tek diş onarımlarının üretimi için idealdir. Şekil 2.14.'de cam-seramik diş uygulamasına örnek yer almaktadır [35].



Şekil 2.14. Cam-seramik diş örneği [35]

2.8.4. Transparan cam-seramikler

Saydam cam-seramikler için bazıları başarılı olan birçok deneme uygulamaları gerçekleştirilmiş olup; bunlara örnek olarak, pişirme işlemi esnasında sürekli görüntüleme ve işlemin izlenmesini sağlayan “Vision” tencereler, şömine korumaları, vizörler veya araç pencereleri için saydam zırh, LCD (Liquid Crystal Display) cihazlar için altlıklar, halka lazer jiroskoplar, füze burun konileri, baskılı optik devreler, küçük ya da büyük teleskop aynası (Zerodur) verilebilir. Zerodurda, sıcaklık dalgalanmalarının neden olduğu bozulmalara karşı teleskopun optik bileşenleri dirençli olmalıdır. Bu nedenle, ‘0’ genleşmeli cam-seramikler oldukça uygundur [35].

Optik uygulamalar için cam-seramiklere olan yoğun ilgi, camlara, tek kristallere ve sinterlenmiş şeffaf seramiklere göre avantajlarından kaynaklanmaktadır. Camların aksine, cam-seramikler tek kristallerinkine benzer özellikler gösterir. Tek kristaller veya sinterlenmiş seramiklerin aksine, cam-seramikler hızlı ve uygun maliyetli cam

üretim süreçleri ile karmaşık şekil ve boyutlarda yapılabilir. Geçiş metal iyonları ile katkılanmış mullit, spinel, willemite ve gahnit esaslı saydam cam-seramikler; kızılötesi lazerlerde, güneş kolektörlerinde ve yüksek sıcaklık lamba uygulamalarında kullanılması amacıyla geliştirilmiştir [35].

2.8.5. Düşük sıcaklıkta beraber sinterlenen cam-seramikler (LTCC)

‘Düşük sıcaklıkta birlikte sinterlenen seramik’ terimi, seramik dielektrik yapının ve iletken, dirençli ve diğer dielektrik malzemelerin aynı anda göreceli olarak düşük bir sıcaklıkta (900 °C'den az) sinterlendiği anlamına gelmektedir [37]. LTCC umut verici bir teknoloji olup gün geçtikçe daha da cazip hale gelmektedir. Son 20 yıldır mikrodalga telekomünikasyon ve uydu yayıncılığı, iletişim ve elektronik endüstrisinde en hızlı gelişen bölümlerden biri haline gelmesiyle birlikte düşük sıcaklıkta sinterlenen cam-seramiklerin (LTCC) geliştirilmesine verilen değer giderek artmıştır. Bunun sebebi, bu teknolojinin hem mekanik hem elektriksel olarak iyi özellikler sergilemesi ve yüksek güvenilirlik sağlaması olarak açıklanabilir. Çeşitli kablolu sistemlerin yaygın kullanımı, cihaz boyutunu azaltmak için düşük maliyetli, hafif, küçük, işlevsel ve yüksek güvenilirlik sağlayabilen dielektrik bileşenler gerektirmiştir. LTCC uygulamalarının önemli avantajlarından biri, düşük sıcaklıkla beraber sinterlemenin sağlanabilmesiyle birlikte kalın tabakalı malzeme üretme imkanı sağlamaktadır. Ayrıca, son yıllarda, kapasitörler, indüktörler, dirençler, rezonatörler ve filtreler gibi 3D şeritli devrelerle birbirine bağlanan pasif bileşenleri tek bir modülde bütünleştirerek hacim verimliliğini artırmak için düşük sıcaklıkta eşleştirilmiş seramikler (LTCC) geliştirilmiştir [38].

LTCC yüzey malzemeleri için en önemli parametre; Cu, Au ve Ag gibi erime sıcaklığı düşük olan metallerle birlikte sinterlenebilmek için bu metallerin ergime sıcaklığının altında (<1000°C) bir sinterleme sıcaklığında tutmak gerekmektedir. Bu temel gereksinimlere ek olarak, LTCC alt tabaka malzemeleri, sinyal yayılım gecikmesini azaltmak için düşük dielektrik sabitine ve düşük dielektrik kaybına ($\tan\delta$) sahip olmalıdır. Şu anda, LTCC teknolojisinin başarısı esas olarak seramik, cam ve cam-seramik olmak üzere bu üç tür malzemeye bağlıdır. Bunlar arasında en sık kullanılan

cam-seramik sistemidir. Literatüre bakıldığında LTCC uygulamalarında kullanılabilecek cam-seramik sistemleri $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CBS), $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ve CaO-MgO-SiO_2 'dir [4, 38]. Düşük geçirgenlik noktalı camların bileşimi ve CaSiO_3 , ZnAl_2O_4 , ZnSiO_4 , $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-SiO}_2$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ cam-seramikleri gibi düşük geçirgenliğe sahip birkaç yeni LTCC malzeme sistemi rapor edilmektedir [37].



BÖLÜM 3. ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (ZMAS) CAM-SERAMİKLER

MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS) ve ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (ZMAS) sistemlerindeki cam-seramikler üzerindeki araştırmalar; kristalleşmenin iç mekanizmasını anlamak, özelliklerini iyileştirmek ve yeni uygulama alanlarını keşfetmek için büyük ilgi görmekte ve son yıllarda sıklıkla çalışılmaktadır. Mükemmel mikrodalga özellikleri (düşük dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı), 147 GPa'ya kadar young modülü, 13 GPa'ya kadar sertlik ve 475 MPa'ya kadar yüksek eğilme mukavemeti gibi üstün mekanik özelliklerin yanında düşük termal genleşme katsayısı gibi iyi termal özellikler de gösterdikleri bildirilmektedir. Bu nedenle, bu sistemdeki cam-seramikler çok çeşitli yeni uygulama alanları sunmaktadır. Uygulama alanına örnek olarak, dielektriksel özelliklerin sağladığı avantajlar sayesinde mikrodalga dielektrik uygulama alanlarında tercih edilebilir [39]. Beall ve arkadaşları, cam-seramiklerin gelecekteki uygulamalarının, nanokristalin cam-seramiklerin sentezine ve bilginin iletimi, sergilenmesi ve depolanması için son derece uzmanlaşmış özelliklere odaklanacağını tahmin etmişlerdir [12].

Bu cam sistemine sahip cam-seramik malzemelerde çekirdeklendirici olarak TiO₂ veya ZrO₂ kullanılmaktadır. Camların kontrollü kristalizasyon ısı işlemi prosesi sırasında yapıya homojen olarak dağılan bu partiküller çekirdeklenme merkezlerini oluşturarak ince taneli cam-seramiklerin üretimini mümkün kılar. Ayrıca, TiO₂'nin çekirdekleştirici bir madde olarak kullanılmasının, SiO₂-Al₂O₃-ZnO-MgO sisteminin erime sıcaklığını düşürdüğü öne sürülmüştür [12]. Cam yapısında modifiye edici rolü ile bildirilen ZnO, dikkat çekici elektrik, optik ve manyetik özellikleri nedeniyle uzun yıllardır incelenmiştir. Cam sistemi yüksek erime sıcaklıkları gerektirir ve bu nedenle, gerekli erime sıcaklığını düşürmek için çeşitli cam sistemlerine ZnO eklenmesi, camın ana özelliklerini bozmadan erime sıcaklığını düşürebilir. Szumera ve diğerleri, fosfat-silikat cam matrisinde çinko iyonlarının rolünün, artan miktarda ZnO ile (modifiye

ediden yapı oluşturunca bir bileşene) değiştiğini bildirmişlerdir [40]. Chen, MAS sistemi cam-seramiklerini incelemiş ve ZnO'nun cam geçiş sıcaklığını, kristalleşme sıcaklığını düşürdüğünü ve sinterleme performansını da arttırdığını bildirmiştir. Bununla birlikte, önceki çalışmaların çoğu ZnO'nun sadece orta düzeyde tanıtıldığını bildirmiştir [41]. Düşük ZnO ilavesi ($<1\%$ mol) ve daha yüksek ZnO konsantrasyonunun ($>10\%$ mol) yapısı ve özellikleri, özellikle de MAS seramik bazlı cam-seramiklerin dielektrik performansı üzerindeki etkisi daha az araştırılmıştır [42].

ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ sistemindeki nanokristalin cam-seramikler, ana faz olarak spinel ve enstatit fazlarını içermekte olup; bilgisayar sabit disklerinde manyetik disk yüzeyleri olarak potansiyel kullanımı için geliştirilmiştir. Yüksek elastik modülü, iyi mukavemet ve tokluk değeri, üstün aşınma direnci ve yüzey pürüzlülüğü değerleri gibi üstün mekanik özellikler sergileyen bu cam-seramikler ayrıca cam ve alüminyum disklerden daha ince üretim kabiliyeti dahil olmak üzere disk alt tabaka uygulaması için birçok avantaj sağlamaktadır. Bunun yanı sıra alkali iyonları içermezler ve mükemmel kimyasal dayanıklılığa sahiptirler. Alkali iyonları, manyetik disklerde kullanılan metalik ince filmlerden geçebilir. Bu, katastrofik disk arızasına yol açabilir dolayısıyla alkali iyonları içeren diğer cam-seramik ve iyon değişimli cam yüzeyler için bir endişe kaynağı olmuştur [8].

Zn/Zr oranının MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS) cam-seramiklerinin kristalizasyonu, mikro yapısı ve özelliklerine olan etkisinin araştırıldığı bir çalışmada; hammadde olarak yüksek saflıkta Mg(OH)₂, Al(OH)₃, SiO₂, Zr(OH)₂ ve ZnO kullanılmıştır. Belirlenen kompozisyonlara göre, hammaddeler tartılarak 3 saat boyunca yaş olarak zirkonya toprakları ile bilyalı değirmen yardımıyla karıştırılmıştır. Karışımların bünyesindeki suyun giderilmesi için 100 °C'de etüv fırınında kurutulmuş ve sonrasında 1 saat boyunca 1450°C'de platin bir pota içerisinde eritme işlemi yapılmıştır. Eriyikler hızla menfez oluşturmak üzere iyonu giderilmiş suya döküm yapılmıştır. Daha sonra, cam kırıntıları alümina bilyelerle birlikte alümina kavanozu içinde 30 dk boyunca yaş olarak öğütülmüştür. Öğütüldükten sonra 100°C'de kurutularak elde edilen tozlar, bilyalı değirmende yaş olarak 6 saat boyunca yeniden karıştırılmış ve homojenizasyon sağlandıktan sonra 100°C'de kurutulmuştur. Kuru tozlara, topaklar oluşturmak için

bağlayıcı olarak ağırlıkça %5 akrilik emülsiyonlar ilave edilerek 20 MPa basınç altında tek eksenli bir kalıpta preslenmiş; disk ve çubuk şeklindeki numuneler elde edilmiştir. Son olarak, bu kompaktlar bağlayıcıyı 3 saat için 450°C'de yakmış ve daha sonra 2°C/dk ısıtma hızıyla 1 saat boyunca 900 °C'de sinterlenmiştir. Üretilen cam-seramiklerdeki Zn/Zr oranının MgO-Al₂O₃-SiO₂ cam-seramiklerin mekanik, dielektrik ve termal özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Belirlenen sonuçlara göre, Zn/Zr oranının artırılması sinterleme aktivasyon enerjisini azaltmış ve sinterleme prosedürünü geliştirmiştir. Aynı zamanda, Zn/Zr=5/3 oranı kristalizasyon aktivasyon enerjisinin azaltılması ve kristalizasyonun, istenen cam-seramiklerin oluşturulması için uygun olmuştur. XRD analizi, Zn/Zr oranındaki artışın kristal fazlarını değiştirdiğini ve kristallliği arttırdığını göstermiştir. Termal genleşme katsayısının (CTE) kristal fazlarına büyük ölçüde bağlı olduğu bulunmuştur. Mekanik özellikler; kütle yoğunluğu, kristallik ve mikro gerilmenin artmasıyla belirgin şekilde geliştirilmiştir. Yüksek eğilme mukavemeti (279 MPa), yüksek young modülü (96 GPa), düşük dielektrik sabiti (5,7), düşük dielektrik kaybı ($0,32 \times 10^{-3}$) ve ayrıca uygun CTE değeri ($3,46 \times 10^{-6}$ /°C) sergileyerek 900 °C'de sinterlenmiş Zn/Zr=5/3 oranına sahip MAS cam-seramikler en iyi performansı göstermiştir [43].

Al₂O₃'ün ZnO ile değiştirilmesinin MgO-Al₂O₃-SiO₂ sistemi cam-seramiklerinin sinterleme ve kristalleşme davranışı üzerindeki etkisinin araştırıldığı bir çalışmada; cam bileşimleri hazırlamak için SiO₂, Al₂O₃, MgO, H₃BO₃, Sb₂O₃ ve ZnO kullanılmıştır. Homojen karışım elde etmek için hazırlanan cam bileşimleri bilyalı değirmen yardımıyla karıştırılmıştır. Daha sonra 1540-1560 °C'de elektrikli bir fırında 4 saat boyunca alümina potalar içerisinde eritilmiş ve daha sonra 50 saat boyunca ezilmiş ve yaş olarak öğütülmüş fritler oluşturmak üzere saf su içinde söndürülmüştür. Cam tozlarının ortalama parçacık boyutları, yaklaşık 3 µm olacak şekilde bir parçacık boyutu analizörü ile ölçülmüştür. Cam tozlarının izotermal olmayan reaksiyon analizi, havada 10 K/dk ısıtma hızına sahip bir termo analizör kullanılarak araştırılmıştır. Dökme numuneleri hazırlamak için, elde edilen cam tozları %3 polivinil alkol (PVA) ile granüle edilmiş ve daha sonra 100 MPa'lık tek eksenli basınç altında disklerle ve dikdörtgen şeritlere bastırılarak şekillendirilmiştir. Cam-seramikler, numunelerin havada 800°C'den yüksek sıcaklıklarda izotermal ısıtma işlemiyle elde edilmiştir.

Numunelerdeki faz analizi, Cu K α ışın demeti kullanılarak X ışını toz kırınımı (XRD) ile tanımlanmıştır. Dökme cam-seramik numunelerin yoğunluk değeri Arşimet yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Dielektrik özellikler, 1 MHz'de ve oda sıcaklığında bir LCR metre ile ölçülmüştür. Oda sıcaklığı ile 300°C arasındaki ortalama doğrusal termal genleşme katsayısı, bir dilatometre kullanılarak 10 K/dk'lık bir ısıtma hızında ölçülmüştür. Cam numunelerin ısıtma işleminde geliştirilen kristal fazların yapıları taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, artan ZnO içeriği ile cam-seramiklerin erime sıcaklığı ve kristalleşme sıcaklığının düşürüldüğünü ve cam geçiş sıcaklığının önce azaldığını ve daha sonra arttığını göstermektedir. Ağırlıkça %5 ve 8 ZnO ikamesi ile cam-seramiklerdeki baskın kristal fazın α -kordierit ve ikincil kristal fazın gahnit ve kuvars olduğu bulunmuştur. Değiştirme ağırlıkça %11'e çıkarıldığında, baskın kristal fazın gahnit ve kuvars ve ikincil fazın α -kordierit olduğu bulunmuştur. Ağırlıkça %8 ZnO içeren cam tozu için optimize edilmiş bir sinterleme profili oluşturulmuştur. Ağırlıkça %8 ZnO içeren numune (Z8), düşük sıcaklıkta (900-925°C) tamamen sinterlenerek kristalize α -kordierit ve gahnit fazına sahip yoğun ve düşük dielektrik kayıplı bir cam-seramik başarıyla imal edilmiştir. Düşük sıcaklıkta sinterleme, termal genleşme katsayısı, eğilme mukavemeti ve dielektrik özellikler gibi üstün ve güvenilir özellikler, ağırlıkça %8 ZnO içeriği içeren MgO-Al₂O₃-SiO₂ sistemi cam-seramik tozundan hazırlanan numunede başarıyla üretilmiştir [41].

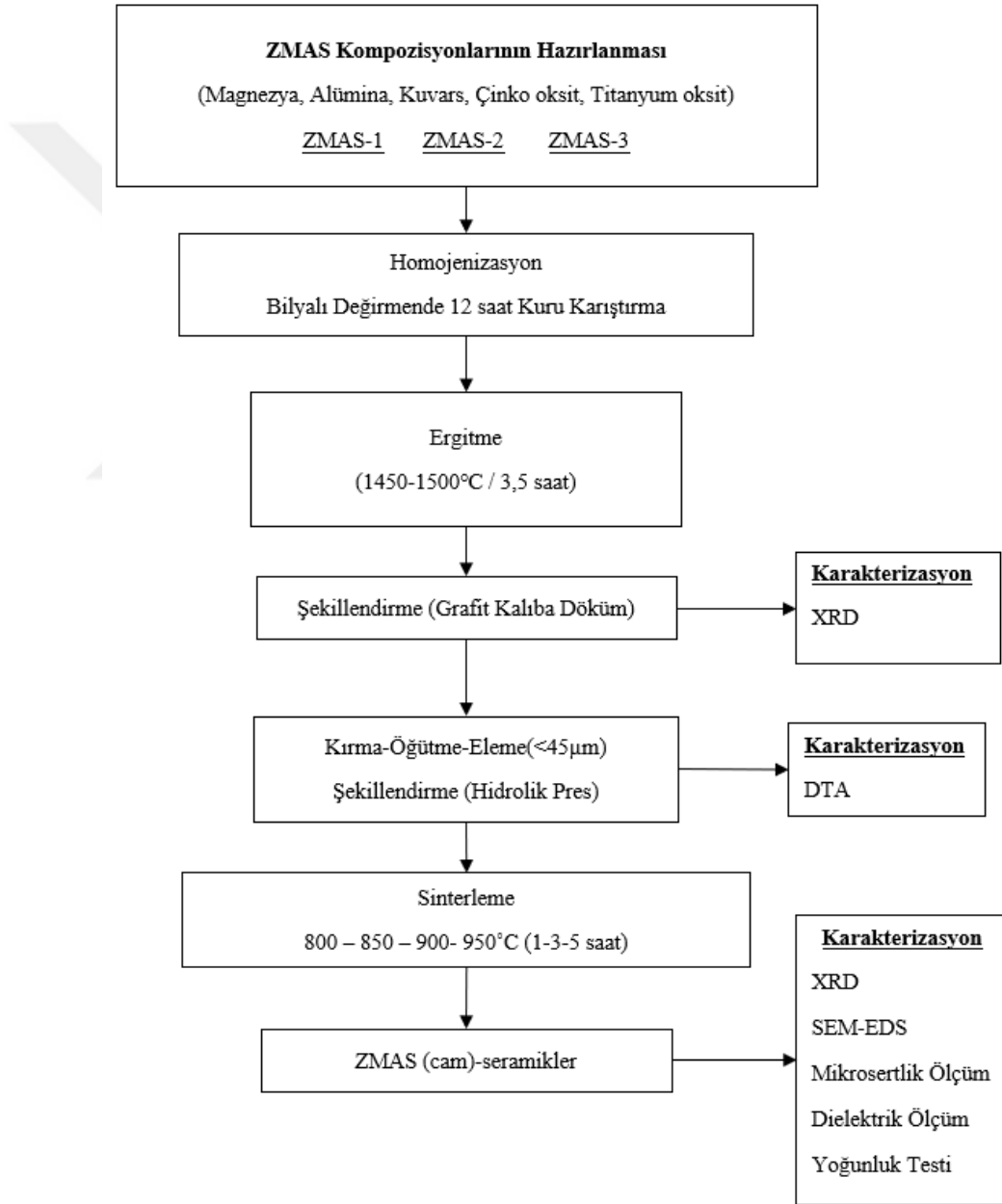
MgO/ZnO/Al₂O₃/TiO₂/ZrO₂/SiO₂ sisteminde MgO'nun azaltılarak yerine ZnO kullanılmasının bu sistem üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada; camlar reaktif sınıfı hammaddeler 4MgCO₃.Mg(OH)₂.5H₂O, ZnO, Al(OH)₃, TiO₂, ZrO₂ ve SiO₂ (kuvars) ile eritilmiş ve 800°C'de 3 saat boyunca ısıtma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra 1550°C'de 4 saat tutularak Pt/Rh potaları içerisinde bir endüktif fırın yardımıyla ergitilmiştir. Ardından eriyik camlar çelik bir kalıp üzerine dökülerek şekillendirilmiştir. Numuneler, 850°C, 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C ve 1100°C'lerde 3 saat boyunca tavlanmıştır. A ve D olarak adlandırılan numunelere iki aşamalı bir ısıtma işlemi uygulanmış olup; önce 750°C'de 15 dakika (çekirdeklenme) ve daha sonra 1030 veya 1080 °C'de 3 saat sürede (kristallendirme) tavlanmıştır. Bir kısmı toz haline getirilmiş camlar, 10 K/s ısıtma hızı kullanılarak DTA ve dilatometre

ile incelenmiştir. Camlar ve tavllanmış örneklerin faz analizleri X-ışını kırınımı ile araştırılmıştır. Örneklerin mikroyapısı, transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca örneklerin mekanik özellikleri de incelenmiştir. İncelenen $\text{MgO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sisteminde, MgO'nun ZnO'ya kısmi ikamesi, cam geçiş sıcaklığında azalmaya neden olmuştur. ZnO konsantrasyonunun yükselmesinin cam geçiş sıcaklığını düşürdüğü tespit edilmiştir. Ayrıca ZnO konsantrasyonunun artmasının mikrosertlik ve young modülü değerlerinde de artış sağladığı gözlemlenmiştir. MgO'nun ZnO'ya karşı kısmen değiştirilmesi viskoziteyi azaltmış ve böylece eritme işlemini kolaylaştırmıştır. Artan ZnO konsantrasyonu ile, kristobalit oluşumu baskındır ve bu nedenle yüksek-kristobalit düşük-kristobalit modifikasyonuna dönüşümünün dezavantajlı etkisi gözlenmemiştir. Sıcaklığa bağlı olarak, yüksek veya düşük kuvars katı çözeltileri, magnezyum alüminosilikat, mullit ve spinel çökelmiştir. İyi mekanik özellikler sağlamak için, soğutma sırasında yüksek kuvarsın düşük kuvars'a dönüştürülmesi esastır. Kuvars fazı sadece düşük konsantrasyonlarda MgO veya ZnO içeriyorsa bu etkinleştirilir. Yeterli miktarda spinel veya gahnit fazı oluştuğunda oluşur. Bu cam-seramikler mükemmel mekanik özellikler sergiler ve mikromekanik uygulamalar için potansiyel adaylardır [44].

Yapılan araştırmalar sonucunda düşük dielektrik sabiti, düşük ısı genleşme katsayısı, ve yüksek mukavemete sahip ZMAS ($\text{ZnO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) cam-seramiklerinin üretildiği görülmüştür. Üretilen cam-seramikler, sergilediği üstün termal ve mekanik özellikleri sayesinde birçok alanda geniş uygulama alanı sunmaktadır. Mevcut tez çalışmasında ise; saf hammaddeler kullanılarak düşük sinterleme sıcaklığına sahip ZMAS ($\text{ZnO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) esaslı cam-seramiklerin üretilmesi hedeflenmektedir. ZMAS sistemine farklı oranlarda Zn/Ti oranının ilavesinin ve elde edilen ZMAS esaslı camlara uygulanan ısı işlemlerin; camların kristallenme davranışı, mikroyapı, mekanik ve dielektrik özelliklerine olan etkisi araştırılmıştır.

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Deney Programı



Şekil 4.1. Deneysel çalışma akış diyagramı

ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (ZMAS) sistemi, amorf-camsı yapıda bulunan camların kontrollü bir şekilde ısıtılma işlemi ile üretilmektedir. ZMAS sisteminde üretilen malzemeler; yüksek sertlik, çok iyi mekanik mukavemet ve iyi elektriksel özellikleri sayesinde birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Mevcut çalışmada, saf hammaddeler kullanılarak ZMAS (ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) esaslı cam-seramiklerinin üretilmesi hedeflenmiştir. ZMAS bileşimi stokiyometrik olarak spinel oluşum bölgesinde belirlenmiştir. Ayrıca ZMAS esaslı cam-seramiklere farklı oranlarda Zn/Ti oranının ilavesinin kristallenme davranışı ile yapısal ve fiziksel özelliklerine etkisi de incelenmiştir. Farklı Zn/Ti oranını karşılayacak şekilde hazırlanan bileşimler ZMAS-1, ZMAS-2, ZMAS-3 olarak kodlanmıştır. Hazırlanan reçete doğrultusunda saf hammaddelerin tartımı sonucu başlangıç ZMAS toz bileşimleri hazırlanmıştır. Tartılan toz karışımları 200 devir/dk hız ve 12 saat süreyle kuru ortamda bilyalı değirmen yardımı ile karıştırılarak homojen karışım oluşması sağlanmıştır. Homojenizasyon sonrası döküm işlemine hazır hale getirilen ZMAS bileşimleri asansörlü ergitme fırını yardımı ile alümina pota içerisinde 1450-1500°C sıcaklık aralığında 3,5 saat boyunca ergitme işlemine alınmıştır. Elde edilen ergiyik cam, dikdörtgen şeklindeki grafit bir kalıbın içerisine dökülerek şekillendirilmiş ve hemen ardından daha öncesinde 600°C'ye ayarlanmış tavlama fırınına konularak yaklaşık 1 saat gerilim giderme tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Tavlandıktan sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak elde edilen ZMAS esaslı camlar kırılmış ve sonrasında halkalı değirmende öğütülmüş ve akabinde toz tane boyut aralığını 45 µm altına indirmek için gezegensel değirmende 600 devir/dk hızında 30 dk öğütülmüştür. Öğütme işlemi tamamlanan ZMAS-1 ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu cam tozları 10 mm çapa sahip silindirik paslanmaz çelik bir kalıpta 2 ton-kuvvet basınç altında tek eksenli hidrolik bir pres ile şekillendirilmiştir. Üretilen ZMAS esaslı cam numunelerinden öğütülen tozların bir kısmı çekirdek ve kristallenme oluşum sıcaklığı ile camsı geçiş ve ergime sıcaklıklarının tespiti için DTA analizi gerçekleştirilmiştir. Hidrolik pres ile şekillendirilen cam tozlarını cam-seramiğe dönüştürmek için DTA yardımı ile belirlenen sıcaklık ve sürelerde 5°C/dk ısıtma hızında yapının mukavemet kazanması için tek kademeli ısıtılma işlemi uygulanarak sinterlenmiştir. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen ZMAS esaslı cam-seramiklerin sertlik, yoğunluk, mikroyapı ve faz yapılarına olan etkisi incelenmiştir. Bunun birlikte üretilen ve metalografik olarak

yüzeyleri hazırlanan numunelerin dielektrik özellikleri de incelenmiştir. Şekil 4.1.'de ZMAS esaslı cam-seramiklerin üretim akış şeması görülmektedir.

4.2. Hammaddeler ve Cam Bileşiminin Hazırlanması

ZMAS cam bileşimlerini hazırlamak için kullanılan MgO, Al₂O₃, SiO₂, ZnO, TiO₂ ve Sb₂O₃ saf hammaddelerin ağırlıkça oranları Tablo 4.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan ZMAS kompozisyonları

Hammaddeler (ağ%)	ZMAS-1	ZMAS-2	ZMAS-3
MgO	20,48	20,48	20,48
Al ₂ O ₃	19,90	19,90	19,90
SiO ₂	38,62	38,62	38,62
ZnO	15	12,5	10
TiO ₂	5	7,5	10
Sb ₂ O ₃	1	1	1

Mevcut tez çalışmasında MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS) üçlü denge diyagramı kullanılarak spinel bölgesinde bulunan ağırlıkça %26 MgO, %25 Al₂O₃ ve %49 SiO₂ içeren nokta MAS kompozisyonu olarak belirlenmiştir. ZMAS bileşimi elde etmek için kompozisyona dahili olarak 10 g, 12,5 g ve 15 g ZnO ilave edilerek üç farklı ZMAS bileşimi hazırlanmıştır. Bu hammaddelere ilave olarak çekirdeklendirici görevi görmesi için bileşimdeki ZnO azaltılarak 5, 7,5 g ve 10 g TiO₂ dahili olarak bileşime katılmıştır. Mevcut ZMAS bileşiminin hazırlanmasında saf hammaddeler kullanılmıştır. ZMAS esaslı cam-seramiklere farklı oranlarda Zn/Ti oranının ilavesinin kristalleşme, tane yapısı, sertlik, yoğunluk değerleri ve dielektriksel özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir.

ZMAS bileşimi elde etmek için gerekli saf hammaddelerin hazırlanan reçete doğrultusunda tartımları yapılmıştır. ZMAS bileşimindeki ZnO oranı azaltılıp bileşime dahili olarak 5 g, 7,5 g ve 10 g TiO₂ ilave edilerek ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3

olmak üzere üç farklı bileşim hazırlanmıştır. Homojen bir karışım oluşmasını sağlamak için ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 bileşimleri MSE Marka bilyalı değirmende 200 devir/dk hız ve 12 saat süreyle kuru olarak karıştırılmıştır. MSE marka bilyalı değirmen Şekil 4.2.'de görülmektedir.

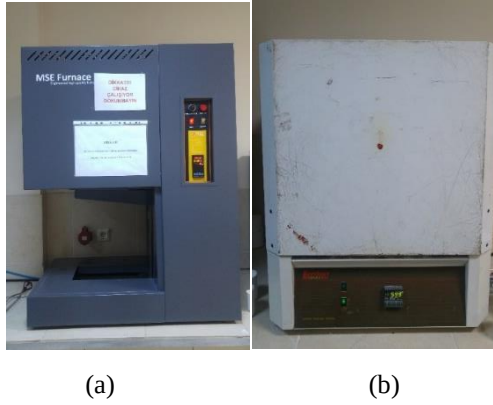


Şekil 4.2. MSE marka bilyalı değirmen

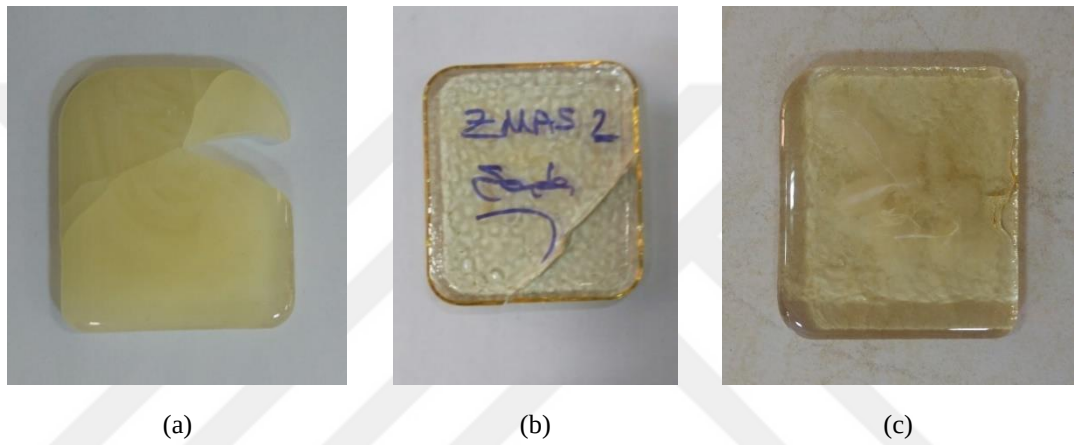
4.3. Ergitme

Homojenizasyonu sağlanan ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu toz bileşimler, 250 cm³ hacmindeki alümina bir pota içinde MSE marka molibden disilikat ısıtıcı elemanlı bir elektrikli fırında 10°C/dk'da artan ısıtma hızı ile 1450°C-1500°C sıcaklıklarda 3,5 saat boyunca ergitme işlemine tabi tutulmuştur. Ergiyik cam, bir grafit kalıba (5x5x5cm) dökümü gerçekleştirilerek şekillendirilmiştir. Şekillendirilme işleminin ardından elde edilen cam plakalar bekletilmeden seri bir şekilde Lenton marka tavlama fırınında 600°C sıcaklıkta 1 saat sürede tavlama işlemine maruz bırakılmış ve sonrasında oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Şekil 4.3.'te MSE marka asansörlü ergitme fırını (a) ve Lenton marka tav fırını (b), grafit kalıba dökülen ZMAS 1-2-3 kodlu cam örnekler de Şekil 4.4.'te gösterilmektedir.



Şekil 4.3. a. Asansörlü ergitme fırını b. Tavlama fırını



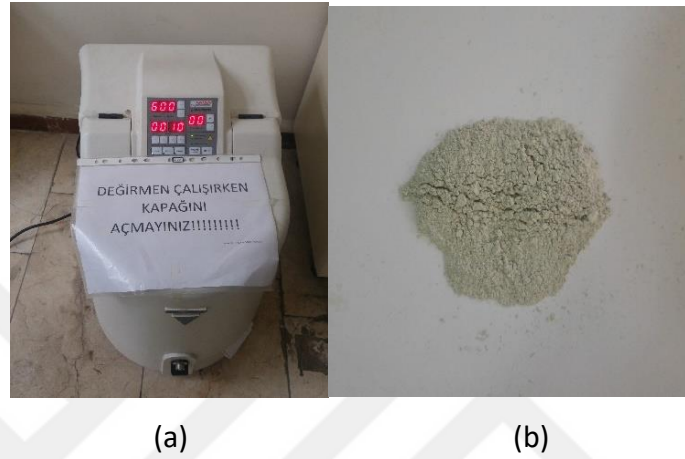
Şekil 4.4. Cam plakalar a. ZMAS-1, b. ZMAS-2 ve c. ZMAS-3

4.4. Öğütme

Farklı kompozisyonlarda üretilen ZMAS kodlu camların uygun tane boyutu aralığına getirilmesi için halkalı değirmen kullanılmıştır. Halkalı değirmende camların öğütme işlemi yaklaşık 1 dakika sürede 600 devir/dk öğütme hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Öğütülen ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 cam tozlarının boyutunu (0-45 μm) aralığına indirmek için gezegensel bilyalı değirmende bilye/toz oranı 3/1 olacak şekilde 30 dakika boyunca 600 rpm dönme hızında toz boyutu küçültme işlemi yapılmıştır. Tungsten karbür bir kap ve aynı malzemeden oluşan 10 mm çap ölçüsüne sahip bilyalar kullanılmıştır. Aktivasyon işlemi kullanılan kabın hacmi ve bilya/toz oranına bağlı olarak her defasında 13 gramlık toza uygulanmıştır. Aktivasyon işlemi bu şekilde

birkaç defa tekrarlanmıştır. Kabin içi ve bilyalar öğütülen her bileşimin ardından kuvars yardımıyla temizlenmiştir. Tüm ZMAS esaslı cam tozlarına uygulanan aktivasyon işlemi FRITSCH PULVERISETTE marka cihazda gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5.'te Fritsch marka gezegensel bilyalı değirmen (a) cihazının ve üretilen ZMAS cam tozunun (b) görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.5. a. Gezegensel değirmen b. Öğütülen ZMAS cam tozu

4.5. Termal Analiz (DTA)

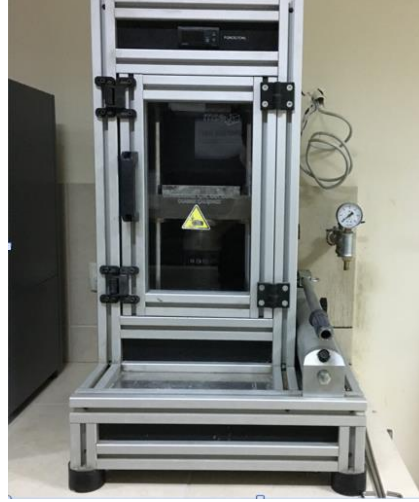
Diferansiyel termal analiz (DTA); ısıtma ya da soğutma döngüleri esnasında, numune ve referans malzeme arasında oluşan sıcaklık farkı ölçümüne dayanmaktadır [45]. Bu metotta, incelenen numune ve referans malzeme aynı şartlarda ısıtılmaktadır. Isıtma esnasında incelenen numunenin oluşan hal değişimi ya da kimyasal tepkime sonucu sıcaklığı değişir ve böylelikle aynı şartlarda ısıtılan referans malzemesinin sıcaklığı ile bir sıcaklık farkı (ΔT) meydana gelir. Bu sıcaklık farkı da kimyasal, fiziksel tepkimeler sonucu oluşan ya da faz dönüşümü sırasında ortaya çıkan endotermik ya da ekzotermik tepkimelerden dolayı meydana gelmektedir. Bu sıcaklık farkı takip edilerek sıcaklık farkı-sıcaklık grafikleri çizilmesiyle DTA eğrileri elde edilir. Bu grafik üzerinde oluşan pikler endotermik ve ekzotermik reaksiyonun varlığını göstermektedir. Yukarı doğru olan pikler ekzotermik değişimin sonucu olup, numunenin sıcaklığının referans malzemenin sıcaklığından daha yüksek olduğunun göstergesidir. Aşağı yönde olan pik ise endotermik değişimin sonucu olup, numunenin sıcaklığının referans malzemenin sıcaklığından daha düşük olmasına sebep olur [46].

Bu çalışmada, öğütülen ZMAS cam tozların preslenmesi ile üretilen amorf yapıdaki ZMAS kompaktların cam yapıdan cam-seramik yapıya dönüştürülmesi için gereken kristallenme ısı işlem sıcaklık değerlerinin belirlenmesi, ZMAS camlarının camsı geçiş sıcaklıklarının tayini için DTA analizleri Netzsch Marka STA 449 Model DTA/TG cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu hedef doğrultusunda hazırlanan ZMAS cam sistemine sahip tozların 1200°C sıcaklığa kadar 5, 10 ve 20°C/dk ısıtma hızlarında referans numune için inert alümina kullanılmakta olup alümina potalar içerisinde DTA analizi gerçekleştirilmiştir.

4.6. Şekillendirme

Şekillendirme; sıkıştırma bir yük altında serbest haldeki toz partiküllerinin istenilen şekle getirilmesi için yoğun bir yapı elde etme işlemi şeklinde tanımlanabilir. Tozların sıkıştırılmasındaki amaç dayanımın ve ham yoğunluğun elde edilmesidir. Şekillendirme işlem için genelde mekanik, hidrolik ve pnömatik presler kullanılmaktadır.

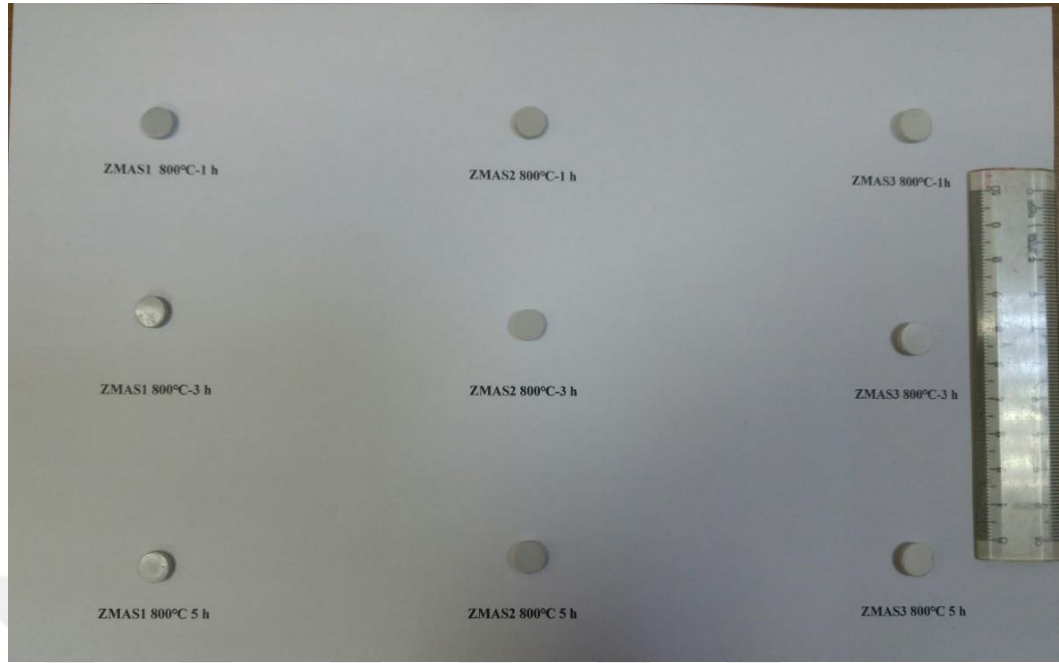
Bu tez çalışmasında ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu cam tozları kullanılmış olup; hidrolik pres yardımı ile 10 mm çapında silindirik çelik bir kalıpta 20 MPa basınç altında preslenerek şekil verilmiştir. Presleme işlemi her bir ZMAS kodlu cam tozu için 0,5 g'lık tartımlar alınarak gerçekleştirilmiştir. Şekillendirilen tozlar sinterlenerek dayanıklı bir yapı elde edilmesi sağlanmıştır. Şekillendirme esnasında kullanılan hidrolik pres MSE marka manuel kullanım için olup; Şekil 4.6.'da görülmektedir.



Şekil 4.6. MSE marka manuel pres

4.7. Kristalizasyon İşlemleri

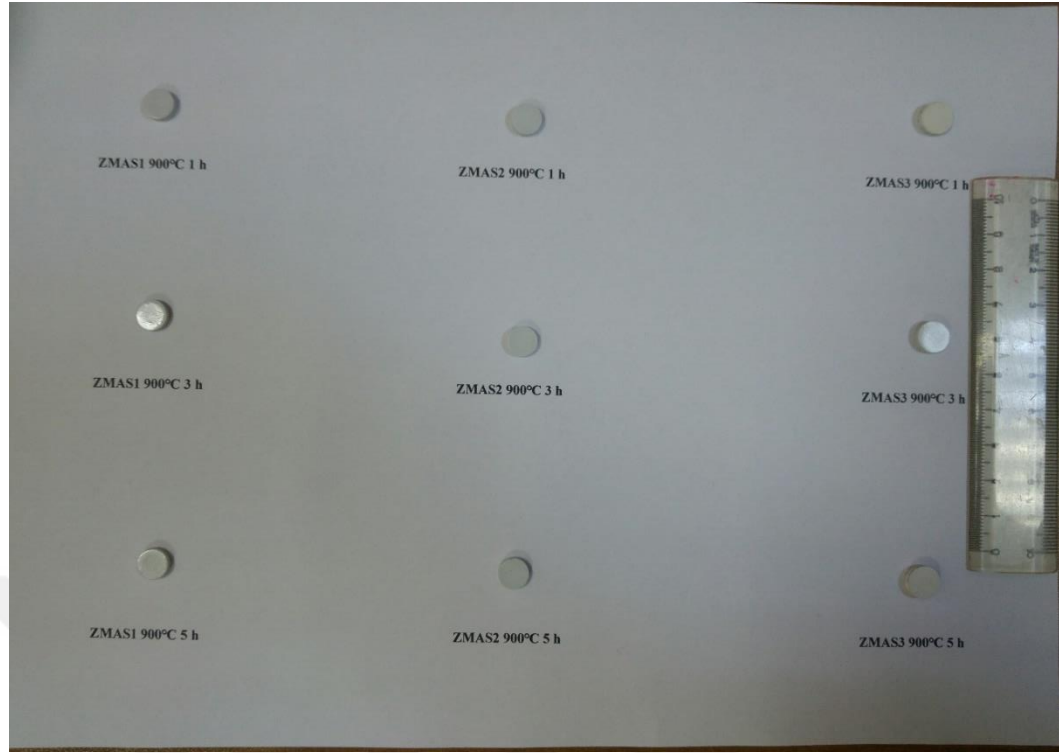
ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 olarak kodlanan cam numuneler, çekirdeklenme ve büyüme evrelerinin gerçekleştiği tek aşamalı bir ısıtma işlemine tabi tutularak cam-seramik üretimi gerçekleştirilmiştir. ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu cam numuneler 800°C, 850°C, 900°C ve 950°C’lerde 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Tüm ısıtma işlemleri, elektrikli bir fırının içinde 5°C/dk ısıtma hızında ve alümina bir altık üzerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7.-4.10.’da üretilen ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu numunelerin makro görüntüleri verilmiştir.



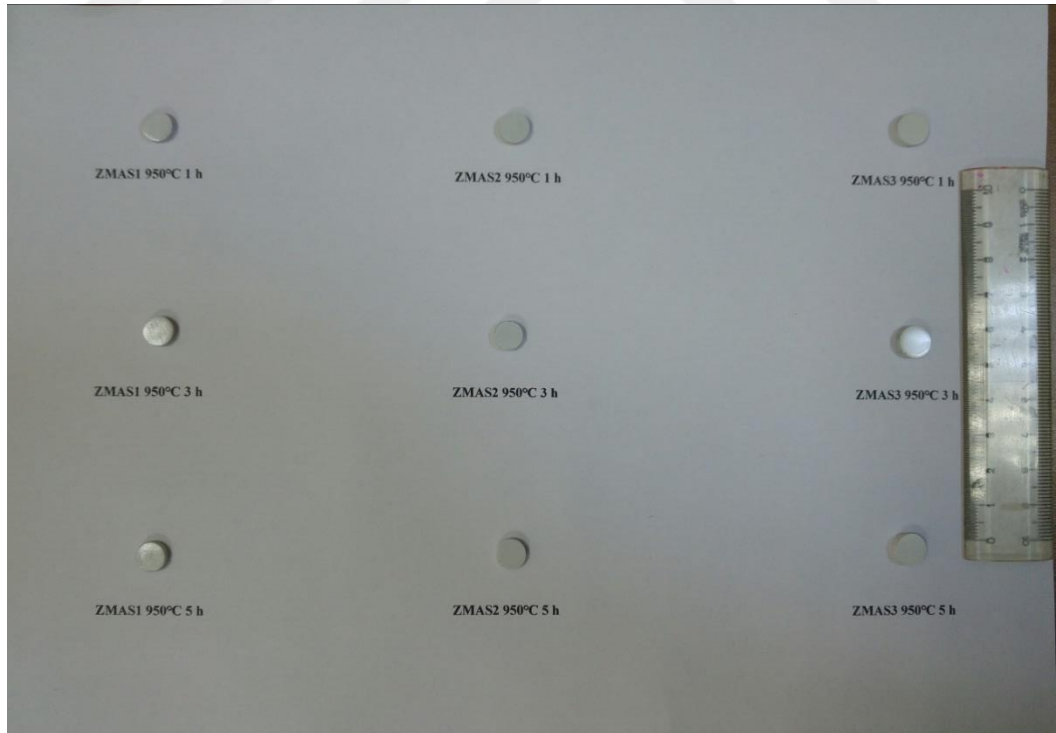
Şekil 4.7. 800°C sıcaklıkta 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterlenen ZMAS-1 ZMAS-2 ve ZMAS-3 cam-seramiklere ait makro görüntüler



Şekil 4.8. 850°C sıcaklıkta 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterlenen ZMAS-1 ZMAS-2 ve ZMAS-3 cam-seramiklere ait makro görüntüler



Şekil 4.9. 900°C sıcaklıkta 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterlenen ZMAS-1 ZMAS-2 ve ZMAS-3 cam-seramiklere ait makro görüntüler



Şekil 4.10. 950°C sıcaklıkta 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterlenen ZMAS-1 ZMAS-2 ve ZMAS-3 cam-seramiklere ait makro görüntüler

4.8. Metalografik Hazırlıklar

ZMAS cam-seramiklerin yüzeylerine dielektrik ölçümü, SEM, mikrosertlik ve XRD çalışmalarının gerçekleştirilebilmesi amacıyla zımparalama, parlatma ve dağlama uygulamaları yapılmıştır. Üretilen numuneler küçük boyutlarda olduğundan zımparalama/parlatma aşamalarında kolay bir şekilde tutulabilmesi için; bu numuneler reçine içerisine yerleştirilerek soğuk bakalite alma işlemi uygulanmıştır. Her bir numunenin yüzeyi sırası ile 60'dan 1200 meshlik SiC içerikli zımparalar ile hazırlanmıştır. İşlemin devamında 1 μm 'lik elmas süspansiyonu ile parlatma işlemi uygulanmış olup numunelere %5'lik HF çözeltisi yardımıyla 30 sn dağlama işlemi yapılmıştır. Dağlaması yapılan yüzeyler dielektrik ve mikrosertlik analizleri için hazır hale getirilmiştir.

4.9. X-ışınları Difraksiyon Analizi (XRD)

3 farklı ZMAS kodlu bileşimlerinin döküm sonrası cam plakalar halindeki numunelerde ve presle şekillendirilip 800-950°C'lerde 1-5 saat sürelerde sinterlenen numunelerde oluşan fazların tespiti amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. Her aşamada analizin yapılmasının amacı ise yapıda amorf veya kristal faz değişimi ve oluşan farklı fazların tespit edilmesidir. Yapılan XRD analizlerinde $\text{CuK}\alpha$ ışın demeti kullanılarak tarama açısı ise $2\theta=0-90^\circ$ aralığında olup, dalga boyu $\lambda=1,54056 \text{ nm}$ ve tarama hızı ise 2°/dk olacak şekilde Rigaku D/MAX/2200/PC marka XRD cihazı (Şekil 4.11.) kullanılmıştır.



Şekil 4.11. X-ışınları difraksiyon analiz cihazı

4.10. Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), çeşitli sinyaller üretmek için incelenecek katı numunelerin yüzeyine yüksek enerjili elektron demeti göndererek numune ve elektron arasında etkileşimi sağlayarak incelenmesine olanak sağlayan analiz cihazıdır. Elektron-numune etkileşimlerinden oluşan sinyaller, numuneyi oluşturan malzemelerin mikroyapısı, kimyasal bileşimi ve kristal yapısı gibi numune hakkında bilgi ortaya koymaktadır. Ayrıca numune üzerinde belirlenen nokta konumlarının analizini de yapabilir; bu yaklaşım özellikle malzemelerin elementel kompozisyonlarının (EDS), kristal yapının ve faz yapılarının da (EBSD) niteliksel olarak belirlenmesinde yardımcı olur [47].

Mevcut tez çalışmasında preslenip sinterlenen ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu numunelerin mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla kırık yüzeyleri incelenerek detaylandırılmıştır. Analizde kullanılan JEOL 6060 LV model taramalı elektron mikroskobu Şekil 4.12.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.12. Taramalı elektron mikroskobu

4.11. Yoğunluk Testi

Farklı oranlarda ZnO/TiO₂ içeren ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu bileşimlerden oluşan cam-seramik numunelerin yoğunlukları Arşimet metodu kullanılarak ASTM(c693-93) standardına göre aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{w_a}{w_c - w_b} d_s \quad (4.1)$$

Bu denklemde;

ρ = numunenin yoğunluğu (g/cm³),

w_a = numunenin kuru ağırlığı (g),

w_b = sıvı içinde numunenin asılı haldeki ağırlığı (g),

w_c = sıvı emdirilmiş numune ağırlığı (g) ve

d_s = sıvı yoğunluğunu (g/cm³) ifade etmektedir.

4.12. Mikrosertlik Testi

ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu bileşimlere sahip camların ve bu camların farklı sıcaklık sürelerde kristalizasyonu sonucu elde edilen cam-seramik numunelerin mikrosertlik değerleri; bir mikrosertlik cihazı ile 50 g yük altında 10 sn bekletme süresinde ölçülen 5 ölçümün ortalaması alınarak Vickers (HV) sertlik değerleri belirlenmiştir. Mikrosertlik testi öncesi numuneler metalografik yüzey hazırlama işlem kademelerine tabi tutulmuştur. SiC içerikli zımpara kağıdı kullanılarak yüzey düzgün hale getirilmiştir. Elmas pasta yardımıyla yüzeyler parlatılıp %5'lik HF çözeltisi ile 30 saniye süreyle dağlanmıştır.

4.13. Dielektrik Ölçüm

Sinterleme sonrası yapısal analizleri yapılmış daire şeklindeki cam-seramik numuneler istenilen kalınlığa getirilmek ve yüzeylerinde paralellik elde etmek için zımpara kağıdı ile mekanik işleme tabii tutulmuştur. Bu işlem sonrasında yüzey paralelliği ve istenilen kalınlığı sağlanan numunelerin gümüş (Ag) pasta ile numunenin her iki yüzeyi de kaplanmış ardından elektrotun yüzeye tutunması için 600 °C sıcaklıkta 30 dakika pişirilmiştir. Sonrasında ZMAS cam-seramik numunelerin elektriksel özelliklerinin tayini için Endüktans-Kapasitans Direnç (LCR) ölçer (Hioki 3532-50, Japonya) kullanılmıştır. 800°C, 850°C, 900°C sıcaklıklarda 1 saat ve 950 °C sıcaklıkta 1-5 saat sürelerde sinterlenen her bir ZMAS bileşiminin dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kaybı

($\tan\delta$) değerleri oda sıcaklığında 1 MHz’de LCR metre kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler sonucunda numunelerin oda sıcaklığında 1 MHz frekans değerinde hesaplanan dielektrik özellikleri incelenmiştir.



BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

5.1. Termal Analiz Sonuçları

Farklı oranlarda Zn/Ti içeren ZMAS esaslı camlara ait DTA analiz sonuçları Şekil 5.1.(a-c)'de gösterilmiştir. ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 camların, camsı geçiş sıcaklıklarını ve camın cam-seramiğe dönüşümü için gereken kristallenme sıcaklıklarının belirlenebilmesi amacıyla; 5°C /dk ısıtma hızında oda sıcaklığından 1200°C'lere çıkılarak oluşan DTA grafiklerinde; endotermik ve ekzotermik piklerin detaylı görünümü gösterilmiştir. Grafikte görülen başlangıçtaki endotermik pikler camsı geçiş sıcaklığını (T_g) devamındaki ekzotermik pikler ise kristallenme sıcaklığını (T_p) belirtmektedir. Kristalizasyon için grafikte yer alan ekzotermik pik tepe sıcaklıkları belirlenerek camların ısıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Cam bileşimlerinin DTA grafiklerinde görülen iki adet ekzotermik pik, cam malzemelerin kristalizasyonu esnasında en az iki adet kristal fazın oluşabileceği fikrini vermektedir. Şekil 5.1.a.'da ZMAS-1 kodlu cam tozlarına ait 5°C /dk ısıtma hızında elde edilen DTA analizi sonuçları verilmiştir. DTA analizi sonucunda elde edilen grafik incelendiğinde ZMAS-1 için camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 695°C ve kristallenme sıcaklığı (T_p) ise 920°C olarak tespit edilmiştir.

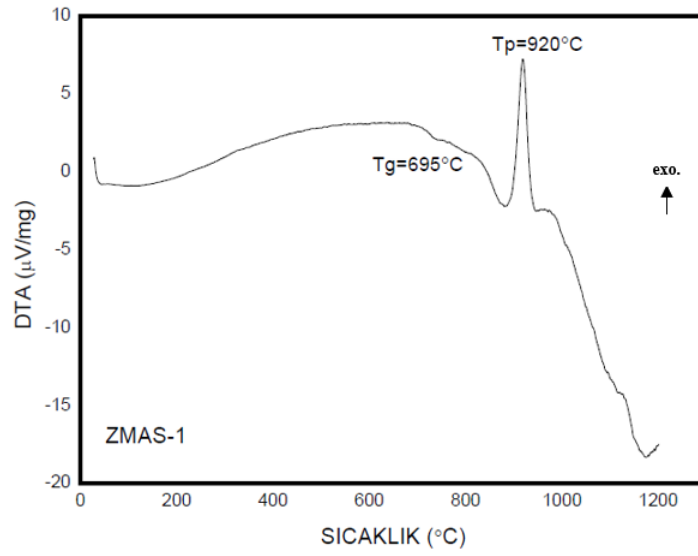
Şekil 5.1.b.'de gösterilen ZMAS-2 kodlu cam tozuna ait DTA grafiğinde 705°C'de görülen endotermik pik camsı geçiş sıcaklığını belirtirken; kristallenme sıcaklığının 898°C olduğu ve 920°C'de görülen ikinci bir ekzotermik pik tespit edilmiştir. Şekil 5.1.c.'de verilen ZMAS-3 kodlu cam tozuna ait DTA grafiğinde tespit edilen camsı geçiş sıcaklığı 710°C olarak ölçülürken, iki farklı ekzotermik pikin olduğu görülmekte olup; kristalleşme sıcaklık değerleri sırasıyla 826°C ve 898°C olarak tespit edilmiştir. Tablo 5.1.'de ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu camlara ait DTA analizi ile tespit edilen tüm T_g ve T_p sıcaklıkları verilmiştir. ZMAS-2 ve ZMAS-3

cam tozlarına ait grafiklerde görülen birinci ekzotermik pikin enstatit, ikinci ekzotermik pikin gahnit fazının oluşumunu gösterdiği XRD analizleri ile tespit edilmiştir.

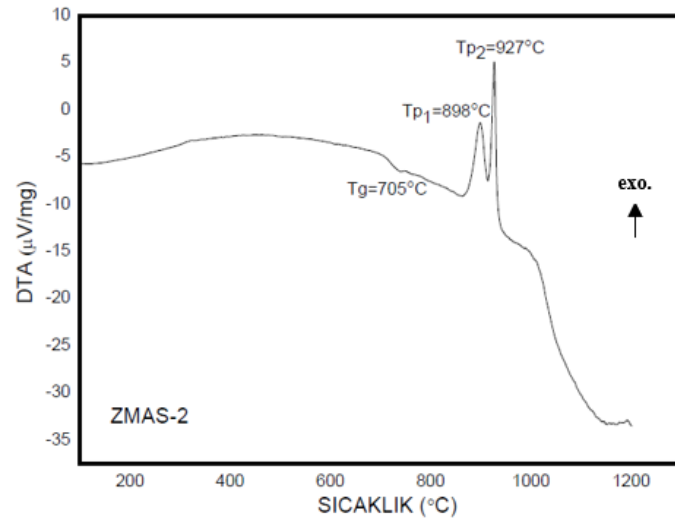
DTA eğrilerinden yola çıkılarak belirlenen kristallenme piklerinin ZMAS esaslı bileşimler için gahnit ve enstatit fazlarının oluşum sıcaklığına işaret ettiği kısım 5.2.'de verilen XRD faz analizleriyle de desteklenmiştir.

Kurajica ve arkadaşları $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ camına çekirdekleştirici olarak TiO_2 ilavesiyle elde edilen bileşimin kristal fazlar, kristal boyutu ve elde edilen cam-seramiklerin görünümü üzerine olan etkisini araştırılmışlardır. DTA eğrileri incelenen farklı bileşimlere sahip numunelerin kristallendirme sıcaklıkları 859°C , 867°C , 870°C , 880°C , 887°C , 896°C gibi değişken değerler göstermektedir. SiO_2 miktarının azalmasıyla kristalleşme piklerinin şiddeti artmakta, böylelikle $(\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3)$ miktarı artmaktadır. Çünkü $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde beklenen ana kristal fazın gahnit olduğu, bu nedenle ZnO ve Al_2O_3 oranlarının artmasıyla da gahnit miktarının da artması olağan olduğu vurgulanmıştır [48].

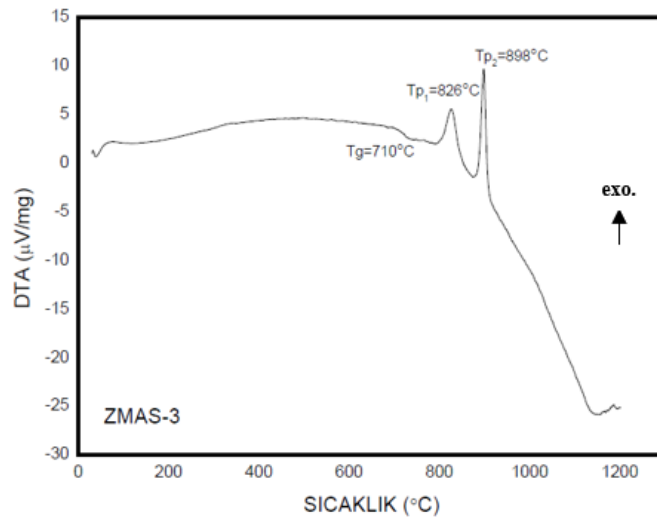
Dechandt ve arkadaşları çalışmalarında $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{ZnO}$ sisteminde üç farklı cam bileşiminin sinterlenmesi, kristalleşmesi ve mekanik davranışını araştırmışlardır. Elde edilen DTA sonuçları incelendiğinde; sistemdeki MgO 'nun azaltılıp yerine ZnO ilave edilmesi ile camsı geçiş sıcaklığında (T_g) azalma, kristallenme pik sıcaklığında (T_x) ise hafif bir artış gözlemlenmiştir. ZnO katkısı, ilk sinterleme ve maksimum sinterleme sıcaklıklarını azaltarak sinterlenebilirliği artırmaktadır. Cam geçiş sıcaklığı (T_g), cam bileşimine bağlı olarak $680\text{-}730^\circ\text{C}$ aralığında değişmiştir [49]. Mevcut çalışmada üretilen 3 ZMAS kodlu bileşimde camsı geçiş sıcaklıkları $695\text{-}710^\circ\text{C}$ aralığında tespit edilmiş olup; literatürle benzerlik göstermektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.1. a. ZMAS-1, b. ZMAS-2 ve c. ZMAS-3 kodlu camlara ait DTA grafikleri

Tablo 5.1. ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu camlara ait Tg ve Tp sıcaklıkları

Bileşimler	Sıcaklıklar		
	Tg (°C)	Tp ₁ (°C)	Tp ₂ (°C)
ZMAS-1	695	920	-
ZMAS-2	705	898	927
ZMAS-3	710	826	898

Mirhadi ve arkadaşları, MgO-Al₂O₃-SiO₂ cam sistemine çekirdekleyici olarak B₂O₃, ZrO₂ ve ZnO ilave edilmesiyle elde edilen spinel esaslı cam-seramik sının mikroyapısal özellikleri ve kristalleşme davranışı üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada ilave edilen çekirdekleyicilerden B₂O₃ ve ZrO₂ oranları sabit tutulup; farklı miktarlarda ZnO katkısının etkisi incelenmiştir. DTA analizi sonuçlarına göre, en yüksek ZnO (%17,5) katkısının olduğu numunede en düşük kristallenme sıcaklığı (960°C) elde edilmiştir. Ayrıca DTA eğrilerinde keskin ekzotermik piklerin görülmediği belirtilmiş ve DTA çalışmaları sırasında oluşan kristal faz miktarının nispeten düşük olduğu anlaşılmış ve tüm bileşimlerde amorf faza rastlanıldığını da bildirmişlerdir [50].

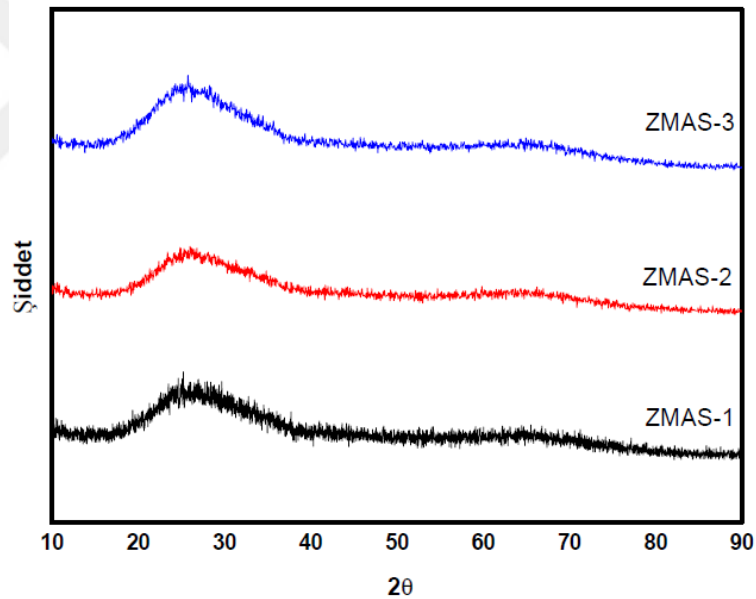
Seidel ve arkadaşları MgO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ cam sisteminde MgO ile ZnO konsantrasyonlarının eş molarlarda yer değiştirmesinin cam-seramiğin kristalleşme davranışı, mikroyapısı ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. A kodlu bileşim (%mol) 20,8MgO / 20,8Al₂O₃ / 51,0SiO₂ / 7,4ZrO₂ içermektedir. B, C ve D kodlu bileşimler ise sırasıyla 1/8, 1/4 ve 1/2 eşmolar oranlarında MgO katkısı ZnO ile yer değiştirilerek hazırlanmıştır. Üretilen camların DTA verilerinin yer aldığı grafikte; tüm cam bileşimlerinde iki ekzotermik pik gözlenirken; ikinci pikin şiddetinin çok daha yüksek olduğu; camların kristalleşmesine atfedilen bu ekzotermik piklerin sıcaklıklarının ZnO konsantrasyonunun artmasıyla birlikte azaldığı tespit edilmiştir [39]. Mevcut çalışmada ZnO miktarının en yüksek olduğu ZMAS-1 kodlu bileşimde ekzotermik pik sıcaklıkları daha yüksek iken, ZnO miktarı azaldıkça kristallenme pik sıcaklıkları düşmüş yani kristalleşme daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Bu düşme ilave edilen TiO₂ çekirdekleyici katkısının artırılması ile

de paralellik göstermektedir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak bileşimdeki TiO_2 ilavesinin artması ile camın daha kolay kristalleştiği sonucuna varılmıştır.

5.2. Faz Analizi Sonuçları

5.2.1. ZMAS esash camlara ait faz analizi

Alümina pota içerisinde ergitilerek grafit bir kalıp içine dökümü gerçekleştirilerek üretilen ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu camların fazları XRD analizi ile belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.2.'de gösterilmektedir. XRD analizi ile elde edilen sonuçlara bakıldığında ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu camların amorf yapıya ait tipik geniş (yayvan) pikler sergilediği tespit edilmiştir.



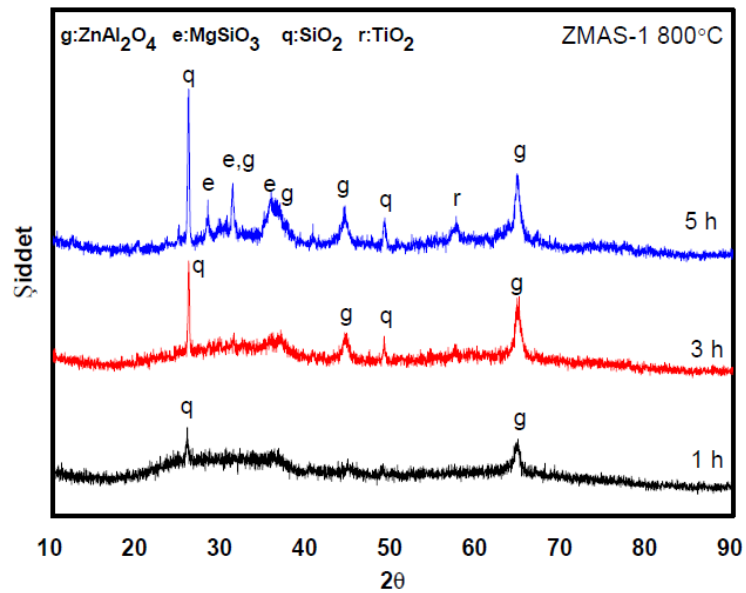
Şekil 5.2. ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu camlara ait XRD faz analizleri

5.2.2. ZMAS esash cam-seramiklere ait faz analizi

Ergitme ve döküm işlemi ile üretilen ZMAS esash camlar, cam-seramik üretmek amacıyla farklı sıcaklık ve sürelerde kristallendirme işlemine tabi tutulmuştur. 800°C, 850°C, 900°C ve 950°C'lerde 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterlenen camlarda oluşan fazların tespit edilmesi için XRD analiz yöntemi kullanılmıştır.

5.2.2.1. ZMAS-1 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi

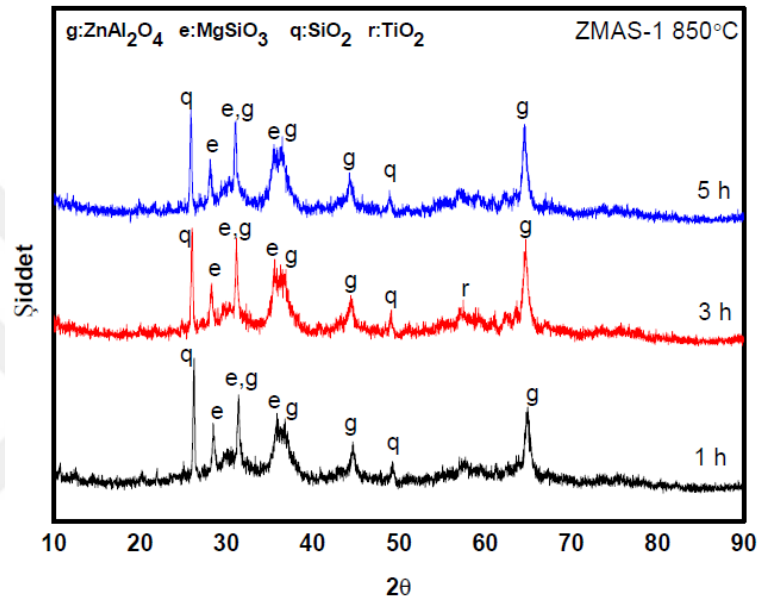
800°C sıcaklıkta 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterlenerek üretilen ZMAS-1 kodlu cam-seramiklerin faz analiz sonuçları Şekil 5.3.'te görülmektedir. Bu sonuçlar ele alındığında; 800°C sıcaklıkta 1 saat sinterleme sonrası numunede yüksek oranda amorf yapı oluşumu görülmekle birlikte; düşük pik şiddetlerinde kuvars (SiO_2) ve gahnit (ZnAl_2O_4) fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Sinterleme süresinin 3 saate çıkarılmasıyla kuvars ve gahnit fazlarına ait pikler daha belirgin hale gelmiştir. 5 saatlik sinterleme işlemi sonrasında ise kuvars ve gahnit fazlarının pik şiddetlerinin arttığı görülmekte olup; ayrıca enstatit (MgSiO_3) ve rutil (TiO_2) fazlarına da rastlanmıştır.



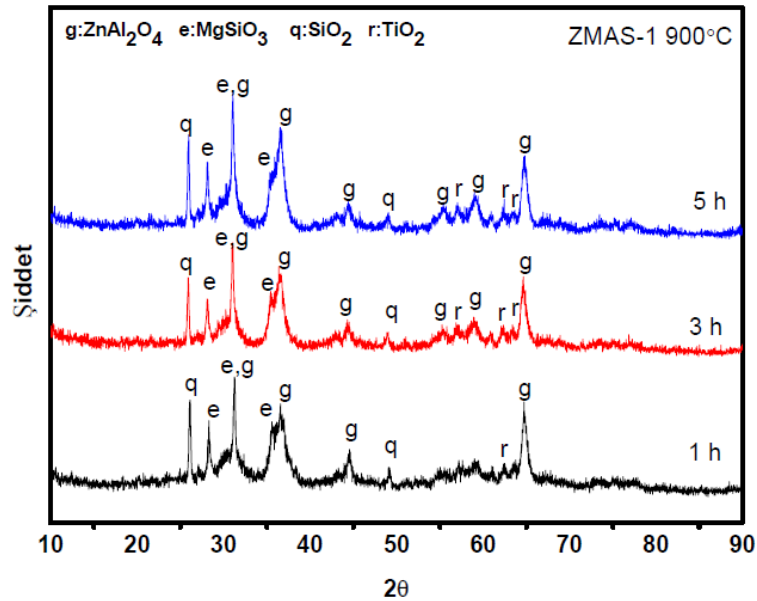
Şekil 5.3. 800°C'de 1, 3 ve 5 saat sinterlenen ZMAS-1 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi

850°C'de 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterlenerek elde edilen ZMAS-1 kodlu cam-seramiklerin faz analiz sonuçları Şekil 5.4.'te verilmiştir. Faz analizine göre; numunelerde enstatit ve gahnit fazlarının baskın olduğu görülmekle birlikte; $2\theta=26^\circ$ açısında belirgin bir kuvars fazının olduğu ve ayrıca sinterleme süresinin artmasının pik şiddetlerinde belirgin bir farklılık oluşturmadığı da gözlenmiştir.

900°C sıcaklıkta 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterlenerek üretilen ZMAS-1 kodlu cam-seramiklerin faz analiz sonuçları Şekil 5.5.'te verilmiştir. 900°C'de 1 saat sinterlenen cam-seramik numunede gahnit ve enstatit fazları daha belirgin iken; sinterleme süresinin artmasıyla beraber bu fazların pik şiddetleri de artmış, özellikle gahnit fazının yapıda hakim faz olduğu görülmektedir. 900°C'de 3 ve 5 saatte sinterlenmiş olan cam-seramik numunelerde ise düşük pik şiddetlerinde rutil fazı tespit edilmiştir.

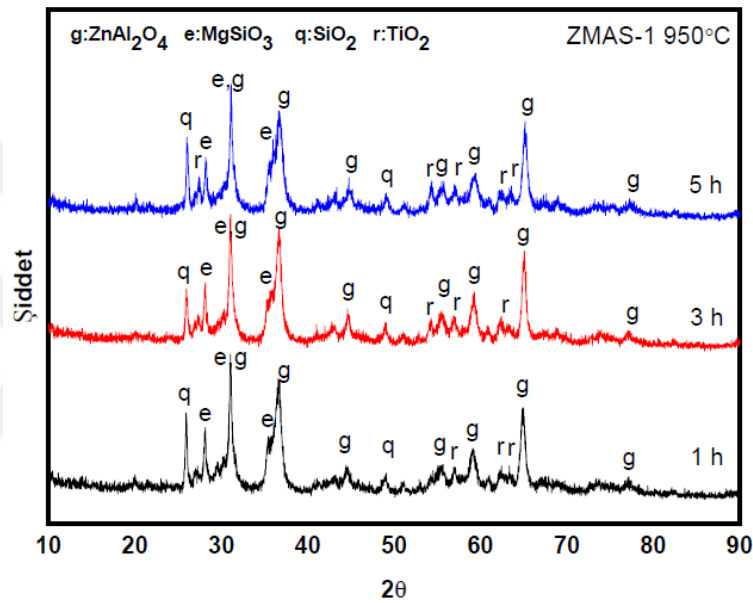


Şekil 5.4. 850°C'de 1, 3 ve 5 saat sinterlenen ZMAS-1 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi



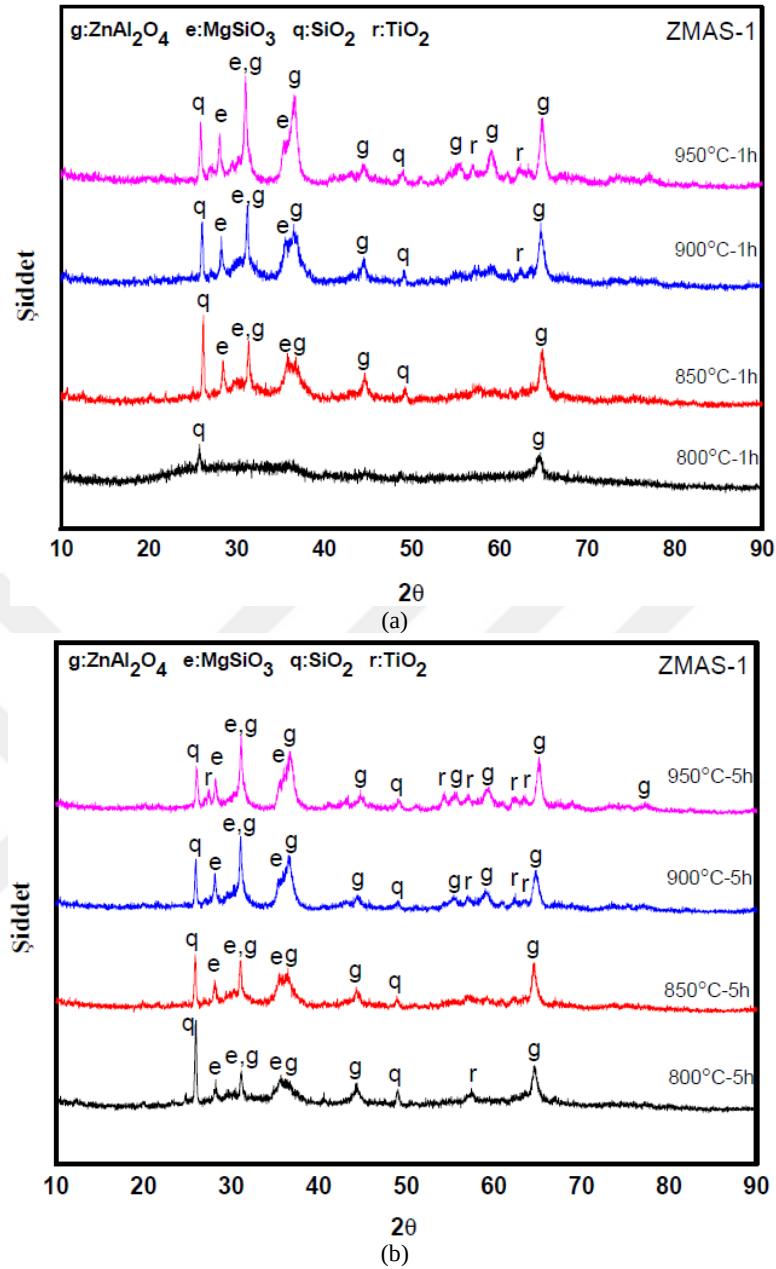
Şekil 5.5. 900°C'de 1, 3 ve 5 saat sinterlenen ZMAS-1 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi

Şekil 5.6.'da 950°C sıcaklıkta 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterlenerek üretilen ZMAS-1 kodlu cam-seramiklerin faz analiz sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre; sıcaklığın artmasıyla birlikte yapıdaki kuvars fazının pik şiddetinin azaldığı görülmüştür. 950°C'de 1-5 saatte sinterlenen cam-seramik numunelerde gahnit ve enstatit fazları tespit edilmiştir. Kristallendirme sıcaklığının artmasıyla birlikte yapıda rutil fazlarına rastlanılmış ve sinterleme süresinin 5 saate çıkıldığı numunede bu fazın daha belirgin olduğu da görülmüştür.



Şekil 5.6. 950°C'de 1, 3 ve 5 saat sinterlenen ZMAS-1 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi

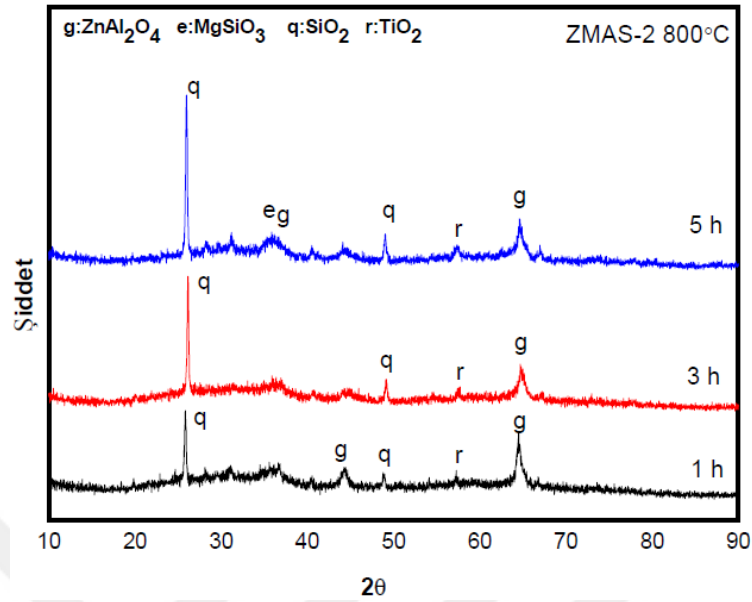
800°C, 850°C, 900°C ve 950°C'de Şekil 5.7.a.'da 1 saat, Şekil 5.7.b.'de ise 5 saat sinterlenen ZMAS-1 kodlu cam-seramiklerin faz analiz sonuçları verilmiştir. Bu XRD grafikleri incelediğinde; 1 saat ve 5 saat sinterleme sürelerinde sıcaklık artışı ile birlikte oluşan piklerin şiddetlerinde artış olduğu görülmüştür. Her iki sürede sinterlenen numunelerde baskın fazın gahnit olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak XRD grafiklerine göre hakim olan fazların gahnit ve enstatit olduğu, sıcaklık ve sürenin artmasıyla birlikte pik şiddetlerinde değişim görüldüğü söylenebilir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça kuvars fazının pik şiddetinin azaldığı gahnit ve enstatit fazlarının ise arttığı görülmüştür. Sinterleme sıcaklığının 900°C'ye çıkması ile yapıda rutil fazlarının da oluştuğu ayrıca sinterleme süresinin artması ile bu fazın oluşumunun daha da belirginleştiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.7. 800-950°C’de a. 1 saat ve b. 5 saat sinterlenen ZMAS-1 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi

5.2.2.2. ZMAS-2 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi

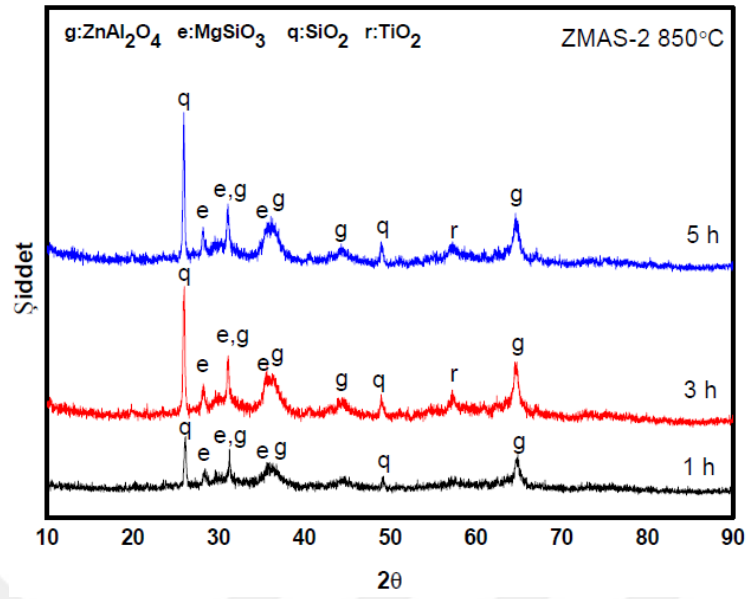
800°C sıcaklıkta 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterlenerek üretilen ZMAS-2 kodlu cam-seramiklerin faz analiz sonuçları Şekil 5.8.’de verilmiştir. 800°C’de 1-5 saat sürelerde sinterlenen cam-seramik numunelerde amorf faz oluşumu ile birlikte $2\theta=26^\circ$ açısında belirgin bir kuvars fazı tespit edilmiştir. 800°C’de sinterleme süresinin artmasıyla birlikte kuvars fazını temsil eden pikin şiddetinin arttığı ve sivrileşerek daha da belirgin olduğu görülmüştür. Zayıf pik şiddetlerinde gahnit fazına da rastlanmıştır.



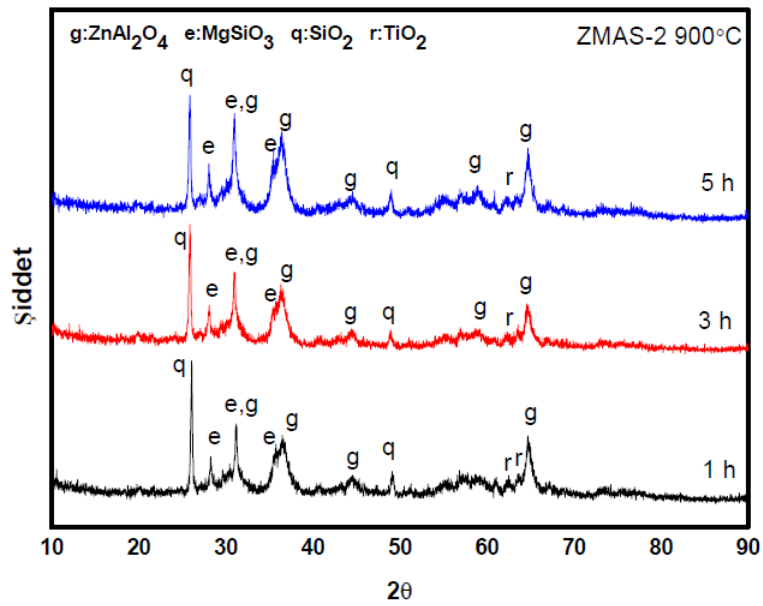
Şekil 5.8. 800°C’de 1-5 saat sinterlenen ZMAS-2 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi

850°C sıcaklıkta 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterlenerek üretilen ZMAS-2 kodlu cam-seramiklerin faz analiz sonuçları Şekil 5.9.’da verilmiştir. Bu sonuçlara bakılarak; 800°C’de sinterlenen numunelere kıyasla 850°C’de sinterlenen numunelerde amorf yapının oldukça azaldığı ve çeşitli kristal faz yapılarının oluştuğu görülmüştür. 850°C’de sinterleme süresinin artmasıyla beraber $2\theta=26^\circ$ açısında bulunan kuvars fazının daha da belirginleştiği görülmüş ve bu açıdan 800°C’de sinterlenen numuneye benzer bir davranış sergilemiştir. Yapıda kuvars fazının yanı sıra gahnit ve enstatit fazları da tespit edilmiş olup; sinterleme süresi arttıkça bu fazların pik şiddetlerinde de artış görülmüştür.

900°C’de 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterlenerek elde edilen ZMAS-2 kodlu cam-seramiklerin faz analiz sonuçları Şekil 5.10.’da verilmiştir. Bu sonuçlara bakılarak; sıcaklığın atmasıyla $2\theta=26^\circ$ açısında bulunan kuvars fazının yapıda varlığını hala koruduğu görülmüştür. 900°C’de 3 farklı sinterleme süresinde de kuvars fazının aynı şiddette seyrettiği ve 1 saat sürede zayıf pik şiddetinde seyreden enstatit ve gahnit fazlarının sinterleme süresi 5 saate çıktığında daha belirgin oldukları söylenebilir.



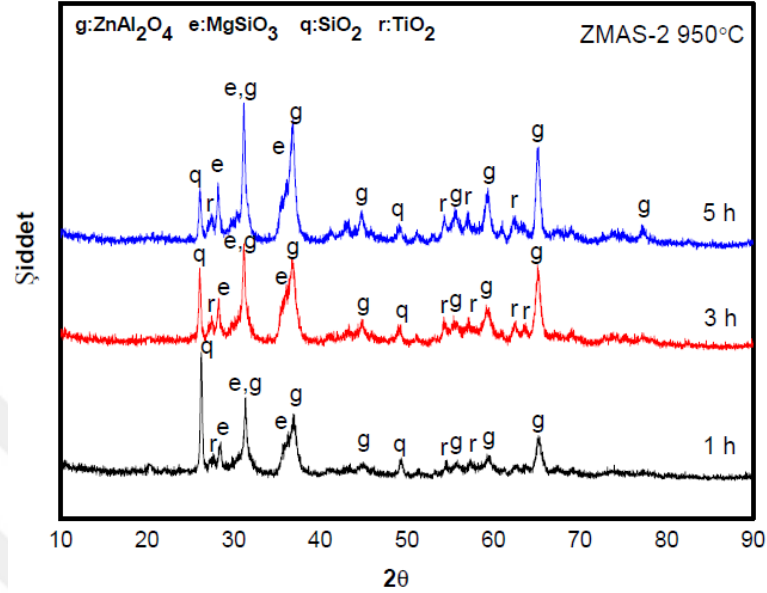
Şekil 5.9. 850°C’de 1-5 saat sinterlenen ZMAS-2 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi



Şekil 5.10. 900°C’de 1-5 saat sinterlenen ZMAS-2 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi

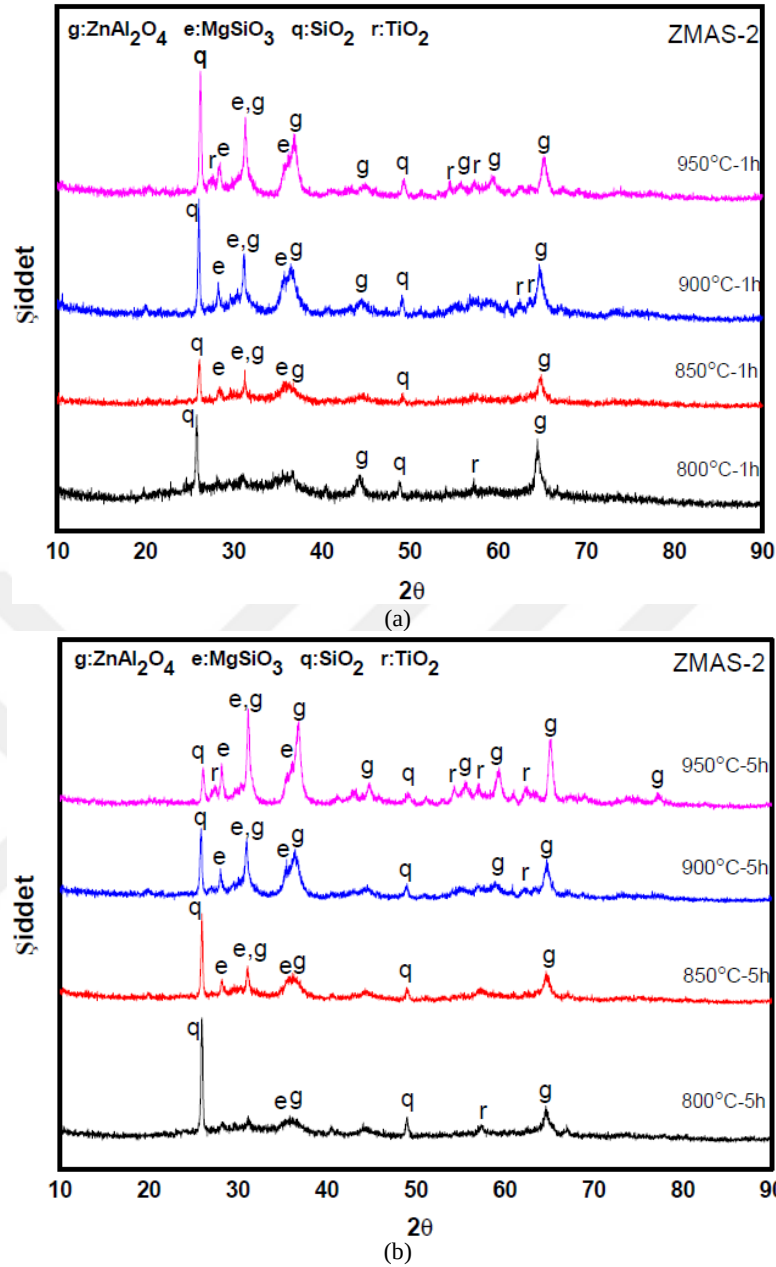
950°C sıcaklıkta 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterlenerek üretilen ZMAS-2 kodlu cam-seramiklerin faz analiz sonuçları Şekil 5.11.’de verilmiştir. Sonuçlara göre; gahnit, enstatit, kuvars ve rutil fazları 950°C’de tüm sinterleme sürelerinde tespit edilmiştir. Sinterleme süresinin artmasıyla beraber $2\theta=26^\circ$ açısında yer alan kuvars fazının pik şiddeti azalma eğiliminde olduğu görülmüştür. Gahnit ve enstatit fazları ise sinterleme süresinin artmasıyla daha belirgin bir pik göstermiştir. 950°C 5 saatte $2\theta=77^\circ$ açısında

gahnit fazına rastlanılmış olup; rutil fazına ait pik sayısı en fazla 950°C sıcaklıkta 3 saat sinterleme süresinde oluşmuştur.



Şekil 5.11. 950°C’de 1-5 saat sinterlenen ZMAS-2 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi

800°C, 850°C, 900°C ve 950°C’de Şekil 5.12.a.’da 1 saat ve Şekil 5.12.b.’de 5 saat sinterlenen ZMAS-2 kodlu cam-seramiklerin faz analiz sonuçları verilmiştir. Bu XRD grafikleri incelediğinde 1 saat ve 5 saat sinterleme sürelerinde sıcaklık artışı ile birlikte oluşan piklerin şiddetlerinin arttığı görülmüştür. XRD grafikleri incelendiğinde hâkim olan fazların gahnit ve enstatit olduğu, sıcaklık artışı ile birlikte bu fazlara ait pik şiddetlerinde de belirgin bir artış olduğu gözlenmiştir. Sinterleme süresi 1 saat olan numunelerde sıcaklığın artmasıyla kuvars fazını temsil eden pikin daha da sivrileşerek arttığı gözlenirken; sinterleme süresi 5 saate çıkıldığında bu pikin şiddeti sıcaklık artışıyla beraber azalmıştır. Sinterleme sıcaklığının 900°C’ye çıkması ile yapıda rutil fazlarının da oluştuğu ayrıca sinterleme süresinin artması da bu fazın oluşumunu daha da belirginleştirdiği tespit edilmiştir. 950°C’de 5 saat sinterlenen numunede diğerlerinden farklı olarak $2\theta=77^\circ$ açısında gahnit fazı tespit edilmiştir. Genel olarak gahnit ve enstatit fazlarının yapıda hâkim olduğu görülmekte olup; pik yoğunluğunun en fazla 950°C sıcaklıkta 5 saat sürede sinterlenen numunede olduğu tespit edilmiştir.

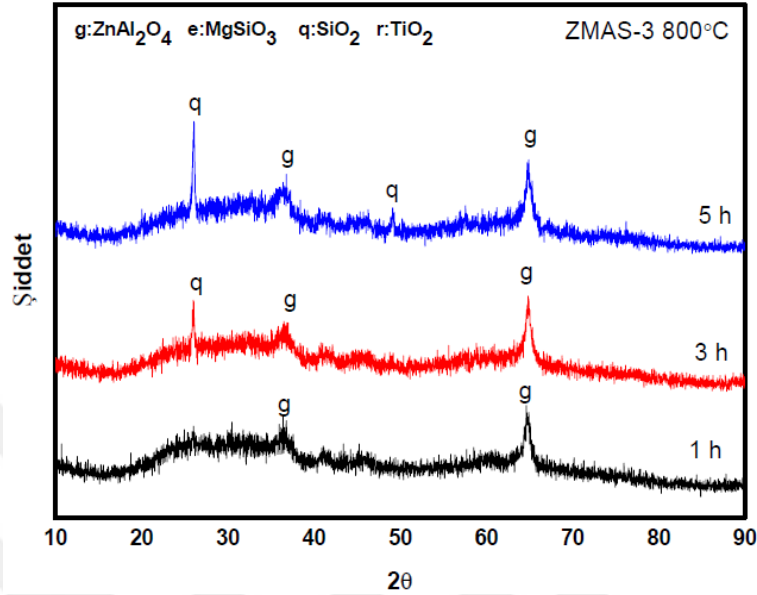


Şekil 5.12. 800- 950°C’de a. 1 saat ve b. 5 saat sinterlenen ZMAS-2 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi

5.2.2.3. ZMAS-3 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi

800°C sıcaklıkta 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterlenerek üretilen ZMAS-3 kodlu cam-seramiklerin faz analiz sonuçları Şekil 5.13.’te verilmiştir. 800°C’de 1-5 saat sinterlenmiş cam-seramik numunelerde genel olarak amorf yapının hâkim olduğu söylenebilir. 800°C’de 3 ve 5 saat sinterleme sürelerinde $2\theta=26^\circ$ açısında kuvars fazının oluşumu gözlemlenmiştir. 800°C’deki tüm sinterleme sürelerinde $2\theta=65^\circ$

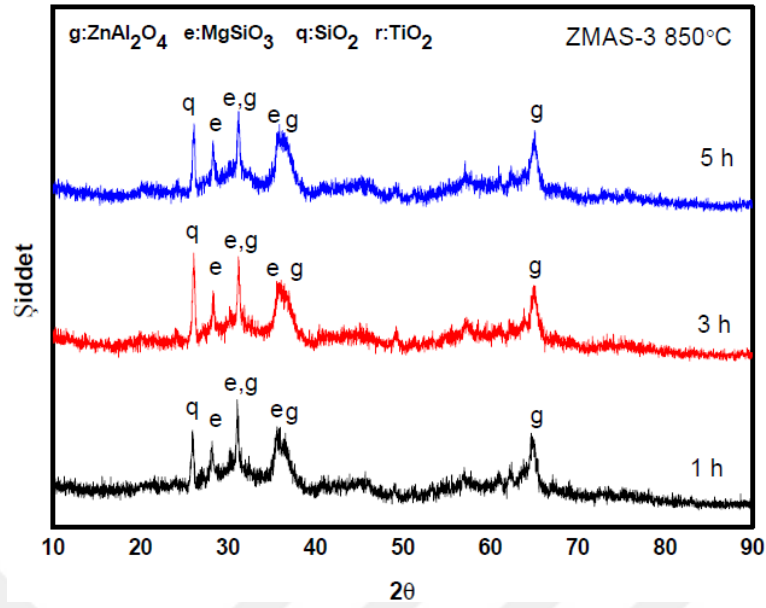
açısında gahnit fazı oluştuğu görülürken; sürenin artması fazın pik şiddetinde bir değişiklik oluşturmamıştır.



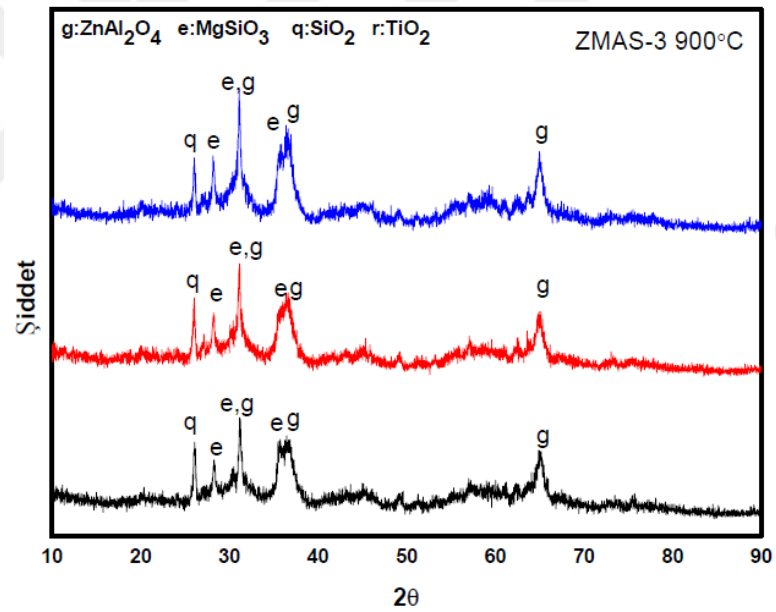
Şekil 5.13. 800°C’de 1-5 saat sinterlenen ZMAS-3 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi

1, 3 ve 5 saat sürelerde 850°C (Şekil 5.14.) ve 900°C (Şekil 5.15.) sıcaklıklarda sinterlenerek elde edilen ZMAS-3 kodlu cam-seramiklerin faz analiz sonuçlarına göre; her iki sıcaklıkta sinterlenen numunelerde kristallenmenin arttığı gözlemlenmiş olmakla birlikte; camsı fazın varlığı da dikkat çekmektedir. Her iki sıcaklıkta da tüm sinterleme sürelerinde aynı fazlar görülmüş olup bunlar; enstatit, kuvars ve gahnit fazlarıdır. Sinterleme sürelerinin artması yapıda oluşan bu fazların şiddetlerinde belirgin bir değişiklik oluşturmamıştır.

950°C’de 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterlenerek üretilen ZMAS-3 kodlu cam-seramiklerin faz analiz sonuçları Şekil 5.16.’da verilmiştir. 950°C’de tüm sinterleme sürelerinde aynı fazlar görülmüş olup bunlar; enstatit, kuvars gahnit ve rutil fazlarıdır. Sinterleme sürelerinin artması ile yapıda oluşan bu fazların şiddetlerinde belirgin bir değişiklik de gözlemlenebilmektedir.



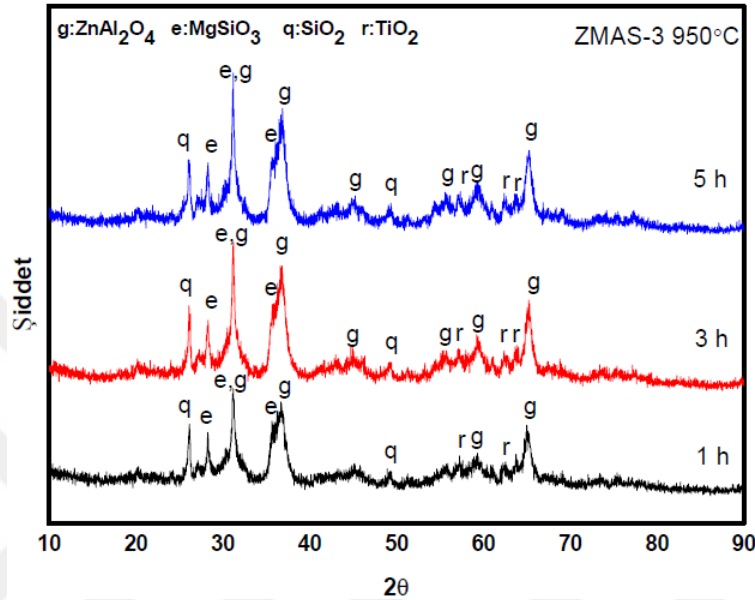
Şekil 5.14. 850°C'de 1-5 saat sinterlenen ZMAS-3 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi



Şekil 5.15. 900°C'de 1-5 saat sinterlenen ZMAS-3 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi

800°C, 850°C, 900°C ve 950°C'de Şekil 5.17.a.'da 1 saat ve Şekil 5.17.b. 5 saat sinterlenen ZMAS-3 kodlu cam-seramiklerin faz analiz sonuçları verilmiştir. Tüm sıcaklıklarda 1 ve 5 saat sinterleme süresine ait faz analizi sonuçları incelendiğinde; her iki sürede de 800°C'de camsı fazın varlığı dikkat çekmekte olup, sıcaklığın yükselmesiyle beraber kristallenmenin arttığı gahnit ve enstatit fazlarına ait piklerin belirginleştiği gözlemlenmiştir. 950°C sıcaklıkta 1 ve 5 saatte sinterlenen

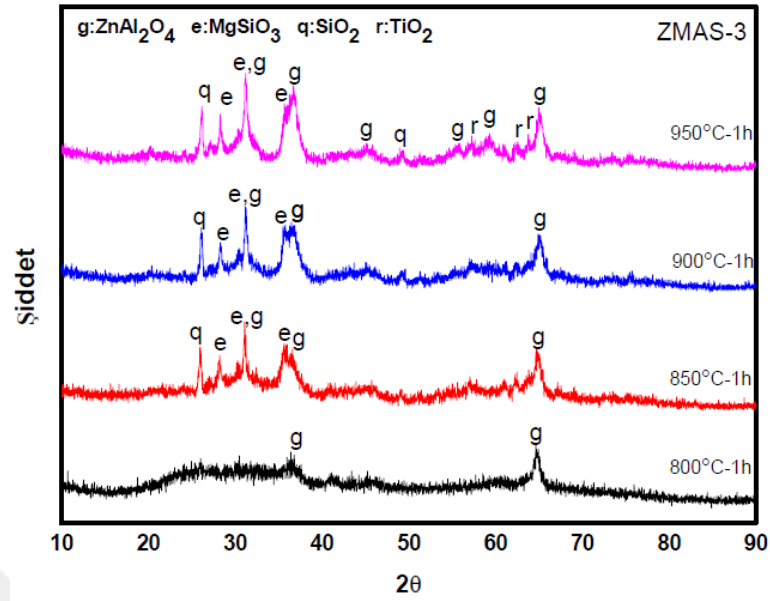
numunelerdeki piklerin şiddetleri benzer olmakla beraber; her iki numunede de gahnit, enstatit, kuvars ve rutil fazlarının olduğu yapıdaki baskın fazın ise gahnit olduğu görülmüştür. Genel olarak bakılırsa tüm sıcaklıklarda sinterleme süresinin artmasıyla birlikte amorf yapının azaldığı ve kristalleşmenin arttığı görülmüştür.



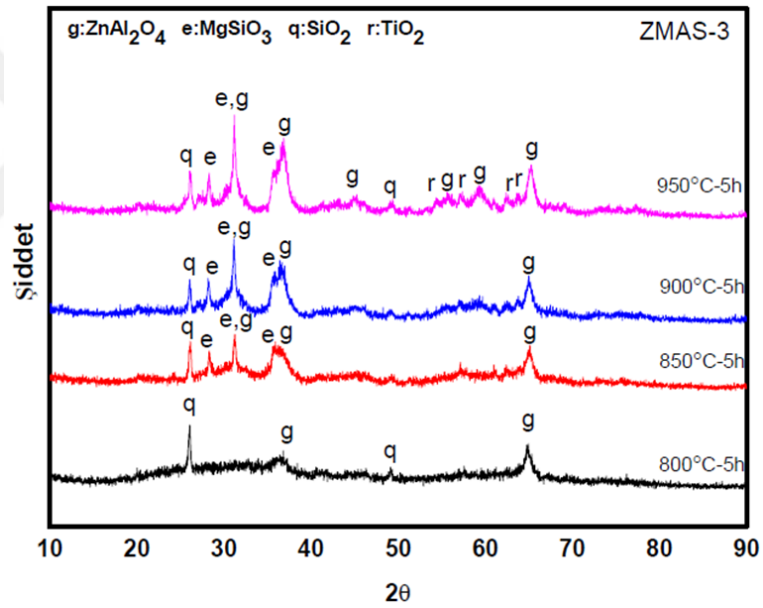
Şekil 5.16. 950°C'de 1-5 saat sinterlenen ZMAS-3 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi

Genel olarak XRD sonuçlarına bakıldığında, sinterleme sıcaklığının artmasıyla beraber gahnit kristalleşmesi de artmış ve cam-seramik malzemede ana kristal fazın gahnit olduğu XRD grafikleri ile doğrulanmıştır. Yapıda oluşan yüksek kuvars fazının gahnit kristalizasyonu için bir öncü görev gördüğüne atfedilir [32].

ZnO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ cam sistemine ait daha önce yapılan cam-seramik çalışmalarda, ağırlıkça %2-5 ZnO içeren cam sisteminde, β-kuvars katı çözeltisinin ana faz olduğu ve gahnit kristallerinin oluşumunun ikincil durumda gerçekleştiği belirlenmiştir. ZnO oranının (ağırlıkça %16-40) yüksek olduğu diğer benzer çalışmalarda katalizör olarak kullanılan ZrO₂'nin varlığının, ZrO₂'nin birincil faz ayrılmasına yol açtığını, ardından yüksek sıcaklıkta oluşan β-kuvars katı çözeltisi ve gahnitin oluştuğunu belirtmişlerdir. Bununla beraber, çekirdekleyici olarak TiO₂ ilavesinin yapıldığı cam-seramiklerde gahnitin ana faz olduğu ve nano boyutlu bir şeffaf cam-seramik elde edildiğini bildirmişlerdir [51].



(a)



(b)

Şekil 5.17. 800- 950°C'de a. 1 saat ve b. 5 saat sinterlenen ZMAS-3 kodlu cam-seramiklere ait faz analizi

Seidel ve arkadaşları MgO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ sistemi üzerine yaptıkları çalışmada; MgO ile ZnO konsantrasyonlarının eşmolarde yer değiştirmesi ile ürettikleri 4 farklı bileşimi 1050°C ve 1100°C sıcaklıklarda 3 saat sinterlemişlerdir. 1050°C ve 1100°C sıcaklıklarda 3 saat sinterlenen ZnO'nun bulunmadığı A kodlu numunede; yüksek ve düşük pik şiddetlerinde kuvars fazı tespit edilmiş olup; spinel/gahnit ve ZrO₂'ye atfedilen piklere de rastlanıldığı ve kuvars fazına ait piklerin yoğunlukta olmasından dolayı ana kristalin fazın kuvars olduğunu belirtmişlerdir.

1100°C’de kristalize edilmiş ZnO içermeyen cam-seramik numunede indiyalit fazına ait pikler gözlemlendiği de belirtilmiştir. ZnO miktarının artıp MgO miktarının azaldığı sırası ile B, C ve D kodlu numunelerde kuvars, spinel/gahnit ve ZrO₂ fazlarına ait pikler görülürken indiyalit fazı görülmemiştir. ZnO konsantrasyonunun artmasıyla beraber spinel/gahnit fazına atfedilen piklerin yoğunluğunun da arttığı belirtilmiştir. ZnO konsantrasyonunun en fazla olduğu D kodlu cam-seramik numunede hâkim fazın spinel/gahnit olduğu bildirilmiştir. Büyük olasılıkla bu spinel fazın, ZnO içeren cam-seramiklerde artık MgAl₂O₄ bileşimine sahip olmadığı, fakat gahnit ile birlikte tüm bileşim aralığında kübik katı bir çözelti oluşturmaktadır. Ayrıca, ZrO₂ (tetragonal), yüksek/düşük kuvars ve spinel/gahnit çökeltisi tüm bileşimde elde edilirken, indiyalit veya kristobalit bazı cam-seramiklerin sadece yüzeyinde tespit edilmiştir [39].

Mirhadi ve çalışma arkadaşları çinko oksidin MgO–Al₂O₃–SiO₂ cam-seramik sisteminin mikrosertlik ve sinterleme davranışı üzerindeki etkisini araştırmışlar; MgO’nun ZnO ile yer değiştirmesinin gahnitin çökmesini teşvik ettiğini ve ayrıca yoğunluğu, sinterlenebilirliği ve sertliği arttırdığını öne sürmüşlerdir. Daha fazla ZnO ilavesi ile MgO–Al₂O₃–SiO₂ sistem cam-seramiklerinin erime sıcaklığı ve kristalleşme sıcaklığı azalmış ve baskın kristal faz α-kordiyeritten gahnit ve kuvarsa dönüşmüştür [50].

Chen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; ZnO içeren kordiyerit bazlı cam-seramiklerin hazırlanması ile ilgili araştırma yapılmış ve ayrıca ZnO ilavesinin kordiyerit esaslı cam-seramiklerin sinterleme, kristalizasyon ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. ZnO ilaveli kordiyerit bazlı cam-seramik numuneler 850°C, 875°C, 900°C, 950°C ve 1000°C sıcaklıkta 5 K/dk ısıtma hızında 2 saat sinterleme süresine tabi tutulmuştur. Bir ağ değiştirici olarak hareket eden ZnO, birçok cam-seramik sisteminin kristalleşmesini ve özelliklerini büyük ölçüde etkileyebilir. Bir miktar ZnO ilavesinin, α-kordiyerit oluşumunu engellediği ve gahnit oluşumunu hızlandırdığı düşünülmüştür. 950°C’de, ZnO içermeyen numune için ana kristal faz α-kordiyerit ve ikincil faz ise μ-kordiyerit iken; ZnO’lu numuneler için baskın kristal faz α-kordiyerit, ikincil fazlar ise gahnit ve silisyum dioksit olduğunu gözlemlemişlerdir. 1000°C sıcaklıkta ZnO içermeyen numunede sadece α-kordiyerit fazının mevcut

olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %1,5 ve %3 ZnO içeren numunelerde α -kordiyeritin yanı sıra ikincil kristal fazların gahnit ve silisyum dioksit olduğu tespit edilmiştir. Ana fazlar (α -kordiyerit ve gahnit) ve ikincil fazlar (kristobalit ve silisyum dioksit), ancak ağırlıkça %6 ZnO içeren cam-seramik numunede gözlemlendiğini belirtmişlerdir [52].

Dechant ve çalışma grubunun yaptığı araştırmada; $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO/ZnO}$ cam sistemi cam-seramiklerinin termal ve mekanik özellikleri karakterize edilmiştir. MgO'nun ZnO ile kısmi yer değiştirmesi ile elde edilen üç farklı cam bileşimi incelenmiştir. CP1, CP2 ve CP3 olarak adlandırılan farklı kompozisyonlara sahip cam numuneler DTA analizi sonucunda belirlenen kristallenme sıcaklığında sinterleme işlemi uygulanmıştır. XRD analizlerine göre 1000°C'de sinterleme işlemi görmüş CP1 ve CP2 numunelerde kordiyerit ve enstatit fazının kristalize olduğu tespit edilmiştir. ZnO ilaveli CP3 kodlu numunede ise ana fazların kristobalit, enstatit, willemite ve gahnit fazları olduğunu belirtmişlerdir [49]. Yapılan tez çalışmasında ZnO miktarının azalıp TiO_2 miktarının arttığı ZMAS kodlu bileşimlerde XRD analizleri benzer olmakla birlikte, kuvars fazının pik şiddetinde düşme ile baskın kristalin fazın gahnit olduğu tespit edilmiştir.

5.3. Mikroyapı Analizi Sonuçları

5.3.1. ZMAS esaslı cam-seramiklere ait mikroyapı analizi

Ergitme ve döküm işlemi sonrası elde edilen ZMAS esaslı camlar, cam-seramik üretmek amacıyla farklı sıcaklık ve sürelerde kristallendirme işlemine tabi tutulmuştur. 800-950°C sıcaklık aralığında 1-5 saat sürelerde sinterlenerek üretilen cam-seramik numunelerin mikroyapıları SEM analizi ile incelenmiştir. Bu deneysel çalışmada ZMAS cam sistemine farklı oranlarda Zn/Ti ilavesiyle ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu üç farklı bileşim hazırlanmıştır. ZMAS-1 kodlu cam sistemi ağırlıkça %26 MgO, %25 Al_2O_3 , %49 SiO_2 , %15 ZnO, %5 TiO_2 ve %1 Sb_2O_3 içermektedir. ZMAS-2 kodlu cam sisteminde ağırlıkça %26 MgO, %25 Al_2O_3 , %49 SiO_2 , %12,5 ZnO, %7,5 TiO_2 ve %1 Sb_2O_3 bulunurken; ZMAS-3 kodlu cam sistemi

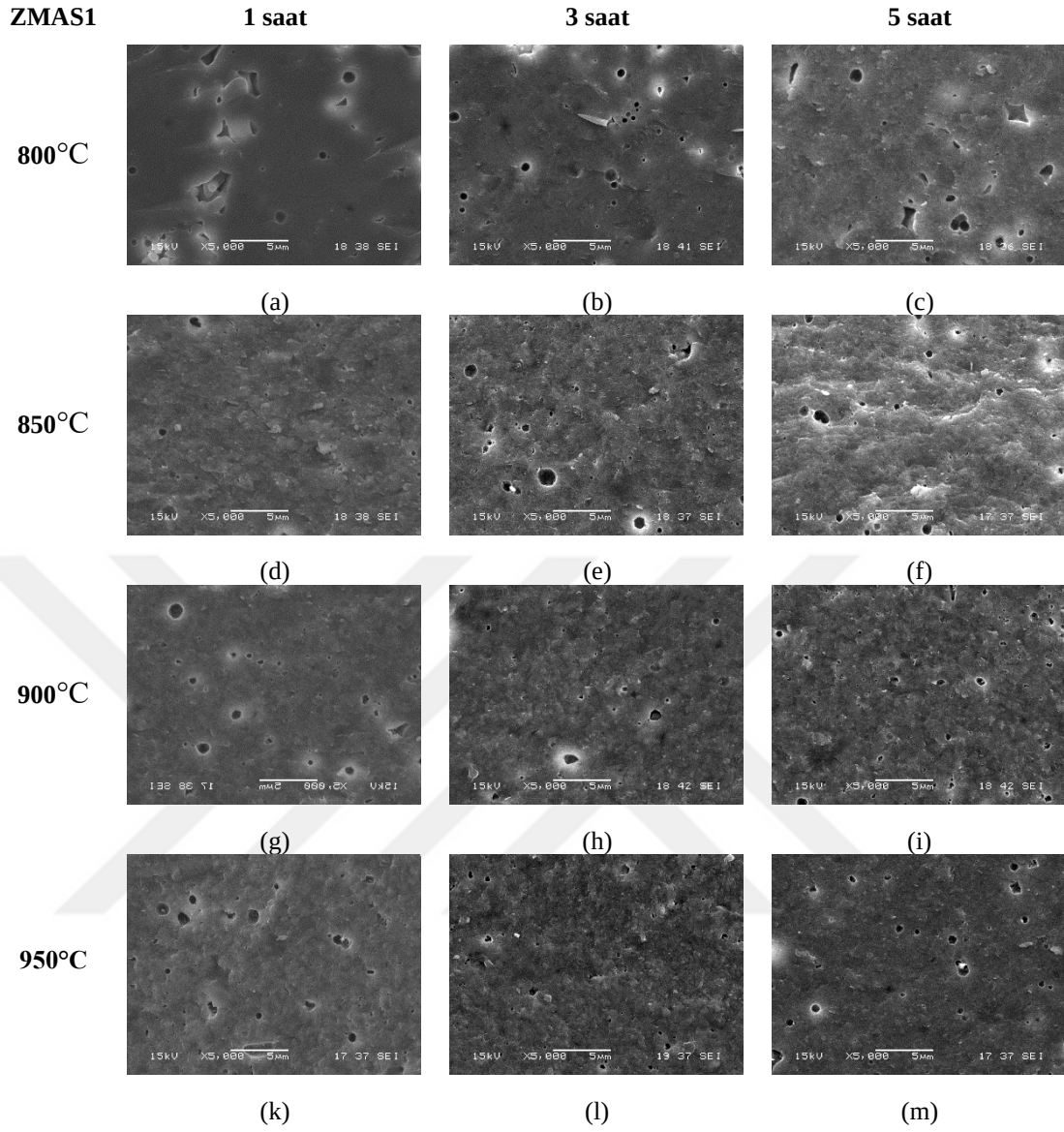
ağırlıkça %26 MgO, %25 Al₂O₃, %49 SiO₂, %10 ZnO, %10 TiO₂ ve %1 Sb₂O₃ içermektedir.

5.3.1.1. ZMAS-1 kodlu cam-seramiklere ait mikroyapı analizi

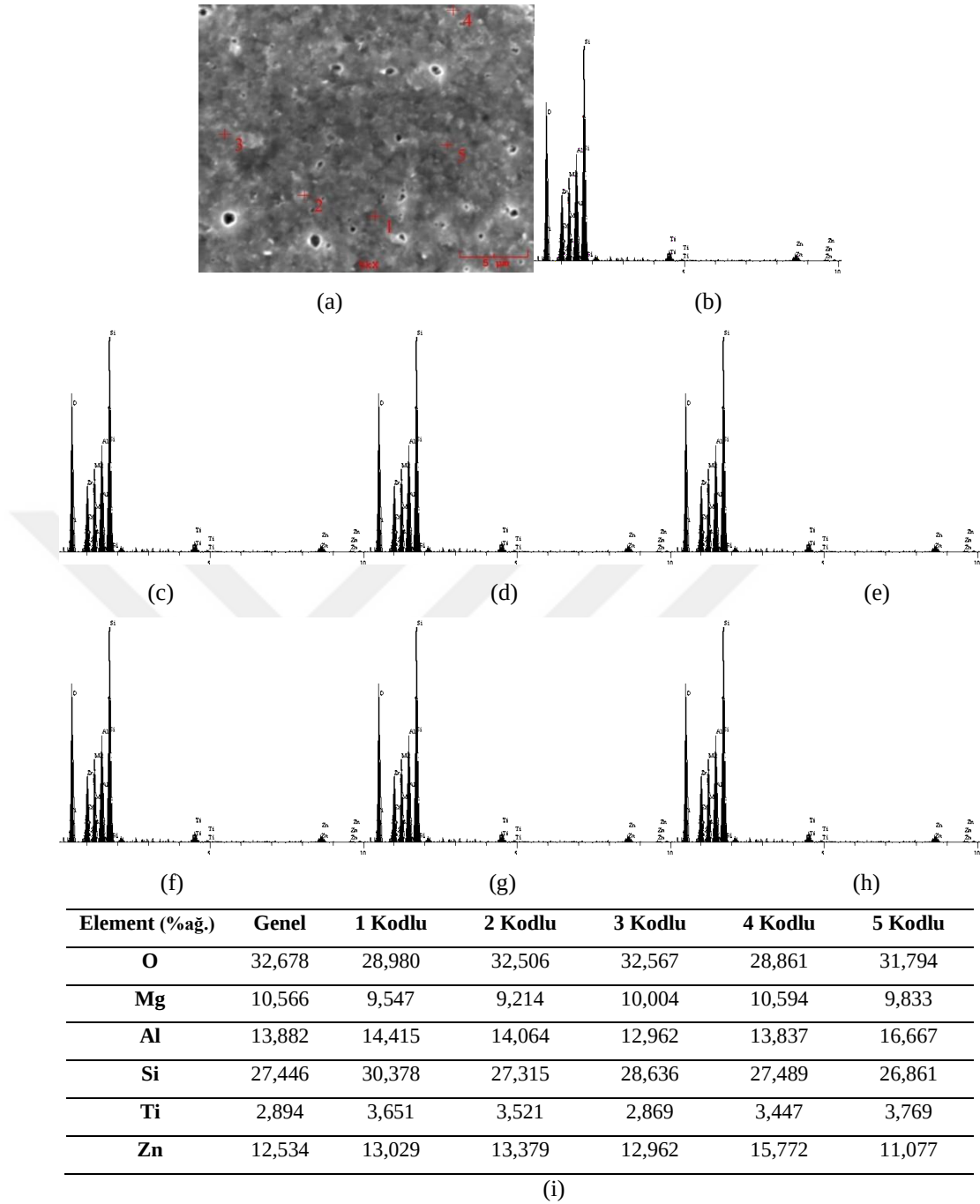
ZMAS-1 kodlu camların 800-950°C sıcaklıklarda 1-5 saatlerde gerçekleşen kristalizasyon işlemi sonrasında elde edilen cam-seramiklere ait mikroyapı analizleri 5000X büyütmede elde edilen kırık yüzey SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.18.'de verilmiştir.

Farklı süre ve sıcaklıklarda kristallendirme işlemi uygulanarak elde edilmiş numuneler genel olarak bakıldığında cam-seramik yapısına benzer bir mikroyapı sergilemektedir. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde yapıda poroziteyi temsil eden siyah bölgelerin mevcut olduğu görülmekte olup; sinterleme sıcaklığının artışı ile birlikte düşük sıcaklıkta görülen porozitelerin nispeten azaldığı görülmüştür. Sinterleme sürelerinin artmasıyla beraber yapıda camsı fazın azaldığı ve kristal faz yoğunluğunun da arttığı görülmektedir. 800°C'de 5 saat sinterlenen numunede kristallenme başlamış olup; sıcaklık ve süre artmasıyla beraber porozitelerin küçülerek azaldığı ve kristal büyümesinin gerçekleştiği homojen bir dağılım görülmektedir.

Şekil 5.19.'da ağırlıkça %15 ZnO ve %5 TiO₂ içeren ZMAS-1 bileşimi için 900°C'de 5 saat sinterleme işlemine ait EDS analizleri verilmektedir. SEM görüntülerinde incelen 1-5 kodlu nokta analizlerine ait değerler grafik ve tablo olarak düzenlenmiştir. ZMAS-1 kodlu kırık yüzey cam-seramik numunenin farklı noktalarından alınan EDS analizine göre mikro yapılarında bileşimde mevcut olan oksitlere ait tüm elementler Zn, Mg, Al, Si, O, Ti belirlenmiştir.



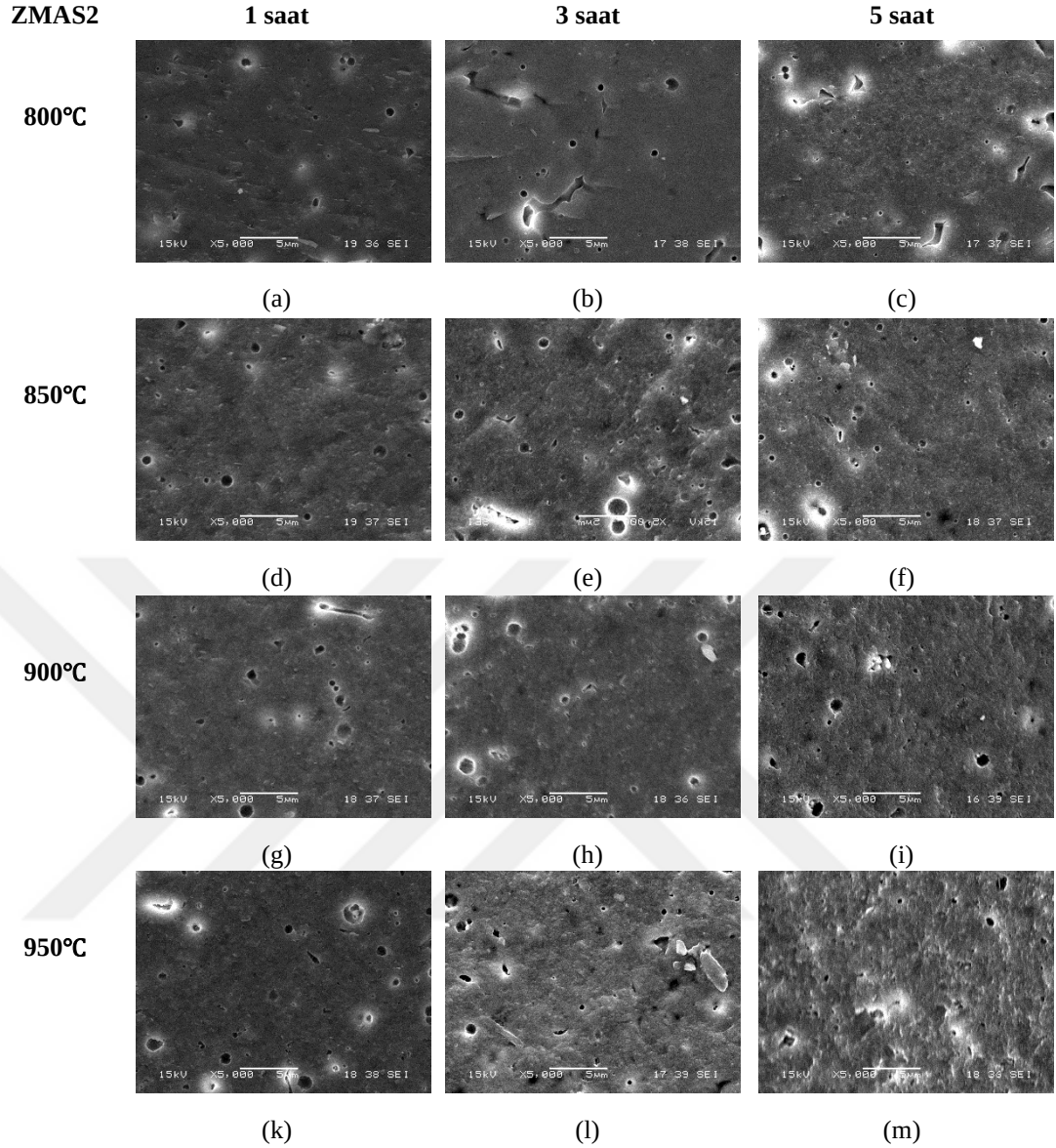
Şekil 5.18. ZMAS-1 kodlu cam-seramik numunelerin farklı sıcaklık ve sürelerdeki kırık yüzey SEM görüntüleri



Şekil 5.19. ZMAS-1 kodlu 900°C 5 saat sinterlenmiş numuneye ait (a) mikroyapısı (b) genel EDS analizi (c-h) sırasıyla 1-5 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve (i) elementel analiz tablosu

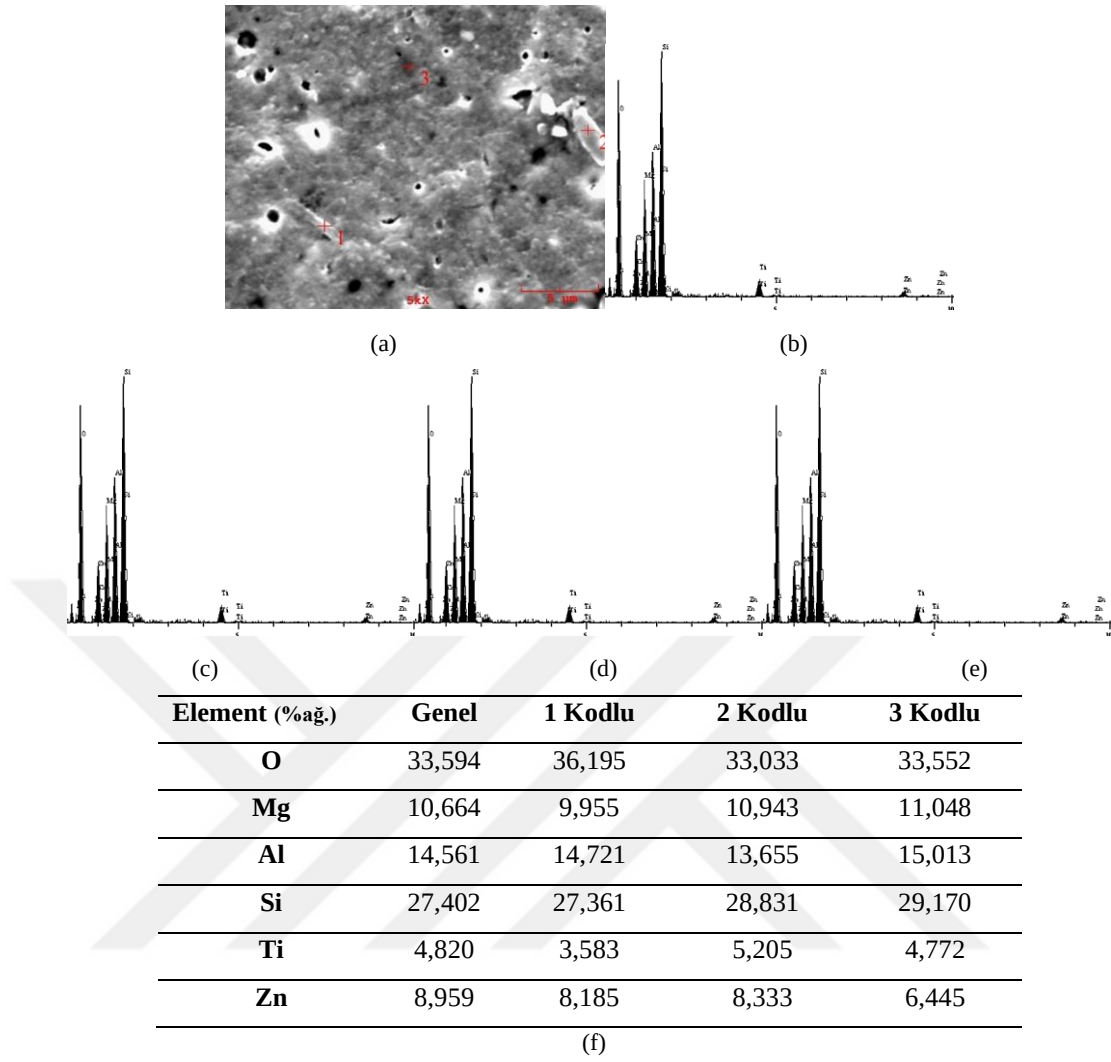
5.3.1.2. ZMAS-2 kodlu cam-seramiklere ait mikroyapı analizi

ZMAS-2 kodlu camların farklı kristalizasyon koşulları sonrası elde edilen cam-seramiklere ait mikroyapı analizleri 5000X büyütmede elde edilen kırık yüzey SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.20.'de verilmiştir.



Şekil 5.20. ZMAS-2 kodlu cam-seramik numunelerin farklı sıcaklık ve sürelerdeki kırık yüzey SEM görüntüleri

ZnO miktarının ağırlıkça %15'ten %12,5'a azaldığı ZMAS-2 kodlu cam-seramiklerin mikroyapı görüntülerinde genel olarak porozitelerin mevcut olduğu görülmüştür. Camdan cam-seramiğe dönüşüm esnasında gahnit ve enstatit kristallerinin oluşumu sebebiyle yapıda poroziteler meydana gelmektedir. Isıl işlem sıcaklığının ve sürelerinin artmasıyla beraber camsı yapının azaldığı ve kristal faz yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir.

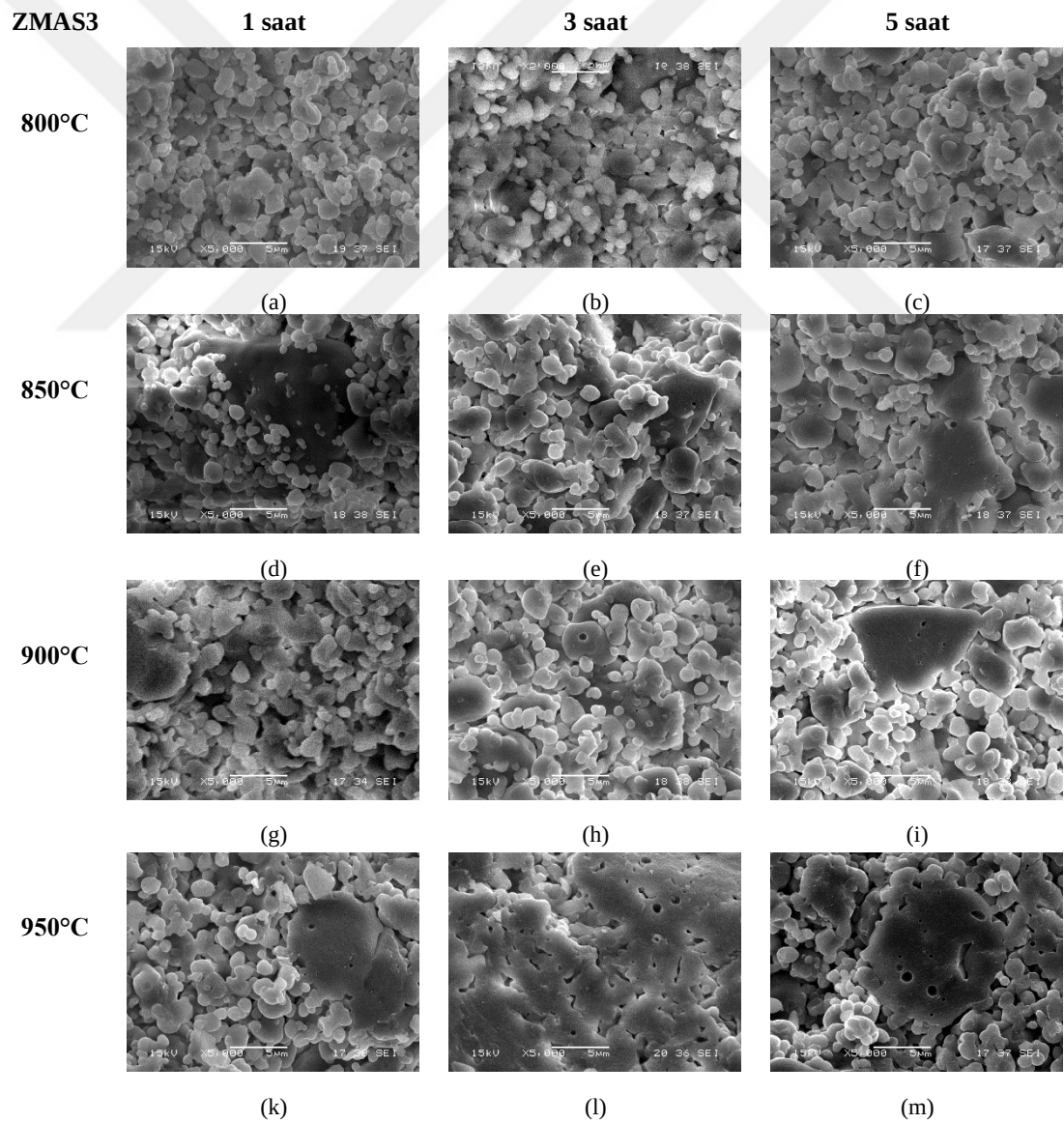


Şekil 5.21. ZMAS-2 kodlu 950°C 3 saat sinterlenmiş numuneye ait (a) mikroyapısı (b) genel EDS analizi (c-e) sırasıyla 1-3 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve (f) elementel analiz tablosu

Şekil 5.21.'de ağırlıkça %12,5 ZnO ve %7,5 TiO₂ içeren ZMAS-2 bileşimi için 950°C'de 3 saat kristallendirmenin EDS analizleri verilmektedir. 1 ve 2 numaralı açık bölgelerde bulunan baskın elementler Zn, Si, Al, Mg ve O olup hazırlanan stokiometrik bileşimle uyumlu elementel dağılımlar görülmektedir. Bu bölge ZnAlO₄ bileşimine sahip gahnit fazına ait olabileceği ve 3 numaralı koyu bölgede ise Zn, Si, Al, Mg ve O elementleri tespit edilmiş olup; bu bölgedeki fazın ise MgSiO₃ bileşimli enstatit fazını temsil ettiği düşünülmektedir.

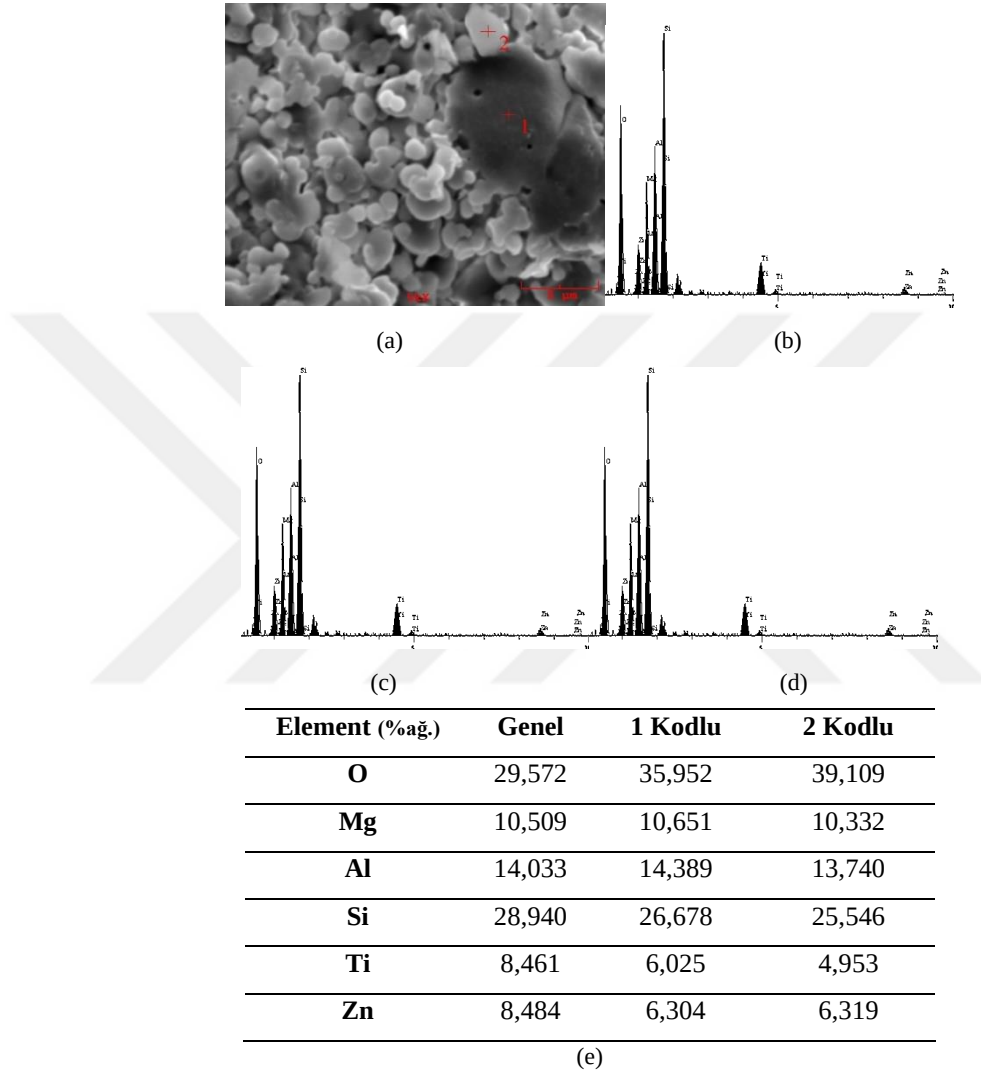
5.3.1.3. ZMAS-3 kodlu cam-seramiklere ait mikroyapı analizi

Farklı sıcaklık ve sürelerde üretimi gerçekleştirilen ZMAS-3 kodlu cam-seramiklere ait mikroyapı analizleri 5000X büyütmede elde edilen kırık yüzey SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.22.'de gösterilmektedir. ZnO içeriğinin diğer ZMAS bileşimlerine göre daha az olduğu ZMAS-3 kodlu cam-seramiklerin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde; sinterlemenin etkisiyle tanelerin birbirine bağlandığı ve sinterleme sıcaklığı ve sürelerinin artmasıyla camsı bir görünüm oluştuğu gözlenmiştir. 950°C sinterleme sıcaklığına çıkıldığında tanelerin bütünleştiği ve sinterlemenin gerçekleştiği görülmüştür.



Şekil 5.22. ZMAS-3 kodlu cam-seramiklerin 1, 3 ve 5 saat sinterlenmesi sonrası mikroyapı analizi

Şekil 5.23.'de ağırlıkça %15 ZnO ve %5 TiO₂ içeren ZMAS-3 bileşimi için 950°C'de 1 saat sinterleme işleminin EDS analizleri verilmekte olup, XRD analizlerinde (Şekil 5.13.-5.16.) de tespit edilen fazlara ait Zn, Mg, Ti, Si, Al ve O elementleri bulunmuştur.



Şekil 5.23. ZMAS-3 kodlu 950°C 1 saat sinterlenmiş numuneye ait (a) mikroyapısı (b) genel EDS analizi (c,d) sırasıyla 1 ve 2 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve (e) elementel analiz tablosu

Literatür araştırmasında Chen, ağırlıkça %1,5, %3 ve %6 ZnO içeren ve ZnO içermeyen 4 farklı kompozisyonda kordiyerit esaslı cam-seramik numuneler hazırlamıştır. 800°C, 850°C, 875°C, 900°C, 950°C ve 1000°C sıcaklıklarda 2 saat sürede sinterleme işlemine tabi tutulan cam-seramiklerin morfolojisini incelemek için numunelerin yüzeyleri 30 saniye boyunca 2,5 M HF çözeltisine daldırılarak kimyasal olarak dağlanmış ve taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı incelemesi

gerçekleştirilmiştir. Dağlanmış yüzeylerin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, ZnO içermeyen numunede poligonal tip desen gözlemlenmiş olup bu, mikroyapıdaki tek fazlı (a-kordiyerit) homojenliğe atfedilmiştir. ZnO içeren numunelerde mikrolit yapısı gözlenmiş olup bu durum, mikroyapıda birden çok fazın mevcut olduğu ve homojen olmayan bir yapı görüldüğüne bağlanmaktadır. Ağırlıkça %6 ZnO ilavesi olan numuneler, artan sayıda çekirdeğe sahip daha küçük kristaller göstermiştir. Bu durum, ZnO ilavesinin kolaylıkla yeni kristal fazları (gahnit) oluşturarak bileşimin zenginleşmesine, yani ana camda zengin SiO₂ fazının oluşmasına yol açabileceği anlamına geldiği vurgulanmıştır [52].

Dechant ve çalışma grubunun yaptığı araştırmada; MgO-Al₂O₃-SiO₂/ZnO cam sistemi cam-seramiklerinin termal ve mekanik özellikleri karakterize edilmiştir. MgO'nun ZnO ile kısmi yer değiştirmesi ile elde edilen üç farklı cam bileşimi hazırlanmıştır. 1000°C'de 40 saat sinterlenmiş CP1, CP2 ve CP3 numunelerinin mikroyapıları incelendiğinde heterojen bir mikroyapı gösterdiğini belirtmişlerdir. EDX analizine bakıldığında CP1 kodlu cam-seramik için, Mg bakımından daha zengin ve Al bakımından daha fakir olan bölgenin enstatit olduğu düşünülmüştür. Karanlık bölgelerin ise, Al bakımından zengin olduğu görülmüş olup bu da bu bölgenin kordiyerit ile uyumlu olduğunu göstermektedir. CP2 cam-seramik numuneye ait mikroyapı görüntüsünde Si elementinin cam-seramik içinde homojen bir şekilde dağıldığı tespit edilmiştir. Mg elementi, enstatit olarak tanımlanabilecek en karanlık bölgelerde yoğunlaştığını, diğer bölgeler ise kordiyerit ile uyumlu Al elementi açısından daha zengin olduğu vurgulanmıştır. ZnO ilaveli CP3 cam-seramik numuneye ait mikroyapı ve EDS analizlerine bakıldığında; en karanlık bölgenin Si konsantrasyonunun daha yüksek olduğu yer olduğu belirtilmiştir. Gri bölgelerin Mg bakımından daha zengin olduğu görülmüştür. Al elementinin gahnit fazına atfedilen küçük bölgelere dağıldığı düşünülmüştür. Zn elementinin dağılımı için iki farklı durum tespit edilmiştir. Zn elementinin yüksek olduğu bölgenin gahnit fazına ait olduğu Zn konsantrasyonunun daha düşük olduğu bölgenin ise willemite fazına ait olduğu düşünülmüştür [49].

Deng ve arkadaşları çalışmalarında, $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ cam sistemine farklı oranlarda TiO_2 ve ZrO_2 ilave ederek sentezledikleri cam-seramiklerin cam oluşturma yeteneği, kristalleşme davranışı, faz bileşimi, mikro yapı ve üretilmiş cam-seramik özellikleri üzerindeki etkisi, MAS sistemiyle ilgili temel araştırmaları desteklemek için çeşitli karakterizasyonlar kullanılarak sistematik olarak incelenmiştir. Geleneksel ergitme yöntemi kullanılarak farklı oranlarda TiO_2 ve ZrO_2 içeren 5 farklı cam-seramik numune üretilmiş olup, bu cam-seramik numuneler 900°C ve 1000°C 'lerde 2 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Çeşitli TiO_2 ve ZrO_2 içerikleri kullanılarak hazırlanan cam-seramiklerin mikroyapı görüntülerine bakıldığında genel olarak, beş numunede de gri bir alt tabakaya sahip çok sayıda dendritik yapı ve beyaz bir alt tabakaya sahip bazı kristal fazlar gözlemlendiği bildirilmiştir. XRD analizinin sonuçlarıyla birlikte, dendritik kristaller ana faz olan kordiyerit ve mullit fazına bağlanabileceğini; bununla birlikte, açık renkli bölgenin büyük bir atom numarasına sahip (örneğin Ti ve Zr) element açısından zengin kristal faza karşılık gelebileceğini belirtmişlerdir. TiO_2 ve ZrO_2 katkılı MAS bazlı cam-seramik sisteminde TiO_2 'nin oranı %4 mol; ZrO_2 'nin oranı ise %2 molün üzerindeyken 1000°C 'de 2 saat kristalizasyon işleminden sonra rutil ve zirkon fazlarının ana camda çökelediğini bildirmişlerdir [53].

Herman ve arkadaşları, $\text{CaO-MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ cam sisteminde gahnit (ZnAl_2O_4) formunda kristal fazı elde ederek aşınmaya dayanıklı cam-seramikler üretmeyi amaçlamışlardır. Kristalizasyon prosesi için yapılan DTA analizinde fazların maksimum kristalleşme sıcaklıkları, ısıtma hızına bağlı olarak, willemite için $800\text{--}840^\circ\text{C}$ ve gahnit için $870\text{--}915^\circ\text{C}$ arasında değiştiği, homojen kristalin spinel fazın ise 1000°C 'nin üzerinde bir ısı işlemiyle elde edilebileceğini tespit etmişlerdir. Üretilen cam-seramiklerin mikroyapısı incelendiğinde ilk aşamada willemite fazının baskın olduğu, sıcaklık artışıyla gahnit kristalleşmesinin ilerlediğini gözlemlemişlerdir. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla beraber willemite parçalanarak kaybolduğu ve camsı faz içinde belirgin şekilde gahnit kristallerinin oluştuğunu; bu durumun da EDS ve XRD analizleriyle de doğrulandığını bildirmişlerdir [54].

5.4. Yoğunluk Testi Sonuçları

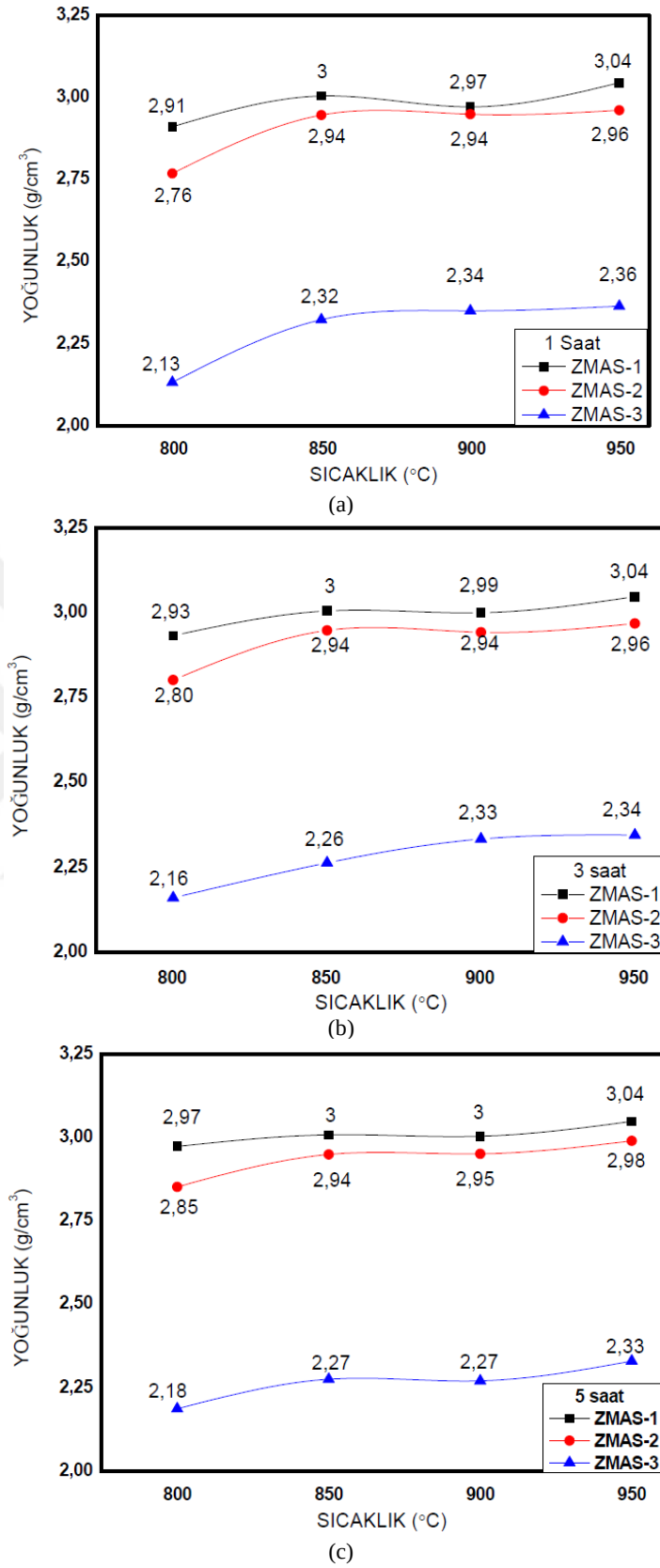
Bu tez çalışmasında ZMAS bileşimli camların ve bu cam numunelerin 800-950°C’lerde 1-5 saat kristalizasyon işlemi sonrası üretimi gerçekleştirilen cam-seramik malzemelerin Arşimet yöntemi ile tespit edilen yoğunluk değerleri Tablo 5.2.’de verilmiştir.

Arşimet yöntemiyle yoğunluk değerleri hesaplanan ZMAS bileşimli cam-seramiklerde kristalizasyon sıcaklığının artması ile yoğunluk değerlerinde genel olarak artış görülmektedir. ZMAS-1 kodlu cam-seramiklerde en yüksek yoğunluk değeri 3,05 g/cm³ olarak 950°C 5 saat sürede, en düşük yoğunluk değeri 2,91 g/cm³ olarak 800°C 1 saat kristalizasyon işlemi uygulanmış numunede elde edilmiştir.

ZMAS-2 kodlu cam-seramiklerde en yüksek yoğunluk değeri 2,98 g/cm³ olarak 950°C 5 saat sürede, en düşük yoğunluk değeri ise 2,76 g/cm³ olarak 800°C 1 saat sürede sinterlenen numunede elde edilmiştir.

Tablo 5.2. ZMAS kodlu cam-seramiklere ait yoğunluk değerleri

Isıl İşlem Koşulları		Yoğunluk (g/cm ³)		
Sıcaklık	Süre	ZMAS-1	ZMAS-2	ZMAS-3
800°C	1 saat	2,91	2,76	2,13
	3 saat	2,93	2,80	2,16
	5 saat	2,97	2,85	2,18
850°C	1 saat	3	2,94	2,32
	3 saat	3	2,94	2,26
	5 saat	3	2,94	2,27
900°C	1 saat	2,97	2,94	2,35
	3 saat	2,99	2,94	2,33
	5 saat	3,00	2,95	2,27
950°C	1 saat	3,04	2,96	2,36
	3 saat	3,04	2,96	2,34
	5 saat	3,05	2,98	2,33



Şekil 5.24. ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu cam-seramiklerin farklı sıcaklıklarda a. 1, b. 3 ve c. 5 saat süreyle sinterlenmeleri sonrasında elde edilen yoğunluk değerlerinin karşılaştırmalı gösterimi

ZMAS-3 kodlu cam-seramiklerde en yüksek yoğunluk değeri $2,36 \text{ g/cm}^3$ olarak 950°C 1 saat sürede, en düşük yoğunluk değeri $2,13 \text{ g/cm}^3$ olarak 800°C 1 saat sürede sinterlenen numunede elde edilmiştir. Şekil 5.24.'te ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu cam-seramiklerin farklı sıcaklıklarda 1-5 saat sürelerde kristallendirme ile elde edilen yoğunluk değerlerinin karşılaştırmalı gösterimi verilmiştir.

Yoğunluk değerleri incelendiğinde, benzer sıcaklık ve sürelerde sinterlenerek üretilmiş ZMAS kodlu cam-seramikler kıyaslandığında Zn/Ti oranının en yüksek olduğu ZMAS-1 kodlu cam-seramiklerde yoğunluğun daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. ZMAS bileşimindeki Zn/Ti oranının azalması ile yoğunluk değerlerinin de düştüğü görülmektedir.

ZMAS kodlu cam-seramikler numunelerde belirlenen yoğunluk değerlerine göre ağırlıkça ZnO miktarının en fazla ve TiO_2 miktarının en az olduğu ZMAS-1 kodlu cam-seramik numunelerde en yüksek yoğunluk değerleri ölçülmüştür. Bileşimde ZnO miktarının azalıp TiO_2 miktarının artmasıyla beraber yoğunluk değerlerinde de azalma olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise çinkonun yoğunluğunun titanyumun yoğunluğundan daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Mevcut çalışmada yapılan deneyler sonucunda $2,13\text{-}3,05 \text{ g/cm}^3$ aralığında elde edilen yoğunluk değerleri literatürle genel itibari ile örtüşmektedir.

Gui ve arkadaşları MgO'un kademeli olarak ZnO ile yer değiştirmesinin $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ sistemine dayalı cam-seramiklerin cam oluşumu, camın kristalleşmesi ve temel fiziksel özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Bileşimdeki ZnO içeriği %0 mol ile %20 mol arasında değişmekte olup Z0 ile Z20 olarak isimlendirilen numuneler erime-söndürme tekniğiyle hazırlanmıştır. Farklı sıcaklıklarda sinterlenerek üretilen cam-seramik örneklerin yoğunluk ölçümü Arşimet yöntemi ile belirlenmiştir. MgO'un ZnO ile yer değiştirmesi, yoğunluğun $2,57 \text{ g/cm}^3$ 'ten $2,58 \text{ g/cm}^3$ yükselmesini sağlamıştır. Z5'ten Z20'ye kadar olan cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinde ise ikinci bir artış gözlemlenmiş olup bu artışın yapıdaki yüksek yoğunluklu kristalize gahnit fazından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bileşimdeki ZnO konsantrasyonun yükselmesiyle birlikte yoğunluk değerlerinde de artış görülmüş olup;

en yüksek yoğunluk $2,85 \text{ g/cm}^3$ olarak Z20 kodlu cam-seramik numunede elde edilmiştir [42]. Mevcut çalışmada da en yüksek yoğunluk değerleri ZnO miktarının en yüksek olduğu ZMAS-1 kodlu numunelerde ($\text{max. } 3,05 \text{ g/cm}^3$) elde edilmiştir.

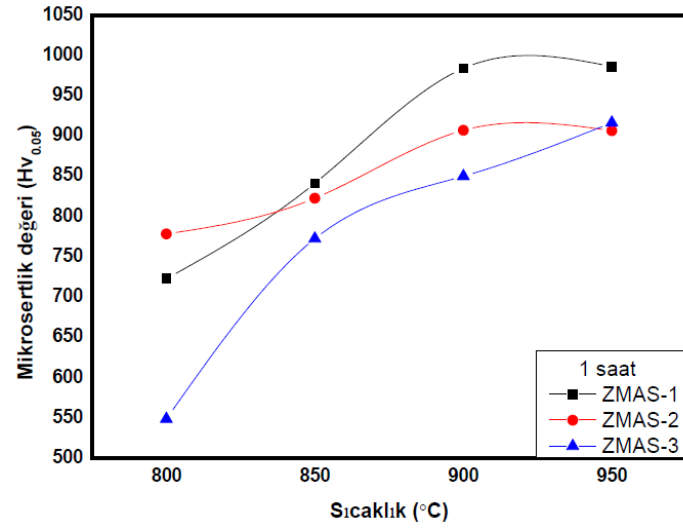
5.5. Mikrosertlik Testi Sonuçları

Üretilen ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 cam-seramik numuneler bakalite alınıp yüzeyleri metalografik olarak hazırlandıktan sonra sertlik değerleri Vickers sertlik değeri cinsinden (HV) 50 g yük altında ve 10 sn bekleme süresi ile 5 ölçümün ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda 1-5 saat süreyle sinterlenerek elde edilen ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu cam-seramiklerin mikrosertlik değerleri Tablo 5.3.'te, grafikte karşılaştırmalı olarak gösterimi ise Şekil 5.25.'de verilmiştir.

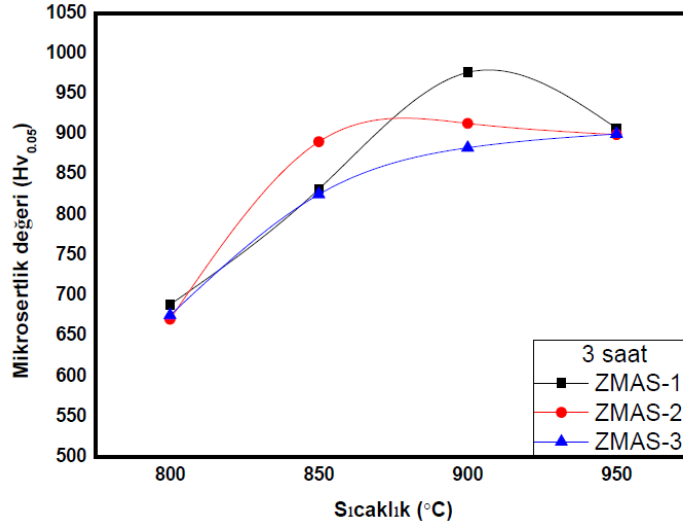
Tablo 5.3. ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 cam-seramiklere ait mikrosertlik değerleri

Isıl işlem koşulları		ZMAS-1	ZMAS-2	ZMAS-3
800°C	1 saat	722,8	778,4	548,8
	3 saat	689	670,8	675,8
	5 saat	820,8	818,6	705,4
850°C	1 saat	841,4	822,8	772,6
	3 saat	832	890,8	825,6
	5 saat	885,6	929,2	887,4
900°C	1 saat	1020,6	907,2	850,2
	3 saat	976,6	913,4	883,4
	5 saat	903,6	933,2	825,2
950°C	1 saat	986,2	906,6	916,6
	3 saat	907,4	899,6	900,4
	5 saat	938,6	936,2	926

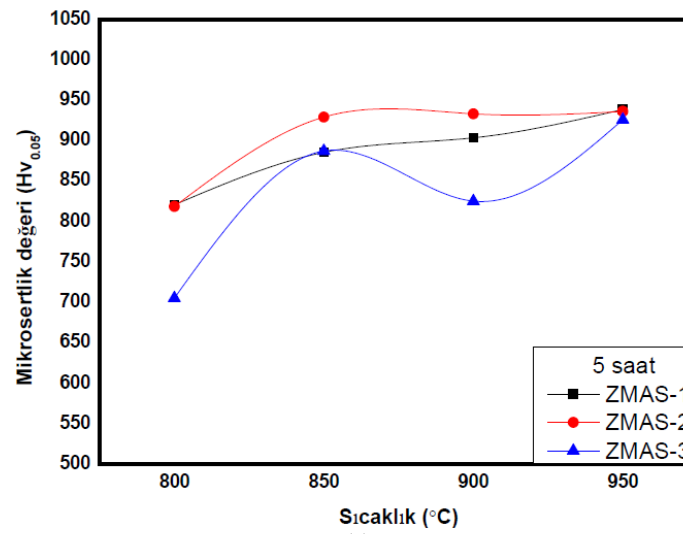
Tablo 5.3.'te verilen sertlik değerleri incelendiğinde ZMAS esaslı cam-seramiklerin sertlik değerleri 548 ile 1020 HV aralığında değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. ZMAS esaslı cam-seramik numunelerde en yüksek sertlik değeri 900°C'de 1 saatte sinterlenen ZMAS-1 kodlu cam-seramik numunede 1020 HV olarak ölçülürken; en düşük sertlik değeri ise 800°C'de 1 saatte sinterlenen ZMAS-3 kodlu numunede 548 HV olarak tespit edilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.25. ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu cam-seramiklerin farklı sıcaklıklarda a. 1, b. 3 ve c. 5 saat süreyle sinterlenmeleri sonrasında elde edilen mikrosertlik değerlerinin karşılaştırmalı gösterimi

Üretilen ZMAS-1 kodlu cam-seramik numuneler içerisinde en yüksek sertlik değeri 900°C sıcaklıkta 1 saat sinterlenmiş numunede 1020 HV olarak ölçülürken; en düşük değer ise 800°C 3 saatte sinterlenen numunede 689 HV olarak ölçülmüştür. ZMAS-2 kodlu cam-seramik numunelerde ölçülen en yüksek sertlik değeri 950 HV ile 950°C'de 5 saat sinterlenen numuneye aittir. En düşük sertlik değeri ise 800°C sıcaklıkta 3 saat sinterlenmiş numunede 670 HV olarak ölçülmüştür. ZMAS-3 kodlu cam-seramik numuneler içerisinde en yüksek sertlik değeri 950°C'de 5 saat kristalizasyon işlemine tabi tutulmuş numunede 926 HV bulunurken; en düşük sertlik değeri 548 HV ile 800°C'de 1 saat sinterlenmiş numuneye ait olduğu görülmüştür.

Mikrosertlik değerleri incelendiğinde, benzer sıcaklık ve sürelerde sinterlenerek üretilmiş ZMAS kodlu cam-seramikler kıyaslandığında Zn/Ti oranının en yüksek olduğu ZMAS-1 kodlu cam-seramiklerde sertlik değerlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Mirhadi ve arkadaşları, MAS cam sisteminde molce %3,7 ZrO₂ ve %5,24 B₂O₃ ile çekirdekleyici miktarlarını da sabit tutup sisteme 5 ile 15 oranında ZnO ilave ederek cam-seramiğin sertliğine olan etkisini incelemişlerdir. MAS sisteminde ZnO'nun artıp MgO'nun azalması gahnit kristal faz miktarını arttırarak amorf fazın ve gerilmelerin azalmasını sağladığı ve bu nedenle sertliği yükselttiğini bildirmişlerdir. %15 ZnO ilaveli bileşimde ise maksimum sertlik değerini 1100 HV_{0,05} olarak ölçmüşlerdir [50]. Mevcut çalışmadaki sertlik sonuçları literatür ile eşleşmektedir.

Hao ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; optik, termal ve mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla şeffaf kordiyerit esaslı cam-seramiklerin hazırlanmasında ve çeşitli özelliklerinde B₂O₃'ün ZnO ile yer değiştirmesinin etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada yüksek saflıkta MgO, Al₂O₃, SiO₂, H₃BO₃ ve ZnO (≥%99,99) kullanılarak, erime-söndürme yöntemi ile dört farklı cam üretilmiştir. Cam-seramiklerin sertliği bir mikrosertlik test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş; her cam-seramikte sertlik değeri, 4,9 N yük altında 10 sn bekleme süresinde beş ölçümün ortalaması alınarak belirlenmiştir. 1000°C'de 6 saat kristalize edilen cam-seramiklerin farklı ZnO içeriği ile beraber sertlik değerleri değişmektedir. ZnO ilavesinin μ -kordiyeritten α -

kordiyerite dönüşümünü desteklediğini ve ayrıca kristalliği arttırdığını ve tane boyutunu değiştirdiğini göstermiştir. Ayrıca α -kordiyerit, μ -kordiyeritten daha yüksek bağ kuvvetine sahip olduğundan, faz dönüşümü sırasında cam ağı daha sert hale gelir, bu da sertliğin artmasına katkıda bulunabilir. En düşük sertlik değeri ZnO içermeyen cam-seramik örnekte görülmüş olup 713 HV olarak belirlenmiş, en yüksek sertlik değeri ise 815 HV ile %2 mol ZnO içeren örnekte tespit edilmiştir [55].

Al-Harbi çalışmasında; TiO_2 , Cr_2O_3 ve ZrO_2 'nin katalizörlerinin Li_2O – ZnO – MgO – Al_2O_3 – SiO_2 camların kristalleşmesi üzerine etkisi ve termal genleşme katsayısı, mikro sertlik gibi fiziksel özelliklerini araştırmıştır. Üretilen cam-seramik numunelerin mikro sertlik değerleri 763-795 HV aralığında olmakla birlikte gahnit, enstatit ve kristobalit içeren numunelerde daha yüksek olduğu belirtilmiştir [51].

5.6. Dielektrik Testi Sonuçları

ZMAS esaslı camların farklı sıcaklık ve sürelerde sinterleme işlemi sonrası elde edilen disk formundaki ZMAS cam-seramik numunelerin dielektrik özelliklerinin belirlenmesi için gerekli şartlar sağlandıktan sonra ZMAS cam-seramiklerin dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kaybı ($\tan\delta$) değerleri oda sıcaklığında 1 MHz frekans değerinde LCR metre ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler sonucunda numunelerin oda sıcaklığında 1 MHz'de hesaplanan değerlere karşılık gelen dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı değerleri sırasıyla Tablo 5.4. ve Tablo 5.5.'te görülmektedir.

Tablo 5.4. ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 cam-seramiklere ait dielektrik sabiti değerleri

Isıl işlem koşulları		ϵ_r (dielektrik sabiti)		
		ZMAS-1	ZMAS-2	ZMAS-3
800°C	1 saat	10,31	10,12	7,53
850°C	1 saat	10,40	10,26	7,81
900°C	1 saat	10,35	10,27	7,86
950°C	1 saat	10,51	10,40	7,92
	5 saat	10,58	10,57	8,28

Tablo 5.5. ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 cam-seramiklere ait dielektrik kaybı değerleri

Isıl işlem koşulları		Dielektrik kayıp faktörü ($\tan \delta$) ($\times 10^{-3}$)		
		ZMAS-1	ZMAS-2	ZMAS-3
800°C	1 saat	1,34	2,88	3,63
850°C	1 saat	0,89	2,11	3,54
900°C	1 saat	0,69	1,38	3,42
950°C	1 saat	0,51	1,28	3,40
	5 saat	0,42	1,19	1,58

Tablo 5.4. ve Tablo 5.5. incelendiğinde; ZMAS-1 kodlu cam-seramiklerde en yüksek dielektrik sabiti olarak ölçülen değer 10,58 olarak 950°C’de 5 saat sinterlenen numunede tespit edilmiş olup, en düşük dielektrik sabiti ise 800°C’de 1 saat sinterlenen numunede 10,31 olarak ölçülmüştür. Dielektrik kaybı olarak ifade edilen $\tan \delta$ değeri için ölçülen en yüksek değer $1,3 \times 10^{-3}$ olup 800°C’de 1 saat sürede, en düşük dielektrik kaybı değeri ise $0,4 \times 10^{-3}$ olarak 950°C sıcaklıkta 5 saat sürede sinterlenen numunede elde edilmiştir.

ZMAS-2 kodlu cam-seramiklerde en yüksek dielektrik sabiti değeri 950°C’de 5 saat sürede kristalizasyon işlemine tabi tutulmuş numunede 10,57 olarak bulunurken; en düşük dielektrik sabiti değeri 10,12 olarak 800°C sıcaklıkta 1 saat sinterlenen numuneye ait olduğu görülmüştür. Dielektrik kaybı için ölçülen en yüksek değer $2,8 \times 10^{-3}$ olup 800°C sıcaklıkta 1 saat sürede, en düşük dielektrik kaybı ise 950°C’de 5 saat sürede sinterlenmiş numunede $1,2 \times 10^{-3}$ olarak ölçülmüştür.

ZMAS-3 kodlu cam-seramiklerde en yüksek dielektrik sabiti değeri 950°C’de 5 saat kristalizasyon işlemine tabi tutulmuş numunede 8,28 olarak bulunurken; en düşük dielektrik sabiti değeri 7,53 ile 800°C’de 1 saat sinterlenen numuneye ait olduğu görülmüştür. En yüksek dielektrik kaybı değeri 800°C sıcaklıkta 1 saat sinterlenmiş numunede $3,6 \times 10^{-3}$ olarak ölçülürken; en düşük dielektrik kaybı ise $1,5 \times 10^{-3}$ olarak 950°C sıcaklıkta 5 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuş numunede ölçülmüştür.

Dielektrik özelliklerin cam-seramiklerin yoğunluklarıyla güçlü bir şekilde ilişkili olduğu bilinmektedir [56]. Tablo 5.4. ve Tablo 5.5.’teki veriler incelendiğinde

dielektrik sabiti cam-seramiklerin kütle yoğunluğuna benzer bir eğilim göstermiş; ancak dielektrik kaybı değerleri cam-seramiklerin kütle yoğunluğuna zıt yönde bir eğilimde olduğu görülmektedir. Benzer sıcaklık ve sürelerde sinterlenen ZMAS kodlu cam-seramiklerin dielektriksel özelliklerine bakıldığında çok belirgin bir değişiklik olmamakla birlikte, Zn/Ti oranının azalmasıyla beraber dielektrik sabitinin azalma yönünde ve dielektrik kaybının ise artma yönünde bir eğilim gösterdikleri tespit edilmiştir.

Chen ve Liu çalışmalarında; Al_2O_3 'ün ZnO ile değiştirilmesinin $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemi cam-seramiklerinde sinterleme ve kristalleşme davranışı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Cam bileşimlerini hazırlamak için SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , H_3BO_3 , Sb_2O_3 ve ZnO kullanılmıştır. Üretilen cam-seramik numunelerinin dielektrik özelliklerini belirlemek için bir LCR metre ölçüm cihazı kullanılarak 1 MHz'de ve oda sıcaklığında ölçüm yapılmıştır. Ağırlıkça %8 ZnO içeren sinterlenmiş numunenin (Z8) dielektrik sabitinin artan sinterleme sıcaklığı ile arttığı gözlemlenmiştir. 900°C ve 925°C 'de sinterlenen Z8 numunesinin dielektrik kaybı en düşük değere ulaştığı belirlenmiştir. Ayrıca dielektrik özelliklerin bağlı yoğunluğa, kristal fazların tipine ve içeriğine bağlı olduğu da vurgulanmıştır. Ağırlıkça %8 ZnO içeren numunenin (Z8), düşük sıcaklıkta (900°C - 925°C) tamamen sinterlenerek kristalize α -kordierit ve gahnit fazına sahip, düşük dielektrik sabiti (5,0–5,2) ve düşük dielektrik kayıplı ($\leq 10^{-3}$) bir cam-seramiğin başarıyla imal edildiği ve LTCC alanında umut verici bir malzeme olacağı düşünülmektedir [41].

Li ve arkadaşları çalışmalarında Zn/Zr oranının $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MAS) cam-seramiklerinin kristalizasyonu, mikroyapısı ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Hammadde olarak yüksek saflıkta $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 , $\text{Zr}(\text{OH})_2$ ve ZnO kullanılarak hazırlanan toz bileşimlere ergitme işlemi yapılmış olup ergiyik malzemenin suya dökümü gerçekleştirilerek cam malzeme elde edilmiştir. Elde edilen camlara öğütme işlemi yapılmış ve bu cam tozlarından kompakt numuneler elde etmek için preslenmiştir. $2^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla 1 saat boyunca 900°C 'de sinterlenerek üretilen farklı Zn/Zr oranına sahip cam-seramik numunelerin dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı, 1 MHz'de LCR ölçer ile test edilmiştir. Bileşimde

Zn/Zr oranının artması ile dielektrik sabitinin 5,2'den 5,7'ye yükseldiğini, dielektrik kaybının ise $0,60 \times 10^{-3}$ 'ten $0,32 \times 10^{-3}$ 'e düştüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca dielektriksel özelliklerin yoğunlukla ilişkili olduğunu da vurgulamışlardır. Zn/Zr=5/3 oranına sahip düşük sıcaklıkta sinterlenen MAS cam-seramik numunenin düşük dielektrik sabiti (5,7) ve düşük dielektrik kaybı ($0,32 \times 10^{-3}$) ile en iyi performansı sergilediğini bildirmişlerdir [43].



BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Genel Sonuçlar

Mevcut tez çalışmasında ZMAS esaslı düşük sıcaklıkta sinterlenen cam-seramik üretmek amacı ile ZnO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 ve çekirdekleyici olarak TiO_2 saf hammaddelerinden oluşan üç farklı bileşim hazırlanmıştır. Farklı Zn/Ti oranını karşılayacak şekilde hazırlanan bileşimler ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 olarak kodlanmıştır. Hazırlanan ZMAS toz bileşimlerinin homojenizasyonu sağlandıktan sonra ergitme fırını yardımı ile alümina pota içerisinde 1450°C 'de ergitilip dökülmüş ve hemen ardından tavlama fırınında 600°C 'de 1 saat sürede gerilim giderme tavlaması işlemi uygulanmıştır. Tavlandıktan sonra oda sıcaklığında soğutulularak elde edilen ZMAS esaslı camlar kırma öğütme işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen cam tozları tek eksenli hidrolik pres yardımıyla şekillendirilmiştir. Öğütülen ZMAS esaslı cam tozlarının bir kısmına DTA analizi uygulanarak camsı geçiş sıcaklıkları ve kristallenme oluşum sıcaklıkları tespit edilmiştir. Üretilen ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 kodlu peletler DTA analizleri ile belirlenen sıcaklıklarda (800°C - 950°C) 1-5 saat süre ile sinterlenerek ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 cam-seramikleri üretilmiştir. Üretilen ZMAS esaslı cam-seramiklerin faz analizi ve mikroyapı analizinin yanısıra mikrosertlik, yoğunluk ve dielektriksel özelliklerini incelemek için testler gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında gerçekleştirilen DTA analizine göre ZMAS-1 kodlu camın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 695°C ve kristallenme pik sıcaklığı 920°C olarak tespit edilmiştir. ZMAS-2 kodlu cam malzemenin camsı geçiş sıcaklığı 705°C olarak belirlenirken kristallenme sıcaklık değerleri sırasıyla 898°C ve 920°C olarak tespit edilmiştir. ZMAS-3 kodlu camın ise, camsı geçiş sıcaklığı

710°C olarak ölçülürken kristallenme sıcaklıkları sırasıyla 826°C ve 898°C olarak belirlenmiştir. ZnO miktarının azalıp TiO₂ miktarının artması ile birlikte kristallenme sıcaklığının 920°C den 826°C ye düştüğü tespit edilirken, yapılan TiO₂ ilavesi kristallenmeyi kolaylaştırıcı etki yapmıştır.

2. XRD analizi doğrultusunda ZMAS-1, ZMAS-2 ve ZMAS-3 bileşimli camların amorf yapıda olduğu ve kristal faz oluşturmadağı görülmüştür. ZMAS esaslı cam-seramiklerin XRD sonuçlarına göre gahnit (ZnAl₂O₄), enstatit (MgSiO₃) ve kuvars (SiO₂) fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Tüm ZMAS esaslı cam-seramiklerde baskın olarak gahnit ve enstatit fazları görülürken 900°C ve 950°C’lerde rutil fazına ait piklerinde mevcut olduğu gözlemlenmiştir. Cam-seramik numunelere uygulanan sinterleme sıcaklığının 800°C’den 950°C’ye çıkmasıyla birlikte gahnit ve enstatit fazlarına ait piklerin miktarı ve şiddetlerinin de artış eğiliminde olduğu görülmüştür. Genel olarak bakılırsa tüm sıcaklıklarda sinterleme süresinin artmasıyla birlikte amorf yapının azaldığı ve kristalleşmenin arttığı görülmüştür.
3. ZMAS esaslı camların 800-950°C sıcaklıklarda 1, 3 ve 5 saatte gerçekleşen kristalizasyon işlemi sonucu elde edilen cam-seramiklere ait mikroyapı görüntülerinde cam-seramik yapısına benzer bir mikroyapı sergilemiştir. Mikroyapı görüntülerinde camdan cam-seramiğe dönüşüm esnasında kristal oluşumu sebebiyle porozitelerin meydana geldiği düşünülmekte olup; artan ısı işlem sıcaklığıyla beraber porozitelerin azaldığı görülmüştür. Düşük sinterleme sıcaklığında kristallenme başlamış olup; sinterleme sıcaklığı ve sinterleme sürelerinin artmasıyla beraber kristal faz yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir.
4. Yapılan deneysel çalışmada EDS analizine göre Zn, Si, Al, Mg ve O elementleri belirlenmiştir. Hazırlanan stokiometrik bileşimle uyumlu elementel dağılımlar görülmekte olup; bu durum XRD sonuçlarını da desteklemektedir.
5. Benzer sıcaklık ve sürelerde sinterlenerek üretilmiş ZMAS esaslı cam-seramiklerin yoğunluk değerleri incelendiğinde, Zn/Ti oranının en yüksek olduğu ZMAS-1 kodlu cam-seramiklerde yoğunluğun daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. ZMAS-1 kodlu cam-seramiklerin yoğunluk değerleri 2,91-

3,05 g/cm³ değerleri arasında değişirken, ZMAS-2 kodlu cam-seramiklerin yoğunluk değerleri 2,76-2,98 g/cm³ değerleri arasında belirlenmiştir. ZMAS-3 kodlu cam-seramiklerde ise 2,13-2,36 g/cm³ arasında değişen yoğunluk değerleri tespit edilmiştir.

6. ZMAS esaslı cam-seramiklerin mikrosertlik testi sonucunda 548 ile 1020 HV aralığında değişen sertlik değerleri gösterdiği tespit edilmiştir. ZMAS-1 için sertlik değerleri 689-1020 HV, ZMAS-2 için sertlik değerleri 670-950 HV, ZMAS-3 için 548-926 HV değerleri arasında değişkenlik göstermektedir.
7. Dielektrik testler sonucunda ZMAS cam-seramiklerin dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı değerleri belirlenmiştir. ZMAS-1 için dielektrik sabiti 10,31-10,58 ve dielektrik kaybı $0,4 \times 10^{-3}$ - $1,3 \times 10^{-3}$, ZMAS-2 için dielektrik sabiti 10,12-10,57 ve dielektrik kaybı $1,2 \times 10^{-3}$ - $2,8 \times 10^{-3}$, ZMAS-3 için dielektrik sabiti 7,53-8,28 ve dielektrik kaybı $1,5 \times 10^{-3}$ - $3,6 \times 10^{-3}$ değerleri aralığında değişim gösterdiği tespit edilmiştir.

6.1. Öneriler

1. ZMAS bileşimine dahili olarak katılan TiO₂ yerine farklı çekirdeklendiriciler kullanılarak veya reçetedeki bileşimler değiştirilerek cam-seramiklerin üzerine etkileri araştırılabilir.
2. Üretilen cam-seramiklerin sertlik değerlerine göre mekanik özelliklerini belirlemek için eğilme mukavemeti, kırılma tokluğu ve aşınma özellikleri araştırılabilir.
3. ZMAS sisteminde hazırlanan bileşimlere farklı yaklaşımlar ile kinetik çalışmalar yapılabilir.
4. ZMAS cam-seramiklerin üstün özelliklerinden olan düşük termal genleşme katsayısı ölçümü gerçekleştirilerek termal özellikler incelenebilir.
5. Üretilen ZMAS cam-seramiklerin optik özellikleri araştırılabilir.

KAYNAKÇA

- [1] Molla, A. R., Rodrigues, A. M., Singh, S. P., Lancelotti, R. F., Zanotto, E. D., Rodrigues, A. C., Silva, I. D. A. A., Crystallization, mechanical, and optical properties of transparent, nanocrystalline gahnite glass-ceramics, Journal of the American Ceramic Society, 100(5), 1963-1975, 2017.
- [2] McMILLIAN, P., W., Glass Ceramics, Second Edition, Academic Press, London, 1979.
- [3] Höland, W., Beall, G., H., Historyu: Glass-ceramic technology, 2. Baskı, John Wiley & Sons, New Jersey, 2012.
- [4] Günay, V., Yılmaz, Ş., Cam-Seramikler: bilim ve teknolojisi, TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü, 2010.
- [5] Mısırlı Öder, B., B_2O_3 ilavesinin lityumalüminasilikat cam-seramiğinin kristalleşme davranışları ve ısı genleşme özelliklerine etkisi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [6] Şanlı, A., Lityum alümina silikat cam-seramik malzemelerin alçı döküm ile üretilmesi ve sinterlenmesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Seramik Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2020.
- [7] Banerjee, S., Tyagi, A., K., Functional Materials: Preparation, Processing and Applications, 2011.
- [8] Marghussian, V., Nano-Glass Ceramics: Processing, Properties and Applications, William Andrew, 2015.
- [9] Sebastian, M. T., Uvic, R., Jantunen, H., Low-loss dielectric ceramic materials and their properties, International Materials Reviews, 60(7): 392-412, 2015.
- [10] Golonka, L. J. Technology and applications of low temperature cofired ceramic (LTCC) based sensors and microsystems, Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences: 221-231, 2006.

- [11] Kılıç, A., Düşük Sıcaklıkta Beraber Sinterlenen Seramikler (Itcc) Uygulamalarında Kullanılan Çok Katmanlı Seramiklerin Üretim Ve Özelliklerinin Araştırılması, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Tezi, 2012.
- [12] Beall, G. H., Pinckney L. R., Nanophase glass-ceramics, Journal of the American Ceramic Society 82(1): 5-16, 1999.
- [13] Le Bourhis, E., Glass: mechanics and technology, John Wiley & Sons, 2014.
- [14] Rasmussen, S. C., How glass changed the world: The history and chemistry of glass from antiquity to the 13th century, Springer Science & Business Media, 2012.
- [15] Macfarlane, A., Martin, G., Glass: a world history, University of Chicago Press, 2002.
- [16] Carter, C. B., Norton, M. G., Ceramic materials: science and engineering, Springer, New York, 2007.
- [17] Koçak, M. H., Paşabahçe Şişe-Cam'ın İlk Yılları: Milli Fabrika Rejimi, Çalışma ve Toplum 33(2), 2012.
- [18] Karmakar, B., Rademann, K., Stepanov, A., Glass nanocomposites: synthesis, properties and applications, William Andrew, 2016.
- [19] MEB, Seramik ve cam teknolojisi, 2013.
- [20] Çetin, S., Deli Halil (Osmaniye) bazaltik pomzalarının cam-seramik yapımında kullanım olanakları ve karakterizasyonu, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği, Doktora Tezi, 2012.
- [21] Shelby, J.E., Introduction to Glass Science and Technology. İçinde: Principles of Glass Formation, 7-11, Royal Society of Chemistry, 2. baskı, 2005.
- [22] Harper, C. A., Handbook of ceramics, Glasses and diamonds, 6-67, 2001.
- [23] Ercenk, E., Bazalt Esaslı SiC takviyeli cam ve cam-seramik kaplamaların özellikleri, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Tezi, 2011.
- [24] Merkit, Z. Y., Doğal Hammaddelerden ve atılardan korozyona dayanıklı CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) cam-seramiklerin üretimi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2016.

- [25] Rawlings, R. D., Wu, J. P., Boccaccini, A. R., Glass-ceramics: their production from wastes—a review, *Journal of materials science*, 41(3): 733-761, 2006.
- [26] NIIR Board of Consultants and Engineers, *The Complete Technology Book on Fibre Glass, Optical Glass and Reinforced Plastics*, Asian Pacific Business Press Inc., 2006.
- [27] Önen, U., Vermikülitten üretilen cam-seramik malzemelerin karakterizasyonu ve işlenebilirlik özellikleri, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Tezi, 2020.
- [28] Özarslan, C.. Manyezit atığından cam-seramik üretimi ve özelliklerinin incelenmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2017.
- [29] Leng-Ward, G., Lewis, M. H., Oxynitride glasses and their glass-ceramic derivatives, *Glasses and glass-ceramics*, Springer, Dordrecht, 106-155, 1989.
- [30] Jun, X. I. E., Cheng, J., Long, X., Yang, S., Effect of CaO content on residual stress of CAS glass-ceramic, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 16:101-104, 2006.
- [31] Yaowakulpattana, P., Kondo, S., Kadono, K., Wakasugi, T., Effect of B₂O₃ on crystallization behavior of ZnO–Al₂O₃–SiO₂ glasses, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 123(1434): 96-99, 2015.
- [32] Tkalec, E., Stanislav K., Ivankovic, H., Crystallization behavior and microstructure of powdered and bulk ZnO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics, *Journal of non-crystalline solids*, 351(2): 149-157, 2005.
- [33] Da Silva, M.J., Bartolome, J.F., De Aza, A.H., Mello-Castanho, S., Glass ceramic sealants belonging to BAS (BaO–Al₂O₃–SiO₂) ternary system modified with B₂O₃ addition: A different approach to access the SOFC seal issue, *Journal of the European Ceramic Society*, 36(3): 631-644, 2016.
- [34] Bayrak, G., Yerli bazaltlardan üretilen cam-seramik esaslı tozların plazma spreyle kaplamalarda kullanılabilirliğinin araştırılması, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Tezi, 2009.
- [35] Zanolto, E.D., bright future for glass-ceramics, *American Ceramics Society Bulletin*, 89(8): 19-27, 2010.

- [36] Orbay, B., Potasyum mikası ve kordierit içeren işlenebilir cam-seramiklere çekirdeklenme katalisti (TiO_2) ilavesinin kristalizasyon davranışı ve elektriksel özellikler üzerindeki etkisinin incelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [37] Zhou, J., Towards rational design of low-temperature co-fired ceramic (LTCC) materials, *Journal of Advanced Ceramics*, 1(2): 89-99, 2012.
- [38] Huang, X., Yuan, C., Liu, X., Liu, F., Feng, Q., Xu, J., Zhou, C., Chen, G., Effects of P_2O_5 on crystallization, sinterability and microwave dielectric properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 459: 123-129, 2017.
- [39] Seidel, S., Dittmer M., Höland, W., Rüssel C., High-strength, translucent glass-ceramics in the system $\text{MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$, *Journal of the European Ceramic Society*, 37(7): 2685-2694, 2017.
- [40] Szumera, M., Waclawska, I., Sułowska, J., Influence of CuO and ZnO addition on the multicomponent phosphate glasses: spectroscopic studies, *Journal of Molecular Structure*, 1114: 78-83, 2016.
- [41] Chen, G., Liu, X., Sintering, crystallization and properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass-ceramics containing ZnO, *Journal of alloys and compounds*, 431(1-2): 282-286, 2007.
- [42] Gui, H., Li, C., Lin, C., Zhang, Q., Luo, Z., Han, L., Liu, J., Liu, T., Lu, A., Glass forming, crystallization, and physical properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass-ceramics modified by ZnO replacing MgO, *Journal of the European Ceramic Society*, 39(4): 1397-1410, 2019.
- [43] Li, B., Jing, K., Bian, H., Effect of Zn/Zr ratio on mechanical, dielectric, and thermal properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 500: 487-492, 2018.
- [44] Hunger, A., Carl, G., Rüssel, C., Crystallization of $\text{ZnO/MgO/Al}_2\text{O}_3\text{/TiO}_2\text{/ZrO}_2\text{/SiO}_2$ -glasses, *Solid State Sci*, 12: 1570-1574, 2010.
- [45] Klančnik G., Medved J., Mrvar P., Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation Diferenčna termična analiza (DTA) in diferenčna vrstična kalorimetrija (DSC) kot metoda za raziskavo materialov, *RMZ-Materials and Geoenvironment*, 57(1): 127-142, 2010.
- [46] <http://gg.gg/116c4l>, Erişim tarihi: 25.11.2021.

- [47] <http://gg.gg/116c39>, Erişim tarihi: 25.11.2021.
- [48] Kurajica, S., Sipusic, J., Zupancic, M., Brautovic, I., Albrecht, M., ZnO-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramics: Influence of composition on crystal phases, crystallite size and appearance, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 553: 120481, 2021.
- [49] Dechandt, I.C.J., Soares, P., Pascual, M.J., Serbena, F.C., Sinterability and mechanical properties of glass-ceramics in the system SiO₂-Al₂O₃-MgO/ZnO, *Journal of the European Ceramic Society*, 40(15): 6002-6013, 2020.
- [50] Mirhadi, B., Mehdikhani, B., Askari, N., Effect of zinc oxide on microhardness and sintering behavior of MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramic system, *Solid state sciences*, 14(4): 430-434, 2012.
- [51] Al-Harbi, O.A., Effect of different nucleation catalysts on the crystallization of Li₂O-ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glasses, *Ceramics International*, 35(3): 1121-1128, 2009.
- [52] Chen, G., Effect of ZnO addition on properties of cordierite-based glass-ceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 18(12): 1253-1257, 2007.
- [53] Deng, L., Fu, Z., Mingxing, Z., Li, H., Yao, B., He, J., Chen, H., Ma, Y., Crystallization, structure, and properties of TiO₂-ZrO₂ co-doped MgO-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 575: 121217, 2022.
- [54] Herman, D., Okupski, T., Walkowiak, W., Wear resistance glass-ceramics with a gahnite phase obtained in CaO-MgO-ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ system, *Journal of the European Ceramic Society*, 31(4): 485-492, 2011.
- [55] Hao, X., Luo, Z., Hu, X., Song, J., Tang, Y., Lu, A., Effect of replacement of B₂O₃ by ZnO on preparation and properties of transparent cordierite-based glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 432: 265-270, 2016.
- [56] George, S., Sebastian, M.T., Raman, S., Mohanan, P., Novel low loss, low permittivity glass-ceramic composites for LTCC applications, *International journal of applied ceramic technology*, 8(1): 172-179, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Şeyda GEDİK ÖZTÜRK

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2016
Lise	Çorlu Cemile Yeşil Anadolu Lisesi	2011

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2022-Halen	Tezel Döküm Makina Ltd. Şti.	Üretim Mühendisi
2018-2019	Dosa Metal Ltd. Şti.	Arge Metot Mühendisi

YABANCI DİL

İngilizce