



**B₂O₃ MİKTARININ LİTYUM
DİSİLİKAT CAM-SERAMİKLERİNİN
MEKANİK ÖZELLİKLERİNE
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Hanife Gizem DAYI

Eskişehir 2019

**B₂O₃ MİKTARININ LİTYUM DİSİLİKAT CAM-SERAMİKLERİNİN
MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Hanife Gizem DAYI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Haziran, 2019

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Hanife Gizem DAYI'nin "B₂O₃ Miktarının Lityum Disilikat Cam Seramiklerinin Mekanik Özelliklerine Etkisinin Araştırılması" başlıklı tezi 28/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ
Üye	: Prof. Dr. Emel ÖZEL
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Gökтуğ GÜNKAYA

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Enstitü Müdürü

ÖZET

B₂O₃ MİKTARININ LİTYUM DİSİLİKAT CAM-SERAMİKLERİNİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Hanife Gizem DAYI

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Haziran 2019

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ

LS₂ cam seramikleri, hem mekanik özellikleri, hem de estetik açıdan doğal diş görüntüsüne benzemesinden dolayı dental restoratif alanında kullanılmaktadır.

Yapılan çalışmada, çekirdeklendirici olarak kullanılan B₂O₃'ün, LS₂ sisteminde oluşturduğu mikro yapısal değişimin, sertlik, tokluk ve eğme mukavemeti değerlerine etkisi araştırılmıştır. Farklı mol oranlarında B₂O₃ ilave edilen numuneler, frit oluşumu, homojen cam elde edilmesi ve kontrollü kristalizasyon süreçlerinden geçirilerek, XRD & SEM analizleri yapılmış ve 3-Nokta Eğme Testi uygulanmıştır. Çekirdekleme ve kristal büyüme aşamalarını kapsayan, LS₂ cam seramiklerinin kontrollü kristalizasyon ile üretimi sürecinde, ısıl işlem ve çekirdeklendirici parametreleri; kristal faz miktarını, kristal boyutu ve çatlak ilerleme mekanizmasını büyük ölçüde etkilemiştir. Literatürde farklı kullanılan çekirdeklendiricilere kıyas ile, B₂O₃ ilavesinin kristalizasyon sıcaklığını ve sinterleme aktivasyon enerjisini düşürmesi, lityum disilikat (Li₂Si₂O₅) kristallerinin düşük sıcaklıklarda oluşmasını sağlamaktadır. Böylece daha düşük enerji tüketimi ile eğme mukavemeti yüksek lityum disilikat cam seramik üretilebilmesine olanak sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: LS₂ cam seramikleri, Çekirdeklendirici, Isıl işlem

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF B₂O₃ QUANTITY ON MECHANICAL PROPERTIES OF LITHIUM DISILICATE GLASS-CERAMICS

Hanife Gizem DAYI

Department of Materials Science and Engineering

Eskisehir Technical University, Institute of Graduate Programs, June 2019

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Emrah DOLEKCEKIC

Lithium disilicate glass ceramics are used in the restorative dentistry because of their better mechanical properties and aesthetically resembling natural teeth appearance.

In this study, the effect of microstructural change of B₂O₃ used as nucleating agent in the LS₂ system on hardness-fracture toughness and bending strength values were investigated. Samples with different molar ratios of B₂O₃ were added into the starting composition and respectively, frit formation, homogeneous glass production and controlled crystallization processes were carried out. XRD & SEM analyzes were performed and 3-Point Bending Test was applied upon samples. In the process of controlled crystallization of LS₂ glass ceramics which comprises nucleation and crystallisation growth steps, heat treatment and nucleating agent parameters are quite significant which affects the amount of crystal phase, crystal size and crack propagation mechanism in the LS₂ glass ceramic microstructure. On the contrary to different nucleators used in the literature, the addition of B₂O₃ reduces the crystallization temperature and the sintering activation energy of the LS₂ glass-ceramic system, which enables lithium disilicate (Li₂Si₂O₅) crystals to form at low temperatures therefore LS₂ glass ceramics can be produced with lower energy consumption.

Key Words: LS₂ glass-ceramics, Nucleating agent, Heat treatment

TEŞEKKÜR

Tez alıŐmalarım sırasında gstermiŐ olduğu yardımlarından ve anlayıŐından dolayı danışman hocam Dr. Emrah Dlekeki'e ve deneysel çalıŐmalarım sırasında desteğini esirgemeyen Hayrettin İletmiŐ ve Ezgi AkkaŐoĐlu'na teşekkür ederim.

Bu surecimde, maddi ve manevi emeğini esirgemeyen ve yanımnda olan, aileme ve J.A.N. Lloyd'a sonsuz teşekkür ederim.



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

H. Gizem DAYI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR	2
2.1. Cam Oluşumu	2
2.2. Cam Dönüşümü.....	3
2.3. Cam Yapıcı Sistemler	5
2.4. Cam Seramikler	6
2.5. Kontrollü Kristalizasyon.....	7
2.6. Cam Faz Dönüşümü	11
2.7. Faz Dönüşümü Kinetiğinin Teorisi	11
2.8. Karışmazlık/Faz Ayrışımı	12
2.9. Çekirdeklenme	13
2.10. Çekirdeklendiriciler ve Özellikleri.....	18
2.11. Cam Seramik Üretim Yöntemleri	20
2.12. Cam Seramiklerin Özellikleri.....	22
2.13. Lityum Disilikat Cam Seramikleri.....	24
2.14. Lityum Disilikat Cam Seramikleri Kullanım Alanları	26
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1. Toz Spesifikasyonları.....	27
3.2. Cam Kompozisyonunun Belirlenmesi.....	28

	<u>Sayfa</u>
3.3. Ergitme	28
3.4. Isıl İşlem.....	29
3.5. XRD Analizi.....	30
3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu	30
3.7. Sertlik ve Kırılma Tokluğu	30
3.8. 3-Nokta Eğme Mukavemeti	31
4. SONUÇLAR VE ANALİZ.....	32
4.1. XRD Sonuçları	33
4.2. SEM Sonuçları	36
4.3. Sertlik ve Kırılma Tokluğu Sonuçları.....	40
4.4. 3-Nokta Eğme Testi	42
4.5. Genel Sonuçlar ve Öneriler.....	44
KAYNAKÇA	46
ÖZGEÇMİŞ	47

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Çeşitli sıvıların ergime noktasındaki viskoziteleri [1]	3
Çizelge 2.2. Cam üretiminde kullanılan bazı oksitlerin sıralanması [4]	5
Çizelge 2.3. Faz ayrışma arasındaki farklılıklar [3]	18
Çizelge 2.4. Cam-seramiklerde mikro yapı-özellik ilişkisi [2]	22
Çizelge 2.5. Farklı camların sertlik karşılaştırması [2]	24
Çizelge 3.1. Toz Spesifikasyonları	27
Çizelge 3.2. Cam kompozisyonu	28
Çizelge 3.3. Cam oluşum ısıl işlem sıcaklık ve süresi	29
Çizelge 3.4. Isıl işlem süreci	29
Çizelge 4.1. MAUD programı ile faz analizi	35
Çizelge 4.2. Sertlik ve tokluk değerleri	42
Çizelge 4.3. Numunelerin eğme mukavemeti ve standart sapma hesaplamaları ..	43
Çizelge 4.4. Eğme mukavemeti sonuçları	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. a. Kuvarsın kristal yapısı b. Silikanın düzensiz yapısı [1].....	2
Şekil 2.3. Sıvı-Katı hal arasındaki ilişki ve cam dönüşümü [3].....	4
Şekil 2.4. Oksitlerin özellikleri [5].....	6
Şekil 2.5. Cam-seramiklerin ısıl işlemi [3]	8
Şekil 2.6. Kristalizasyon gösteren bir camın DTA eğrisi [6].....	9
Şekil 2.7. Çekirdeklenme ve büyüme hızının sıcaklıkla değişimi [10].....	10
Şekil 2.8. Sıvı fazın ayrışması[2]	16
Şekil 2.9. Sıvı fazın kristalleşmesi [1]	17
Şekil 2.10. Li_3PO_4 kristalizasyon süreci	19
Şekil 2.11. BO_4 ve SiO_4 kristal yapısı [17]	20
Şekil 2.12. Cam seramik üretim süreci [8].....	21
Şekil 2.13. $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ Faz Diyagramı [3]	25
Şekil 2.14. Lityum disilikat kristal fazı ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) [19].....	26
Şekil 3.1. Isıl işlem sıcaklık-zaman grafiği.....	30
Şekil 3.2. Sertlik testinde meydana gelen çentiğin oluşturduğu çatlak.....	31
Şekil 4.1. Numunelerin kristalizasyon sıcaklıklarının karşılaştırılması.....	32
Şekil 4.2. Numune 3.2 görüntüsü.....	32
Şekil 4.3. 674°C 'de ısıl işlem görmüş numunelerin XRD sonuçları	33
Şekil 4.4. 820°C 'de ısıl işlem görmüş numunelerin XRD sonuçları	34
Şekil 4.5. Numune 1.1,2.1 ve 3.1'e ait SEM görüntüleri.....	38
Şekil 4.6. Numune 1.2, 2.2. ve 3.2. SEM görüntüleri.....	40
Şekil 4.7. Numune 3.2 sertlik sonucu	41
Şekil 4.8. Numune 3.2 çatlak ilerlemesi	41
Şekil 4.9. B_2O_3 miktarının eğme mukavemetine etkisi.....	43

1. GİRİŞ

Sabit protezler, restoratif diş uygulamalarında önemli bir yere sahiptir. Teknolojinin gelişmesi ve ihtiyaçların artması, hem daha iyi mekanik özelliklere sahip, hem de estetik açıdan doğal diş görüntüsüne benzeyen malzeme arayışını beraberinde getirmiştir. Lityum disilikat cam seramikleri, tüm seramik dental restoratif malzemelerin üretiminde, modern çalışma alanı olmaya başlamıştır.

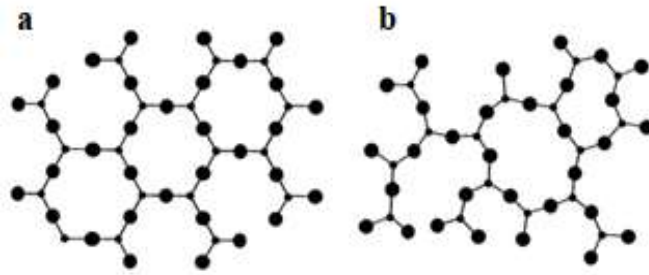


2. LİTERATÜR

2.1. Cam Oluşumu

Belirli sıvılar, soğutma sürecinde kristalize olmadan katı hale geçerler ve bu donmuş sıvılar, cam olarak tanımlanmaktadır. Tekrar ısıtma ile yavaşça ve sürekli olarak viskoziteleri düşer, tanımlanmış bir erime noktası olmadan en baştaki durumlarına geri dönerler. Bu yüzden basınç, yuvarlama, üfleme, haddeleme üretim teknikleri ile üretilebilirler. İnorganik camlar; silikatlar, fosfatlar, alüminalar, boratlar, halojenürler ve kalkojenlerden oluşmaktadır. Silikat camları saydam, kimyasal direncinin yüksek ve ucuz olmasından dolayı tercih edilmektedir.

SiO_4 tetrahedral yapısı, silika camlarının en temel birimidir. Zachariasen'e göre silika camlarında, SiO_4 tetrahedral yapısı 3 boyutlu yapısal ağda düzensiz bir şekilde birbirleriyle bağlanmıştır. Şekil 2.1.'de kristal kuvars yapısı ve cam silika yapısı görülmektedir.



Şekil 2.1. a. Kuvarsın kristal yapısı b. Silikanın düzensiz yapısı [1]

Elementlerin ve bileşiklerin büyük çoğunluğu, ergitildikleri zaman viskoziteleri düşük sıvılar oluştururlar. Soğutulduklarında ise kristallenme meydana gelir. Çizelge 2.1'de görüldüğü üzere, SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 ve BeF_2 gibi çizelgenin altındaki malzemeler, ergitildikleri zaman yüksek viskoziteli sıvılar oluştururlar ve soğutulduklarında ise belirli oranda kristalleşmeleri mümkünse de, kristalleşme hızları çok yavaş olduğu için, kristalleşmeden soğutmak mümkündür. [1, 2].

Çizelge 2.1. Çeşitli sıvıların ergime noktasındaki viskoziteleri [1]

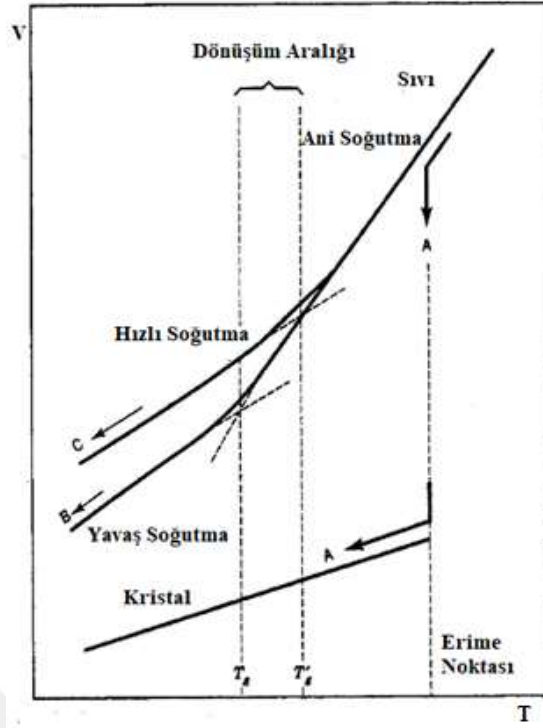
Madde	Ergime Noktası (°C)	Viskozite (pois)
Su	0	0.02
LiCl	613	0.02
CdBr ₂	567	0.03
Na	98	0.01
Zn	420	0.03
Fe	1535	0.07
As ₂ O ₃	309	10 ⁶
B ₂ O ₃	450	10 ⁵
GeO ₂	1115	10 ⁷
SiO ₂	1710	10 ⁷
BeF ₂	540	10 ⁶

Kristalleşme sürecinde, eriyiği meydana getiren iyon ve moleküller, yapı içerisinde yeniden düzenlenirler. Viskozitenin yüksek, kristalleşme hızının düşük olması, yapıyı oluşturan iyon veya moleküllerin titreşimini azaltmaktadır.

Eğer soğutma hızı yavaş ise, viskoz sıvı soğutulduğunda az da olsa kristalleşme görülebilir, lakin soğutma hızı yüksek ise hiçbir kristalleşme olmadan istenilen sıcaklığa düşürülür. Sıcaklık düştükçe sıvının viskozitesi artar ve öyle bir noktaya gelir ki, artık malzeme görünüş olarak ve mekanik özellikleri yönünden elastik bir katı olup cam olarak nitelenir [1, 2].

2.2. Cam Dönüşümü

Ergitildikten sonra, hızlı soğutulmuş camın davranışı, Şekil 2.2`deki hacim-sıcaklık eğrisi ile açıklanmıştır.



Şekil 2.2. Sıvı-Katı hal arasındaki ilişki ve cam dönüşümü [3]

A noktasındaki bir ergiyikte, soğutma sırasında kristalleşme gerçekleşirse, ergime noktası ve özgül hacmi düşer, yoğunluğu ise artar. Eğer ergiyik, kristalleşmeden soğumaya geçerse, hacminde herhangi bir değişim gözlenmez ve hacmi hızlı soğutma sürecinde azalır.

Hızlı soğutma ile meydana gelen hacimdeki azalma, atomların yapı içerisindeki titreşimlerinin azalmasından ve yapı içerisinde oluşan değişimden kaynaklanmaktadır. T_g sıcaklığı, cam geçiş sıcaklığı olarak bilinmektedir ve T_g 'nin altındaki değerlerde malzeme cam olarak adlandırılmaktadır. Cam dönüşümü, T_g sıcaklığında gerçekleşmektedir lakin cam dönüşümü aniden meydana gelmediği için, her cam için T_g değeri belirlenmiş, net bir sıcaklık değildir. Bundan dolayı, 'dönüşüm bölgesi' demek daha doğru bir ifade olmaktadır.

Soğutma hızı azaldıkça, T_g sıcaklığında düşüş olmaktadır. Eğer cam malzemesine, T_g değerinin altındaki bir sıcaklık uygulanırsa, hacmi yavaş yavaş azalır. T_g değerinin çok fazla altındaki sıcaklık uygulamalarında ise, düzensiz cam fazının, düzenli kristal faz yapısına dönüşmesi neredeyse meydana gelmeyecek şekilde azdır. T_g değerinin altındaki T sıcaklığında camın yapısı 'yarı kararlı' olarak değerlendirilebilir.

Soğutma esnasında, cam dönüşüm bölgesi ile, camın ergime anında meydana gelen kristalleşmesi arasındaki fark, dönüşüm sürecinde 'gizli ısı' açığa çıkmamasıdır. Kristalleşmedeki bu gizli ısı, kristalleşme sırasında atom ve moleküllerin düzensiz sıralanmadan, düzenli bir sıralanmaya geçtiği yapı içerisindeki dönüşüm sonucu, sistem serbest enerjisinin düşmesinden dolayıdır. Hem sıvıdan katıya dönüşümün sürekliliği, hem de gizli ısının meydana gelmemesi, camın yapısal düzenlenmesinin sıvılar ile benzerlikler olduğunu göstermektedir. Bu nedenle cam sıklıkla hızlı soğutulmuş sıvı olarak nitelendirilir.

2.3. Cam Yapıcı Sistemler

Farklı kimyasal sistemlerle cam oluşturmak mümkündür. Bunlar arasında en çok bilinen ve öne çıkan cam yapıcılar SiO_2 , B_2O_3 , ve P_2O_5 olup, ticari olarak üretilen camlar çok büyük oranda bu oksitlere dayanır.

Oksit camlarının bileşimine giren oksitler, Çizelge 2.2`de görüldüğü üzere, cam oluşturma işlevlerine göre üç gruba ayırmak mümkündür. İlk grup, cam oluşumu için olmazsa olmaz olarak kabul edilen, camın ağ yapısını oluşturmaktadır ve 'cam oluşturunucular' şeklinde adlandırılmaktadır. Cam bileşiminin yapısına giren, ikinci grup oksitler ise, camsı yapıda oluşturdukları etkilere ve değişikliklere göre; 'modifiye ediciler' ve 'aradakiler' olarak adlandırılmaktadır.

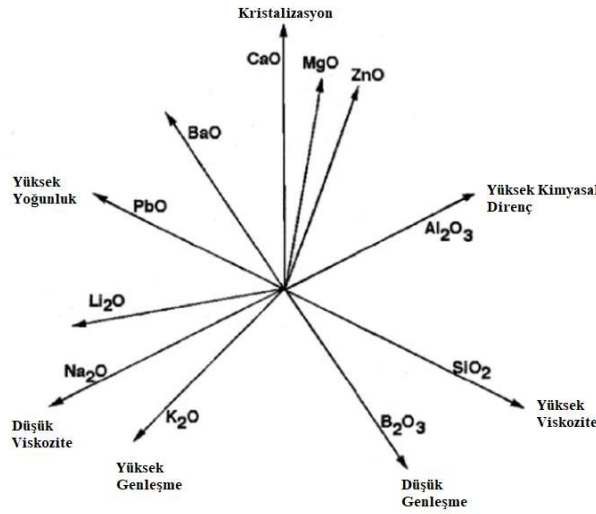
Çizelge 2.2. Cam üretiminde kullanılan bazı oksitlerin sıralanması [4]

Cam Yapıcılar	Aradakiler	Modifiye Ediciler
B_2O_3	Al_2O_3	MgO
SiO_2	Sb_2O_3	Li_2O
GeO_2	ZrO_2	BaO
P_2O_5	TiO_2	CaO
V_2O_5	PbO	SrO
As_2O_3	BeO	Na_2O

Ağ yapı düzenleyicilerin görevi ağ yapıyı bozmaktır. Aradıkların ise ağ yapıyı bozabildikleri gibi, camın bileşimine göre, ağ yapı içinde de girebilirler. Camın bileşiminde yer alan cam oluşturmalar, ara elementler ve düzenleyicilerinin farklıları sırasıyla aşağıda özetlenmiştir:

- Cam oluşturma özellik ve eğilimlerinin azalması,
- Yapısal bağlarının yavaş yavaş kovalent yapıdan iyonik yapıya geçmesi,
- Asidik yapıya sahip oksitlerin, bazik yapıya sahip oksitlere geçmesi,
- İyon çapında meydana gelen artış ve iyon şarjındaki azalma diyebiliriz.

Cam formülünün hazırlanma sürecinde, hangi oksitin hangi oranda ekleneceği, camda istenilen özelliğe ve kullanılacağı uygulama alanına bağlı olarak değişmektedir.. Katyonların yapı içerisinde mobilitesi, cam bileşiminin yapı ve özellikleri arasındaki ilişkiyi kurmamızda yardımcı olmaktadır. Camın özellikleri, cam yapısı içindeki farklı iyonların polarize özelliklerine ve iyonların sistem içerisinde sayısına bağlı olarak değişmektedir. Elementlerin camın özelliklerine etkisi Şekil 2.3'te görülmektedir.



Şekil 2.3. Oksitlerin özellikleri [5]

2.4. Cam Seramikler

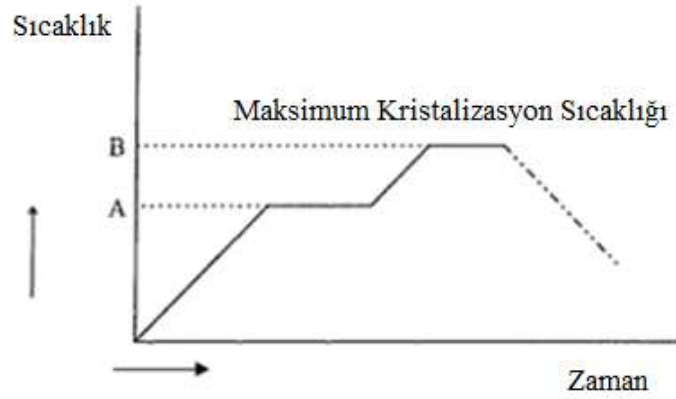
Cam-seramik malzemeler, özel bileşime sahip camların, 'çekirdeklenme ve kristallerin büyümesi' sürecinin kontrollü şekilde yönetilmesi ile üretilen, içinde kalıntı cam ve kristal fazı bulunduran malzemelerdir.

İç yapılarında boşluklar, mikro çatlaklar ve porozite barındırmayan cam seramik malzemelere uygulanan ısıtıl işleminden sonra, ısıtıl işlem süresi-sıcaklığı ve cam kompozisyonuna bağılı olarak kalıntı cam faz bulunmaktadır. Kalıntı cam faz içinde meydana gelen kristal boyutlarının yeteri kadar küçük olması (1 µm ya da daha küçük kristaller) malzemelerin sertlik, tokluk, eğme mukavemeti, aşınma gibi mekanik özelliklerini geliştirmektedir. Aynı zamanda cam seramik yapısında %100 kristal yapıya sahip olmaması, kalıntı faz camın oluşması ve tane boyutunun küçüklüğü malzemenin yarı saydam olması gibi optik özelliklerini geliştirmiştir. Hem görünüş, hem de mekaniksel özellikler açısından cam seramik yapısını geliştirmemize olanak sağlamıştır.

Cam seramiklerde istenilen tane boyutunda, düzenli bir kristal yapı elde edebilmek için, 1 cm³ hacim içerisinde yaklaşık olarak 10¹² - 10¹⁵ çekirdeğin olmasına ihtiyaç vardır. Beklenen özellikte, boyutta ve yoğunlukta kristaller elde edebilmek için, farklı çekirdeklendirici malzemeler kullanılmaktadır. TiO₂, Cr₂O₃, ZrO₂ ve P₂O₅ gibi malzemeler en çok kullanılan çekirdeklendiricilere örnektir. Kristallerin, çekirdeklendiriciler üzerinde büyümesi ile birlikte, ısıtıl işlem sürecinde kristal fazın çökmesi meydana gelir. Kristallerin çekirdek üzerinde büyüme morfolojisi, epitaksal, dendritik, levha gibi değişik şekillerde olabilir.[2].

2.5. Kontrollü Kristalizasyon

Cam-seramik üretim sürecinde, ısıtıl işlem uygulamasının amacı, cam seramikleşmesini gerçekleştirilerek, daha fazla kristal yapısına sahip, hem cam özelliği taşıyan hem de seramik özelliğine sahip cam-seramik kompoziti elde edilmesidir. Eğme mukavemeti, sertlik, tokluk, aşınma geliştirilmek istenen en önemli özelliklerdir. Mukavemeti arttırmak ise, ince taneli ve farklı kristal boyutlarla elde edilen mikroyapı ile sağlanmaktadır. Bu amaçla uygulanan ısıtıl işlemin genel karakteri Şekil 2.4.'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Cam-seramiklerin ısıtılması [3]

Çekirdeklenme aşamasında hedef, daha çok ve ince kristaller üretmektir ve bu da kontrollü kristalizasyon ile sağlanmaktadır. Isıl işlem süreci boyunca, camın yapısı, cam içerisinde çökelen kristal oranına bağlıdır. Kontrollü kristalizasyon, kalıntı cam fazının refrakterlik özelliğini geliştirmesinde önemli rol oynamaktadır. Isıl işlem sürecinde, en önemli parametreler, bekletilen sıcaklık ve süredir. Bu yüzden çok dikkatli bir şekilde süreç yönetilmelidir. Cam seramik yapı içerisindeki kristal ve cam faz yoğunluğu farkından dolayı, mikro çatlak ve kırılmalar meydana gelebilir bu yüzden ani bir şekilde ısıtma yapmaktan kaçınılmalıdır. Yavaş ısıtma ile, cam fazın akışkanlığından dolayı bu gerilmeler meydana gelmez[6].

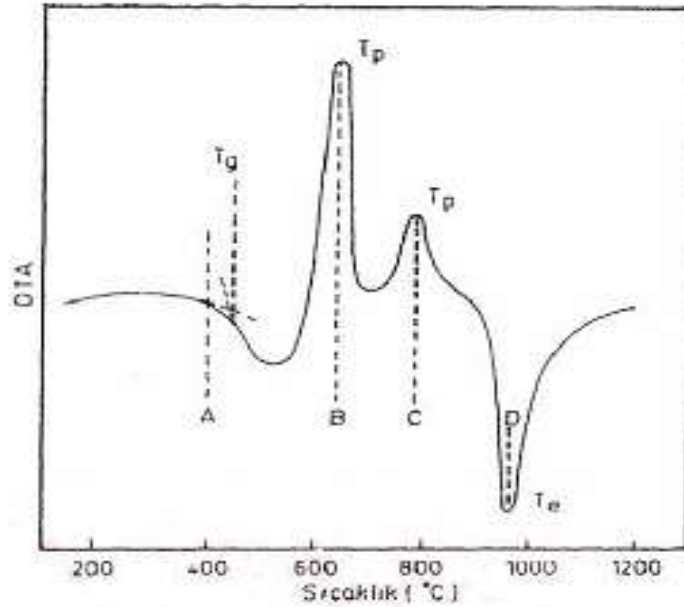
Cam seramiklerin kristalizasyonu süreci, çekirdeklenme ve kristalizasyon olarak iki aşamadan meydana gelmektedir. Cam bileşimi ve istenilen özelliklere göre bekletilme süreleri değişkenlik göstermektedir ve detaylı şekilde kontrol edilerek gerçekleştirilmez.

Kontrollü kristalizasyon aşamasında, ilk önce cam seramik numunesi çekirdeklenme sıcaklığına çıkarılır. Genelde 2-10 °C/dk ısıtma hızı uygulanır. İnce ve hassas cam numuneleri için, çatlak oluşmasını engellemek için 10 °C/dak. ısıtma hızı ile ısıtılır. Cam seramik malzemenin viskozitesinin 10^{11} - 10^{12} Poise olduğu aralıklar en verimli çekirdeklenme ısıl işleminin uygulandığı süreçtir. Optimum çekirdeklenme T_g değeri ise 50 °C üzeridir. Çekirdeklenme ısıl işlem sürecinde bekletilen süre 0,5-2 saat arasında değişkenlik göstermektedir, özel durumlarda 4-5 saatte uygulanabilir.

Çekirdeklenme ısıl işlem sürecinden sonra, cam kontrollü bir şekilde yüksek sıcaklığa çıkarılıp, bekletilir. Bekletilme süresinde, kristal büyüme meydana gelir. Kristal büyüme ısıl işlem sıcaklığı, cam seramik numunesinde çatlak ve distorsiyon oluşturmayacak, yüksek kristalizasyon verimi aldığımız sıcaklık seçilmelidir. Seçilen sıcaklık, kristal fazların çözündüğü sıcaklıktan 25-50 °C düşük olmalıdır.[1]

Eğer kristal boyutu 50-100 nm olan bir cam seramik malzemesinin mikroyapısı elde edilmişse, verimli ve başarılı bir ısıl işlem süreci uygulanmış denilebilir fakat genelde ortalama olarak kristal boyutu 1 µm olan cam seramik malzemesi elde edilmektedir.[7].

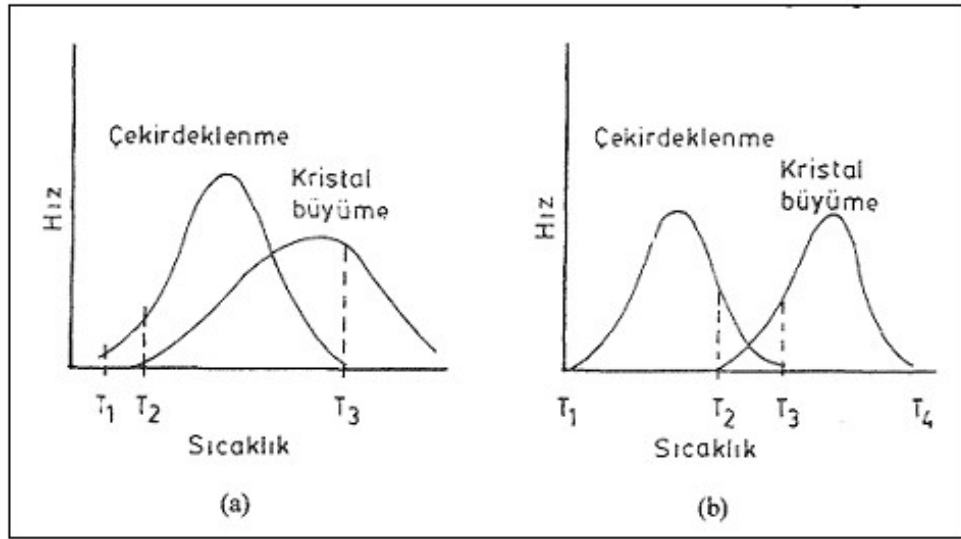
Camların seramizasyonu sürecinde, (T_g) cam geçiş sıcaklığının, (T_p) kristalizasyon sıcaklıklarının ve (T_y) yumuşama noktalarının belirlenmesinde diferansiyel termal analiz (DTA) kullanılır. Şekil 2.5'te DTA eğrisi üzerinde, cam geçiş sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı ve yumuşama noktaları görülmektedir. DTA eğrisinde elde edilen veri, kontrollü kristalizasyon sürecinde, uygun mikro yapının elde edilmesinde çok önemli rol oynar. Kristallerin elde edilmesi, cam viskozitesine, çekirdek sayısına, kristal büyüme hızı bağlı olarak değişmektedir.



Şekil 2.5. Kristalizasyon gösteren bir camın DTA eğrisi [6]

Çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklık eğrilerinin çakışması durumu, istenen bir durum değildir. Prosesi kontrol etmek ve ısıtma işlemi sonucu iyi bir cam seramik ürünü elde edilmesi zordur. Bu yüzden bağımsız çekirdeklenme ve kristal büyüme eğrileri tercih edilmektedir.

Şekil 2.6'da görüldüğü üzere, uygulanan ısıtma işlemde, T_1 ve T_2 sıcaklıkları arasındaki fark arttıkça, süreç kontrol edilebilir hale gelir. T_2 ve T_3 sıcaklıkları arasında çekirdeklerin oluşumunun ve büyümesinin aynı anda meydana gelmesi, mikro yapının kaba tanelerden oluşmasına neden olmaktadır. T_1 ve T_2 sıcaklıkları arasında, kristalleşme meydana gelmeden, çekirdek sayısı kontrol edilebilir. T_3 ve T_4 sıcaklığına, istenilen ve yeterli çekirdek oluşumu sağlandıktan sonra getirilir ve kristal büyümesi sağlanmış olur[7, 8]. Soğuma aşamasına gelindiğinde, sıvı viskozitesinin artmasından dolayı, çekirdeklenme ve büyüme hızları maksimum seviyeye ulaşır ve difüzyon ve atomların hareketi engellendiği için, çekirdeklenme ve kristal büyümesi gerçekleşir.[8], [10].



Şekil 2.6. Çekirdeklenme ve büyüme hızının sıcaklıkla değişimi [10]

Kristalizasyon ve devitrifikasyon süreçlerini içeren cam seramik oluşumu, heterojen bir dönüşümdür ve çekirdeklenme ve kristal büyümesini kapsayan iki aşamadan oluşmaktadır.[11].

2.6. Cam Faz Dönüşümü

Faz-denge diyagramları farklı fazların kararlı olduğu sıcaklık, basınç ve bileşim aralıklarını göstermektedir. Basınç, sıcaklık ve bileşimin değişimine bağlı olarak, sistem denge durumuna ulaşsa bile, düşük enerjiye ulaşması zaman almaktadır. Bu yüzden sistemin dengeye ulaşması ve dengeye ulaşma hızı çok önemlidir. Faz dönüşüm sürecini iki şekilde inceleyebiliriz:

- a) Spinodal Bozunma
- b) Çekirdeklenme ve Büyüme

Her iki süreçte, termodinamik itici gücüne, atomların mobilitesine ve safsızlıklara bağlı değişkenlik göstermektedir. Süreç hızlı veya yavaş gerçekleşebilir. Çekirdeklenme ve büyüme aşaması, genel sürecin hızını belirlemede önemli rol oynar ve denge durumuna ulaşılması kolay değildir.

2.7. Faz Dönüşümü Kinetiğinin Teorisi

Birim alana düşen ara yüzün büyüme hızı izotropik ise, dönüşüme uğrayan taneler küresel şekildedir. Yeni oluşan fazların hacmi, çekirdeklenme ve büyüme prosesini içeren, çekirdeklenme hızı ve yeni tanecik sayısına bağlıdır. Isı dönüşümü, dengeden ayrılma ve atomik hareketlilik çekirdeklenme hızını ve yeni tanecik sayısını etkileyen termodinamik ve kinetik parametrelerdir.

Spinodal, yarı kararlı iki ya da daha fazla bileşimin iki kararlı faza dönüşümüdür. Kısaca, kimyasal kararlılıktır. Spinodal bozunma ise, malzemenin bileşimindeki faz dönüşümünün dengeye ulaşana kadar sabitlenememe ve değişken olmasıdır. Kimyasal kararlılığa sahip olmayan sistemin kimyasal bileşimi, sistem yoğunluğu ile birlikte artış gösterir ve homojen sistemin faz karışabilirlik aralığında olup olmamasına göre yarı kararlı veya kararlı olmaktadır. Faz karışabilirlik aralığında bulunup, kimyasal kararlılığı olmayan çözeltilerde, bileşimdeki farklılıklara rağmen kararlı halde olabilir fakat çekirdeklenme ve büyüme süreci ile iki fazlı denge sistemi de oluşturabilir. Kimyasal kararlılığa sahip olan çözeltilerde, çözelti, bileşimdeki ve yoğunlukta meydana gelen değişikliklere karşı kararlı hale geçemez, çünkü yeni faz oluşumu için gereken termodinamik bariyeri bulunmamaktadır.

Kısaca, faz karışabilirlik aralığında bulunup, kimyasal kararlılığı olmayan çözeltilerde faz ayrılması, çekirdeklenme ve büyüme süreci oluşur. Dalga boylarında meydana gelen bileşimsel değişimlerden dolayı sistem içinde serbest enerji artışı meydana gelir ve bu sistemler `yarı kararlı` olarak adlandırılır.

2.8. Karışmazlık/Faz Ayrışımı

Camın ergitilmesiyle meydana gelen sıvı, bazı koşullarda viskozitesi yüksek olan iki ayrı faza ayrılabilir. Homojen çözelti olduğu için yani sıvılar birbiri içerisinde karıştığından dolayı, iki faza ayrılmaları zaman alabilmektedir. Cam eriyiği, T_g değerinin altında bir sıcaklıkta soğutulduğunda, cam fazı içerisinde dağılmış halde bulunan damlacıklar bulunan katı oluşur. Bu katı cama, sıvı-sıvı karışmazlığından dolayı `faz ayrışımı gerçekleşmiş cam` denir. Genelde çoğu cam yapıcı sıvılar, sıvı-sıvı karışmazlık özelliğine sahiptir. Eğer sıvının viskozitesi düşük, akışkan bir eriyik ise, faz ayrışımı tamamen gerçekleşir ve iki ayrı faz tabakası meydana gelir. Sıvının viskozitesi yüksek olduğunda ise, eriyikte meydana gelen faz ayrışma miktarı çok düşüktür. Cam faz içerisinde dağılmış olan damlacıklar sadece elektron mikroskopları gibi mikro yapının incelenebildiği, yüksek büyütmesi ve çözünürlüğü olan sahip cihazlarla belirlenebilir. Sodyum borsilikat, sıvı-sıvı karışmazlığı gösteren malzemelere örnek verilebilir.[12].

Karışımında meydana gelen, faz ayrışımını belirleyen en önemli parametre, sistemin serbest enerjisidir. Eğer viskozitesi düşük olan cam eriyiğinin, iki faza ayrışma serbest enerjisi düşükse meydana gelen karışım homojendir. Kinetik açıdan izin verildiği takdirde, faz ayrışımı gerçekleşebilir. Denklem 2.1`de faz ayrışımının termodinamik açıdan temel modeli, karışımın serbest enerjisi, ΔG_m , aşağıdaki eşitlikte verilmiştir. Burada, ΔH_m karışımın entalpisi, ΔS_m ise karışımın entropisidir [12].

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{Denklem 2.1})$$

Burada, ΔH_m karışımın entalpisi, ΔS_m ise karışımın entropisidir [12].

2.9. Çekirdeklenme

Çekirdeklenme ve büyüme aşaması meydana geldiğinde, elde edilen faz küçük bir boyutta başlatılmalı ve daha sonra arttırılmalıdır. Başlangıç fazı, yüzey/hacim oranı yüksek olduğundan dolayı, yüksek yüzey enerjisi sebebiyle faz kararsız olmaya meyillidir. Çekirdeklenme, homojen bir faz tarafından oluşuyorsa buna homojen çekirdeklenme denilmektedir. Eğer çekirdeklenme, yüzeylerde, ikincil faz tanelerinde ya da tane sınırlarında oluşuyorsa, bu çekirdeklenme de heterojen çekirdeklenme olarak adlandırılır.

İki faz arasında ara yüzün meydana gelmesi için, yapıda çekirdeklerin olması gerekir. Bu çekirdeklerin boyutlarının daha küçük olması için ise, sistem serbest enerjisinin yüksek olması beklenir. Çekirdek büyümeye başladığında, ara yüzey enerjisi azalır ve yeni faz oluşumunda serbest enerjinin toplam değişimi negatif olur. Yeni fazın oluşmasına neden olan serbest enerji artışı, homojen sistemin dalgalanmasından kaynaklanır. Çekirdek oluşumu kinetiği parametreleri yüzey enerjisine sahip yeni fazın serbest enerjisi ve ara yüzde tane sınırındaki atom taşınım hızıdır. Hatalar ve safsızlıklar, heterojen faz dönüşümünün gerçekleştiği yerlerdir. Bu tarz oluşuma neden olan çekirdeklendiriciler, sahip olduğu yüzey enerjisi sebebiyle, çekirdeklenme oluşumuna karşı olan bariyerlerin azalmasına sebep olur. Cam oluşturan sıvılar ile ilgili yapılmış olan çalışmalarda, çekirdeklenmenin dış yüzeylerde ya da kabarcık içlerinde olduğu belirtilmiştir.

Çekirdeklendirici eklenilmeyen camlarda, iç çekirdeklenme çok fazla görülmez. Kristalleşmeleri gül şeklindedir ve eriyik farklı konsantrasyonlara sahip safsızlıklar içermektedir. Cam yapıcı malzemelerden cam elde edilip tekrar T_g ile T_c arasındaki bir değere ısıtılması gerçekleştiğinde, kristalleşme oranı artmaktadır. Aynı cam ergiyiği, T_c değeri üzerindeki bir sıcaklıktan T sıcaklığına soğutulduğunda, kristalleşme görülmez. Sebebi ise, ısı işlem prosesinde uygulanan, soğutma ve ısıtma sırasında meydana gelen çekirdeklerdir. Bu tarz bir çekirdeklenme için, hangi çekirdeklenmenin gerçekleştiği hakkında yorum yapılamamaktadır.

Cam yapıcı bir ergiyik, T_e değeri altında bir sıcaklıkta, uzun bir süre bekletilirse, kristal miktarında artış gerçekleşir. Bu yüzden ne kadar hızlı soğutma yapılması gerektiği çok önemli bir konudur. Soğutma hızı ile ilgili, camsı fazda bulunan kristallerin hacimsel oranının bulunması için gerekli olan miktarı ve çekirdeklenme ve büyüme aşamasının kinetiğinde rol oynayan sabitlerin, kristallerin hacim oranı ile ilişkisi gibi kritik sorular sorulmalıdır.

Cam ergiyik içerisinde homojen dağılmış olan kristallerde, 10^{-6} 'lık bir hacim oranının tespiti yapılabilmektedir. Yapıdaki kristaller, optimum ve yeterli olabilecek soğutma hızının tespit edilmesini sağlamaktadır. Cam-seramik elde edilme sürecinde, hızlı soğutma ile oluşan cam eriyikten, yeni fazın oluşması mekanizması çok önemlidir. Yeni fazın oluşum mekanizmaları Şekil 2.7 ve 2.8'de verilmiştir. [13].

Camlar yüksek enerjiye sahip olduğu için, uygun koşullarda devitrifikasyonu gerçekleştirilebilir. Cam elde edilmesinde, yüzey parametresi önemlidir. Cam malzemelerde, tane sınırlarında meydana gelen, cam bileşimi yapısı ve viskozite arasında oluşan dengesizlik, yüzey gerilimine neden olmaktadır. Yüzey gerilimleri katı ve sıvı durumlarda farklılıklar göstermektedir. Cam eriyiklerinin yüzey gerilimlerinin tespiti, katı malzemelere göre daha kolaydır. Yüzey gerilim parametreleri, faz sınırındaki viskozite ve kütle transfer hızıdır. Yüksek viskozite, yüzeylerdeki denge ulaşımını zorlaştırabilmektedir.

Laboratuvar ve endüstriyel çalışmalarda yoğunluk, yükseltgenme indirgenme durumları ya da B_2O_3 , Na_2O vb. bileşenlerin buharlaşmasından dolayı meydana gelen yüzey tabakasının değişimlerinden kaynaklanan varyasyonların faz sınırındaki kütle transfer sürecine etkileri değerlendirilmiştir.

Ergitme sırasında bileşimde ve yüzey tabakasının yoğunluğunun fazla olması ve bileşenlerin buharlaşması yüzünden ortaya çıkabilecek değişimler yüzey gerilimini artırır ve hatalara yol açmasını sağlamaktadır. Cam-seramik malzemelerin üretimi sırasında, cam içerisinde yeni bir faz kristalleşmesi oluştuğunda yüzey olgusu etkin bir rol oynar. Bu durum kristalizasyonu kolaylaştıran katalizör ve cam-seramik malzeme için önemlidir.

Cam-seramik üretiminde kristalizasyona yardımcı olan katalizör özellikleri aşağıda verilmiştir.

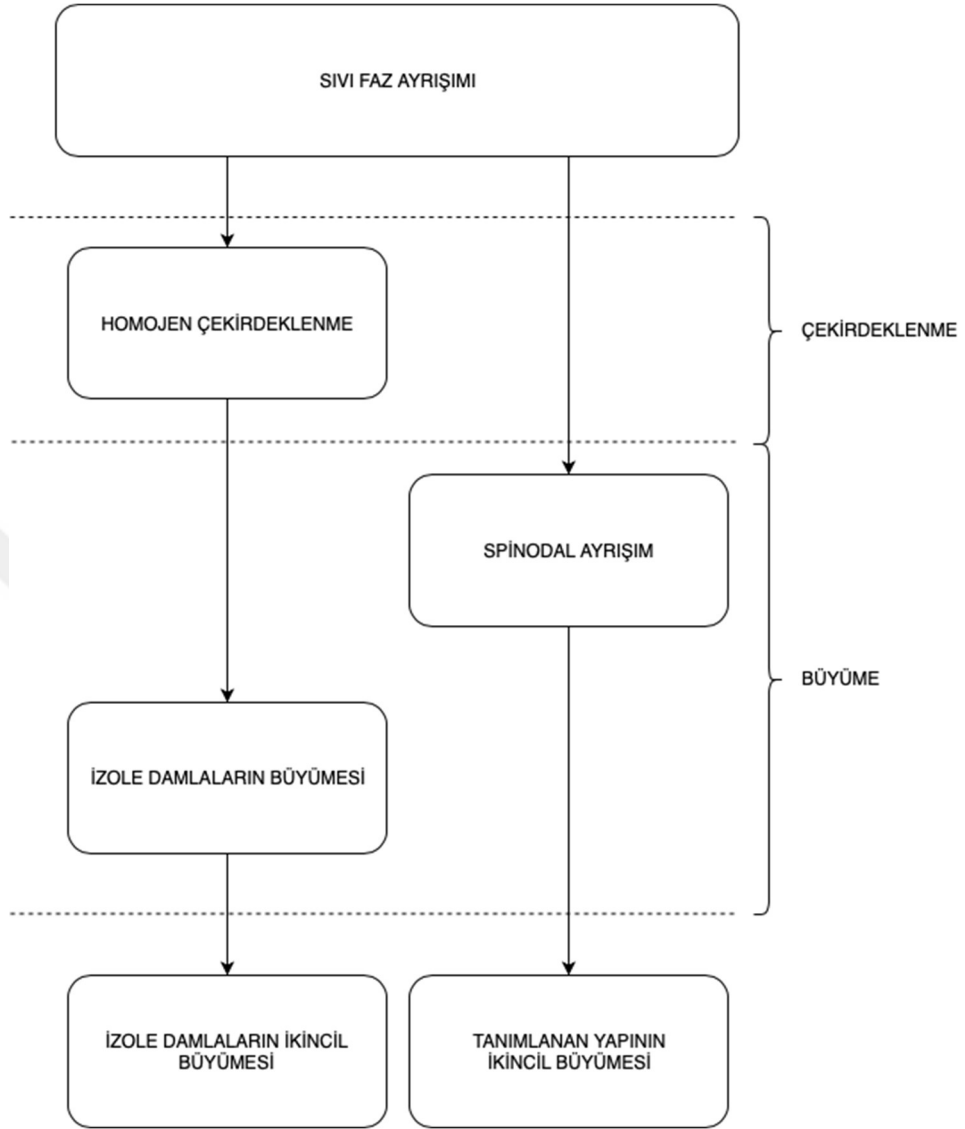
1. Çekirdeklerin cam ergiyik tarafından iyice ıslatılmasını sağlamak,
2. Çekirdeklerin ve kristalleşen temel fazların kristal kafes parametrelerinin, düzenlenmesini sağlamaktır.

Kritik bir çekirdek yani kristalizasyon merkezi oluşturmak için kullanılan formül aşağıda verilmiştir:

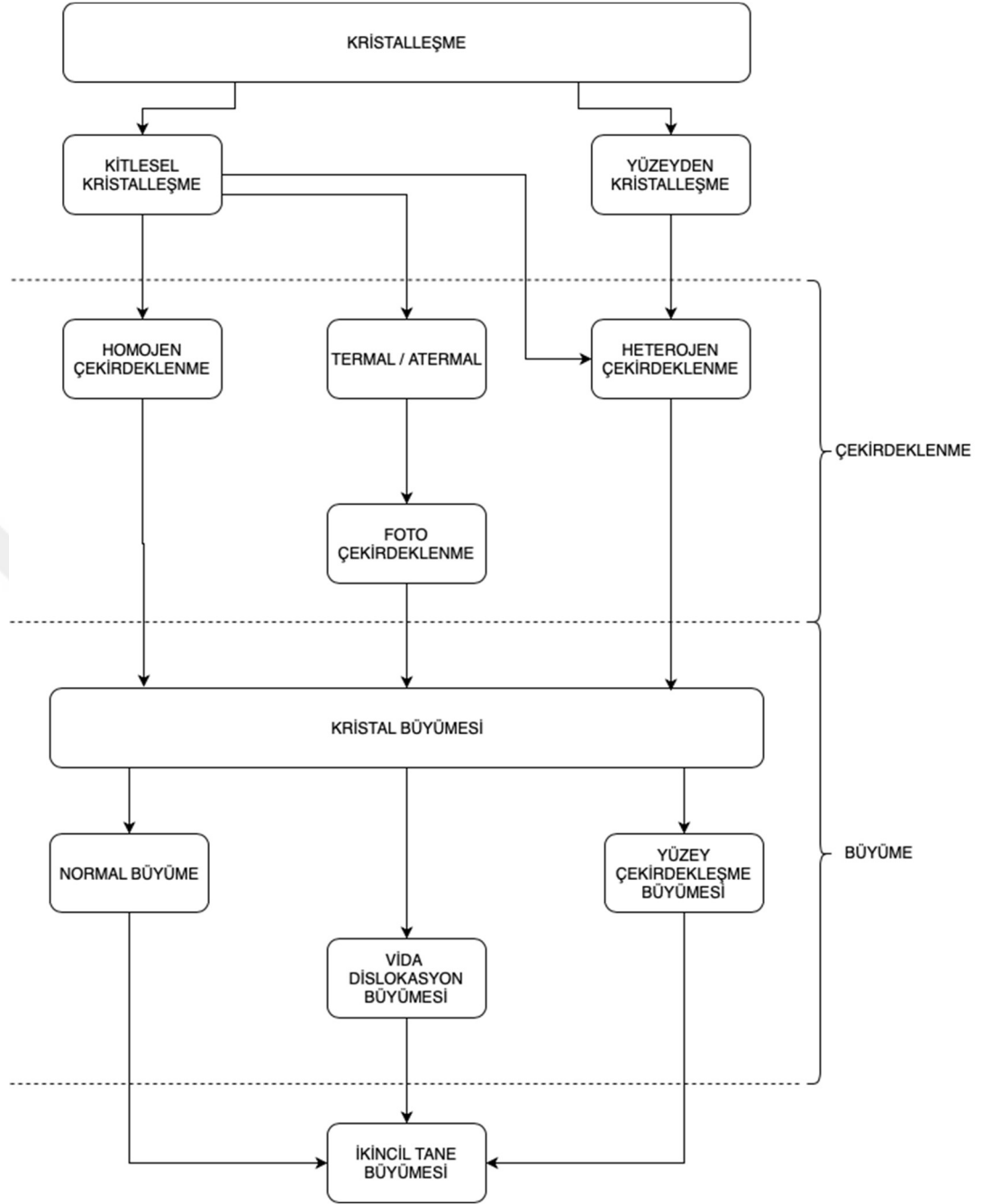
$$\frac{RB\sigma^3}{(\Delta T)^2} \quad (\text{Denklem 2.2})$$

Formülde, σ : ara yüz gerilimi, ΔT : aşırı soğutma, R: gaz sabiti B: malzemenin fiziksel özelliklerine dayanan sabittir.

Denklem 2.2`de görüldüğü gibi kritik çekirdeğin oluşmasındaki belirleyici faktör kristal cam sınırındaki ara yüz gerilimidir. Bu nedenle, sürecin verimliliği ve cam-seramik malzemeden istenen özelliklerin sağlanabilmesi için arayüz gerilimi kristalizasyon katalizörü kullanılarak kontrol edilebilir. Yüzey olgusunun oynadığı benzer rol camın opaklaştırılmasında da geçerlidir.



Şekil 2.7. Sıvı fazın ayrışması[2]



Şekil 2.8. Sıvı fazın kristalleşmesi [1]

Çizelge 2.3. Faz ayrışma arasındaki farklılıklar [3]

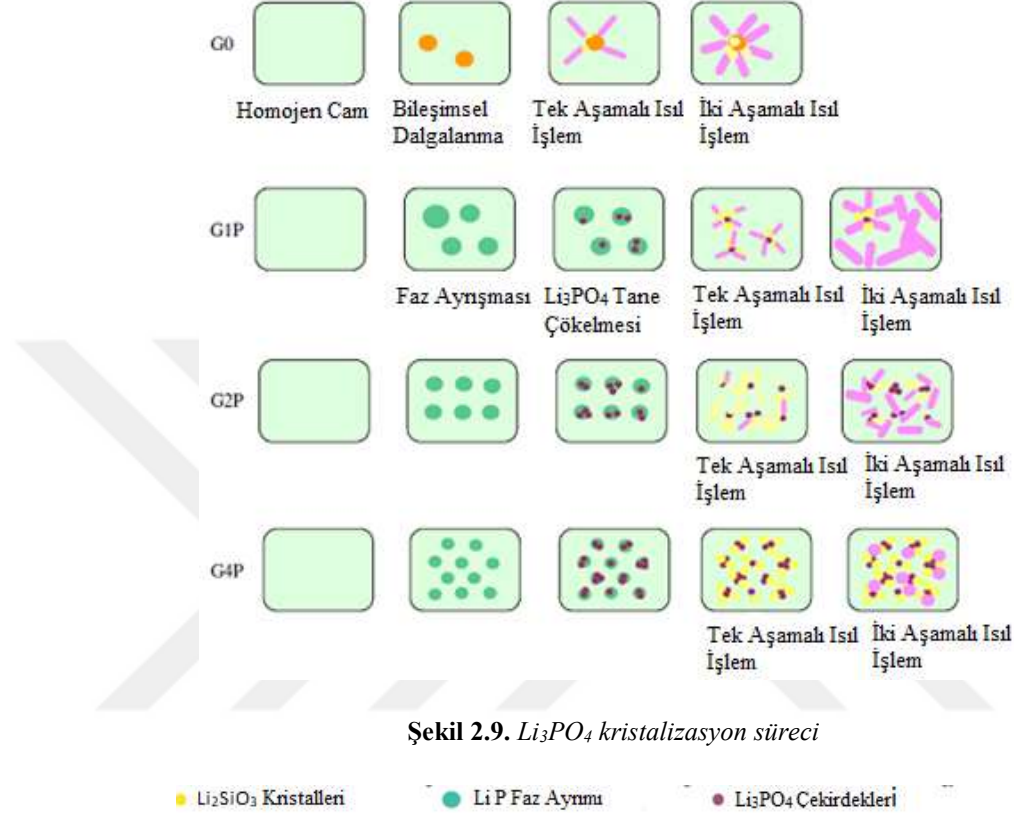
	Çekirdeklenme ve Büyüme Mekanizması	Spinodal Ayrışma
Fazların Bileşimi	Ayrışan fazın bileşimi, çekirdek oluşum aşamasından itibaren sabittir.	Denge durumuna ulaşıncaya kadar bileşim değişir.
Fazlar Arasındaki Ara yüzey	Fazlar arasında belirgin bir ara yüzey vardır.	Ara yüzey başta belirgin değil iken, ayrışmanın ileri aşamasında belirginleşir
Morfoloji	Kristalleşen fazlar genelde küresel şekildedir. Fazlar arası mesafede düzensizlikler vardır ve tanelerin birbirleri ile temas derecesi düşüktür.	Büyüyen kristallerin temas derecesi yüksektir ve iğnesel şekildedir. Ayrışmanın meydana geldiği bölgeler düzgün şekilde birbirinden ayrılır.

Çizelge 2.3’de çekirdeklenme ve büyüme ile spinodal ayrışma arasındaki fark verilmiştir. Cam malzemelerde, faz ayrışması, kristalizasyon aşamasından önce gelmektedir ve bu durum camın kristalizasyon davranışını ve mikro yapısını önemli düzeyde etkilemektedir. Heterojen çekirdeklenme, kristalizasyon sürecinde meydana gelmektedir. Faz ayrışmasına sahip camlar kontrollü kristalizasyon sürecinden geçirilerek, ince taneli mikro yapı elde edilir. Ayrışmış olan fazların difüzyon aktivasyon enerjilerini arttırarak, kristal büyüme hızının düşmesi sonucu, çekirdek yoğunluğunda artış gözükür.[15].

2.10. Çekirdeklendiriciler ve Özellikleri

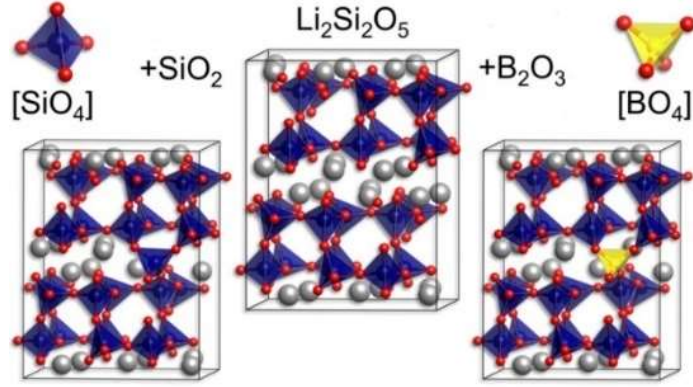
Cam-seramik üretim sürecinde eklenen çekirdeklendirici ajanların, kolloidal boyutlarda, cam faz içerisinde homojen olarak dağılması beklenir. Kontrollü kristalizasyon süreci ile, çekirdeklenme mekanizmasını meydana getirirler.[16].

Metaller ya da oksitler çekirdeklendirici ajan olarak kullanılabilir (Cu, Au, Ag ve Pt grubu). Ayrıca bu oksitler renklendirici olarak da kullanılmaktadırlar. TiO_2 , P_2O_5 ve ZrO_2 gibi kullanılan çekirdeklendirici ajanlar, faz ayrışmasına sebep olurlar. Faz ayrışma sürecinde, oksit bileşiği oluşturmaktadırlar [16].



Şekil 2.9`da farklı çekirdeklendirici ile lityum disilikat cam seramiğinin tek ve iki aşamalı kristalizasyon modelleri görülmektedir. Çekirdeklendiriciler de beklenen özellikler aşağıda verilmiştir.

- Çekirdeklendirici ile çekirdek arasında ara yüzeyde meydana gelen güçlü bir çekim kuvveti,
- Atom veya iyonların düşük sıcaklıklarda difüze olabilmeleri,
- Cam oluşum sıcaklığında çabuk eriyebilmeleri,
- Çekirdeklenme için gerekli enerjinin, homojen çekirdeklenme durumundan daha düşük olmasıdır.

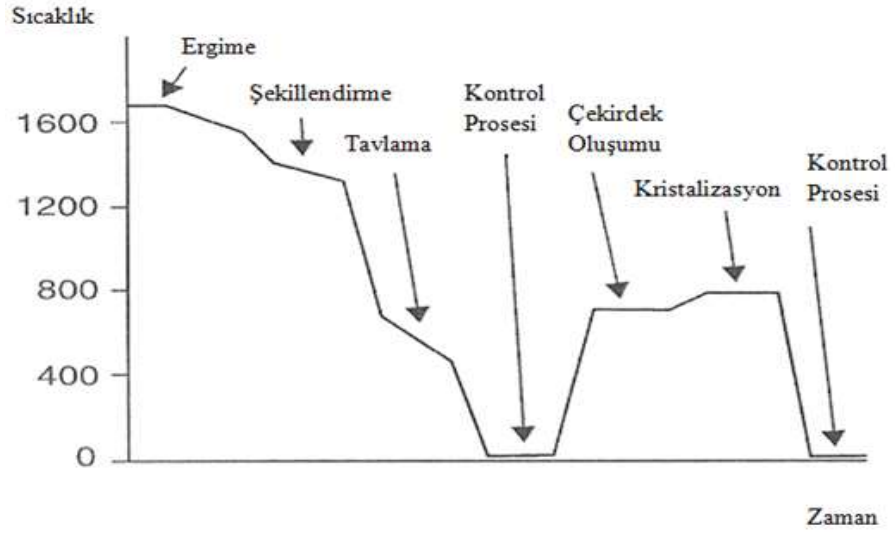


Şekil 2.10. BO_4 ve SiO_4 kristal yapısı [17]

Şekil 2.10`da görüldüğü üzere, Lityum disilikat sisteminde SiO_2 artışı cam viskozitesini artırırken, kristal büyüme hızını düşürür. B_2O_3 miktarının artışı, kristalleşme sürecinde oluşan çökelmiş kristallerden dolayı, kristal büyüme hızını ve viskoziteyi düşürmektedir. Ayrıca kristalizasyon ve aktivasyon enerjisini düşürmektedir. [19]

2.11. Cam Seramik Üretim Yöntemleri

İlk cam-seramik yöntemi toz tekniği ile yapılmaktadır. Tozlar preslenir ve arkasından sinterlenir. Ergitilmiş cam, hızlı bir şekilde suya dökülerek, soğutma gerçekleştirilir. Elde edilen cam, öğütülür ve daha küçük tane yapısına ulaşır. Kullanılan toz mikron boyutu 1-30 μm arasında farklılık göstermektedir. Preslenen tozlar sinterlenir ve ısı işlem uygulanır. İkinci yöntem ise, aynı sinterleme sürecinden geçen cam malzemeye kontrollü kristalizasyon uygulamaktır. Çekirdeklenme ve kristalizasyon aşamalarından geçirilir. Şekil 2.11`de cam seramik üretimi sürecini süreçleriyle birlikte görebiliriz.



Şekil 2.11. Cam seramik üretim süreci [8]

Üçüncü yöntem ise, sol-jel tekniğidir. Sol-jel tekniğinin geleneksel üretim yönteminden farkı, oda sıcaklığındaki çözeltilerden üretilmektedir. Klasik cam-seramik üretim yönteminde ise ergimiş camdan elde edilmektedir. Başlangıç kompozisyonları genellikle, metal tuzları ve alkoksitlerden oluşmaktadır. Su, alkol ve asidin karıştırılarak, yoğunlaşma ve hidroliz tepkimelerinin sonucunda jel haline gelmektedir. Hidroliz ve organik kalıntılardan arındırmak için uygulanan kurutma esnasında numunelerde çatlak oluşabilir.

Bu yöntem ile, büyük boyutlu cam-seramik elde edilmesi zordur. Sol-jel tekniğinin en büyük avantajı, kullanılan başlangıç malzemelerinin yüksek saflık derecelerinde olması, düşük sıcaklıklarda cam üretilmesini olanak sağlamaktadır.

2.12. Cam Seramiklerin Özellikleri

Cam-seramikler çok küçük tane boyutlarına sahiptir ve kristallerin gelişigüzel tüm mikro yapıya dağılmasından dolayı polikristal malzemelerdir. Daha iyi mikro yapı özelliklerini elde etmek için, genellikle ortalama tane boyutları mikron altı düzeyde olması beklenir.

Cam-seramik mikro yapısında boşluk, hata ve gözenek görülmez nedeni ise seramizasyon sırasındaki hacim seviyesinde düşüş olmamaktadır. Bazı istisnai cam-seramiklerde kristal faz özgül ağırlıklarının, cama kıyasla daha düşük olması durumunda hacimde artış gözlenebilir. Cam-seramik malzemelerde mikro yapının özelliklere olan ilişkisi Çizelge 2.4.'de verilmiştir [1, 2].

Çizelge 2.4. Cam-seramiklerde mikro yapı-özellik ilişkisi [2]

Mikro yapı	Özellik
Porozite	Mukavemet
Tane Boyutu	Optik Özellikler
Kristal Konsantrasyonu	Elektriksel Özellikler
Kristal Yapısı/Yönlenmesi/Malzemenin Uniformluğu	Kimyasal Özellikler
Kristal Bileşimi	Termal Özellikler

Cam-seramiklerin özgül ağırlıkları ile camların veya geleneksel seramiklerin özgül ağırlıkları 2.42 ile 5.88 gr/cm³ arasında değişen, benzer seviyelerdedir. Yapılarında BaO veya PbO içeren cam-seramikler yüksek özgül ağırlıklara, yapılarında Li₂O içeren cam-seramikler ise düşük özgül ağırlıklara sahiptirler.

Yapılan basit korozyon deneyleri sonucunda, cam-seramik numunelerin mikro yapısında, asidik ortamlarda genellikle mikron altı tane büyüklüğü mertebesindeki kristallerin kararlılık gösterdiği, daha büyük taneli olan kristallerin ve artık cam fazın ise asitler tarafından aşındırıldığı gözlemlenmiştir.

Cam-seramik malzemelerde yüksek mekanik dayanıklılık ve kararlılığın sağlanabilmesi için oldukça yüksek termal şok dayanımına sahip olmaları gerekmektedir. Isıl genleşme katsayısının çok düşük olması ile oldukça yüksek termal şok dayanımının sağlanması mümkün olmaktadır. Cam-seramik malzemelerin çok yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesinin nedeni de bu malzemelerin çok düşük hatta eksi değerlikle ısıl genleşme katsayılarına sahip olmalarıdır.

Cam-seramikler, diğer cam ve seramiklerdeki gibi, düşük sıcaklıklarda kırılğan ve gevrek özelliklere sahiptir. Cam-seramiklerin, ısıı işlem sürecinde uygulanılan kontrollü kristalizasyonu sonucu, mikro yapısındaki değişim mekanik özelliklerini geliştirmiştir. Camlara kıyasla daha iyi mekanik özellikleri olduğu söylenebilir. Aynı şekilde elastik modülleri de cam ve seramiklerden yüksektir fakat ısıı işlem uygulanmış saf oksitlere göre değerleri daha düşüktür.

Sertlik, malzemenin aşınmaya karşı gösterdiği dirençtir. Çizelge 2.5’de camların ve cam-seramiklerin sertlik değerleri verilmektedir. Cam-seramiğin sertlik değeri, iki camın sertlik değerinden önemli derecede yüksektir. Buna karşın camın sertlik değeri de yüksek alümina seramiğin sertlik değerinden düşüktür[18].



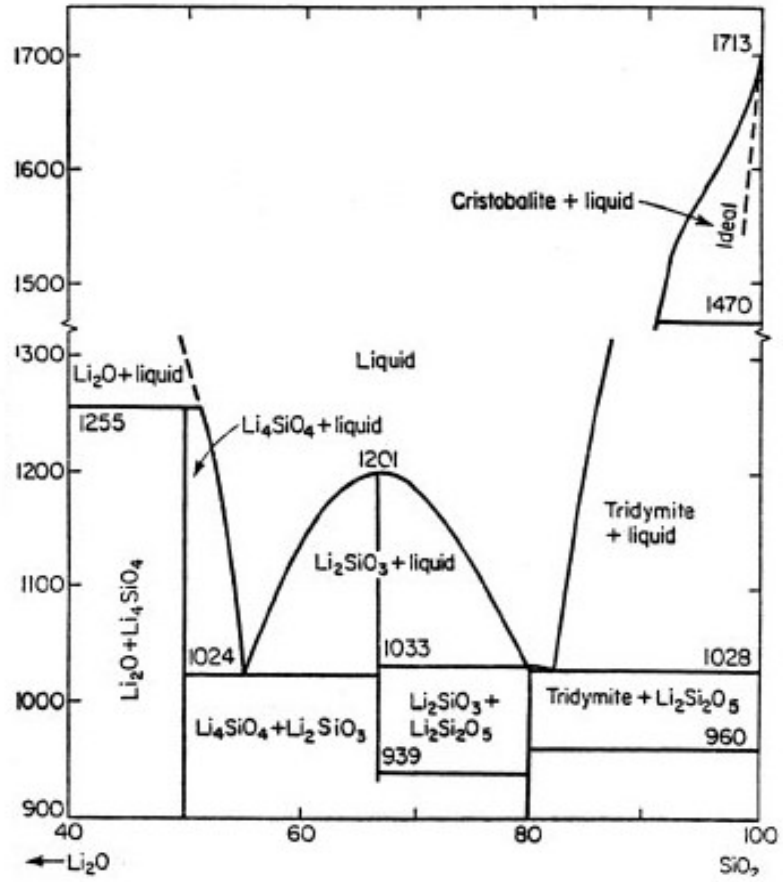
Çizelge 2.5. Farklı camların sertlik karşılaştırması [2]

Malzeme	Test Yüğü (g)	Knoop Sertliğı (kg/mm ²)
Cam-seramik	100	689
	500	619
Düşük genleşmeli borosilikat camı	100	481
	500	442
% 96 Silika camı	100	532
	500	477
Yüksek alumina seramikleri (> %93 Al ₂ O ₃)	100	1880
	500	1530

2.13. Lityum Disilikat Cam Seramikleri

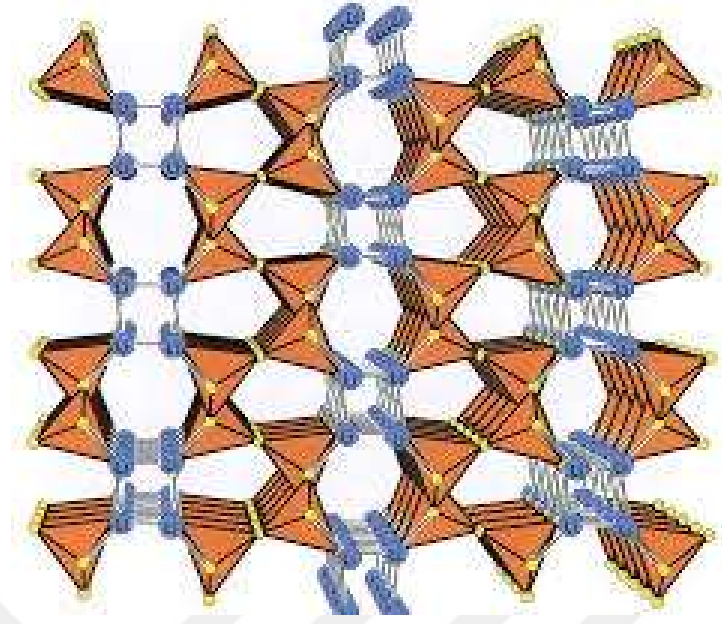
Diş implant uygulamalarında, alt yapıyı güçlendirmek için kullanılan dolduruculardan birisi lityum disilikattır. Lityum disilikatın mikro yapısı, çok yönlü olarak dağılmış ve birbirine kenetlenmiş halde bulunan çok küçük kristallerden oluşmaktadır. Bu kristaller, materyal içinde çatlakların yayılımını engelleyerek dayanıklılığı arttırmaktadır. Malzeme yapısındaki renk verici iyonların cam yapının içine homojen bir şekilde dağılması, mikro yapı içindeki renk pigmenti hatalarını önlemektedir. Bunun dışında, yüksek ve düşük yarı saydamlık, yüksek ve orta derecede opaklık gibi farklı seçenekleri sonuç restorasyonun estetik başarısını arttırmaktadır [19].

Lityum disilikat cam seramikleri aynı kimyasal kompozisyona sahip amorf faz ve kristal olmak üzere 2 faz içerir. Lityum disilikat kristal fazı (Li₂Si₂O₅) 1033 °C`de erimektedir ve Şekil 2.12`de görüldüğü üzere stokiyometrik kompozisyona sahiptir.



Şekil 2.12. Li_2O-SiO_2 Faz Diyagramı [3]

Şekil 2.13'de görüldüğü üzere, ortorombik Lityum disilikat cam seramik kristallerinin yapısı (010) düzlemi üzerinde bulunan $(Si_2O_5)^{2-}$ kilitlenmiş yapısına sahiptir. Lityum disilikatların bu yapı özelliği mekanik özelliklerinin gelişmesine neden olmuştur. Lityum disilikat cam seramik sistemi birçok fırın üstü camları, seramik kompozitler, dış kaplamaları uygulama alanlarında kullanılmaktadır.



Şekil 2.13. Lityum disilikat kristal fazı ($Li_2Si_2O_5$) [19]

2.14. Lityum Disilikat Cam Seramikleri Kullanım Alanları

Lityum disilikat cam seramikleri diş uygulamalarında önemli bir yere sahiptir. Hem mekanik özelliklerinin gelişmiş olması, hem de estetik açıdan iyi bir görünüme sahip olmasından dolayı sabit protez uygulamalarında kullanılmaktadır. Günümüzde metal restorasyonlarında yerini almaya başlamıştır ve veneer, inley, onley, ve jaket kuron uygulamalarında yer almaktadır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Toz Spesifikasyonları

Çizelge 3.1’de bu çalışmada kullanılmış olan tozlar ve bunların kimyasal analizleri verilmiştir. Kullanılan bütün tozlar yüksek saflıktadır. Bazı tozlar kalsinasyona tabi tutulmuş hazır oksit halde bulunurken, bazı tozlar kalsinasyona uğramamış düşük maliyetli karbonatlı halde bulunmaktadır.

Çizelge 3.1. Toz Spesifikasyonları

Malzeme	Kaynak	İçerdiği Safsızlıklar (Üretici Bilgileri)	İçerdiği Fazlar
Na ₂ CO ₃	Merck	% 99.9 saf	Na ₂ CO ₃
Li ₂ CO ₃	Merck	% 99.0-100.5 ekstra saf	Li ₂ CO ₃
Al ₂ O ₃	Acros	% 99.0 saf	Al ₂ O ₃
K ₂ CO ₃	Merck	İso ≥ % 99	K ₂ CO ₃
CaCO ₃	Merck	Çökeltilmiş % 98.5-100.5 saf	CaCO ₃
TiO ₂	Acros	% 98.5-100 saf	TiO ₂
ZnO	Acros	% 99.5 saf	ZnO
ZrO ₂	Alfa Aesar	% 99.7 Metal bazlı Hf hariç	ZrO ₂
BaCO ₃	Merck	% 99-101.0 saf	BaCO ₃
SiO ₂	Alfa Aesar	Metal bazlı % 99.8 saf	SiO ₂
B ₂ O ₃	Alfa Aesar	% 99.0 saf	B ₂ O ₃
P ₂ O ₅	Alfa Aesar	%99.9 saf	P ₂ O ₅
CeO ₂	Acros	%99.9 saf	CeO ₂

3.2. Cam Kompozisyonunun Belirlenmesi

B₂O₃'ün LS₂ cam seramiklerine etkisini görmek için, lityum disilikat cam seramiklerine molar yüzdeleri Çizelge 3.2.'de görüldüğü üzere farklı miktarlarda SiO₂ yerine B₂O₃ tozu ilave edilerek kompozisyon hazırlanmıştır.

Çizelge 3.2. Cam kompozisyonu

Oksitler	B ₂ O ₃	SiO ₂	Li ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	ZrO ₂	CeO ₂	MgO	CaO
Numune1	0	65,6	27,3	1,8	1,8	1,5	1,4	0,3	0,1	0,2
Numune2	1	64,6	27,3	1,8	1,8	1,5	1,4	0,3	0,1	0,2
Numune3	3	62,6	27,3	1,8	1,8	1,5	1,4	0,3	0,1	0,2

Molce yüzdesi bilinen oksitlerin molekül ağırlıkları kullanılarak yüzde gram cinsinden her oksitin ağırlıkça yüzdesi hesaplanmıştır. Bu tez içinde kompozisyonlar oksit hammaddeler olarak hesaplanmıştır. Oksit halde bulunan toz yerine karbonatlı olanının tercih edilme nedeni ise kalsinasyona uğramamış ham maddelerin düşük maliyetli olmasıdır. Karıştırılan hammaddeler manyetik balık ile öğütülerek homojen hale getirilmiştir.

3.3. Ergitme

Cam yığınlarını hazırladıktan sonra ikinci aşama olan cam hazırlamaya geçilmiştir. Elektrikli ergitme fırını kullanılmıştır. Krozeye konulmuş numune 1450 °C'ye kadar ısıtılmıştır. 3 saatte numunenin erime noktası olan 1450 °C'ye çıkmıştır ve 2 saat bekletilmiştir. Çıkan numune suya atılarak frit elde edilmiştir. Daha sonra homojen cam tozu elde etmek için jet milde 1 saat öğütüldü. Öğütüldükten sonra tekrar krozeye numuneyi koyarak, ergimiş camı elde etmek için, elektrikli ergitme fırınına koyulmuştur ve aynı proses tekrar gerçekleştirilmiştir. Son aşama olarak ergimiş cam, metal yüzeye dökülmüştür. Ergimiş cam içindeki iç streslerden kurtulmak için, önceden 500 °C'ye ısıtılmış olan elektrikli fırına koyulmuştur. Sonuç olarak cam elde edilmiştir. Bu süreç diğer numuneler içinde uygulanmıştır.

3.4. Isıl İşlem

TG-DTA (TG-DTA2020S, MAC Science Co., Tokyo, Japan) sonuçlarına göre çekirdeklenme ve kristalizasyon olarak 2 aşama uygulanmıştır. İlk aşamada elde ettiğimiz cam numunelerine ısıl işlem prosesi uygulayarak, cam seramik elde edilmiştir.

Çizelge 3.3`de ergitme sıcaklık ve süreleri verilmiştir.

Çizelge 3.3. Cam oluşum ısıl işlem sıcaklık ve süresi

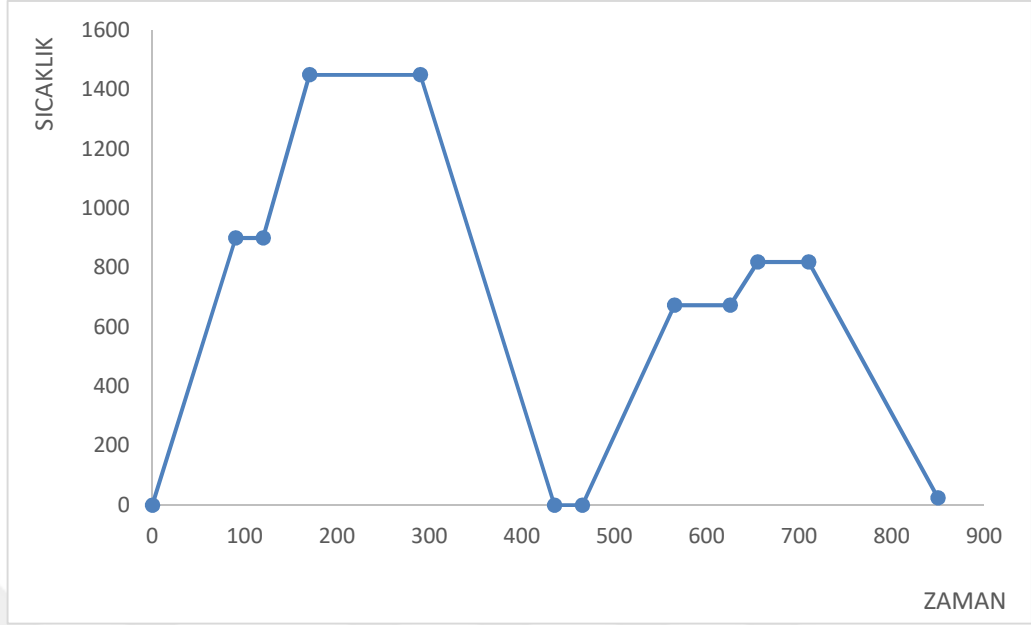
	Sıcaklık(°C)		Dakika
1	0	900	90
2	900	900	30
3	900	1450	50
4	1450	1450	120
5	1450	25	145

Birinci numune, elektrikli ergitme fırınında,100 dakikada 674 °C'ye ulaşmıştır. 674 °C'de 1 saat bekletilmiştir. 2 saatte oda sıcaklığına düşürülmüştür. Bu süreç camın numunenin çekirdeklenmesini incelemek amaçlı uygulanmıştır. Çizelge 3.4`de ısıl işlem süreleri verilmiştir.

Çizelge 3.4. Isıl işlem süreci

	Sıcaklık(°C)		Dakika
1	0	674	100
2	674	674	60
3	674	820	25
4	820	820	60
5	820	25	145

İkinci numune 674 °C'ye 100 dakikada ulaşmıştır. Bu sıcaklıkta 1 saat beklemiştir. Daha sonra 25 dakikada 820 °C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. 145 dakikada oda sıcaklığına düşürülmüştür. Bu sürecin sonunda ise cam seramik elde edilmiştir.



Şekil 3.1. Isıl işlem sıcaklık-zaman grafiği

3.5. XRD Analizi

İncelenmek üzere 3 tek aşamalı ve 3 iki aşamalı ısıl işlem uygulanan i6 numune için faz analizi (XRD) uygulanmıştır. XRD parametreleri; Voltaj ve akım, 40 kV ve 50 mA, dereceleri ise $2\theta=15'$ den $80'$ e kadar tarama hızı $2^\circ/\text{dakika}$ olarak seçilmiştir.

3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu

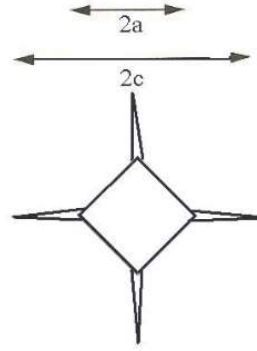
Numunelerin yüzeyleri otomatik parlatma cihazı (Struers) ile parlatılmıştır. Daha sonra %5 HF asit ile 60 saniye boyunca dağlama yapılmıştır. Numunelere ultrasonik temizleme uygulanılmış, nano kaplama ile kaplanmış ve SEM ile incelenmiştir.

3.7. Sertlik ve Kırılma Tokluğu

Numunelerin yüzeyleri parlatıldıktan sonra EMCO cihazı tarafından ölçülmüştür. 1 kg yük uygulanıp, 10 saniye boyunca Vickers uygulanmıştır. Sertlik sonucuna göre kırılma tokluğu aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır. Sertlik formülü Denklem 3.1'deki gibi, kırılma tokluğu Denklem 3.2'deki gibi hesaplanmıştır. Şekil 3.2'de ise değerlerin açıklaması verilmiştir.

$$HV = \frac{0,47 \times P}{(a)^2} \quad (\text{Denklem 3.1})$$

$$K_{IC} = \frac{0,15(k) \cdot (C/a)^{-3/2} HV \sqrt{a}}{3} \quad (\text{Denklem 3.2})$$



Şekil 3.2. Sertlik testinde meydana gelen çentiğin oluşturduğu çatlak

a: Çentiğin oluşturduğu diagonalın yarı uzunluğu

c: Çentiğin oluşturduğu çatlakın yarı uzunluğu

HV: Sertlik değeri

k: Düzeltme faktörü

P: Uygulanan yük

3.8. 3-Nokta Eğme Mukavemeti

Numuneler ISO-6872 diş seramikleri standardına göre 25mm×4mm×1.2mm boyutlarında hazırlanmıştır. 320, 400, 600, 800, 1000 gritli silisyum karbür zımpara kâğıtları ile düz bir yüzey elde edilmiştir. Açık aralığı 15mm ve baslık hızı 05mm/min. Instron 5944 cihazı ile 3 nokta eğme mukavemeti test ölçümleri yapılmıştır. Eğme Mukavemeti aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$M = \frac{3Wl}{2bd^2} \quad (\text{Denklem 3.3})$$

W; kırılma yükü

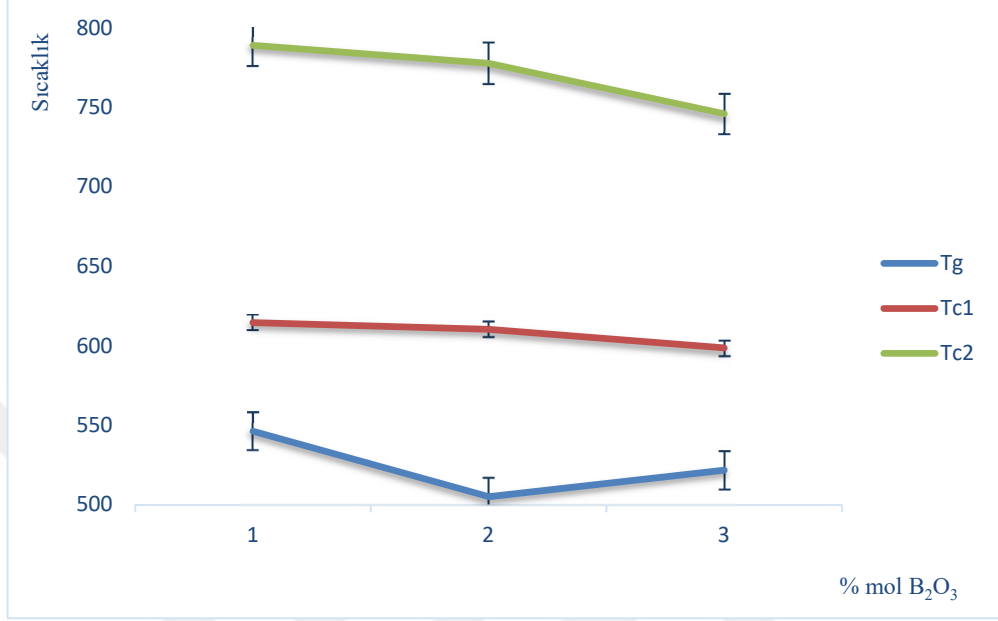
l mesnet arası uzaklık

b numunenin genişliği

d ise kalınlığıdır.

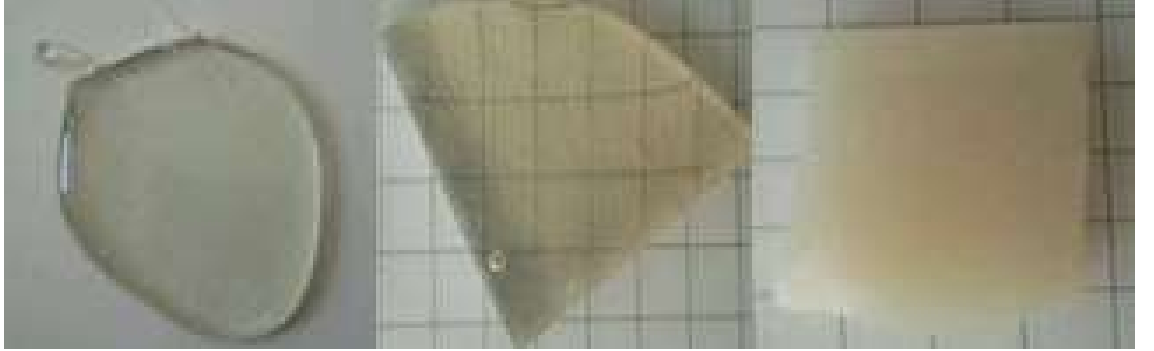
4. SONUÇLAR VE ANALİZ

Şekil 4.1'de elde ettiğimiz DTA verilerine göre, B_2O_3 miktarının artması kristalizasyon sıcaklığını düşürmüştür.



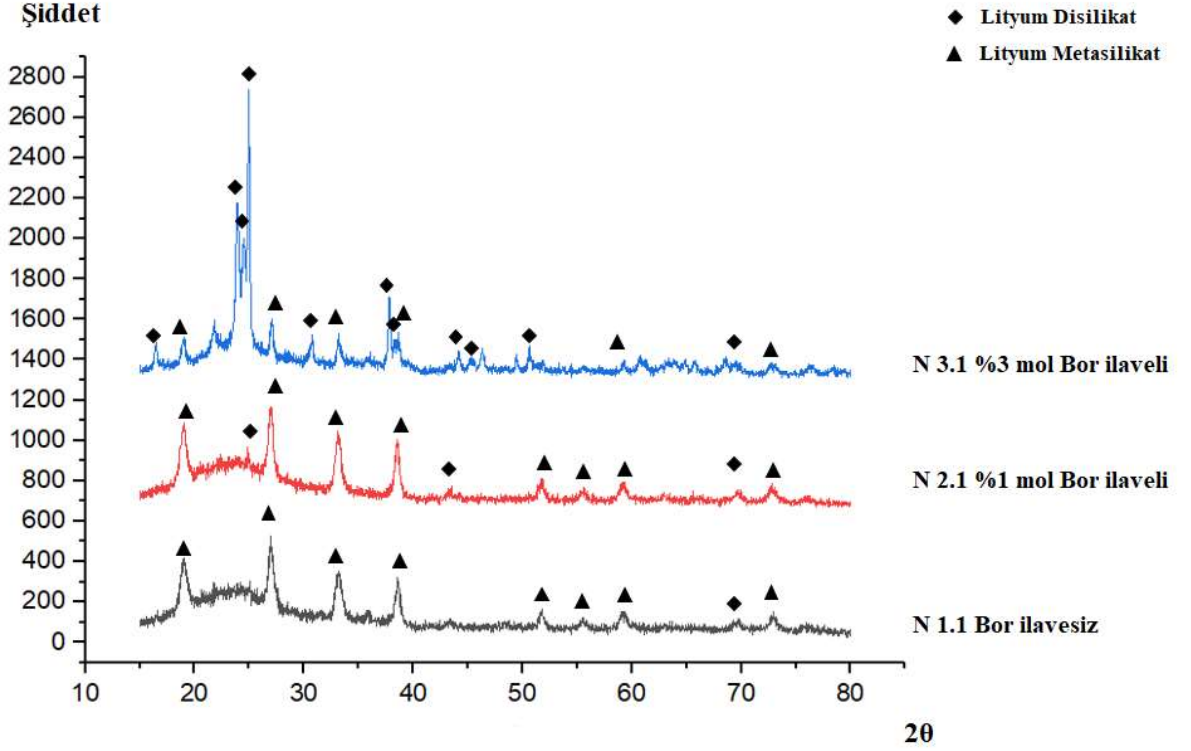
Şekil 4.1. Numunelerin kristalizasyon sıcaklıklarının karşılaştırılması

Numune 3.2'ye ait, ergitme sonrası, çekirdeklenme ve kristal büyümesi sonraki fotoğrafları verilmiştir.



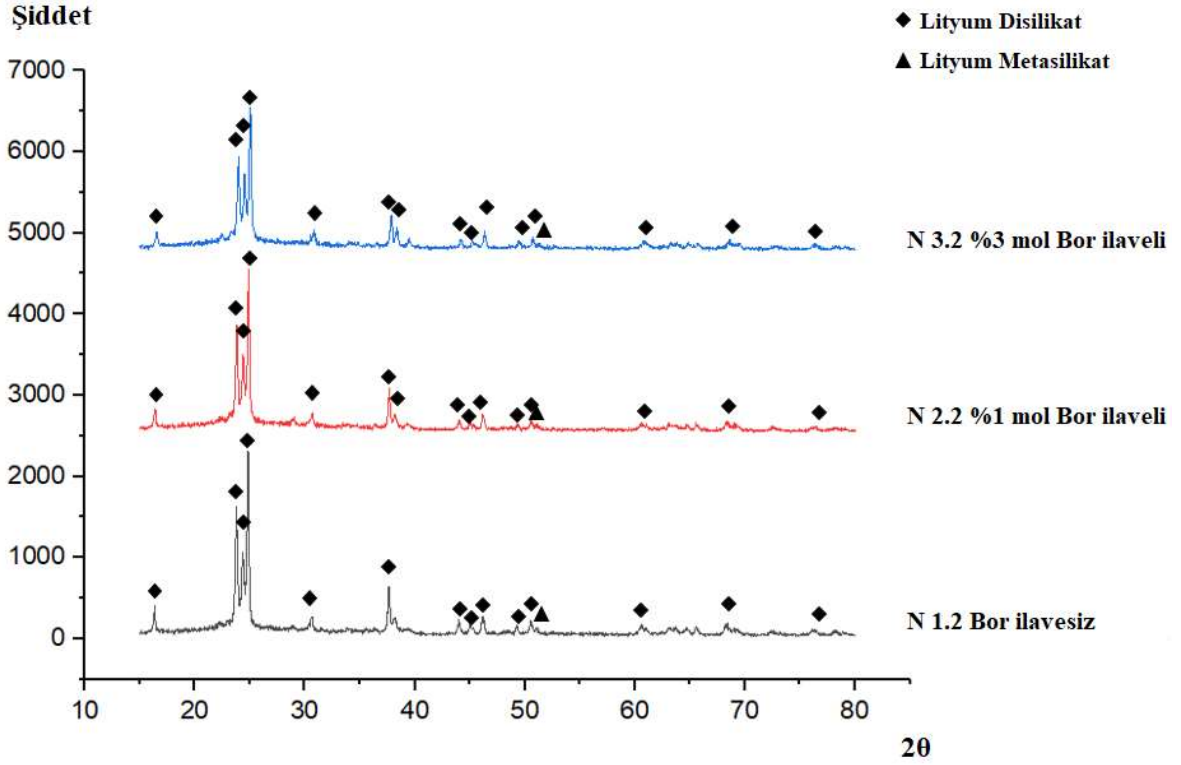
Şekil 4.2. Numune 3.2 görüntüsü

4.1. XRD Sonuçları



Şekil 4.3. 674°C'de ısıtılmış numunelerin XRD sonuçları

Şekil 4.3`de 674°`de ısıtılmış numunelerin XRD sonuçları verilmiştir. Numune 1.1, B₂O₃ çekirdekendirici ajanı içermemektedir ve metasilikat fazı, kristal fazdan daha fazladır. Yarı kararlı metasilikat piklerinin bulunması çekirdeklenmenin tamamen gerçekleşmediğini göstermektedir. Numune 2.1, %1 mol B₂O₃ çekirdekendirici ajanı içermektedir ve Numune 1.1 ile pikleri birbirine benzemektedir. % 1 mol B₂O₃ çekirdeklenme davranışını çok fazla etkilememiştir. Numune 3.1 % 3 mol B₂O₃ çekirdekendirici ajanı içermektedir ve içerisinde lityum disilikat kristalleri oluşmaya başlamıştır yani metasilikat fazının lityum disilikat fazına dönüşümü ilk ısıtılmış uygulamada görülmüştür.



Şekil 4.4. 820°C`de ısıl işlem görmüş numunelerin XRD sonuçları

Şekil 4.4`de 820°`de ısıl işlem uygulanmış numunelerin XRD sonuçları verilmiştir. Numune 1.2, B₂O₃ çekirdeklendirici ajanı içermemektedir ve kararlı disilikat fazı görülmektedir fakat hala yarı kararlı metasilikat fazı bulunmaktadır. Kristalizasyon tamamen gerçekleşmemiştir. Numune 2.2, %1 mol B₂O₃ çekirdeklendirici ajan içermektedir ve ana faz lityum disilikat olmakla birlikte, hala yarı kararlı faz olan metasilikat fazı görülmektedir fakat Numune 1.1`e kıyasla oranı azalmıştır. %1 mol B₂O₃ kristalizasyon davranışını pozitif etkilemektedir fakat yüksek oranda kristalizasyon için yeterli değildir. Numune 3.2 %3 mol B₂O₃ çekirdeklendirici ajanı içermektedir ve kristalizasyon tamamen gerçekleşmiştir.

MAUD programı ile Çizelge 4.1`görüldüğü üzere, lityum disilikat kristal fazı, kalıntı cam ve diğer içeriklerin miktarları belirlenmiştir. Numunelerin ne kadar kristal faza sahip olduğu bulunmuştur. %50 oranında kalıntı cam fazın bulunması numunedeki saydamlığa neden olmuştur.

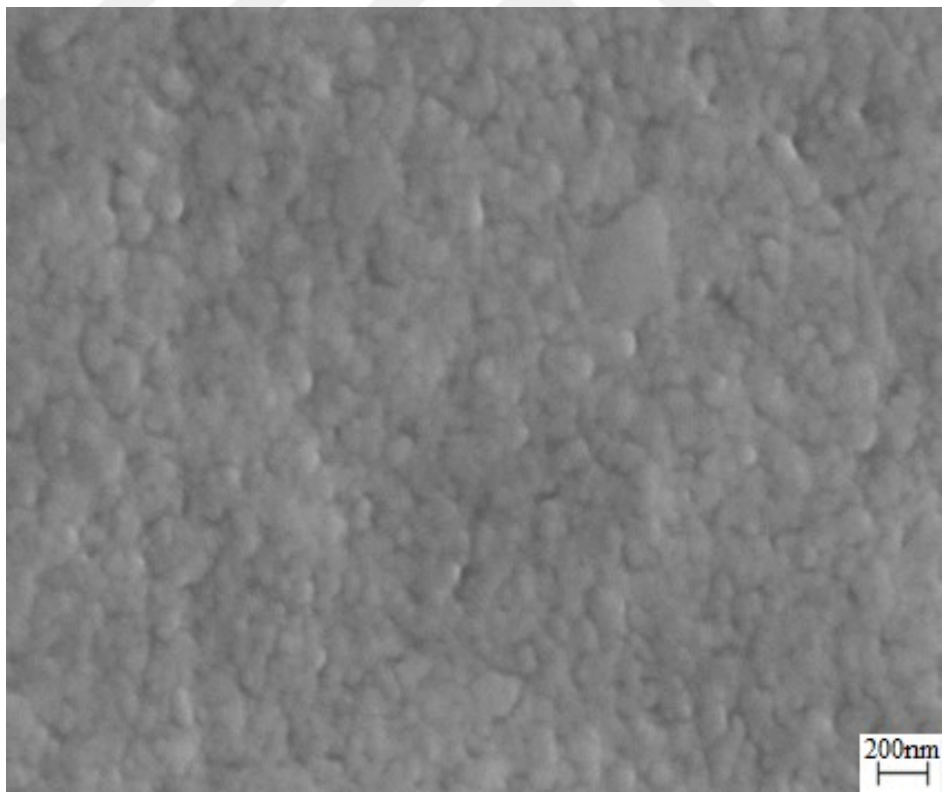
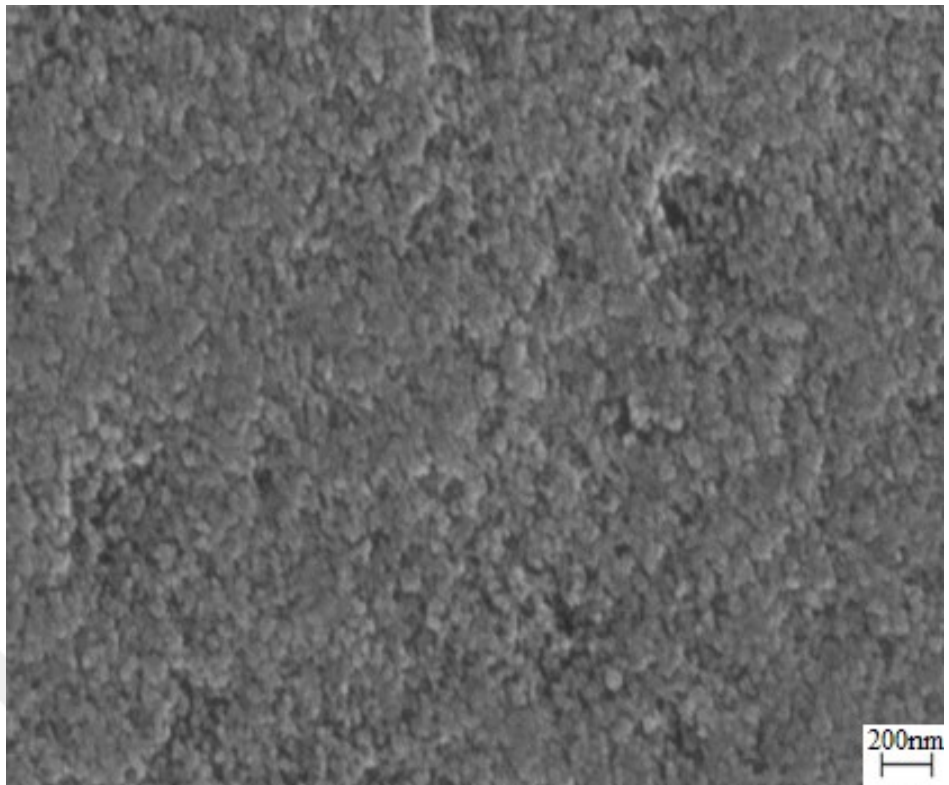
Çizelge 4.1. MAUD programı ile faz analizi

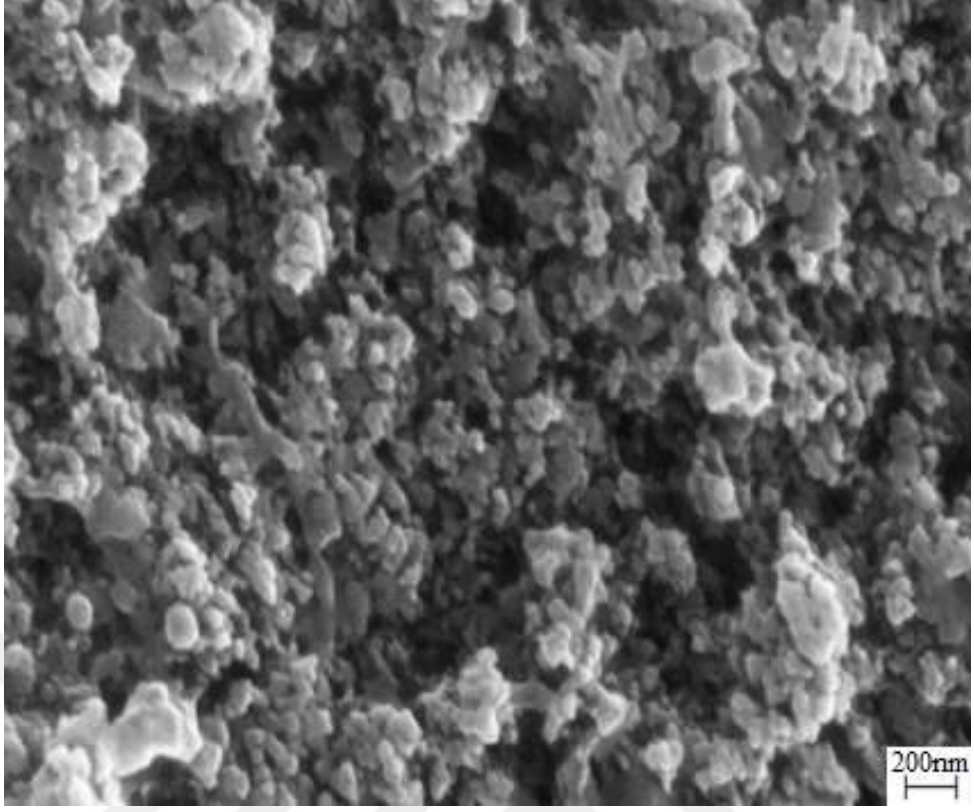
	T _g (°C)	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	Li ₂ Si ₂ O ₅	Kalıntı C	Diğerleri
1	546.2	614.6	789.1	54,6	45,4	0
2	505.0	610.3	777.9	50,28	49,72	0
3	521.6	598.6	746.1	51,24	48,39	0,37

4.2. SEM Sonuçları

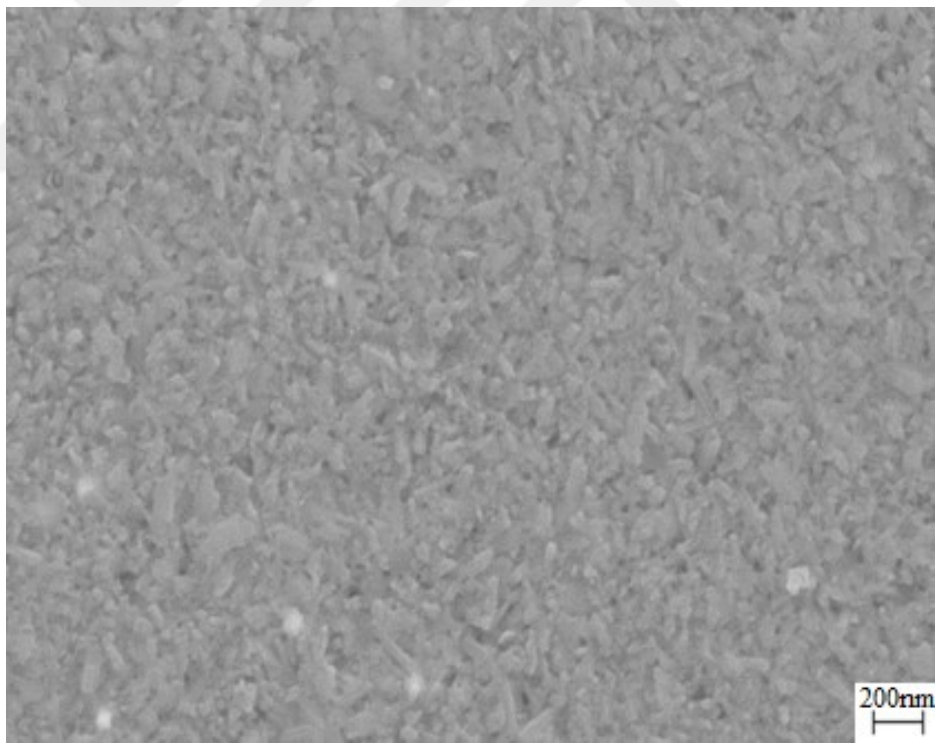
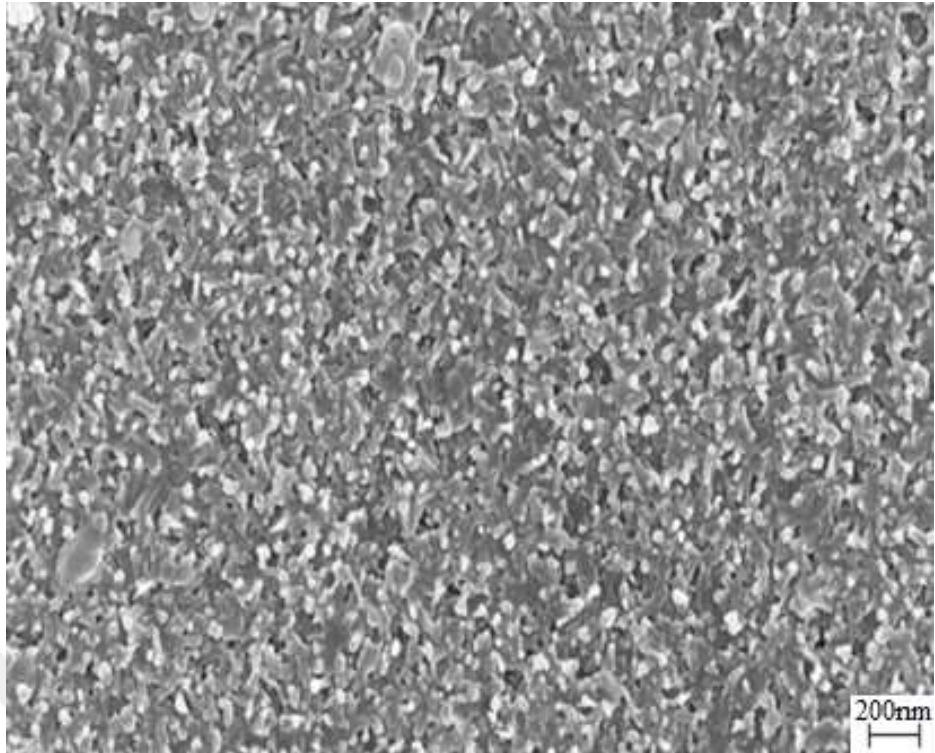
Şekil 4.5`de sırasıyla Numune 1.1, 2.1 ve 3.1`a ait SEM görüntüleri ve Şekil 4.6`da 1.2, 2.2 ve 3.2`ye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Numune 1.1`de kristaller çok küçük boyutta ve nodül şeklindedir. Mikro yapıda nodul şekli tercih edilmemektedir çünkü kristalizasyon için çok fazla enerji gerektirir. Çubuksu, uzamış kristaller kırılma tokluğunu arttırdığından dolayı tercih edilir. Numune 1.2 mikro yapısında lityum disilikat kristalleri homojen biçimde dağılmamışlardır ve kristallerin şekilleri hala yuvarlak ve nodül şeklindedir çünkü kararsız yuvarlak Li_2SiO_3 lityum metasilikat kristalleri içermektedir. Numune 2.1, numune 1.1`e göre kristaller daha geniş ve büyüktür fakat yine nodul şeklindedir. Çekirdeklendirici ajan miktarı yetersiz gelmektedir. Numune 2.2 mikro yapısında lityum disilikat kristalleri net bir şekilde birbirlerinden ayrılmıştır. Kristallerin şekilleri çubukçu ve uzun kristaller şeklindedir. Kristal boyutları 0.9- 1.0 μm `dir fakat kenetlenmiş bir mikro yapı oluşturmak için kristal boyutları yetersizdir.

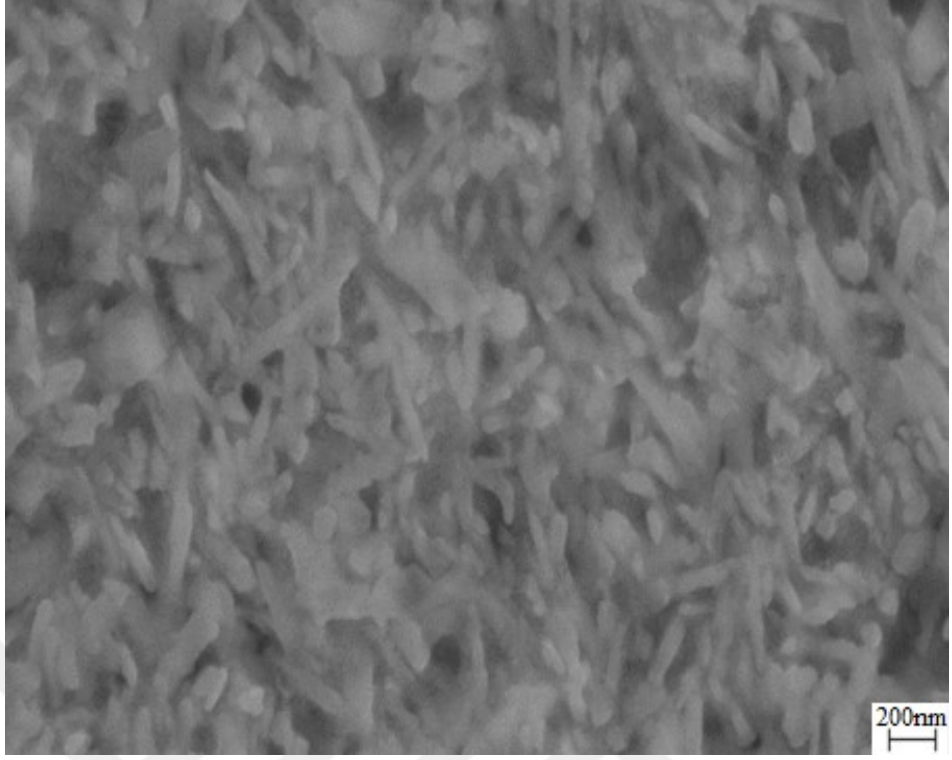
Numune 3.1`de çekirdekler diğer numunelere göre daha geniş ve büyüktür. Görüntüsü kristal şekline yakındır. Az bir enerji ile çekirdekler istenilen kristal şekli ve mikro yapıya dönüştürülebilir. Göstermektedir ki, %3 mol B_2O_3 çekirdeklenme için yeterlidir. Numune 3.2`de mikro yapısında kristaller daha net bir şekilde birbirinden ayrılmış olup, çubuksu şekle sahiptirler. Mikro yapıda yarı kararlı bir faz yoktur. Kristaller c ekseninde uzamış olmakla birlikte, boyutları 2-3 μm `dir. Diş uygulamalarında bu mikro yapı, yüksek kırılma tokluğu, yüksek dayanıklılık, yüksek çekme mukavemeti, yüksek kimyasal kararlılık ve mükemmel yarı saydamlık sağlar.





Şekil 4.5. Numune 1.1,2.1 ve 3.1'e ait SEM görüntüleri

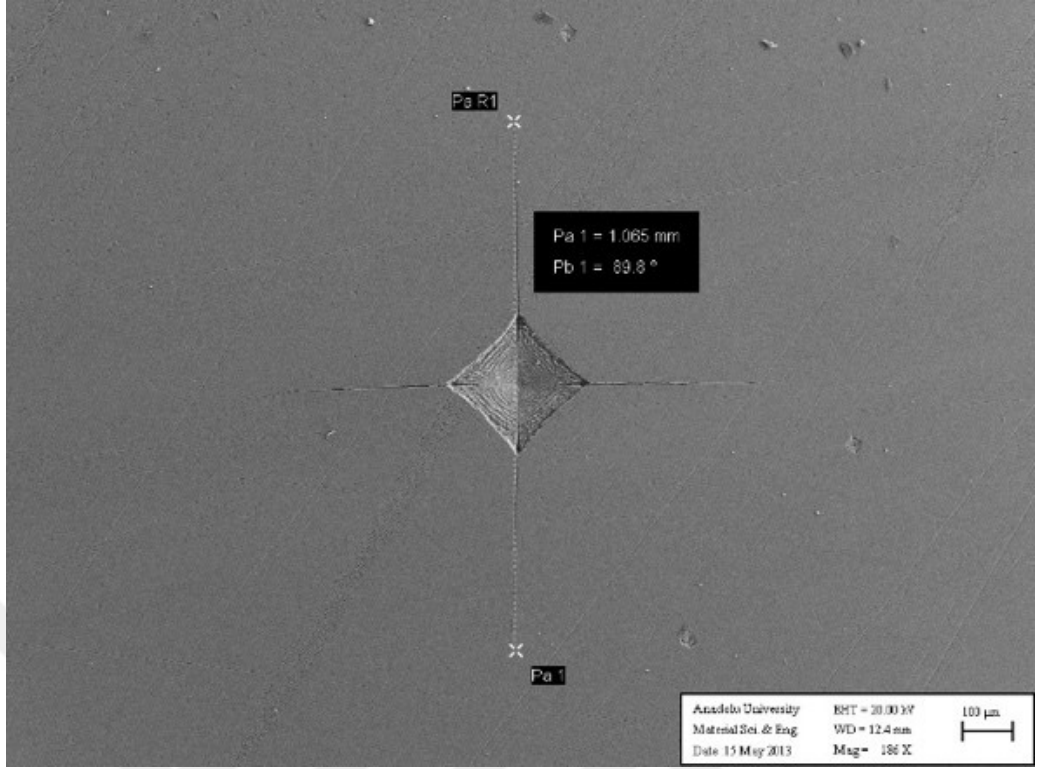




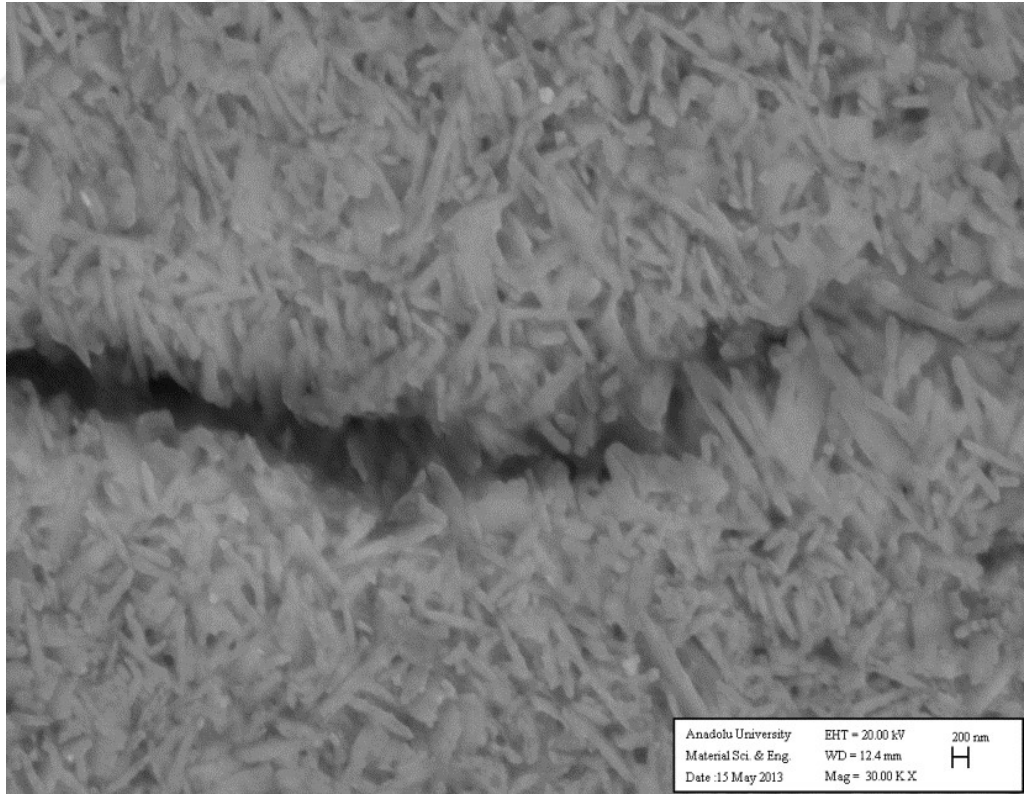
Şekil 4.6. Numune 1.2, 2.2. ve 3.2. SEM görüntüleri

4.3. Sertlik ve Kırılma Tokluğu Sonuçları

Şekil 4.7 ve 4.8'de, B_2O_3 miktarının, numunelerin sertlik-tokluk üzerine etkisi, analiz görüntüleri, sonuçları, çatlak mekanizması ile açıklanmıştır.



Şekil 4.7. Numune 3.2 sertlik sonucu



Şekil 4.8. Numune 3.2 çatlak ilerlemesi

Çatlak, faz sınırında oluşup, kristal tanelerinin içinden geçmeden, kalıntı cam fazda ilerlemektedir. Taneler arası çatlak mekanizmasına sahip olan lityum disilikat cam seramikleri, yüksek mukavemetli uzun çubuklu-kilitlenmiş mikro yapıya sahip lityum disilikat kristalleri sayesinde yüksek kırılma tokluğuna sahip olmaktadır.

Tokluk değerindeki iyileşme, B₂O₃ miktarının artması ile, çatlak saptırma ve köprüleme tokluk mekanizmasının aktif hale gelmesiyle sağlanmıştır. Çatlak köprüleme kalın taneli yapılarda görülmüştür. Çatlak saptırma mekanizması, çatlağın iğnemi taneyi aşması için, fazla enerji harcaması sonucu daha az enerjili bölgelere yönelmesiyle birlikte çatlak kırılmasının gecikmesiyle oluşmuştur. Çizelge 4.2`de sertlik ve tokluk değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.2. Sertlik ve tokluk değerleri

Numune	Sertlik (GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})
1.1	1.57	0.51
2.1	1.66	0.70
3.1	1.72	1.02
1.2.	5.43	1.86
2.2.	6.65	2.03
3.2.	7.76	2.43

Sonuçlar göstermektedir ki, B₂O₃ miktarı arttıkça sertlikte artmıştır. B₂O₃ ilavesi ile, kararlı Li₂Si₂O₅ fazı artmış ve çubuksu, uzun kristaller oluşmaya başlamıştır. Çubuksu ve uzun kristallerin kenetlenmiş mikro yapıyı oluşturması, çatlak başlangıcını engellemesine yani kırılma tokluğunun artmasına neden olmuştur. Numune 3.2'nin kırılma tokluğu, doğal dişten daha yüksektir.

4.4. 3-Nokta Eğme Testi

Elde ettiğimiz karşılaştırmalı verilere göre, B₂O₃ miktarının eğme mukavemetini arttırdığını görmekteyiz. Uzun çubuksu lityum disilikat kristalleri, lityum disilikat cam seramiklerinin mekanik özelliklerini geliştirmiştir. Çizelge 4.3`de eğme mukavemeti ve standart sapma hesaplamaları ve sonuçları Çizelge 4.4`de görülmüştür.

Çizelge 4.3. Numunelerin eğme mukavemeti ve standart sapma hesaplamaları

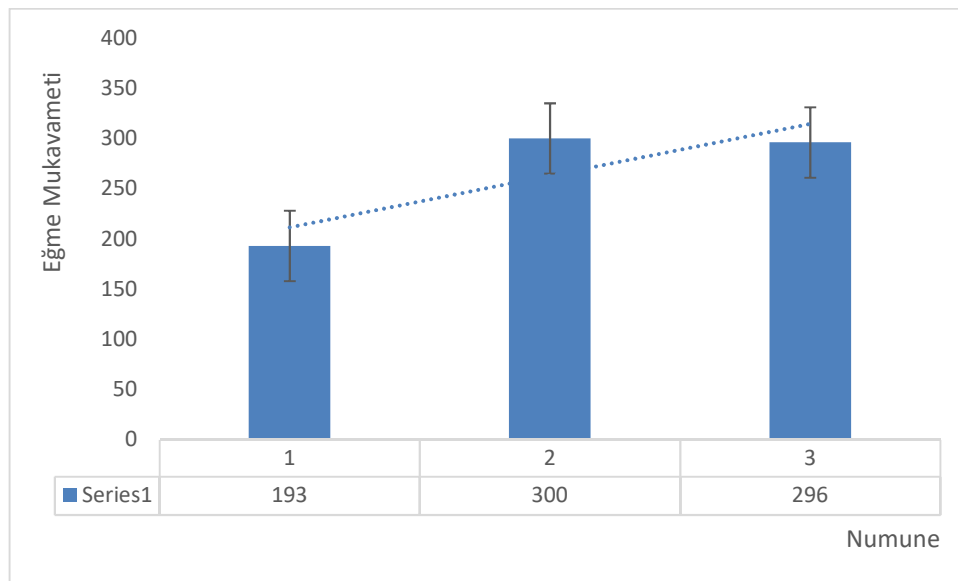
	Numune 1	Numune 2	Numune 3
	190	345	300
	225	330	300
	220	280	290
	170	290	300
	125	260	275
Ort.	193	300	297
Stn. Sapma	25.16611	26.45751	5.773503

Numune 2'nin ortalama değeri, Numune 3'ten fazla çıkmasına rağmen Numune 3'un standart sapma oranının düşük olması daha güvenli ve kontrollü veri elde edilmesine olanak sağlar.

Çizelge 4.4. Eğme mukavemeti sonuçları

	Eğme Mukavemeti (MPa)
Numune 1	193±25
Numune 2	300±26
Numune 3	297±6

B₂O₃ ilavesi ile eğme mukavemeti 180MPa'dan 290-305 MPa'a yükselmiştir. Numune 3.2'nin standart sapma oranının düşük olması daha güvenli ve kontrollü veri elde edilmesine olanak sağlamıştır. Şekil 4.9'da numunelerin karşılaştırmalı eğme mukavemeti sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.9. B₂O₃ miktarının eğme mukavemetine etkisi

4.5. Genel Sonuçlar ve öneriler

ekirdeklendirici olarak kullandığımız B_2O_3 , diş uygulamalarında kullanılan LS_2 cam seramiklerine eklediğimizde malzemenin faz, mikro yapı ve mekanik özelliklerini iyileştirmiştir. Elde ettiğimiz sonuçlara göre B_2O_3 miktarının artması (%3 mol), çekirdeklenme ve kristalizasyon enerji bariyerinin azalmasına neden olmuştur. Optimizasyonu sağlanmış B_2O_3 çekirdeklendirici ajanı miktarının eklenmesi çekirdeklenme ve kristalizasyon verimini arttırmıştır ve gelişmiş iyi özelliklere sahip diş cam seramikleri elde edilmiştir. Ayrıca üretilecek cam seramiğin enerji tüketimini azaltmıştır.

Kontrollü kristalizasyon ile lityum disilikat cam seramikleri üretim sürecinde, ısıl işlem ve çekirdeklendirici ajan parametreleri önem taşımaktadır. B_2O_3 ilavesinin kristalizasyon sıcaklığını ve aktivasyon enerjisini düşürmesi, lityum disilikat ($Li_2Si_2O_5$) kristallerinin düşük sıcaklıklarda oluşmasını sağlamaktadır. SEM ve sertlik-tokluk sonuçları, lityum disilikat kristallerinin uzun çubuksu yapıda olduğunu, çatlak ilerlemesinin cam fazda oluşup, kristallerinin içinden geçmediğini göstermektedir. Çatlakların saparak, yeni çatlak yüzey alanı yaratması ve lityum disilikat kristallerinin birbirine kilitli yapısı kırılma tokluğunu arttırmıştır.

Isıl işlem uygulandıktan sonra malzemenin görünüşü saydam malzemedен, yarı saydam malzemeye dnşmştir. Malzemenin yarı saydamlık derecesi, ışığın, kristallerin ara yüzeylerindeki saınımına ve kalıntı cam faz ve kristal arasındaki saınımına göre değişmektedir. MAUD analizine göre kalıntı cam fazın %50 oranda olması saydamlığı arttırmıştır.

Isıl işlemden sonra malzemedeki en önemli özellik, eğme mukavemetinde meydana gelen artıştır. Camların genelinin kırılma modülleri 50-120 MPa arasında iken, lityum disilikat cam seramiklerinin kırılma modülü B_2O_3 ilavesi ile 200-300 MPa arasında değişmektedir.

Lityum disilikatların iç içe geçen tabaka biçimli birçok kristalden oluşmaktadır. Mukavemet açısından değerlendirildiğinde iğnemi kristaller, çatlakların yön değiştirmesini ve kollara ayrılmasını engellemekte veya önlerinin kesilmesini sağlamaktadır. Seramik yapısındaki çatlak oluşumu, lityum disilikat kristalleri tarafından tutularak seramiğin eğme direncinde artış sağlamaktadır. İki aşamalı ısıtma işlemi lityum disilikat cam seramiklerinin tane yapılarında morfolojik değişime neden olmaktadır ve bu da malzemenin mekanik özelliğini değiştirmiştir. B_2O_3 artışı ile eğme mukavemeti artmış ve son numunenin standart sapma oranının düşük olması daha güvenli ve kontrollü veri elde edilmesine olanak sağlamıştır. Elde ettiğimiz genel sonuçlar, aşağıda verilmiştir.

- Uygulanılan ısıtma işlemi sonucunda lityum metasilikat fazı, lityum disilikat kristallerine dönüşmüştür.
- Kristalizasyon sıcaklığının düşmesi, düşük sıcaklıklarda kristallerin oluşmasına olanak sağlamıştır.
- Kristallerin aspekt oranı artmıştır ve tane büyümesine sebep olmuştur.
- B_2O_3 ilavesi ile, sertlik, tokluk ve eğme mukavemeti değerlerinde artış gözlenmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] Paul, A. (1990). *Chemistry of glasses*. second ed. New York: Chapman and Hall.
- [2] Doremus R.H. (1994). *Glass Science*, second ed. New York, NY: John Wiley and Sons.
- [3] Hlavac, J. (1983). *The Technology of Glass and Ceramics: An Introduction*. Amsterdam: Elsevier Publishing.
- [4] Günay, V. (1990). *Sol-gel processing of fibre reinforced glass and glass-ceramic matrix composites*. PhD Thesis, The University of Sheffield, England.
- [5] Gutzow, I., Schmelzer, J. W. P. and Petroff B. (2008). *Phenomenological theories of glass transition: Classical approaches, new solutions and perspectives*. J. Non. Cryst. Solids, 311–324.
- [6] Maytalman, E. (1999). *Li₂O-ZnO-Al₂O₃-SiO₂ Camlarının Kontrollü Kristalizasyonu ve Cam-Seramiklerin Karakterizasyonu*. Yayınlanmamış doktora tezi, Çukurova Üniversitesi, Türkiye.
- [7] Üzümlü, İ. G. (2002). *Yüksek Fırın Curuflarından Renkli Cam, Cam-seramik Üretimi Ve Aşınma Özelliklerinin Araştırılması*. Yayınlanmamış yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- [8] NIIR Board of Consultants and Engineers. (2006). *The Complete Technology Book on Plastic Extrusion, Moulding and Mould Design*. Asia Pacific Bus. Press Inc.
- [9] Anusavice, K. J., Shen C., and Rawls, H. R. Phillips. (2013). *Science of Dental Materials*. Saunders, Philadelphia.
- [10] El-Mowafy, O. and Brochu, J-F. (2002). Longevity and clinical performance of IPS-Empress ceramic restorations--a literature review. *J. Can. Dent. Assoc.*
- [11] Yüksel, B. (2007). *%20-35-50 Las4 İçeren Ls2-las4 Camlarının Kontrollü Kristalizasyonu*. Yayınlanmamış yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- [12] Shelby, J.E. (1997). *Introduction to Glass Science and Technology*. Royal Society of Chemistry.
- [13] Strnad, Z. (1986). *Glass-Ceramic Materials: Liquid Phase Separation, Nucleation and Crystallization in Glasses (Glass Science and Technology)*. Elsevier Science Ltd.

- [14] Quinterio, C., Boschi E., Leonelli A. O., C., Manfredini, T. & Siligardi. (2002). *Glass-Ceramic Systems Compatible with the Firing Conditions Used in the Ceramic Tile Industry in Proceedings of the VII. World Congress on Ceramic Tile Quality*, pp. 301–311.
- [15] Headley T. J. and Loehman, R. E. (1984). *Crystallization of a Glass-Ceramic by Epitaxial Growth*, Ceram. Soc.
- [16] Luthy H, Wohlwend A. (1992). *Heat-Pressed Ceramics: Technology and Strength. Int. J. Prosthodont., vol. 5.*
- [17] Uhlmann, D.R., Kreidl, N.J. (1983). *Glass Forming System*. New York: Academic Press.
- [18] R. Sakaguchi and J. Powers. (2012). *Craig's Restorative Dental Materials*. Mosby.
- [19] Bischoff, C., Eckert, H. Apel, E. Rheinberger, V. M. and Höland, W. (2011). "Phase evolution in lithium disilicate glass-ceramics based on non-stoichiometric compositions of a multi-component system: Structural studies by ^{29}Si single and double resonance solid state NMR," *Phys. Chem. Chem. Phys.*

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı: Hanife Gizem Dayı

Yabancı Dil: İngilizce

Doğum Yeri ve Yılı: Eskişehir / 25.01.1989

Eposta: gzmdyi@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi

MSc, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

BSc, Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

BA, Anadolu Üniversitesi, İşletme

2011-2014: Proje Lideri, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir

2014-2015: Proje Yöneticisi, Nikon Türkiye, İstanbul

2016-2019: Dijital Proje Yöneticisi/Scrum Master, Londra, UK

Sertifikalar

- Certified Scrum Master® (Licence: 937828), Mountain Goat Software
- PRINCE2® Foundation (Certificate No: 04035774-01-PF1R)
- Google Analytics, Google Analytics Academy
- APM Group