



**T.C.
SIVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİTYUM-SİLİKAT(LS) VE LİTYUM-ALÜMİNA-SİLİKAT CAM-
SERAMİKLERİNİN SİNERLENMESİ VE OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Sefa İNCE
(201592061132)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ali ÖZER**

**SIVAS
Mayıs, 2019**

Sefa İNCE'nin hazırladığı ve “LİTYUM-SİLİKAT(LS) VE LİTYUM-ALÜMİNA-SİLİKAT CAM-SERAMİKLERİNİN SİNERLENMESİ VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından METELURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı **Doç. Dr. Ali ÖZER**

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi **Doç. Dr. Levent Cenk KUMRUOĞLU**

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi **Dr. Öğr. Üyesi Fatih APAYDIN**

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İsmail ÇELİK
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



Bütün hakları saklıdır.
Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Sefa İNCE, 2019

ETİK

Cumhuriyet üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğini,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yağmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

.../.../2019

Sefa İNCE

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her konuda bana rehberlik eden, bilgi ve deneyimlerinden sürekli olarak yararlandığım ve desteğini esirgemeyen danışmanım Sayın Doç. Dr. Ali ÖZER'e

Eğitimim süresince bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Dr. Ar. Gör. Kerim Emre ÖKSÜZ 'e, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümün 'deki saygı değer hocalarıma,

Yüksek lisans tez hazırlama döneminde desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Yüksek Metalurji ve Malzeme Mühendisi Onur KARASUNGUR, Yüksek Metalurji ve Malzeme Mühendisi Yusuf Alper AKINALP'e

Hayatım boyunca her zorluklarda yanımda olan, hayatım boyunca örnek aldığım, her zaman varlıklarını hissettiğim, saygı duyduğum babam ve annem; Hüseyin ve Safure İNCE'ye, lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca maddi manevi desteğini esirgemeyen abim M.Emin İNCE 'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

LİTYUM-SİLİKAT(LS) VE LİTYUM-ALÜMİNA-SİLİKAT CAM-SERAMİKLERİNİN SİNTERLENMESİ VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sefa İNCE

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali ÖZER

2019, 92+xvi sayfa

Proje kapsamında öncelikli olarak lityum karbonat 900-1000-1100 °C de kalsinasyon işlemine tabi tutulacak en düşük kalsine sıcaklığı belirlenecek. Kalsinasyon işleminden sonra kalsine edilen tozlar gezegensel değirmende öğütülecektir. Devamında elde edilen lityum dioksit silikat ile belli oranlarda değirmende öğütülecek ve karıştırılacaktır. Daha sonra LS(lityum-silikatlar) preslenerek 1100 °C de sinterlenecektir. Elde edilen numunelerin karakterizasyonu x-ışınları analizi ve elektron mikroskopunda incelenecektir. Daha sonra belli oranlarda alümina tozu ilave edilecektir.

LAS(lityum-alümina-silikat) bileşiğinde lityumdioksit, alümina ve silikat oranları değiştirilecektir. Elde edilen bileşiklerin optik özellikler üzerine etkisi 1100 °C hava atmosferinde sinterlenerek değerlendirilecektir. Sinterleme sıcaklığı LAS üçlü faz diyagramından seçilecektir. Sinterlenen numunelerin soğuma koşulları ise kontrollü olarak yapılacaktır. Her bir öğütmeden sonra alınan tozlar temizlenip kurutulularak XRD ve SEM incelemesi için analize gönderilecektir. XRD’de fazlar, SEM’de ise yüzey analizi yapılarak LAS cam-seramiklerinin optik özelliklerinden dolayı sanayide kullanılabilirliği incelenecektir.

Anahtar Kelimeler ; Lityum oksit, cam-seramik, yoğunluk, Optik özellikler, SEM

ABSTRACT

INVESTIGATE OF OPTICAL PROPERTIES AND SINTERING OF LITHIUM-SILICATE(LS) AND LITHIUM-ALUMINA-SILICATE(LAS) GLASS-CERAMICS

Sefa İNCE

Master Thesis

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Advisor: Doç. Dr. Ali ÖZER

2019, 92+xvi pages

Within the scope of the project, primarily lithium carbonate will be calcined at 900, 1000, 1100 °C. After calcination, minimum calcination temperature to be determined. The calcined powders will be milled on the planetary mill. The lithium dioxide obtained subsequently will be milled and mixed with the silicate at certain ratios. The LS (lithium-silicates) will then be pressed and sintered at 1100 °C. Obtained samples will be examined by X-ray diffractometer and electron microscope. Then alumina powder will be added at certain ratios.

The proportions of lithium dioxide, alumina and silicate in the LAS (lithium-alumina-silicate) composition will be changed. The effect of the obtained compounds on the optical properties will be evaluated by sintering at 1100 °C air atmosphere. The sintering temperature LAS will be selected from the triple phase diagram. Cooling conditions of the sintered samples shall be controlled. After each grinding, the powders will be cleaned, dried and analyzed for XRD and SEM examination. Phase analysis in XRD and surface analysis in SEM will be used in the industry due to the optical properties of LAS glass-ceramics.

Key words: Lithium oxide, glass-ceramic, density, optical properties, SEM

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Giriş ve çalışmanın amacı	1
2. CAMLARIN YAPILARI VE OLUŞUM KRİTERLERİ	9
2.1 Camların Yapısı.....	9
2.2 Camların Tipleri	11
2.3 Camlarda Faz Dönüşümü	13
2.3.1 Kristalizasyon.....	14
2.3.2 Çekirdeklenme	15
2.3.2.1 Homojen çekirdeklenme	16
2.3.2.2 Heterojen çekirdeklenme	18
2.3.2.3 Tek bileşenli sistemlerde çekirdeklenme hızı.....	21
2.3.2.4 Kristal büyüme.....	22
2.4 Camı Oluşturan Oksitler ve Cama Etkileri.....	23
2.5 Bileşim Ve Özelliklerine Göre Camlar	30
3. CAM-SERAMİKLER	32
3.1 Cam-Seramik Üretimi	34
3.2 Cam-Seramiklerin Üretiminde Kullanılan Çekirdeklendiriciler	34
3.3 Cam-Seramiklerin Özellikleri	36
3.3.1 Fiziksel ve kimyasal özellikler	36
3.3.2 Mekanik özellikler.....	39
3.3.3 Elastik Özellikler	42
3.3.4 Termal özellikler	44
3.4 Cam-Seramiklerin Kullanım Alanları	46
4. CAM-SERAMİK SİSTEMLERİ	49
4.1 MAS ($MgO.Al_2O_3.SiO_2$) Sistemi	49
4.2 LMS ($Li_2O.MgO.SiO_2$) Sistemi	49
4.3 Alkali İçermeyen Yüksek ZnO'lu Sistemler	50
4.4 $Li_2O.ZnO.SiO_2$ (LZS) Sistemleri	50
4.5 $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ Sistemi	51
5. MALZEME VE YÖNTEM (MATERYAL VE METOD)	56

5.1 Malzeme	56
5.2 Yöntem	56
5.2.1 Kalsinasyon	56
5.2.2 Öğütme işlemi	58
5.2.3 Şekillendirme	60
5.2.4 Sinterleme.....	61
5.3 Karakterizasyon.....	67
5.3.1 XRD analizi.....	67
5.3.2 SEM analizi	71
5.4 Optik özellikler.....	80
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	83
7. KAYNAKLAR	85

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Hacim-Sıcaklık karakteristikleri(şematik) kristal, sıvı ve cam için.....	10
Şekil 2.2 SiO ₂ nin Na ₂ O ile bozunması	11
Şekil 2.3 Camların Faz Dönüşüm Diyagramı	14
Şekil 2.4 Viskoz Bir Sıvı İçin Homojen Çekirdeklenme ve Büyüme Hızları	16
Şekil 2.5 r- ΔG çap-serbest enerji grafiği	18
Şekil 2.6 Homojen ve heterojen çekirdeklenme için gerekli enerji miktarı	19
Şekil 2.7 Katı tabaka üzerinde çekirdek oluşumu.....	19
Şekil 2.8 Tek kademeli ısıtma işlemi ile camın cam-seramiğe kristalizasyonu (a)Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızı eğrilerinin sıcaklığa bağımlılığı ve üst üste kesişimi, (b) Tek kademeli ısıtma işlemi	21
Şekil 2.9 Cam-seramiklerin temsili kristalizasyonu. (a)Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının sıcaklıkla değişimi, (b) İki kademeli ısıtma işlemi	21
Şekil 2.10 Cam Li ₂ O.2SiO ₂ bileşimi için çekirdeklenme hızı-sıcaklık grafiği.....	22
Şekil 2.11 Si-O tetrahedrasının temsili şekli.....	24
Şekil 2.12 B-O bağ yapısı	25
Şekil 3.1 Cam seramik üretmek için: (a) Kristalleşmenin başlamasını önlemek için soğutma hızlı olmalıdır. (b) Düşük sıcaklıklarda çökeltilerin çekirdeklenme hızı yüksektir, yüksek sıcaklıklarda çökeltilerin büyüme oranı yüksektir. (c) Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ camları için gösterilen, cam-seramik üretimi için tipik bir ısıtma işlemi profili.	33
Şekil 3.2 Cam-Seramiklerin Kırılma Modüllerinin Sıcaklıkla Değişimi	41
Şekil 4.1 MAS üçlü faz diyagramı cam oluşum bölgesi.....	49
Şekil 4.2 LMS üçlü faz diyagramı cam oluşum bölgesi	50
Şekil 4.3 ZAS üçlü faz diyagramı cam oluşum bölgesi.....	50
Şekil 4.4 Li ₂ O.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ üçlü faz diyagramındaki Cam Oluşum Bölgesi	51
Şekil 4.5 LAS(Li ₂ O.Al ₂ O ₃ .SiO ₂) üçlü Faz Diyagramı. Bu diyagramda sırasıyla eucryptite, petalit ve spodumen, E, P ve S ile gösterilmiştir.	52
Şekil 4.6 LAS üçlü faz diyagramı.....	53
Şekil 4.7 LAS(Li ₂ O-Al ₂ O ₃ .2SiO ₂) ve SiO ₂ Faz Diyagramı.....	55
Şekil 4.8 β fazındaki eucryptit, spodumen ve spodumen katı çözeltisi için termal genleşme eğrileri.....	55
Şekil 5.1 Bilyalı öğütücünün(değirmen) şematik gösterimi	59
Şekil 5.2 Bilyalı öğütücüde dönme hızının bilyaların hareketine etkisi	59
Şekil 5.3 Şekillendirme işleminden sonra seramik malzeme içindeki gözenekler	63
Şekil 5.4 Sinterleme porozite ve por morfolojisinin değişimi	64
Şekil 5.5 LS numunelerin su emme testi	65
Şekil 5.6 LAS numunelerin su emme testi grafiği.....	67
Şekil 5.7 Başlangıç tozlarının X ışınları analizi.....	67
Şekil 5.8 LS tozlarının X ışınları analizi.....	68
Şekil 5.9 Sinterlenmiş LS numunelerin X ışınları analizi	69
Şekil 5.10 LAS tozlarının X ışınları analizi.....	70
Şekil 5.11 Sinterlenmiş LAS numunelerin X ışınları analizi.....	70
Şekil 5.12 Başlangıç tozlarının SEM analizi	72
Şekil 5.13 LS numunelerin SEM analizi	75

Şekil 5.14 LAS numunelerin SEM analizi	79
Şekil 5.15 LS numunelerde Işık geçirgenliği ve yayınımlı.....	80
Şekil 5.16 LAS numunelerde Işık geçirgenliği ve yayınımlı.....	82



TABLULAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 3.1 Cam-Seramik Sistemleri ve kullanılan çekirdeklendiriciler	36
Tablo 3.2 Camların, seramiklerin ve Cam-Seramik Yoğunlukları.....	38
Tablo 3.3 Cam-Seramikler ve Diğer Malzemeler İçin Kırılma Modülü Değerleri ...	39
Tablo 3.4 Cam-Seramik Sistemleri İçin Kırılma Modülleri.....	39
Tablo 3.5 Cam-Seramikler ve Diğer seramikler İçin Elastik Modülleri	42
Tablo 3.6 Değişik Cam-Seramikler İçin 200 °C’de Ölçülmüş Young Modülleri.....	43
Tablo 3.7 Camlar ve Cam-Seramiklerin Sertlik Değerleri.....	44
Tablo 3.8 Cam-Seramikler İçin Sürtünme Katsayıları	44
Tablo 3.9 Bazı Cam-Seramiklerin Termal Genleşme Katsayıları.....	45
Tablo 3.10 Cam-Seramiklerin Kullanım Alanları	47
Tablo 5.1 Değişen LS oranıyla teorik yoğunluk, deneysel yoğunluk ve atomik dolum oranı	65
Tablo 5.2 Değişen LAS oranıyla teorik yoğunluk, deneysel yoğunluk ve atomik dolum oranı	66

KISALTMALAR DİZİNİ

CÜ	: Cumhuriyet Üniversitesi
LAS	: Lityum Alümina Silikat
MAS	: Magnezyum Alümina Silikat
PAS	: Potasyum Alümina Silikat
LD	: Lityum Disilikat
GC	: Cam Seramikler
XRD	: X Işınları Analizi
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
NMA	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
LS	: Lityum Silikat
TTT	: Sıcaklık Zaman Dönüşüm



1. GİRİŞ

1.1 Giriş ve çalışmanın amacı

Cam-seramikler camlara göre çok yüksek mukavemet, darbe direnci ve yüksek refrakterlik gösteren malzemelerdir. Özellikleri, içerdikleri cam bileşimlerine, oluşan kristal fazlarına ve kristalizasyon ısıl işlemleri sonucunda cam bileşimine bağlı olarak oluşan cam kalıntı fazlarına bağlı olarak değişir. Uygulan ısı işlemler sonucu ince taneli bir yapının oluşması, mekanik özelliklerinin üstün olmasının en önemli sebeplerindendir. İstenen kristal oluşumun sağlanması için öncelikle çekirdek oluşumu sağlanmalıdır. Çekirdek yoğunluğunun artması için hazırlanan cam bileşimlerde çeşitli katkılar kullanılır. Bu katkılar kullanılmadan homojen çekirdeklenme ile hacim kristalizasyonunun elde edilmesi çok zordur. En önemlileri TiO_2 , P_2O_5 , ZrO_2 gibi oksitlerdir. Kristal fazlar oluşan bu çekirdekler üzerine büyüyerek kristalizasyon sırasında bir veya daha fazla sayıda kristalin çöker. Oluşan kristal fazların ısıl genleşme özellikleri, cam-seramiğin özellikle mekanik mukavemetlerinde etkilidir. Isıl genleşme katsayıları uygulanan ısıl işlem aralılığına ve içerdikleri cam bileşimlerine bağlı olarak geniş aralıkta değerler verebilir. Cam seramiklerin yüksek mukavemet göstermeleri için, oluşan kristal fazların termal genleşme katsayıları arasında çok büyük farklılıklar olmaması gerekir[1].

Camın kontrollü karakterizasyonu cam içindeki kristal fazların oluşumuyla cam seramikler oluşur. Bazı cam seramiklerde, $Li_2O-ZnO-PbO-SiO_2$ ve $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 'de çekirdeklenme ajanı olarak P_2O_5 kullanılır. Cam seramikler, stookey'in camların kontrollü kristalizasyonu ile termal şoka karşı yüksek direnç, yüksek mekanik dayanım, kimyasal stabilite vb. gibi gelişmiş özelliklere sahip olabildiğini keşfetmiştir. Daha sonra bir dizi çekirdeklenme ajanı ve ya katalizör TiO_2 , P_2O_5 , SnO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 vb. kullanılmıştır. Cam seramikler, astronomik teleskoaplarda, pişirme gereçlerinde, füze başlığı teknolojisinde vb. alanlarda uygulamalara sahiptir[2].

Cam seramik üretimi için ilk önce standart bir cam imalat işlemi ile bir cam oluşturulur. İkinci olarak, cam eşya şekillendirilip, soğutulduktan sonra cam geçiş

sıcaklığının üzerinde yeniden ısıtılır. Bu ısıtma işlemi, ürünün iç kısmından kristalleşir. Çoğu durumda, çekirdekendirme ajanları (örneğin, asil metaller, fluorürler, ZrO_2 , TiO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 veya Fe_2O_3) çekirdekendirme işlemini arttırmak için cam bileşime eklenir. Daha az sık kullanılan bir yöntem ise erimiş bir viskoz sıvıyı soğutma boyunca iç kristalleşmesini indüklemek ve kontrol etmektir. Bu işlem bazen inşaat endüstrisinde kullanılacak atık malzemelerden nispeten kaba taneli cam seramikler oluşturmak için kullanılır. Cam seramikler, aynı zamanda cam partikül kompaktlarının eş zamanlı sinter-kristalizasyonu ile de üretilebilir. Bu durumda, kristalleşme cam partikül arayüzlerinde başlar. Sinter-kristalizasyon işleminin ana avantajı çekirdekendirici ajanın gerekli olmadığı çünkü parçacık yüzeyleri çekirdekendirme bölgeleri sağlar.

En önemli cam seramik sistemleri CaO , MgO , ZnO , BaO , P_2O_5 , Na_2O ve K_2O gibi ek bileşenlere sahip $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (LAS) sistemleridir. TiO_2 ile ZrO_2 kombinasyon halinde kullanılan en yaygın çekirdekendirme ajanlarıdır. Ana kristal fazı, yüksek oranda anizotropik olan ve genel olarak negatif bir termal genişleme katsayısına (CTE) sahip olan β -kuvars katı çözeltilisidir. LAS cam-seramikleri, $800^\circ C$ ile $1000^\circ C$ arasında hızlı sıcaklık değişikliklerinin tekrarlanmasıyla devam ettirebilir[2].

LAS cam seramikleri aslen astronomik teleskopların ayna ve ayna montajlarında kullanılmışlardır. Şimdi ise pazarda mutfak ocakları, pişirme kapları, pişirme gereçleri ve en sonunda yüksek performanslı reflektörler ve dijital projektörlerde kullanılarak pazara girmiştir. Cam ve cam seramikler ayrıca sızdırmazlık, kaplama ve yüksek voltaj uygulamaları için de kullanılır. M. S. Shekhawat bu çalışmada çeşitli alanlarda cam seramik kullanımı üzerine çalışmıştır[3]. Dental seramikler, eksik veya hasar görmüş dental yapıların yerini almak için kullanılan dental protez üretmek amacıyla tasarlanan sistemlerin bir parçası olan malzemelerdir. Güncel lityum disilikat cam seramikler, tek diş restorasyonları üretmek için idealdir. Bu yenilikçi cam seramik, son derece estetik sonuçlar veriyor. Sertliği doğal dişlere benzer ve diğer diş cam seramiklerinden iki ila üç kat daha güçlüdür [4-7].

Ümit vaat eden bir diş restoratif malzeme olarak, lityum disilikat (LS2) cam seramikleri, iyi mekanik özellikleri ve mükemmel yarı saydamlığı ile iyi bilinmektedir [8]. IPS Empress®2 gibi bu tip ticari diş ürünleri 400 ± 40 MPa'lık

tipik bir bükülme mukavemetine ve $3,3 \pm 0,3$ MPa m1 / 2 tokluğa sahiptir [8,9]. Cam seramik diş ürünlerinin güvenilirliğini arttırmak ve daha uzun ömürlü olması için, lityum disilikat cam seramiklerin mekanik özelliklerini geliştirerek birçok çaba gösterilmiştir [10,11]. Kapsamlı araştırmalar dental uygulamalar için yüksek dayanımlı LS2 cam seramikleri sunmaktadır. Son on yılda, Apel ve ark. $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ cam sisteminde yüksek çift eksenli eğilme dayanımı (> 700 MPa) olan bir lityum disilikat cam seramik bildirdi. [11].

$\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ sisteminde camların faz ayrılması, çekirdeklenmesi ve kristalizasyonu birçok teorik çalışmanın konusu olmuştur [12-20]. Vogel'e göre % 30 mol'den daha az Li_2O içeren $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ bileşikleri soğutmadaki faz ayrışmasından dolayı yarı opak veya opak cam oluşmasına yol açar. TEM sonuçlarında Li-zengin faz ve SiO_2 -zengin cam matris bölgelemlerinde damlacıklar halinde ayrıştığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, tüm camda % 14-16 mol'lük Li_2O içeriği aralığında, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (burada LD olarak adlandırıldıktan sonra) bileşimine damlacık fazında ulaşılmıştır. Tüm camdaki Li_2O içeriğinin daha da artırılması, iki fazın yüzey gerilimini azaltmıştır, çünkü Li_2O , damlacıkları çevreleyen SiO_2 bakımından zengin faza girmiştir ve damlacıkların boyutu sürekli olarak azaltılmıştır. Daha sonra, tüm camdaki $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 'e karşılık gelen %33.3 mol'lük Li_2O içeriği ile, damlacık fazı ve damlacıkları saran faz aynı bileşime sahipti, Bu stokiometrik LD cam kompozisyonu ile mümkün olan en homojen yapıyı sergiler. [20]. Al_2O_3 ve K_2O ile kristalleşen camlarda, $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ oranlarına (3.13-4.88) sahip olan LD camların stokiometrisinin kristalleşme üzerindeki rolü son zamanlarda incelenmiştir [16]. Hem döküm hem de frit formundaki camlar alümina potaları kullanılarak geleneksel üretilmiştir. Bu nedenle, alümina potalardan malzeme alımı ihmal edilemez bir hal almıştır. Kontrolsüz kompozisyon değişimlerine yol açan bu anormalliği ortadan kaldırmak için yeni çift bileşenli cam bileşimleri hazırlanarak (23 mol.% Li_2O ve 77 mol.% SiO_2) L23S77 olarak belirtilen numunelerde Pt potaları kullanılmıştır. Yapılmış olan bu çalışmayla Al_2O_3 ve K_2O içeriğine sahip $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ camlarında metastabil karışmazlık ve devitrifikasyonla ilgili fenomenler hakkında daha derin bilgi edinilmiştir. Sinterleme davranışının ve buna karşılık gelen cam tozu sıkıştırma özelliklerinin araştırılmasına özel önem verilmiştir. Yapı, kristalleşme kinetiği, ısıl davranış ve özellikleri bakımından L23S77 bileşimi ile Al_2O_3 ve K_2O içeren muadilleri arasındaki önemli farklara rastlanmıştır.

Cam seramiklerden gelecekte bilgi aktarımı, gösterimi ve depolaması için çok özel özellikleri sebebiyle farklı uygulamalardan faydalanılması muhtemeldir. Potansiyel yeni uygulamalar için homojen dağılmış kristallerin 100 nm'den daha az olması cam seramikler için umut vericidir. Şeffaf cam seramikler genellikle iki farklı özelliğe sahiptir; nanokristallerdir ve sıklıkla >800 °C yüksek servis sıcaklıklarına sahip olan diğer camlardan daha fazla termal stabiliteye sahiptirler [23-27].

Transparan ve yarı saydam cam seramiklerin, geleneksel seramik işlemlerin oluşturduğu polikristal transparan maddelere göre avantajı, cam şekillendirme işlemlerinin kapasitesi ve çeşitliliğinde yatmaktadır. Polikristal bir malzemede saydamlık elde etmek, başka herhangi bir seramik işleminden ziyade camdaki küçük kristallerin çekirdeklenmesini ve büyümesini kontrol ederek daha kolaydır. Aşağıdaki koşullardan herhangi biri çalışırsa, cam-seramik malzemeleri görünür ışığı geçirebilir:

- (i) kristalitler görünür ışığın dalga boyundan çok daha küçük olursa veya
- (ii) kristaller içindeki optik anizotropi ve kristaller ve cam arasındaki kırılma indeksi farkı çok küçük olursa [23-27].

Yapılan bu çalışmayla şeffaf mika cam seramik hazırlamak ve LiF ve NaF ilavesinin hazırlanan cam-seramik kristalizasyon davranışı ve şeffaflığı üzerindeki etkisini araştırılmıştır[28].

GC'lar arasında, iyi kristalleşme yeteneği ve mekanik özellikleri nedeniyle en iyice incelenen GC'lerden biri olan lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, bundan sonra LD olarak anılacaktır), özellikle diş yenileme uygulamaları için geniş bir yelpazede pratik uygulamalara sahiptir [29-32].

Isıl işlem sonrası ikili $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ sistemi [33] ve çok bileşenli LD camlarında [34] çekirdeklenme mekanizması ve kristal faz oluşumu kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. İkili $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ sisteminde, LD'den önce oluşturulmuş bir veya daha fazla metastabil faz oluştu [35-37].

Pratik yönlerinin yanı sıra, lityum disilikat camları yıllarca birçok nükleasyon ve kristalleşme teorisine konu olmuştur. (38-41) Bu çalışmalar $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ ikili cam sistemine odaklanmış ve $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ve Li_2SiO_3 (lityum metasilikat) kristal fazları arasındaki büyüme ilişkisini tartışmıştır [38-43].

Cam seramik, modern teknoloji için ileriye dönük malzemelerdir. Camsı fazdan kontrollü kristalleşme ile elde edilirler. Bu genellikle ilk önce çekirdeklenmeyi ve ikinci olarak kristal büyümeyi içeren iki aşamalı bir işlemdir. Temel camın kimyasal bileşimi ve kristalizasyon işlemi uygun şekilde programlanırsa, temel camla karşılaştırıldığında daha iyi ve bazen benzersiz özelliklere sahip yeni cam seramik malzemeler elde etmek mümkündür.

Ticari değeri yüksek olan önemli bir cam seramik grubu $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (LAS) cam-kristalin malzemelerdir. Düşük ısıl genleşme katsayısına, 600 °C ye kadar refrakterlik ve mükemmel termal şok direncine sahiptirler [44]. Bu tip malzemeler Al_2O_3 'ün içeriği ağırlıkça yaklaşık %10-15 ve ağırlıkça% biraz Li_2O kimyasal bileşimle karakterize edilir. Bu tür malzemeler orta mekanik direnci gösterir (eğilme dayanımı 200 MPa'dan daha yüksek değil). Ticari LAS cam seramikler Li-Al-silikatların kristalleşmesinin genellikle meydana geldiği (b-spodumen; b-eucryptite) b-kuvars tipi katı çözelti gibi yüksek anizotropik termal genleşme katsayısına (TEC) sahip kristal fazlar üzerinde oluşur[44-47]. Diğer LAS cam-seramik grubu, $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sisteminin ana camlarının ısıl işlemiyle de elde edilen malzemelerdir, ancak Li_2O ile Al_2O_3 arasında farklı bir oran vardır. Bu cam seramikleri, ağırlık olarak yaklaşık %15 oranında Li_2O ve ağırlık olarak yaklaşık %3 oranında Al_2O_3 içerir [45]. Li-di-silikat dominant kristalizasyon olur ve cam seramikler çok yüksek mekanik özelliklerle (680 MPa'ya kadar bükülme mukavemeti) karakterize edilir.

Bu çalışmada ise konu LAS cam seramiklerinin araştırılmasının yanı sıra, Li_2O ve Al_2O_3 oranlarının 1 olacak şekilde değiştirilerek başlangıç camına ilavesi ile yeni kimyasal kompozisyonlar oluşturulmasına odaklanılmıştır. Bu oranda Li-Al silikatların ve Li-Di silikatların aynı anda kristalleştirilmesi mümkündür. Li-di silikatın kristalizasyonu ile LAS cam seramiklerinin güçlenmesi ile sonuçlanmıştır. Aslında li-al silikatların ve l idi silikatların kristalizasyonu ve final cam seramiğinin bükülme mukavemetinin 400 MPa olduğu görülmüştür kabul edilmiştir[48,50]. Dahası, bu malzeme yüksek estetik bir görünüme sahiptir (krem rengi, yarı saydamlık) ve diş hekimliği uygulamalarında kullanılabilir. Burada kristalleşme çok fazlı yapısından dolayı karmaşıktır ve deneysel olarak belirlenen programa uygun olarak gerçekleştirilmelidir. Bu, uygun ve istenen özelliklere sahip cam-seramik üretiminin temelini oluşturur.

Bu çalışmada ise temel cam ve cam seramiklerin yapısal özelliklerini gerçekleştirmenin yanı sıra, seçilen $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi için uygun çekirdeklenme ve kristalleşme sıcaklık/zaman profilini bulmaya öncülük etmesi amaçlanmıştır. İncelenen yeni cam-seramik malzemelerin kristalleşme mekanizmalarını ve yapısını bilmemize neden olabilir. Son malzemelerin XRD faz analizi ile desteklenen çekirdeklenme ve kristalleşme koşullarını belirlemek için DTA yöntemi kullanıldı. Malzemelerin yapısını karakterize etmek için başlangıç cam ve cam seramiklerinin spektroskopik araştırma FTIR ve MAS NMR yapıldı [51].

Lityum dioksit(Li_2O) diğer bileşiklere göre hafif, düşük viskoz sıcaklığına sahip, yüksek ışık iletkenliğine sahip, şekillendirilebilirliği iyi ve optik özellikleri yüksektir. çekirdeklendirici özelliği yüksek olduğu için optik özellikleri geliştirir. Bu yüzden çeşitli bileşiklere ilave edilerek optik özellikleri iyi, hafif, termal genleşmeye karşı dirençli, mukavemetli malzemeler ortaya çıkartılmıştır. Alümina(Al_2O_3) ve silikat(SiO_2) ile karıştırılan lityum dioksit düşük sıcaklıklarda camlaşma özelliği gösterir. Camlaşma sıcaklığının düşürülmesi hem ekonomik olarak hemde zaman olarak önemli kazançlar sağlamaktadır. Lityum dioksit ilaveli cam seramikler optik özellikleri yüksek, amorf ve kristalli yapıya sahip, mukavemeti yüksek, düşük yoğunluk gibi bir çok özelliğe sahiptir.

Lityum karbonatın kalsinasyon hızını artırmak için partikül boyutu azaltılıp yüzey alanı genişletilmiştir. Böylece tek seferde daha çok daha homojen partiküller elde edilmiştir. Elde edilen Lityum dioksit, silika ve alümina içine ilave edilerek üçlü faz diyagramında bir ötektik faz belirlenmiştir. Bu ötektik fazın $0,53 \times \text{Terg}$ ile $3/4 \times \text{Terg}$ sıcaklıkları arasında bir sıcaklıkta sinterleme işlemi gerçekleştirilir. Toz boyut aralığı oranı azaldıkça sinterleme süresi kısalmaktadır. Partikül boyutunun düşürülmesiyle presleme aracılığıyla daha yüksek yoğunlukta ve dolun oranı daha yüksek numuneler elde edilir.

Sinterleme işleminde lityum dioksit, optik özellikleri iyileştirmektedir. Sinterleşme esnasında lityum dioksit partikülleri etrafında alümina ve silika partikülleri heterojen çekirdeklenmektedir. Ayrıca lityumdioksitler silikalar ve alümina partikülleri de kendi içlerinde heterojen ve homojen çekirdeklenmektedir. En çabuk viskoz özellik gösteren lityumdioksit partikülleri ilk amorflaşmayı gösterir bunu sırasıyla silika ve

alümina takip eder. Oluşan fazın amorf kısımları genellikle lityumdioksit ve silikadan oluşurken bölgesel olarak az da olsa üçlü faz oluşturan lityumdioksit-alümina-silika amorfı oluşur ve bu da optik özellikleri geliştirir. Bu tür cam-seramiklerde kristalleşen esas faz beta-kuars katı çözeltilisidir.

LAS bileşiğine Na_2O , MgO , ZnO , P_2O_5 gibi bileşikler eklenerek camların ergime ve işlenebilme özelliğini geliştirdiği araştırılmış, bu bileşiklerin yeni oluşturduğu fazlar incelenmiştir. Ayrıca ticari bileşiklerde ekstra çekirdeklendirici olarak genellikle TiO_2 ve ZrO_2 veya bunların karışımlarının kullanıldığı görülmüştür. Opak cam-seramikler TiO_2 ile çekirdeklendirilmiş ve beta-spodumen katı çözeltilisi yapıyı oluşturan esas katı faz olarak kristalleşir. Lityum dioksitin ilavesi ile LAS camlarının kontrollü kristalizasyonu ile polikristalin hale gelir. Bu çalışmada Alümina-Silikat seramiklerine lityum ilavesi ile LAS(lityum-alümina-silikat) sisteminin incelenmesi ve lityumun camlaştırıcı etkisinin optik özellikler üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca LAS sistemindeki farklı oranlarda katılan alümina silikat üzerine lityumun termal genişlemeye etkisinde incelenmesi amaçlanmıştır. LAS numunelerin porozitesinin de gözlenmesi amaçlanmıştır.

Bizim yapacağımız çalışmada ise lityumun seramikleri ve camlarına olan ilginin artması önemli rol oynamaktadır. Alümina silikat seramiklerine lityum ilavesi yapılarak optik özellikleri artmış ve geliştirilmeye başlanmıştır. Bu çalışmada camların ileri optik özelliklerinin yanında ayrıca hafifletilmesiyle otomotiv sanayinde yakıt ve ağırlık kazançlarının artırılması amaçlanmıştır. Lityum disilikat cam seramikleri ayrıca dolgu, onlay, dış kaplamaları ve iç içe geçmeli birincil kaplamalarda kullanılır. LAS cam seramiklerinin spesifik yönden optik özelliklerinin iyi olması ve yeni yeni yaygınlaşıyor olması araştırmacıların ve akademisyenlerin dikkatini çekmiştir. Araştırılmış olan literatürde LAS sisteminde araştırılmış olan literatürlerde LAS 'ın Na_2O , MgO , ZnO , P_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 ve K_2O ilavesine bolca yer verilmiş fakat LAS sistemi üzerinde yeteri kadar çalışma yapılmadığı görülmüştür. Bu nedenle lityum alümina ve silikat bileşiklerinin maliyet yönünden uygun optik özellik ve termal özellikler bakımından iyi olduğundan LAS yapısının XRD, SEM yardımıyla mekanik özellikleri incelenecektir.

Önce lityum karbonat 900°C , 1000°C ve 1100°C kalsine edilerek dilityumoksit elde edilecektir. Alınan ve hazırlanan hammaddelerden lityum silikat(LS) bileşiğinin

alışılması için gerekli oranlarda lityum ve silikat katılarak bilyalı değirmende karıştıracaktır. Boyut aralığı istenilen aralıktta olmadığı takdirde mekanik öğütmeye tabi tutulacaktır. İstenilen toz boyut aralığı elde edildiğinde LS preslenecek ve sinterleme işlemine sevk edilecektir. Elde edilen LS oranına göre aralarından en uygunu baz alınarak yaklaşık değerler üzerinde LAS numuneler düşünülen oranlarda karıştırılıp öğütüldükten sonra preslenerek sinterlemeye tabi tutulacaktır. Farklı sinterleme sıcaklığı ve zamanının yanı sıra artan lityum, alümina ve silikat oranlarının özellikler üzerine etkisi araştırılacaktır.

Bu çalışmanın amaçlarından biri de Alümina ve silikat gibi kolay bulunabilen bileşiklerle lityumdioksit ilavesi ile bir bileşik üretmek, optik özelliklerini artırmak, termal genleşme özelliklerini artırmak ve ayrıca porozite yapısını inceleyerek ince taneli yapı elde etmektir. Gelişmekte olan Lityum-Alümina-Silikat(LAS) ilaveli bileşiklerin öncelikli olarak optik özelliklerinden yararlanılarak daha hafif ve mukavemetli ayrıca daha ekonomik olmasından dolayı mikroskop camlarına destek olması, gelişen otomotiv sanayinde cam olarak kullanılması ve ayrıca dilyumoksitin olumsuz özelliklerinden çekirdeklenmenin kontrol edilememesi ve kontrol mekanizmasının da saptanması amaçlanmaktadır.

2. CAMLARIN YAPILARI VE OLUŞUM KRİTERLERİ

2.1 Camların Yapısı

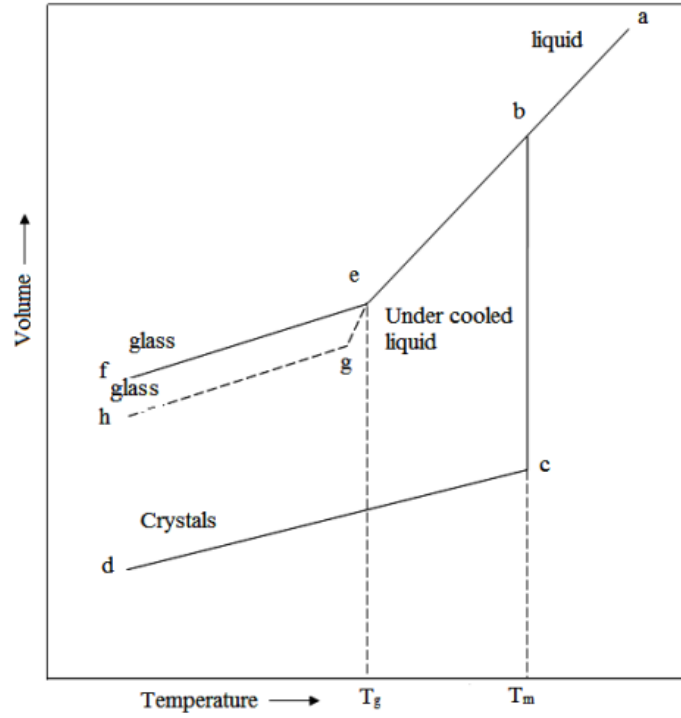
Cam, özellikle elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde olan saydam bir malzemedir. Şeffaf ve renklendirilen camlar, buluşlarının ilk günlerinde dekoratif ve aydınlatma amaçlı olarak kullanılmıştır. Bugün camlar çeşitli uygulama alanlarına sahiptir bunlar; elektrik iletimi, optik aletler, laboratuvar cam ürünleri, ev aletleri, tekstil ürünleri, optik fiberler, elektrokimyasal cihazlar, katı elektrolitler, biyolojik sistemler (biyoaktif camlar) vb. Camlar izotropik özellikleri sebebiyle çeşitli uygulamalarda birçok avantaj sağlamıştır.

Camlar yapısal olarak düzensiz malzemelerdir. Genel olarak amorf malzeme kategorisine girerler. Amorf materyaller, kendilerine özgü olan ve katı kristal maddeler tarafından sergilenmeyen birçok özelliği gösterir. Cam, kristal olmayan bir katıdır. Bu, atomlar arası düzenli aralıkların (atom grupları, moleküller veya iyon grupları) camlarda bulunmadığı anlamına gelir. Atomlar arası bağ uzun ve düzenli ise kristal özelliği yoktur ve camsı malzemelerde kısa menzilli düzensiz bağ uzunluklu yapı hakimdir.

Camlar sıvı halden yeterince hızlı bir şekilde soğutularak oluşturulurlar, böylece atomlar kendilerini kristalimsi bir düzende yeniden düzenleyemezler ve camlar oluştururlar. Sadece bir sıvının soğutulmasıyla hazırlanan düzensiz atom yapısına sahip materyallere genellikle cam denir. Bununla birlikte, nötron bombardımanı, sol-gel işlemi, toz metalürjisi vs. gibi birkaç geleneksel olmayan yöntem de, camların hazırlanmasında popüler hale gelmiştir. Bu nedenle cam ve camsı malzemeler sadece su vererek ani soğutma yoluyla hazırlanmaz.

Cam birkaç şekilde tanımlanmıştır. “Cam, kristalleşmeden soğutulmuş katı hal durumuna gelmiş inorganik bir füzyon ürünüdür [52]. Camlar, cam geçiş sıcaklığı gösteren kristalize olmamış katılardır[53]. Cam geçiş sıcaklığının(T_g) üzerinde cam sıvı özellik gösterir, (T_g) sıcaklığının altında ise sıvı yapısını sert katı formda tutar. Camların, organik veya inorganik olan hemen hemen herhangi bir malzemenin kristalleşmeden kaçınılarak hızlı soğutulması sonucu oluşacağı bilinmektedir.

Kristal formundan, sıvı ve camın oluşumu, Şekil 2.1'de gösterilen sıcaklık-hacim ilişkisinden açıklanabilir. Yavaş soğuma işleminin kristal çekirdeklerin oluşumuna yol açtığı ve kristalizasyonun gerçekleştiği şekilden açık bir şekilde görülmektedir. Eğer soğutma hızlıysa, kristal çekirdek oluşumuna zaman bırakmadan, sıvının ani soğutulmuş halde yapısı sertleşir ve camı oluşturur.

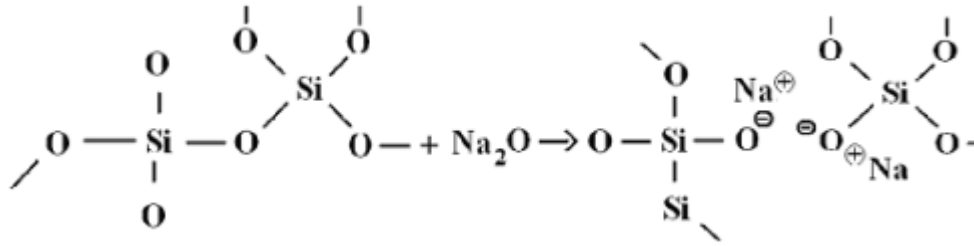


Şekil 2.1 Hacim-Sıcaklık karakteristikleri(şematik) kristal, sıvı ve cam için

Bazı oksitler kolayca cam oluşturur. Camı oluşturan bu maddelere genellikle "Cam şekillendiriciler" veya "Cam ağ şekillendiriciler" denir. Bazı bileşikler; SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2 , GeO_2 ve As_2O_3 camları kendi başlarına oluşturabilir. Bu oksitler ayrıca çeşitli oranlarda diğer oksitler ile karıştırıldığında cam oluşturabilir.

Bazı oksitler Na_2O , Li_2O , K_2O , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , V_2O_5 , PbO , TeO_2 , MoO_3 , WO_3 gibi kendi başlarına cam oluşturamazlar, cam oluşturuca oksitlerin ağ yapısını bozabilir ve cam oluşturuca bölgeyi genişletebilirler. Bu oksitleri cam modifiye ediciler veya cam ağı modifiye ediciler olarak adlandırılırlar başka bir tabirle cam yapıcılar veya cam ağı yapıcılar olarak adlandırılırlar. Cam düzenleyici oksitler yani cam yapıcılar, uygun miktarda ikinci oksitle birleştirildiğinde camı oluşturur. Bu nedenle, cam değiştirici oksitler ayrıca koşullu cam oluşturuca olarak da bilinirler. Şekil 2.2 de

silika (eski cam) yapısının alkali oksit Na_2O (cam değiştirici) tarafından bozulmasını ve böylece köprüleyici olmayan oksijenlerin oluşumunu göstermektedir.



Şekil 2.2 SiO_2 nin Na_2O ile bozunması

Zachariasen, AnOm genel formülünün bir oksidinin cam oluşturmak için bazı kurallara uyması gerektiğine dikkat çekti [54]. Cooper'ın açıklamalarından sonra orijinal kurallar Zachariasen tarafından değiştirildi [53, 55].

1. Yüksek oranda (ağ oluşturucu) katyonlar, oksijen tetrahedraları veya üçgenlerle çevrilidir.
2. Oksijen polihedrası sadece köşeleri birbiriyle paylaşır.
3. Bazı oksijen atomları sadece iki katyona bağlanır ve başka herhangi bir işlemle ek bağ oluşturamaz.

Kovalent bağın yönsel olduğu ve iyonik veya metalik bağların yönsel özellik göstermediği iyi bilinmektedir. Smekal'e göre [56], cam oluşumu için, bir malzemede karışık kimyasal bağın varlığı bir zorunluluktur. cam formundaki maddelerin karışık bağlanması üç kategoriye ayrılmıştır.

1. A-O bağlarına sahip olan SiO_2 , B_2O_3 gibi inorganik bileşikler kısmen kovalent ve kısmen iyoniktir.
2. Kovalent bağlı zincir yapıya sahip S, Se vb. Elementleri zincir ve van der waal's bağları arasındaki zinciri zorlar.
3. 3. Moleküller içinde kovalent bağlara sahip büyük molekülleri olan organik bileşikler ve bunların arasındaki Van der waal kuvvetleri.

2.2 Camların Tipleri

Camların bileşimine dayanarak (veya bazen diğer uygulamalar baz alınarak) genel olarak oksitli camlar ve oksitsiz camlar olarak iki kategoride sınıflandırılırlar. Cam bileşimindeki bileşenler camların uygulanmasında ve sınıflandırılmasında büyük rol oynar.

Oksit camlar, tek bileşenli camlar (SiO_2 , GeO_2 vb.), ikili sistemler ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, PbO-GeO_2 , $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$), üçlü sistemler ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O-MgO-SiO}_2$ vb.) dördü cam sistemleri ($\text{LiF-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-VOSO}_4$, $\text{AgI-Ag}_2\text{OB}_2\text{O}_3\text{-AS}_2\text{O}_3$ veya $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, $\text{MgO-Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-K}_2\text{O}$ gibi çok bileşenli cam sistemleri) olabilir.

Benzer şekilde oksit olmayan camlar da birçok kompozisyonda hazırlanır. Bazı önemli oksit olmayan camlar bakır içerikli camlardır. florozirkonat ve floroalüminat grupları gibi oksit içermeyen camlar, cam elyaflarının yapımında popülerdir. Bu camlar elektriksel ve optik belleklerde kullanılır [56].

Bileşime bağlı olarak oksit camlar ayrıca sınıflandırılabilir ve bu oksit cam sistemlerinin bazıları burada kısaca tartışılmaktadır.

a) Soda Kireç Camları

En ucuz ticari cam ise soda - kireç camıdır. Bunlar, iyi ışık geçirgenlikleri nedeniyle pencere camları olarak kullanılır. Soda - kireç camları cam kap, kavanoz vb. Olarak da kullanılır. Soda-kireç camının başlıca bileşenleri silika (SiO_2 , %60-75), soda (Na_2CO_3 , %12-18) ve kireçtir (Ca_2CO_3 veya MgCO %3-5-12). Gerekli özellikleri elde etmek için bu bileşenlere başka malzemeler de eklenir. Bu camların temel dezavantajı, yüksek sıcaklıklara ve ani termal değişikliklere karşı dayanıklı olmamasıdır.

b) Borosilikat Camları

Borosilikat camları, laboratuvar cam kapları, ecza kapları, yüksek güçlü elektrik ampulleri vb. İmalatında yaygın olarak kullanılmaktadır. Isıya dayanıklılık özellikleri ve termal şoklara dayanıklılıklarının iyi olması nedeniyle kimya endüstrisinde, ev tipi mutfak gereçlerinde (mikrodalga fırın veya fırın gereçleri) kullanılırlar. Borosilikat camın ana bileşenleri, silika (SiO_2 -70-80) ve borik asittir (% 7-13). İyi kimyasal dayanıklılık elde etmek için borosilikat bileşime sodyum, potasyum ve alüminyum oksitler eklenir.

c) Kurşun camları

Kurşun camlar, yüksek kırılma indisi nedeniyle parlaklıklarından dolayı dekoratif amaçlar için yaygın olarak kullanılır. Genellikle kurşun camlar, SiO_2 (% 54-65), PbO (% 18-38) Na_2O (% 13-15) ve diğer oksitleri küçük oranlarda içerir. PbO içeriği

camda% 18'den az ise kristal cam olarak adlandırılır. Kurşun içeriği yüksekse (% 65), cam, kurşun emici ışınlar olarak radyasyon kalkanı camı için kullanılabilir. Kurşun cam ayrıca yüksek sıcaklıklara ve soda kireç camı gibi ani termal değişikliklere karşı dayanıklı değildir.

d) Cam seramik

Camın kontrollü kristalizasyonu, cam içinde kristal fazları içeren cam-seramik ürünün oluşumuna yol açar. Bazı cam seramikler, çekirdeklenme ajanı olarak P_2O_5 içeren $Li_2O-ZnO-PbO-SiO_2$ ve $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 'dir. Cam seramikler, termal şoka karşı aşırı dirençli, yüksek mekanik mukavemet, kimyasal stabilite vb. Gibi gelişmiş özelliklere sahiptir.

Stookey camların kontrollü kristalleşmesini keşfetti [2].Daha sonra bir dizi çekirdeklenme ajanı veya katalizörü bulundu; TiO_2 , P_2O_5 , SnO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 , vb.Cam seramik, füze başlığı teknolojisi, astronomik teleskoplar, pişirme gereçleri vb. Alanlarda uygulama imkanı buldu.

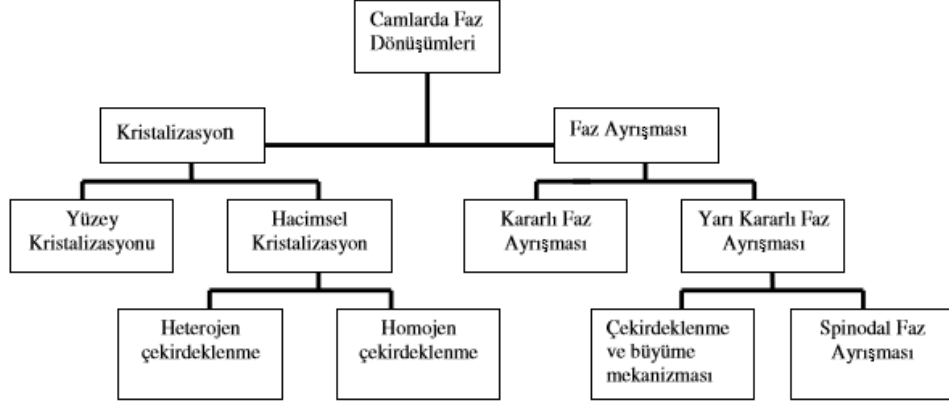
e) Diğer Teknik Camlar

Diğer ek avantajları nedeniyle uygulamaları olan cam sistemleri, optik soğurma, İyonik ve elektronik iletkenlik, doğal yarı iletken (Fosfat ve kalcogenide camlar), IR iletim malzemeleri ve bellek cihazları, bilimsel, teknik ve araştırma uygulamaları olan bazı cam sistemleri burada kısaca tartışılmaktadır.

Alkali oksit camları birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır. alkaligerminat camları (Ge_2O-R_2O), alkali-tellürit (Te_2O-R_2O), alkali Fosfat camları ($P_2O_5-R_2O$), alkali-borat ($B_2O_3-R_2O$) cam sistemleri önemli alkali-oksit cam sistemleridir [57-59].

2.3 Camlarda Faz Dönüşümü

Camlarda faz dönüşümleri, kristalizasyon ve faz ayrışması olmak üzere iki şekilde olur. Kristalizasyon, yüzey kristalizasyonu ve hacimsel kristalizasyon olarak ikiye ayrılır. Faz ayrışması da kararlı ve yarı kararlı faz ayrışması şeklinde ayrılır. Şekil 2.3 te Camların Faz Dönüşüm Diyagramları görülmektedir.



Şekil 2.3 Camların Faz Dönüşüm Diyagramı

2.3.1 Kristalizasyon

Kristalizasyon, baştaki cam bileşimiyle aynı bileşime sahip olan veya olmayan bileşikteki kristal fazın hacmen artması ve büyümesidir. Kristalizasyon, düzensiz amorf bağ uzunlukları ve kuvvetleri farklı olan yapıdan, düzenli kristallenen bağ uzunlukları ve bağ kuvvetleri aynı olan homojen bir latisin oluşumudur. Amorf veya düzensiz bir yapıdan kristalin ve düzenli bir yapıya dönüşüm, sıvı fazdan olabileceği gibi amorf katılardan da gerçekleşebilir [60].

Cam fazda olan bir veya daha çok sayıda kristalin fazın çekirdeklenirilirip büyütülmesine kristalizasyon ve çekirdeklenip büyümesi işlemine kristalleşme adı verilir. Çekirdeklenen kristal fazlar, başlangıçtaki cam bileşimi ile aynı ya da farklı bileşimde olabilir. Camlar iki şekilde kristalleşir. Bunlar yüzey kristalizasyonu ve hacim kristalizasyonudur. Hacim kristalizasyonunda, kristallerin büyümesi malzeme içindeki farklı çekirdeklenme merkezlerinde aynı anda yada farklı başlar ve bütün hacime yayılarak devam eder ve kristalizasyon oluşur. Camın iç yapısında gerçekleşmeyen dış yüzeyinde ve farklı bir ara yüzey ile kesiştiği noktada veya bölgede çekirdeklenen fazların büyümesiyle yüzey kristalizasyonu meydana gelir. Yüzey kristalizasyonunda, kristallenen fazlar çoğunlukla ara yüzeye dik yönde büyür ve gelişirler.

Bu literatür çalışmasında ise halojen IR lambalarda kullanarak TiO₂ cam seramiklerinin yüzey kristalizasyonunu incelenmiştir[61]. Ticari sınıf Borofloat®33 borosilikat camında yüzey kristalizasyonu, 850°C'de 3 saatlik ısı işlem yapılarak etkili bir şekilde önlenmiştir[62]. Cam seramiklerin hazırlanmasında, çekirdekleştirici ajanların eklenmesiyle camların hacim kristalizasyonunun

geliştirilebilir olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, geleneksel olarak camların yüzey kristalizasyonu, yalnızca yüzeyleri çekirdeklenme sağlayan küçük parçacıklar kullanılarak geliştirilebilir. Isıl işlem görmüş numunelerde gerçekte hacim kristalleşmesinin meydana gelmediği Bunun yerine, çekirdekleştirici maddeler tarafından camın yüzey kristalizasyonu kolaylaştırılır olduğu görülmüştür. Camların kristallenmesi hacim ve yüzey kristallenme olarak sınıflandırılır [63]. Yüzey kristalizasyon işlemi, düşük cam geçiş sıcaklığının (yaklaşık 13 nm derinliğinde olduğu ölçülen) bir üst yüzey bölgesi, yüzey ve hacim kristalleşme sıcaklıkları arasındaki sıcaklıklarda, sadece daha hareketli yüzey bölgesindeki malzeme kristalleri oluşturmak ile ilişkilidir[64].

2.3.2 Çekirdeklenme

Kristallerin başlangıcı büyümesi ve gelişimi çekirdeklenme prosesiyle açıklanmaktadır. Çekirdeklenme cam bileşenlerinin iç kısmında bulunan moleküllerde kendiliğinden oluşmakta ise buna homojen çekirdeklenme denir. Çekirdeklenme cam bileşenlerinin iç kısmında yabancı partiküller üzerinde yada yüzeyin diğer yüzeylerle temas bölgesinde gerçekleşiyorsa heterojen çekirdeklenme olarak adlandırılır. Cam yüzeyinde Yüzey kristalizasyonu gerçekleştiğinden iç bölgelerde kristalleşme gerçekleşmez. Kristalleşme cam kütlesinin içinde başlayıp tüm cam kütlesinde gerçekleştiğinden hacim kristalleşmesi adını alır ve cam seramik üretiminde yüzey kristalizasyonuna göre daha önemli bir yer tutar. Atom grupları, çekirdek oluşana veya oluşturana kadar yeniden düzenlenir ve düzensizleşirler. Pek çok çekirdek oluşur ve yüzey alanlarının büyük olması nedeniyle yüksek serbest enerjileri vardır. Çekirdeklenme, ayrı bir termodinamik fazın lokalize oluşumudur. Çekirdeklenme bir gaz, sıvı veya katı fazda meydana gelebilir. Çekirdeklenme yoluyla oluşabilecek bazı faz örnekleri şunlardır:

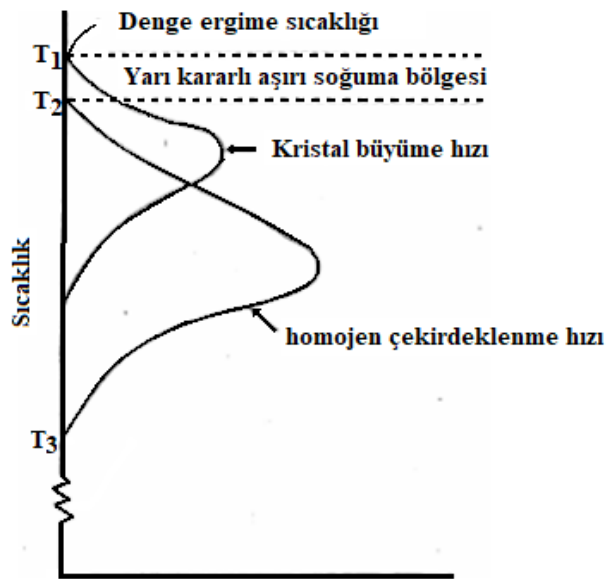
- 1) Gazda: Doymuş buharda sıvı damlacıklarının oluşturulması;
- 2) Sıvı içinde: gaz kabarcıkları, kristaller (örneğin sudan buz oluşumu) veya camsı bölgelerin oluşumu;
- 3) Katı halde: amorf ve hatta katı malzemelerdeki boşluk kümelerinin Kristalin çekirdekleşmeyle Bu gibi katı hal çekirdeklenme örneği yarı iletken endüstrisi için önemlidir.

Çekirdeklenme proseslerinin çoğu kimyasaldan ziyade fizikseldir. Çekirdeklenme normalde sıvı veya buharla temas eden yüzeylerdeki çekirdeklenme bölgelerinde oluşur. Sıvı içerisindeki asılı parçacıklar veya küçük kabarcıklar da çekirdeklenme bölgeleri sağlar. Buna heterojen çekirdeklenme denir.

Tercihli çekirdeklenme bölgeleri olmayan çekirdeklenme, homojen çekirdeklenmedir. Homojen çekirdeklenme kendiliğinden ve rastgele gerçekleşir, ancak ortamın aşırı ısıtılmasını veya aşırı soğutulmasını gerektirir[65].

2.3.2.1 Homojen çekirdeklenme

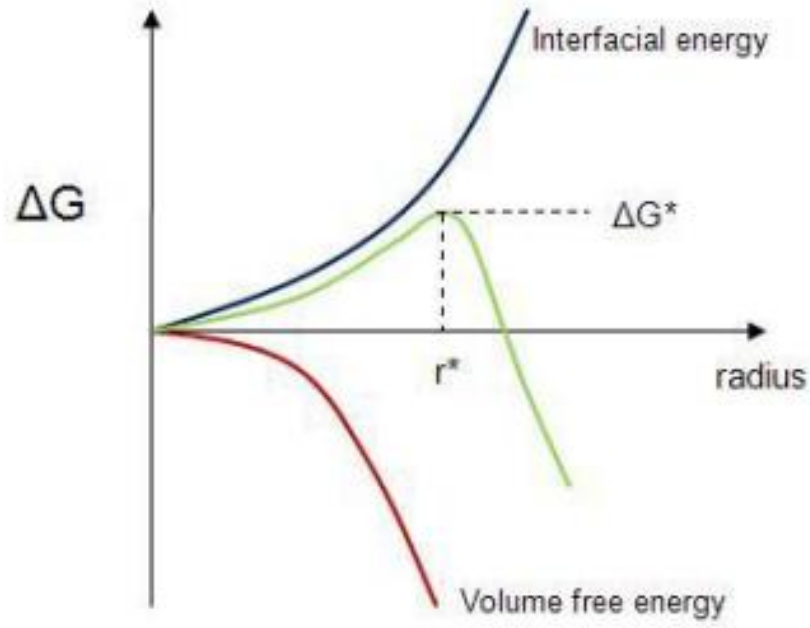
Homojen çekirdeklenmenin meydana gelebilmesi için, sıvının denge ergime sıcaklığının altına aşırı soğutulması gerekir. Ergime sıcaklığının altında yarı kararlı bölge olarak adlandırılan bir sıcaklık aralığında ölçülebilir hızlarda bir çekirdeklenme meydana gelmez. Ancak çekirdeklenme elemanlarının ilavesi ile bu bölgede kristal büyüme sağlanabilir. Yarı kararlı bölgenin altındaki sıcaklıklarda kristalizasyonu kontrol eden iki faktör vardır. Çekirdeklenme hızı ve kristal büyüme hızı. Soğuma sırasında viskoziteleri hızlı bir şekilde artan cam gibi sıvılarda çekirdeklenme ve büyüme hızlarının maksimum olduğu sıcaklıklar vardır. Bu sıcaklıkların altında viskozitenin çok yüksek olması nedeniyle, çekirdeklenme ve büyüme için gerekli olan atomik düzenlemeler ve difüzyon önlenir. Viskoz bir sıvının çekirdeklenme ve büyüme hızının sıcaklıkla değişimi Şekil 2.4 'de gösterilmiştir [66].



Şekil 2.4 Viskoz Bir Sıvı İçin Homojen Çekirdeklenme ve Büyüme Hızları

Küçük boyutlu kristallerden oluşan bir yapının elde edilebilmesi için çekirdeklenme hızının maksimum olduğu bir sıcaklık bölgesinde çekirdeklenme ısıl işleminin uygulanması gerekir. T1 denge ergime sıcaklığının altındaki T1-T2 yarı kararlı sıcaklık bölgesinde çok küçük boyutlu çekirdekler oluşur. Ancak, küçük kristallerin ergime sıcaklıklarının büyük kristallerden daha düşük olması nedeniyle, bu tür küçük boyutlu kristaller kararlı olmayıp düşük bir ergime sıcaklığına sahiptirler ve bunun sonucunda da kararlı hale gelmeden tekrar ergirler. Homojen çekirdeklenmenin meydana gelmesi için, çekirdeklerin belirli bir boyuta ulaşarak kararlı hale gelmesi gerekir [66].

Heterojen çekirdeklenme ile karşılaştırıldığında (yüzeylerdeki çekirdeklenme bölgelerinde başlar), Homojen çekirdeklenme, üniform bir maddenin iç kısmında çok daha fazla zorlukla oluşur. Çekirdeğin oluşturulmasıyla yeni bir fazın sınırlarında bir arayüzey oluşumu anlamına gelir. Maksimum heterojen çekirdeklenme sıcaklığının (erime sıcaklığı) altında soğutulmuş, ancak homojen çekirdeklenme sıcaklığının (saf madde donma sıcaklığının) üstünde olan sıvıların süper soğutulmuş olduğu söylenmektedir. Bu, amorf katı maddeler ve diğer metastabil yapılar yapmak için faydalıdır, ancak endüstriyel kimyasal işlemlerin ilerlemesini geciktirebilir veya döküm bağlamında istenmeyen etkiler yaratabilir. Süper soğutma, çekirdekleşmenin itici gücü olan süper doymunluğu beraberinde getirir. Süper doymunluk, yeni oluşan katıdaki basınç buhar basıncından düşük olduğunda meydana gelir ve birim hacim başına serbest enerjide sıvı ve yeni oluşturulan katı faz arasında bir değişiklik meydana getirir. Serbest enerjideki genel değişim, ΔG negatif olduğunda çekirdeklenme gerçekleşir[65]. Şekil 2.5 r- ΔG çap-serbest enerji grafiği görülmektedir.

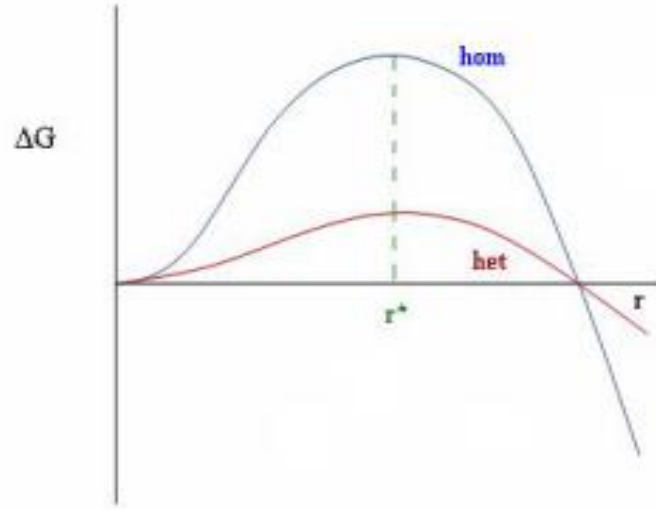


Şekil 2.5 r- ΔG çap-serbest enerji grafiği

Her fazın yüzey enerjisine dayanarak bir arayüz oluşturmak için bir miktar enerji tüketilir. Varsayımsal olarak eğer bir çekirdek çok küçükse (kararsız çekirdek olarak bilinir), eğer çekirdeğin yüzey serbest enerjisi kritik çaptan küçükse çekirdeğin enerjisi büyümeye yetmez ve yok olur çekirdeklenme gerçekleşmez. Çekirdeklenmenin oluşup oluşmayacağı çapın-Serbest enerjiyle değişimi ile belirlenir ve çekirdeğin çapı r , kritik çap olan r^* değerini geçerse çekirdeklenme gerçekleşir. $r = r^*$ olduğu durumda ise reaksiyon dengededir ve çekirdeklenme gerçekleşmeye başlar.

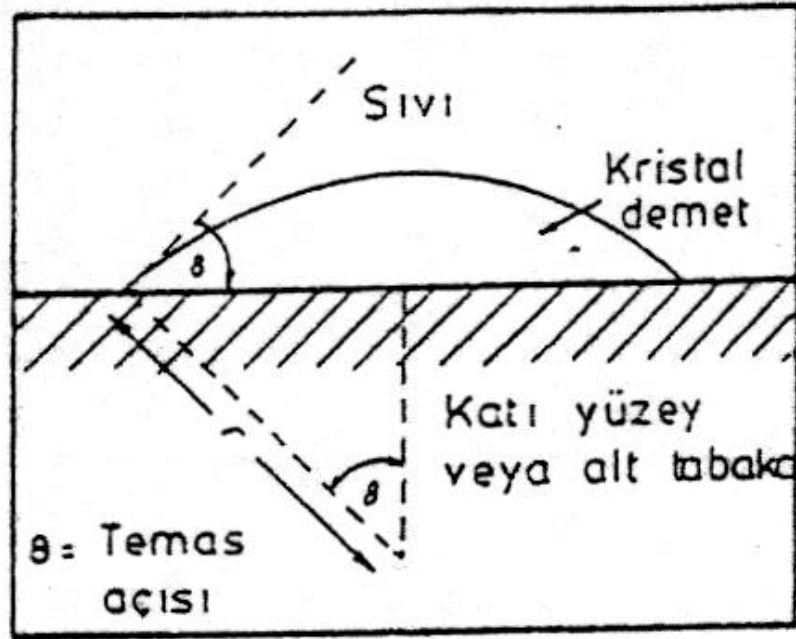
2.3.2.2 Heterojen çekirdeklenme

Heterojen çekirdeklenme, homojen çekirdeklenmeden çok daha sık meydana gelir. Heterojen çekirdeklenme, faz sınırları veya empürite gibi tercih edilen bölgelerde oluşur ve homojen çekirdeklenmeden daha az enerji gerektirir. Şekil 2.6 da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Homojen ve heterojen çekirdeklenme için gerekli enerji miktarı

Bu gibi tercih edilen bölgelerde, etkin yüzey enerjisi daha düşüktür, böylece serbest enerji bariyerini azaltır ve çekirdeklenmeyi kolaylaştırır. Şekil 2.7 da gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Katı tabaka üzerinde çekirdek oluşumu

Yüzeyde, fazlar arasında sıfırdan büyük olan ıslanma - temas açıları nedeniyle çekirdeklenme artar, parçacıkların çekirdeklenmesini kolaylaştırır. Heterojen çekirdeklenme için gereken serbest enerji, homojen çekirdeklenme ürününe ve temas açısının bir fonksiyonuna eşittir:

$$\Delta G_{heterojen} = \Delta G_{homojen} * f(\theta)$$

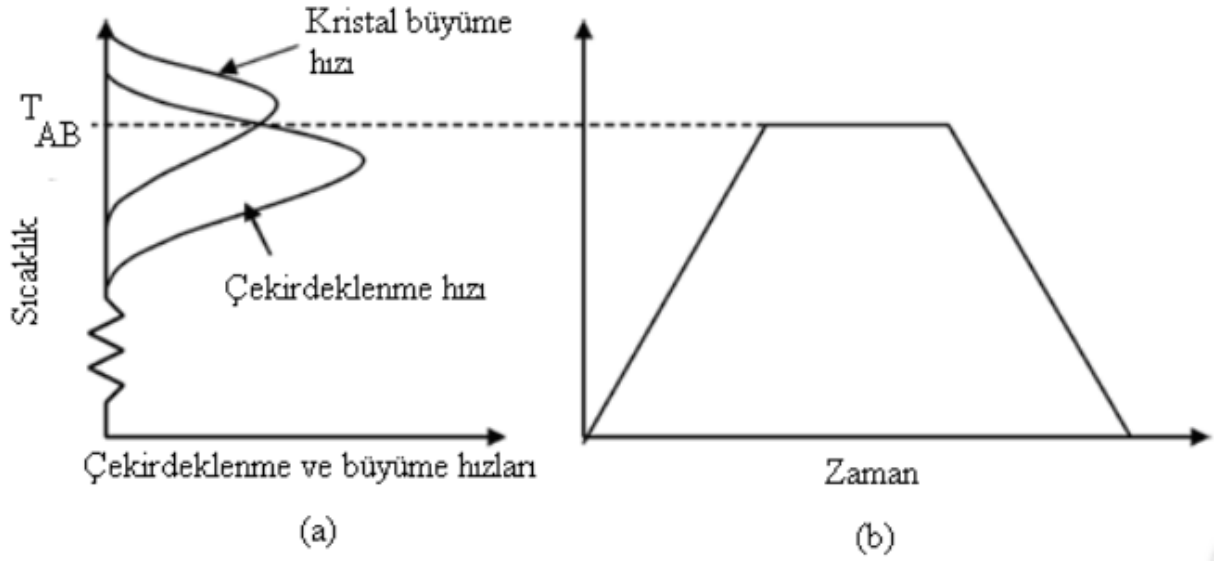
$$f(\theta) = \frac{1}{2} + \frac{3}{4} \cos\theta - \frac{1}{4} \cos^3\theta$$

Heterojen çekirdeklenme için, ihtiyaç duyulan bariyer enerjisi azaltılır ve daha az süper soğutma gerekir. Islanma açısı, ihtiyaç duyulan enerjiyi azaltarak çekirdeklenmeyi kolaylaştırır. Kritik yarıçapın değişmeden kaldığını not etmek önemlidir. Bununla birlikte, çekirdek şeklini etkileyen ıslanma açısı nedeniyle hacim, heterojen çekirdeklenme için önemli ölçüde daha düşük olabilir[65].

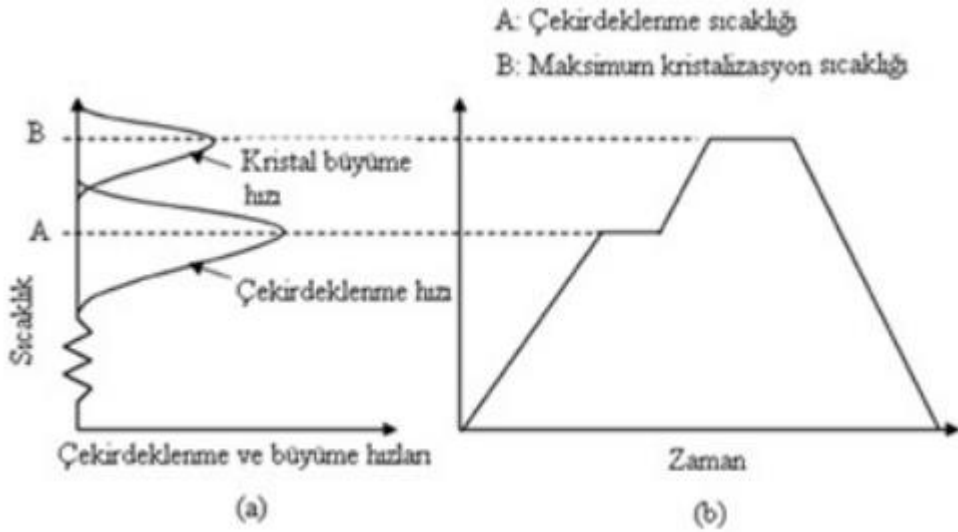
Heterojen çekirdeklenmede çekirdeklenme yapının merkezindeki yabancı partiküllerin etrafında, yüzeyinde oluşur. Heterojen çekirdeklenmede en önemli olan spesifik özellik, çekirdeklenme katalisti ile çekirdeklenen kristal fazlar arasındaki arayüzey geriliminin yüksek olmamasının gerekliliğidir.

Arayüzeydeki gerilimi yüksek olduğunda, çekirdeklenmeye karşı termodinamik olarak engele sebep olan yüzeyin enerjisi büyüyerek, düşük aşırı soğumalarda çekirdeklenmenin meydana gelmesine engel olur bu yüzden arayüzey gerilimi düşük ve yüzey enerjisi küçük olan ortamda aşırı soğuma miktarı düşük olsa bile çekirdek oluşma eğilimi yüksektir. Bu sebepten dolayı heterojen çekirdeklenmenin yüzeydeki etkisi, kristal-eriyik-katalist faz sınırlarındaki kesişim noktalarındaki θ açısının teması belirler.

Bir veya birkaç kademeli ısı işlemler uygulanarak çekirdeklenme ölçümleri yapıldığında, ölçümlerin sonucu olarak çizilen çekirdeklenme ve partiküllerin büyüme eğrileri, birbirleriyle kesişim gösterirse, partiküllerin çekirdeklenebileceği ve büyüyebileceği tek bir sıcaklık kullanılabilir yada birkaç farklı kademe sıcaklığı kullanılabilir. Eğrilerde kesişimi az ise çekirdeklenme spesifik olarak bileşiğin bileşimine göre görece düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilir ve göreceli olarak daha yüksek bir sıcaklıkta çekirdeklerin büyütülebileceği ve belirlenebilecek büyüklüğe ulaşana kadar beklenilebileceği bilinir.



Şekil 2.8 Tek kademeli ısıtım ile camın cam-seramiğe kristalizasyonu
 (a) Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızı eğrilerinin sıcaklığa bağlılığı ve üst üste kesişimi,
 (b) Tek kademeli ısıtım

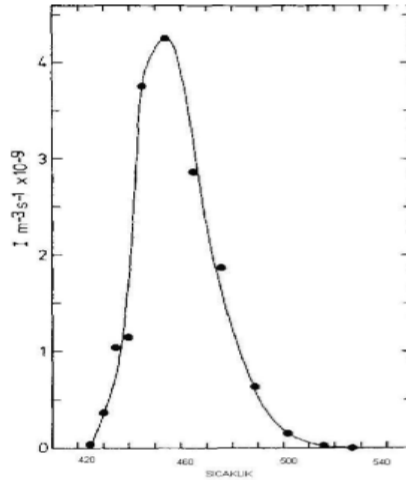


Şekil 2.9 Cam-seramiklerin temsili kristalizasyonu.
 (a) Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının sıcaklıkla değişimi,
 (b) İki kademeli ısıtım

2.3.2.3 Tek bileşenli sistemlerde çekirdeklenme hızı

Tek bileşenli sistemlerde yaygın olarak genellikle çekirdeklenme yapının yüzeyinde heterojen olarak çekirdeklenir. Yüzeyde gerçekleşen bu heterojen çekirdeklenmenin hızı cam yüzeyinin mekanik ve kimyasal özellikleriyle değişir. Hacim olarak çekirdeklenme çok nadir olarak görülür ve çekirdeklendirici eklenmeden elde edilme ihtimali çok düşüktür. Tek bileşenli cam sistemlerinde herhangi bir çekirdeklendirici

olmadan çekirdek yüzey enerjisini geçerek homojen çekirdekleşebilir ve hacimsel çekirdeklenme gerçekleşebilir. Örnek olarak $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $3\text{BaO} \cdot 5\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ sistemleri gibi birçok tek bileşenli veya yüksek miktarda etkin tek bileşen içeren sistemlerde hacimsel çekirdeklenme görülebilir. $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ sisteminde diğerlerine nazaran göreceli olarak çekirdeklenme hızı kolay ölçülür. Literatürde serbest enerji değerlerine sahip olunması sebebiyle en çok araştırılan sistemlerdir[67–68]. $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ sistemi için farklı sıcaklıkların çekirdeklenme hızına etkisi şekil 2.10 da gösterilmiştir. Genel olarak değerlendirilirse çoğu cam ve cam seramiğin sıcaklık-çekirdeklenme grafiği şekil olarak yaklaşık aynı şekil yapısına sahiptir. Literatürden aldığımız Grafikte 445-465 °C sıcaklık aralığında maksimum çekirdeklenme hızının $4-4.5 \times 10^9 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ aralığında gerçekleştiği görülür. Bu sıcaklık aralığında maksimum çekirdeklenme hızına sahip olan yapıda bu sıcaklık değerlerinin altında karasız halde bulunan çekirdek çekirdeklenemezken, bu sıcaklık aralığının üzerindeki sıcaklıklarda yeniden kristalleşme meydana gelir.



Şekil 2.10 Cam $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ bileşimi için çekirdeklenme hızı-sıcaklık grafiği

2.3.2.4 Kristal büyüme

Çekirdek kritik boyuta ulaştığında, yüzey enerjisini geçer ve kararlı hale gelerek etrafına yeni birimler ekleyerek, çekirdekler ekleyerek ve birleşerek büyümeye başlar. Kristalleşme işleminin bu aşaması kristal büyütme olarak bilinir. Çekirdeklenme ve kristal büyümesi, kristalleşme sırasındaki birincil katı partikül oluşum süreçleridir ve malzemenin kristal büyüklüğü dağılımlarının belirlenmesinde büyük etkileri vardır. Kristal büyümesi ve büyüme yapısı uzun zamandır bilim

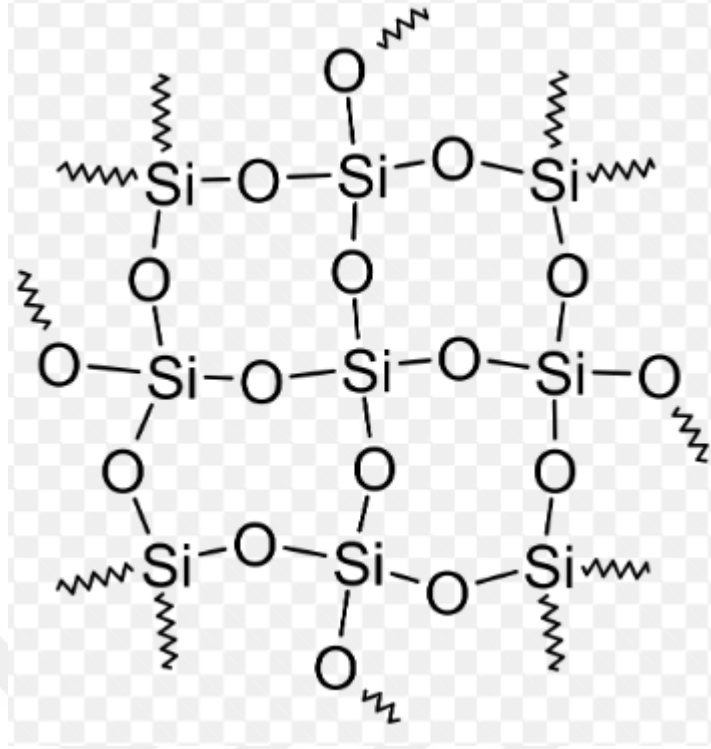
adamlarının ilgisinin merkezinde olmuş ancak şimdiye kadar hala net olarak anlaşılammıştır. Kristal büyümesiyle ilgili birçok teori geliştirilmiştir. Ancak hiçbir büyüme mekanizması için genelleştirilememiştir. Kristalizasyondan sonraki aşaması partikül büyüme, kristal büyümedir. Çekirdek kararlı bir hale ulaştıktan sonra, belirli bir sıcaklık aralığı ve doyma derecesi ile kontrollü olarak büyüme oluşur. Atomların çekirdeğin yüzeyine geçiş hızı ve kristal yapının oluşma hızı büyüme hızını belirler. Endüstriyel kristalleştiricilerin tasarımı ve kristalleşme prosesleri, kristal büyüme kinetiğinin hesaplanmasına dayanır. Kristal büyüme kinetiği ile ilgili veriler mevcutsa, bu hesaplamalar yapılabilir[69].

2.4 Camı Oluşturan Oksitler ve Cama Etkileri

Cam, fiziksel olarak bakarsak bir katıdır. Camın belirli bir erime noktası olabilir yada olmayabilir. Cam katı halde erime noktası olmadığı durumda aşırı soğutulmuş bir sıvıdır. Bundan dolayı camın kristalleşmesine mani olacak kadar yüksek bir viskozitededir. Kimyasal olarak ise SiO₂ içerikli kumların, alkali ve toprak alkali bileşiklerinin ve diğer cam yapıcı çekirdeklendirici maddelerin bozundurulmaları ve eritilmeleriyle oluşur. Polimerler gibi uçucu olmayan inorganik oksitlerden meydana gelirler. Genel olarak alkali ve toprak alkali silikatların birleşimiyle oluşan kompleks bir malzemedir. Camın yapısı hakkında yapılan olan araştırmalara göre düzensiz olarak sıralanmış SiO₄ tetralarından oluşan bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bu yapı ayrıca ortamın nötrlüğünü sağlayan alkali iyonları da içermektedir. Camlar ergime noktası olarak düşünülürse oldukça yüksek sıcaklıklarda viskoziteleri çok yüksektir. Bundan dolayı kristallerin oluşabilmesi için gereken atom hareketliliği çok zorlaşır. Ancak yeterli yüksek sıcaklığa ısıtılmasıyla kristallenebilir cam haline gelir.

a) Silis

Silika, doğada, her biri diğerlerinden biraz farklı olan 13'ten fazla farklı yapıda meydana gelir. Fiziksel özellikler farklı olabilir, ancak kimyasal özellikler yapıdan bağımsız olarak aynı kalır. Birçok özelliğini daha iyi anlamak için, silisyum dioksidin moleküler yapısı hakkında temel bir fikrimizin olması önemlidir. Silika yapısının yapı taşı SiO₄ 'dir. Kristalin silika formlarının yapısı, SiO₄ sürekli birbirine bağlanarak tekrarlanması ile oluşur. Silisyum dioksit, silisyumun atmosferdeki oksijene maruz kalmasıyla oluşur.



Şekil 2.11 Si-O tetrahedrasının temsili şekli

Silisyum dioksitin moleküler yapısı hakkında bazı gerçekler aşağıdaki şekildedir;

- Her -O-Si-O-bağı arasında oluşan açı 109.5° dir. Bununla birlikte, kuvarsta bu açı 144° civarındadır.
- Tetrahedranın parçaları arasında eşit olmayan bir yük dağılımı vardır, merkez oldukça pozitif ve köşeler kuvvetli negatiftir. Bu, Si-O bağının güçlü polaritesinden kaynaklanmaktadır.
- Gaz halinde, silisyum dioksitin yapısı doğrusal $O = Si = O$ molekülleri oluşturur.
- Her bir SiO_4 tetrahedraları, köşelerdeki bitişik tetrahedralarla birleştirilir ve üç boyutlu bir yapı oluşturulur.
- Bitişik tetrahedraların silisyum atomlarıyla arasındaki oksijen atomları tarafından oluşturulan "köprü" silisyum dioksitin benzersiz özelliklerinden biridir.
- Tetrahedral yapısı silisyum dioksit molekül sertliğini etkiler.
- Si-O bağının uzunluğu yaklaşık 0.16 nm 'dir.

Yapı her silisyum atomunu çevreleyen dört oksijen atomu gösterdiğinden silisyum dioksit moleküler formülünün neden SiO_2 olduğunu merak ediyor olabilirsiniz. Bunun nedeni, her tetrahedranın dört oksijen atomunun her birini komşu tetrahedra

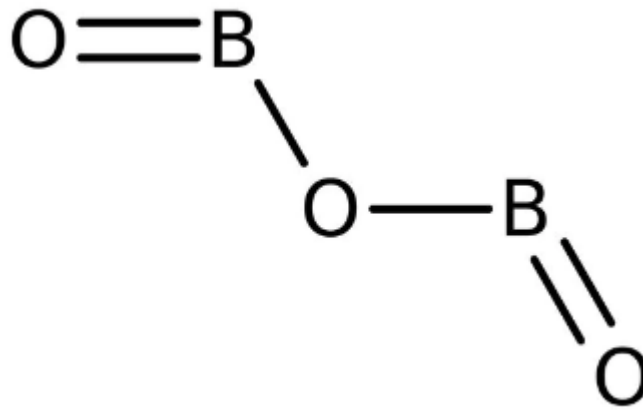
ile paylaşmasıdır, bu da net kimyasal formülü SiO_2 yapar. Kuvars'a ek olarak, farklı sıcaklık ve basınç koşulları altında, doğada bulunan birçok kristalin silikon dioksit formları vardır. Yüksek sıcaklık koşullarında silika, tridimit ve kristobalit formunda bulunurken, yüksek basınç bölgelerinde seifertit ve kolesit olarak bulunur.

Son olarak SiO_2 ; camın en önemli yapı maddesidir, ergitilmiş haldeki camın viskozitesini yükseltir, camın termal şok direncini artırır, asitlerin cama zarar vermesini engeller direnç kazandırır, termal genişmesini azaltır, çalışma sıcaklığını artırır, mekanik özelliklerini iyileştirir ve mukavemetini artırır.

b) Bor Oksit

Bor oksit (B_2O_3) camın yapısına etkisi olan çok önemli oksitlerden biridir. Saf olmayan bor oksit camı kararlı olup ticari olarak değerlidir. Silikayla beraber kullanıldığında ise borosilikat bazlı camların temelini oluşturur. Bu camlar ise ticari camlar olarak çok önemlidir. Bor oksit farklı bileşikler şeklinde bulunur. Bordan cam yapımında yararlanılan bileşikler; Borik asit, Susuz borik asit, Borik dekahidrat, boraks pentahidrat ve susuz boraks gibi.

Genellikle cam yapıcı olarak borik asit yada boraks kullanılır. Borun cama ilavesiyle camın termal genişleme katsayısı düşer ve ısıyla dayanıklı hale gelir. Bor camı yansımaya, parlaklığa ve çizilmeye karşı dirençli hale getirir. Asitlere karşı direncini artırır. Camın şekillendirilebilirliğini, işlenebilirliğini artırır.



Şekil 2.12 B-O bağ yapısı

c) Alüminyum Oksit

Alümine camlaştırıcı etkisinin yanında düzenleyici oksit olarakta görev yapar. İçinde bulunduğu yapıya göre düzenleyici yada silika tetrahedrası gibi davranarak yapıya etki eder. Alümina camın şekillendirilebilirliğini artırır. Alüminanın ergime sıcaklığı yüksek olduğu için bulunduğu bileşiğin ergime sıcaklığını genellikle artırır. Belirli bir orana kadar Camın kristalizasyonuna engel olur. Termal şoklara direncini yükseltir.

Camın yapısını değiştirerek sertleştirir. Camın çizilmeye ve korozyona karşı direncini yükseltir. Kimyasal dayanıklılığına pozitif yönde etki yapar. Camın bu özellikleri göstermesi için yapı içerisine %5 e kadar ilavesi yeterlidir. Alüminanın cama etkisi tek başına bağlı değildir camın içindeki diğer bileşiklerin oranına da bağlıdır. Silikalı ve alüminalı sistemde kalsiyum gibi bileşikler olursa 3 lü faz diyagramları değerlendirilerek daha düşük ergime sıcaklıkları bulunabilir. Ergime sıcaklıkları 3 lü faz diyagramlarının görece olarak 2 li faz diyagramlarından daha düşüktür. Ayrıca camdaki kalsiyum oksit miktarı düşükse alümina kimyasal direnci artıracak etki yapar. Kalsiyum oksit miktarı artar ise de kimyasal direnç düşer. Alümina katılan camlarda çalışma aralığı genişler. Tavlama ve çalışma sıcaklığını düşürerek ekonomikliği sağlar. Alümina camın akışkanlığını azaltarak mekanik direncini artırır. Termal şok direncini artırarak yüksek sıcaklıklarda çalışılmasına olanak sağlar. Alümina camın sağlamlığının artırırken kristallenme eğilimini düşürür.

d) Sodyum Oksit

Sodyum oksit kimyasal olarak Na_2O olarak gösterilir. Cam oluşumunu kolaylaştırıcı etkiye sahip oksitlerden olmakla beraber camın yapısını bazikleştirir. Silikayla birleşik oluşturarak sodyum silikat bazlı camların temelini oluşturur. Ergimiş camın viskozitesini düşürür. Camların işlenebilirliğine olumlu yönde etki eder. Termal genişleme katsayısını artırır ve termal şoka direncini azaltır. Camın ihtiva ettiği sodyum miktarı arttıkça tavlama sıcaklığında düşüş görülür. Üretilen camlarda sodyum bileşiği olarak sodyum karbonat kullanılır. Camlarda kullanılan diğer bilinen Na_2O bileşikleri ise soda, boraks, sodyum nitrat, tuz, sodyum feldispat, sodyumbikarbonat, sodyum hidroksittir.

e) Potasyum Oksit

Potasyum oksit Ka_2O kimyasal bileşiği şeklinde gösterilir. Camın düzenlenmesine yardımcı diğer oksitlerden biridir. Sodyum oksite yakın özellikler sergiler. Potasyumun partikül çapı, sodyumun partikül çapına göre daha büyük olduğundan dolayı camın içindeki hareketi kısıtlıdır ve hareketliliği düşürür. Potasyum camların elektriksel direnci yüksektir ve çalışma aralığı geniştir. Potasyum oksitin sodyum oksite göre silikayla ötektik noktası daha yüksek olduğu için ergime noktası daha yüksektir ve ergitilmesi zorlaşır. Potasyum oksit, kurşun oksitle beraber yada tek başına kristal camlarında kullanılır. Potasyumun doğadaki kaynağı potasyum tuzları olmakla birlikte doğada Potasyum karbonat, potasyum nitrat, potasyum feldispat, potasyum klorür, potasyum sülfür gibi kaynaklardan elde edilir.

f) Kurşun Oksit (PbO)

Kurşun oksit PbO kimyasal bileşiği şeklinde gösterilir. Kurşun oksit eski zamanlardan beri cam yapımında kullanılan en önemli bileşiklerden biridir. Kurşun oksit camın yapısına iki şekilde katılır kurşun monoksit ve kurşun tetraoksit. Kurşun monoksit(PbO) alkalilerde ve asitlerde çözünebilir ve ayrıca bazı klorlu çözeltilerde çözünebilirken suda çözünmez. Kurşun tetraoksit (Pb_3O_4) kırmızı kurşun olarak bilinir $500-550\text{ }^{\circ}C$ de bozunur ve PbO ya dönüşür. Kurşun tetraoksitte suda çözünemez. Genellikle cam yapımında kurşun tetraoksit kullanılır.

Kurşun oksit yoğunluğu artırıcı bir etki yaparak camın yoğunluğunu artırır. Camların yansıma özelliğini yükseltir. Kurşun oksit camların ergime sıcaklığını düşürmekle beraber kesilebilirliğini de artırır. Kurşun oksit ve silikadan oluşan cam sistemlerinde yüksek oranda %80 üzeri kurşun oksit içeren camlar kolayca oluşturulur. SiO_2 ile bileşik oluşturan PbO camın şekillendirilebilirliğini artırır.

g) Magnezyum Oksit

Magnezyum oksit kimyasal olarak MgO şeklinde gösterilir. Magnezyum oksitin $2800\text{ }^{\circ}C$ de ergidiği bilinmekle birlikte partikül büyüklüğünün düşürülmesi ile ergime sıcaklığı kısmen düşürülebilir. Magnezyum oksit suda az çözünürken asitlerin içinde ise tamamiyle çözünmektedir. Magnezyum oksit doğada magnezyum karbonat, magnezyum sülfat, dolomit, talk ve deniz suyunda bulunur ve bu bileşiklerden elde edilir. Cam üretimi göz önüne alındığında en çok dolamitten elde edilen magnezyum oksit kullanılır. Magnezyum oksit cama kalsiyum oksite benzer şekilde etkiler. Camın akışkanlığını kalsiyum oksite göre daha çok azaltır. Bu sebeple cam fazı

çabuk katılaşıır. Cam üretiminde kristallenmesi istenmediği için kristallenmeye karşı dirençli olsun diye magnezyum oksit eklenir. Magnezyum oksit camın ergime sıcaklığını düşürücü bir etki yaparak, kristallerin büyüme hızını düşürür. Magnezyum oksit camın opaklığını düşürerek parlaklığını artırıcı etki yapar ve çabuk katılaşmayı sağlar.

h) Baryum Oksit

Baryum oksit kimyasal olarak BaO şeklinde ifade edilir. Baryum oksit doğada baryum oksit, baryum karbonat, baryum sülfat, barit ve baryum silikattan elde edilir ve cama ilave edilir. Baryum oksit camın porozitesini düşürerek yoğunluğunu artırır. Cam içinde kurşun oksitin özelliklerine benzer özellikler sergiler. Alkali oksitler dışında ve PbO hariç akışkanlığı artıran en ucuz bazik asitlerden biridir. Elektriksel direnci kurşun oksite çok yakındır. Baryum oksit camda opaklığı düşürerek parlaklığı artırıcı etkiye sahiptir. Camın kimyasal direncini kalsiyum oksit kadar etkilemez. Baryum oksitli camların, kurşun oksitli camlara göre mekanik olarak sertliği çok daha fazladır. Baryum oksit yüksek miktarlarda eklendiğinde camda sararma meydana gelir.

i) Demir Oksit (FeO)

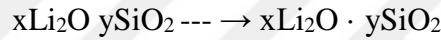
Demir oksit kimyasal olarak FeO şeklinde gösterilir. Demir oksitler doğada hematit, manyetit ve vüstit olarak bulunur. Demir oksit +2 ve +3 değerli demir iyonu içeren oksitlerdir. Demir oksit +2 iyon içeren bir ferroksittir. Hematit +3 demir iyonu içerir, manyetit ise +2 ve +3 değerlikli demir iyonu içerir ve bu şekilde tanımlanırlar. Cam içinde demiroksitlerin olabildiği kadar düşük olması istenir. Çünkü demiroksit iyon değerliğine göre renklenmesine sebep olur buda transparan camlarda istenmeyen bir özelliktir.

k) Lityum Oksit

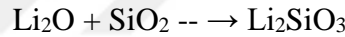
Kimyasal olarak Bileşik formülü Li₂O yani dilityum oksittir. Moleküler Ağırlık: 29,8814. En yüksek erime noktasına sahip elementlerden biri olan Lityumun, oksitlisidir. Çözünmeyen lityum hidroksit oluşturmak için su ile çok yavaş reaksiyona girer. Kolayca hava ve su karbondioksiti emer. Cam ve bazı metallerin yüksek sıcaklık korozyonuna dayanamazlar. Lityum oksit kolayca karbondioksitle reaksiyona girer ve yüksek su emme oranına sahiptir, bu nedenle hava geçirmez kapta saklamanız gerekir. Beyaz katı bir tozdur ve sert kabuklu yapıya sahip, iyonik

bileşiklerdir. Lityum oksit 2.013 görelî yoğunluğu sahiptir ve 1567°C sıcaklıkta erir. 2600°C kaynama noktası ve yaklaşık 700°C-1200°C aralığında sinterlenir, bu elemanların ilk ana grup (IA) (alkali metal) oksit olduğu için neredeyse en yüksek erime noktasına sahiptir. Su ile eriyebilir, suda çözünür, kuvvetli alkali LiOH oluşturur. Genel olarak, bir lityum oksit, lityumun oksijenle kavrulması ile oluşur. Lityum iyon yarıçapı küçük olduğu için, polarizasyon kapasitesi nispeten güçlü olan ve bu nedenle, yanma reaksiyonu ürünleri özellikle lityum oksit ve lityum peroksittir.

$4\text{Li}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}$ Hava ile LiOH veya Li_2CO_3 oluşabilir. CO_2 ile bozulma veya Su ile teması kuvvetli alkali lityum hidroksit oluşturur. $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH}$ Lityum oksit asit tuzu ile reaksiyona girer. Yüksek sıcaklıkta, lityum oksit birçok metal ile metal oksit, lityum hidroksit ve lityum karbonatla bileşikler oluşturur ve eski haline daha saf bir şekilde dönebilir.



Lityumoksitler silika veya alümina reaksiyona girip sinterlenebilir, kuvvetli bağlar oluşturabilir.



1) Diğer Oksitler

Antimuanpentaoksit	(Sb_2O_5)
Arsenik trioksit	(As_2O_3)
Çinko oksit	(ZnO)
Fosfor penta oksit	(P_2O_5)
Kalsiyum oksit	(CaO)
Zirkonyum oksit	(ZrO_2)
Kalay oksit	(SnO_2)
Titan oksit	(TiO_2)

2.5 Bileşim Ve Özelliklerine Göre Camlar

Camlar; tek bileşenli, iki bileşenli ve çok bileşenli camlar olarak 3'e ayrılırlar. Bileşimlerine göre en önemli camlar;

a) Soda-Kireç-Silikat Camları ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$)

Ticari olarak üretilen camların büyük çoğunluğu Soda-Kireç-Silikat Camlarıdır. SiO tek başına yaklaşık 1700°C gibi yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. Ticari olarak silikanın tercih edilme sebebi kolay temin edilebilmesi, çok bulunduğu için doğal olarak ucuza temin edilmesi ve çok iyi cam yapmak özelliğine sahip olduğu içindir. Silisyum dioksite, sodyum oksit eklenmesiyle ergime sıcaklığı düşürülür. Kasiyum oksitte ise sistemin kimyasal kararlılığı artırır. Camın kimyasal olarak kararlılığını artırmak için bunlar dışında çok düşük oranlarda magnezyum oksit ve alümina eklenebilir. Soda-kireç-silikat camlarında da Diğer camlarda olduğu gibi alkaliler camın kimyasal kararlılığında düşüşe sebep olurlar. Tipik olarak bileşimleri ağırlıkça %70-75 SiO_2 , %10-15 Na_2O , %8-10 CaO , %1,5-2 Al_2O_3 , %1,40-1,60 MgO , %0,50-0,70 K_2O , %0,15-0,20 BaO , %0,15-0,20 SO_3 , %0,10-0,15 Fe_2O_3 aralıklarında bileşikler içerir.

b) Bor-Silikat Camları ($\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)

Bor-Silikat Camlarının kararlı karışmazlık ve yarı kararlı karışmaz oldukları bölgeler vardır. İkili faz diyagramını göz önüne alırsak karışmazlık likidüsün üzerinde ise kararlı karışmazlık, likidüs eğrisinin altında ise yarı kararlı karışmazlık olarak adlandırılır. Yarı kararlı karışmazlık istendiği için Ca ve Li gibi katyonların eklenmesiyle istenilen gerçekleşir. Etil silikat ve boratların hidroliz edilmesiyle amorf bor-silikat antikorozyf kaplama şeklinde kullanılır. Bor silikatlar sol-jel prosesiyle elde edilen jellerin sıcak preslenmesiyle de cama dönüşürler. Bundan daha da önemli olan bor silikat sistemleri ise üçüncü bir birleşik eklenmesiyle oluşan sistemlerdir. Sodyum oksit içeren bor silikat camları en çok ve yaygın olarak kullanılan cam sistemini oluştururlar. $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ camları alkali içerirse karakteristik olarak yarı kararlı faz ayrışması gösterirler. Oluşan bu özellikten faydalanılarak, silis içeriği %94-96 seviyelerine ulaşan saflıklarda ve düşük termal genişlemeye sahip camlar oluşur. Oluşan bu silikat camlar ve bunların farklı bileşenlerine sahip ürünler meydana gelir. Bu camlara Vycor camı adı verilir.

c) Kurşun-Silikat Camları ($\text{Na}_2\text{O-PbO-SiO}_2$)

Sodyum oksit, kalsiyum oksit ve silisyum dioksit ten oluşan soda kireç camlarına kalsiyum oksit çıkartılıp onun yerine kurşun oksit eklenmesiyle oluşan camlara kurşun silikat camları denir. Soda kireç camları içerik olarak %15 miktarında CaO ile sınırlıyken kurşun silikat camlarında kurşun oksit oranı %80 ve daha da üzerine çıkarılabilir. Kurşun oksit ergime sıcaklığını düşürücü etki gösterir. Camın şekillendirilebilirliği artar. Bu camlar dekoratif olarak kullanılır bunun dışında absorbe etme özelliği sebebiyle x-ışınlarında radyasyon karşısında kalkan olarak kullanılır.

d) Alumina-Silikat Camları

Alümina silikat camları teknolojik olarak çok önemlidir. Alümina ve silikatın dışında alkali ve toprak alkali oksitler de içerir. Alümina içeriği %7-57 mol aralığında kısmen düşük sıcaklıklarda faz ayrışması göstermesi alümina içerikli camların önemli bir özelliğidir. Alkali ve toprak alkalilerin eklenmesiyle faz ayrışmasına direnç göstermesi sağlanır. Potasyum alümina silikat(PAS), lityum alümina silikat(LAS) ve magnezyum alümina silikat(MAS) camları alümina silikat camlarının bazı türleridir.

e) Fosfat Camları

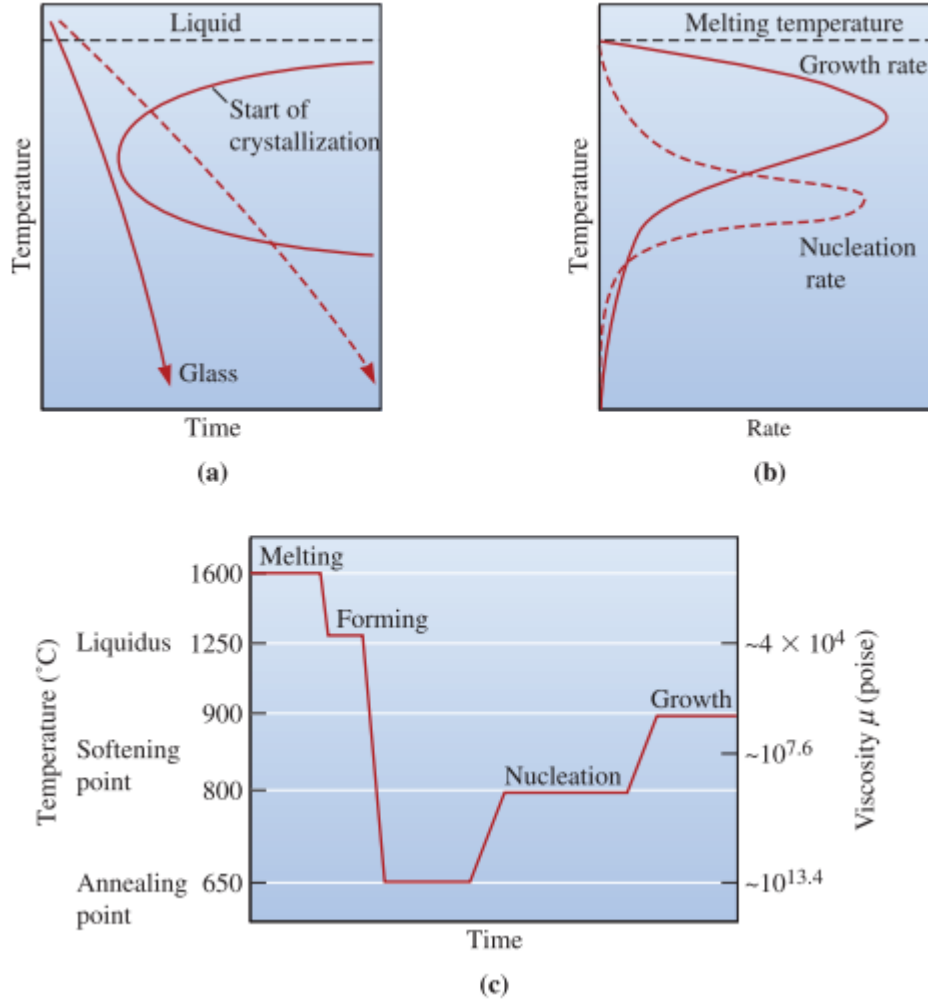
Fosfat camları alkali oranı düşük olduğu için veya alümina yüksek olduğu için yapı olarak silikat camlarıyla çok benzerlik gösterirler.

3. CAM-SERAMİKLER

Camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen ürünlere cam seramikler denir ve cam seramikler çok kristalli malzeme grubu içine girer. Camdan Cam seramik elde etmek için yapılan kristalizasyon işlemi sırasıyla çekirdeklenme ve kristal büyütmesi adımlarından oluşur. Cama eklenen çekirdeklendirici metal ve oksitler camın kristalizasyonu ile cam seramik elde edilmesinde etkin rol oynarlar. Cam seramiğin kristalin fazları çekirdekleştiriciler sayesinde oluşan çekirdeklerin üzerinde büyürler. Isıl işlem şartlarına ve camın bileşimine göre kristalizasyondan sonra cam seramiğin içinde bir miktar kalıntı cam fazı olabilir. Bu kalıntı faz ise cam seramiğin özelliğini etkileyebilir[70].

Cam seramikler, amorf camlardan elde edilen kristalimsi malzemelerdir. Genellikle, cam-seramik önemli bir kristallik(% 70-99) seviyesine sahiptir. Cam seramiklerin oluşumu Don Stookey tarafından keşfedilmiştir. Cam seramikler ile camın şekillendirilebilirliği ve yoğunluğundan faydalanabiliriz Ayrıca, çok düşük gözeneklilik içeren bu ürün, presleme veya üfleme gibi geleneksel cam oluşturma teknikleriyle üretilerek elde edilebilir.

Bir cam-seramik üretiminde ilk adım, kristalleşmenin biçimlendirme sıcaklığından soğutma sırasında oluşmamasını sağlamaktır. Silikat bazlı camlar için CCT ve TTT diyagramları gibi sürekli ve izotermal bir soğutma dönüşüm şeması oluşturulabilir. Şekil 3.1 (a), bir cam için bir TTT diyagramını gösterir. Cam çok yavaş soğursa, dönüşüm çizgisi geçilir; kristallerin çekirdeklenmesi ve büyümesi, kontrolsüz bir şekilde başlar. Çeliğe alaşım elementlerinin eklenmesi gibi, okside modifiye edici oksitlerin eklenmesi, dönüşüm eğrisini daha uzun sürelere kaydırır ve yavaş soğutma oranlarında bile sapma oluşumunu önler. Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi, kesinlikle, bu tartışma için CCT (TTT değil) diyagramlarını kullanmalıyız.



Şekil 3.1 Cam seramik üretmek için:

- (a) Kristalleşmenin başlamasını önlemek için soğutma hızlı olmalıdır.
- (b) Düşük sıcaklıklarda çökeltilerin çekirdeklenme hızı yüksektir, yüksek sıcaklıklarda çökeltilerin büyüme oranı yüksektir.
- (c) $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ camları için gösterilen, cam-seramik üretimi için tipik bir ısıl işlem profili.

Kristal fazın çekirdeklenmesi iki şekilde kontrol edilir. İlk olarak, camın içine TiO_2 gibi çekirdeklendiriciler eklenir, diğer oksitler ile reaksiyona girerek çekirdeklenme bölgelerini sağlayan fazları oluşturur. İkinci olarak, uygun sayıda çekirdeği sağlamak için bir ısıl işlem tasarlanmıştır; çekirdeklenme hızını en üst düzeye çıkarmak için sıcaklık nispeten düşük olmalıdır [Şekil 3.1 (b)]. Genel kristalleşme hızı, çekirdeklenme meydana geldiğinde kristallerin büyüme hızına bağlıdır; bu nedenle, büyüme oranını en üst düzeye çıkarmak için daha yüksek sıcaklıklar gerekir. Sonuç olarak, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ cam-seramikleri için Şekil 3.1 (c) 'de gösterilene benzer bir ısıl işlem programı kullanılabilir. Düşük sıcaklıktaki adım çekirdeklenme bölgeleri sağlar ve yüksek sıcaklıktaki adım kristallerin büyüme hızını hızlandırır. Bu şekilde

numunenin %99 kadarı kristalleştirilebilir. Cam seramiklerin bu özel yapısı, genellikle düşük bir termal genleşme katsayısı ve yüksek sıcaklık korozyon direnci ile iyi mekanik dayanım ve tokluk sağlayabilir. Bu özellikleri sergileyen en önemli cam seramik $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemidir. Bu sistemden elde edilen malzemeler mutfak eşyaları ve sobaların seramik üstler için kullanılır. Bu cam seramiklerin diğer kullanım alanları ise iletişim, bilgisayar ve optik uygulamalarda kullanılır.

3.1 Cam-Seramik Üretimi

Cam seramikler genel olarak üretilen bir camın istenilen şekle getirilerek camın kontrollü kristalizasyonu ile elde edilir. Yani gelenekselleşen cam seramikler önce camın üretilmesiyle başlar sonra cam şekillendirilir ve daha sonra kristalizasyon aşamalarından geçerek son halini alır. Dikkat edilmesi gereken bazı durumlar vardır. Üretilen cam seramiğin ergime sıcaklığı refrakterlerin bozunma sıcaklığından düşük olmalı ve kolay işlenebilmelidir. Cam seramik bileşiminde lityum oksit miktarı arttıkça fırın refrakterlerinin zarar görme ihtimali de artar. Alümina içeriğinin artmasıyla çalışma aralığı daralır ve çalışma sıcaklığı artar. Cam seramikteki cam ne kadar kararlı olursa işleme aşamasında kristalize olmasına o kadar engel olur. Üretilen cam eğer döküm aşamasında kristallenirse mukavemeti düşer. Kristalizasyon işlemi kontrolsüz kristallenmeye ve gerilmeye ne kadar az sebep olursa o kadar iyi olur. Kristallenmeye ve gerilmeye sebep olursa mukavemeti düşer[70].

3.2 Cam-Seramiklerin Üretiminde Kullanılan Çekirdeklendiriciler

Çekirdeklendirici, belirli ısı ile işlemle çekirdeklenme göstermeyecek camın çekirdeklenme göstermesine yardımcı olur. Ayrıca Çekirdeklendirici camın içinde az olan hacimsel çekirdeklenmeyi yüksetmek için de kullanılır[71]. Camların kristalizasyonu yapılırken gerekli çekirdeklenme hızının sağlanmasıyla cam seramiğin mekanik özellikleri yükseltilerek ince taneli yapılar oluşturulur. Camın yüzeyinin kristalleşmesiyle sağlanan özellikler cama cam-seramik dememiz için yeterli değildir. Bu nedenle hacimsel olarak blok şeklinde yapının tamamının kristalizasyonunu sağlamak gerekir yada hacim kristalizasyonunun olabildiği kadar yüksek oranda olması gerekir. Çekirdeklendirici içermeyen camlarda çekirdeğin yüzey serbest enerjisini aşması çok zorlaştığı için homojen çekirdeklenme ihtimali ve hacim kristalizasyonu gerçekleşme ihtimali düşüktür ve zordur. Bu nedenle cam

içerisine çekirdeklenme hızını artıran çekirdekleştiriciler kullanılır. Çekirdeklendiriciler cam içine eklendiğinde yoğunluğu artırır. Cam içinde çekirdeklendiriciler kontrollü soğutma ve yeniden ısıtma esnasında çökelir ve kristalin fazlar için heterojen çekirdeklenecek bölge görevi görürler. Çekirdeklendiriciler faz ayrışmasına yardımcı olarak çekirdeklenmeyi hızlandırır. Çekirdeklenme ve büyüme işlemlerinden önce amorf faz meydana gelir ve faz ayrışması değişik mekanizmalarla camın kristalizasyonunu etkileyebilir. Amorf fazda fazların ayrışması çekirdeklenmenin itici gücünü artırır. Ayrışan partiküllerin arayüzeyinde tercihli bölgelerde çekirdeklenir ve atomsal hareketlilik artar.

Cam seramiklerin çekirdeklenmesi için çekirdeklendirici olarak bakır, gümüş, altın, platin gibi metalleriyle Li_2O , P_2O_5 , V_2O_5 , ZrO_2 , TiO_2 oksitleri de kullanılabilir. Çekirdeklenmeye etkileriye katı fazda faz ayrışmasına sebep olmalarıdır. Camın içinde çözünen bu oksitler, faz ayrışması esnasında çoğunlukla bir oksitli bileşik olarak kristalleşir. Cam içinde çözünmüş durumda olan bu oksitler başka fazların büyümesi için çekirdeklenme merkezi görevi görür. Her çekirdeklendiricinin etkin olarak çalıştığı belirlenmiş farklı cam sistemleri bulunur. Ağırlık olarak %10 un altında alümina içeren bileşikler lityum disilikat fazını oluşturur. Lityum disilikatın en uygun olarak kullanılan çekirdeklendiricisi P_2O_5 tir. Yapılan çalışmada %65.7 mol SiO_2 ve %33.3 mol Li_2O içeren cama %1 mol P_2O_5 eklenerek P_2O_5 in lityum disilikat camının çekirdeklenme hızını nasıl etkilediği incelenmiştir [72]. Çekirdeklendirici olarak P_2O_5 kullanılan camın kullanılmayanla kıyaslandığında 500 C de 1000 kat fazla olduğu görülmüştür. Sıcaklığın azalmasıyla aradaki fark azalmış 450 C nin altında ise çekirdeklenme hızının eşitlendiği görülmüştür[73]. Lityum alümina silikat fazının meydana gelmesi için ise alümina oranı %10 un üzerinde olmalıdır ki ana faz olarak LAS faz oluşsun. Ana faz olarak ise LAS oluşursa çekirdeklendirici olarak TiO_2 kullanılır.

Renklendirici olarak metalik fosfat kullanılan camlara Örnek verecek olursak (LZS) $\text{Li}_2\text{O}.\text{ZnO}.\text{SiO}_2$, (LAS) $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ sistemleri, (MAS) $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ sistemleri en önemli örnekleridir. Metaller camlarda genellikle renklendirici olarak kullanılırlar. Çeşitli cam-seramikler ve bunların çekirdeklendiricileri tablo 3.1. de gösterilmiştir.

Tablo 3.1 Cam-Seramik Sistemleri ve kullanılan çekirdeklendiriciler

Sistemler	Çekirdeklendiriciler	Kristal faz
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 10\%$)	TiO_2 , $\text{TiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5+\text{ZrO}_2$	β -spodumen/ β -eucryptite katı çözelti
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$)	P_2O_5	Lityum disilikat, kuvars
$\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$	P_2O_5	Lityum disilikat, lityum zinc silikat, kuvars
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	TiO_2	Kordiyerit, kristobalit
$\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	TiO_2	Nepheline, hexacelsian
$\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	P_2O_5 , TiO_2	Willemite

Çekirdeklendiricinin etkisi çekirdeklenme işlemi esnasında oluşan çekirdek miktarıyla belirlenir. Çekirdeklendiricinin etkisi kristalize olan malzemenin incelen mikroyapısı ile görülür. Çekirdeklendirici, malzemenin çekirdeklenme sıcaklığına çıkılarak bu sıcaklıkta sabit tutulması esnasında basit oksit olarak ve oksit bileşiği olarak çökebilir.

3.3 Cam-Seramiklerin Özellikleri

3.3.1 Fiziksel ve kimyasal özellikler

a) Mikroyapı ve porozite

Cam seramiklerin özelliklerini sahip oldukları ince yapı belirler. Ticari olarak kullanılan cam seramiklerin tanecik boyutları birkaç mikron ve altındadır. Cam seramiklerin ihtiva ettiği kristal noyutları ise genellikle 200-300Å dır. Bazı cam seramiklerde çekirdek yoğunluğu az ve kristaller küresel olarak büyüyorsa kristalizasyon esnasında büyük taneli bir yapı elde edilebilir. Bu durumda malzemenin mukavemeti düşük olur. Cam seramiklerin ince yapılarına kıyasla alüminalı seramiklerin tane boyu 10-20 mikronlardadır. Cam seramik içindeki kristalin fazların yanında, kristalizasyonun ardından oluşan üründe, başlangıçtaki cam kompozisyonu ile benzer olmayan kalıntı faz da ihtiva eder. Ayrıca kristal fazların bileşimleri, hacim fraksiyonları ve yoğunlukları bilinir ise kalıntı fazın kimyasal bileşimi de hesaplanabilir. Hacim fraksiyonunun hesaplanabilmesi için farklı yöntemler bilinmektedir. Bu yöntemlerden biri, XRD kullanılarak kristal fazın hacim fraksiyonu belirlenir daha sonra eşleme standardı hazırlanır ve kristalin fazın miktarı entegre edilen pik şiddetlerinden belirlenir. Başka bir yöntem olarak ise cam ve

kristalin fazları ayırmak için bu ikisini farklı farklı, çözebilen kimyasal çözeltiler kullanarak sağlanır. Yaygın kullanılan bir teknik değildir ikinci durum çünkü her bileşiği çözebilecek kimyasal çözelti her zaman bulunamaz. LAS ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) sistemi gibi sistemler içeren yüksek termal genleşme direnci gösteren cam seramiklere 0.1 N HF eklenerek birkaç dakika tepkimeye sokularak daha sonra ise çok az miktarda borik asit ilave edilerek reaksiyon tanımlanabilir. Bu reaksiyona sokma işlemine bazı cam fazlarının çözünmediği de saptanmıştır.

Termal genleşmeye yüksek direnç gösteren cam seramikler kristalin fazın hacim kesri en düşük 0.86 ile en yüksek 0.90 arasında değişir. Bu cam seramiklerdeki kalıntı cam faz için hacim kesri yaklaşık 0.1 dir. LAS($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) sistemine magnezyum oksit ve bor oksit eklenmesiyle yapı daha karmaşık bir hal alır. Bu kompozisyonlardaki kalıntı cam fazlarının hacim kesri yaklaşık olarak 0.3 civarındadır. Cam seramiklerde kristal ve cam fazın oranlarına göre mikroyapıları ve morfolojilerinde değişiklikler görülür. Cam seramik içindeki kristal fazın hacim kesri düşük ise içerikteki cam izole edilen kristaller içeren matris oluşturur. Cam seramiğin özelliğini de bu matris belirler. Hacim kesirleri yaklaşık aynı olan iki faz var ise bu iki faz iç içe girmiş ağ yapısı oluşturmaya çalışır.

Cam seramik içindeki kristaller, yönelmeye sebep olacak gerilme altında bulunmazlar. Bundan dolayı cam seramikteki kristaller cam fazdan çökelerek oluşurlar. Ayrıca gelişigüzel yönelirler. Bu gelişigüzel yönelmenin varlığı, özellik bakımından cam seramiğin izotropik olmasıyla açıklanır. Geleneksel yöntemler ile hazırlanan seramikler iyi paketlenmiş ve görünür poroziteleri sıfır gibi gözükse de, tamamiyle boşluksuz bir yapı olmaları çok zordur. Boşluksuz bir yapı yada sıfıra yakın bir boşluklu yapı oluşturmaları yani porozitesiz bir yapı oluşturmaları cam seramiklerin en değerli özelliklerindedir. Cam seramiklerin bu özelliğinden dolayı mukavemetleri yüksek olur.

b) Yoğunluk

Cam-seramiklerin yoğunluğu Tablo 3.2 de görülmektedir.

Tablo 3.2 Camların, seramiklerin ve Cam-Seramik Yoğunlukları

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-silika	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

Cam seramiklerde yoğunluk, cam seramiklerin içerdiği kalıntı cam fazların ve kristalin fazların yoğunluğu ile değişir. Cam-Cam seramik dönüşümü esnasında oluşan hacim değişimi genel olarak küçüktür. Camlardaki gibi cam seramiklerde de bileşimin içerindeki oksitler bileşiğin yoğunluğunu etkiler. Örnek olarak kurşun oksit yada baryum ilavesiyle cam ve cam seramiklerin yoğunluğu yükselir. Lityum oksit bazlı camların ise yoğunluğu düşüktür. Bu sisteme SiO₂ yada Al₂O₃ ün yerine BaO, CaO, MgO, PbO ve ZnO eklendiğinde çok daha yüksek yoğunluk elde edilmiştir.

Geleneksel cam sistemlerinin yoğunluğu kimyasal bileşimle belirlenebilir. Cam seramikte ise kristalin ve cam fazlar yoğunluğun belirlenmesinde önemlidir. Örnek olarak silika için kalıntı cam faz bileşenleri kuvars(2.65 g/cm³) ve kristobalitden (2.32 g/cm³) şeklinde yada karmaşık silika yapısında bulunabilirler. Bu durumlarda cam seramiğin yoğunluğu da farklılaşır. Kuvars, kristobalitden yüksek yoğunluğa sahip olduğundan dolayı bu fazların miktarlarındaki ufak bir değişim bile cam seramiğin yoğunluğunu etkilemeye yeter.

3.3.2 Mekanik özellikler

a. Mekanik mukavemet

Bir malzemenin mekanik mukavemeti kullanım alanını belirleyen en önemli mekanik özelliklerinden biridir. Cam seramikler içinde bu durum aynı şekildedir mekanik mukavemet çok önemlidir. Cam seramikte çatlak yada kırık meydana gelmeden termal şoka yani ani sıcaklık değişimine dayanabilme özelliği mekanik mukavemete etki eder.

Normal şartlarda oda sıcaklığında cam seramiklerde seramikler ve camlar gibi gevrek davranırlar. Griffith 'in hipotezine göre, yapı kusurları gerilmeleri çoğaltıcı etki yapar bu yapı kusurları numunedeki çatlaklar, boşluklar, yüzeydeki pürüzler başta olmak üzere her türlü kusur mukavemeti düşürücü etki yapar. Numune boyutu azaldıkça yönlenmiş çatlak oluşma olasılığı da azalacaktır. Bu sebeple cam fiberlerin, cam seramiklerden daha yüksek mekanik mukavemete sahip olmaları kaçınılmazdır. Çeşitli cam-seramiklerin mekanik mukavemetleri Tablo 3.3 'de verilmiştir.

Tablo 3.3 Cam-Seramikler ve Diğer Malzemeler İçin Kırılma Modülü Değerleri

Malzeme	Kırılma modülü MNm ⁻²
Camlar	55-70
Cam-seramikler	70-350
Elektriksel porselen (sırsız)	70-80
Elektriksel porselen (sırlı)	80-140
Yüksek alüminalı seramikler (%95 Al ₂ O ₃)	200-350

Tablo 3.4 Cam-Seramik Sistemleri İçin Kırılma Modülleri

Cam-seramik sistemleri	Çekirdeklendirici	Kırılma modülü (MNm ⁻²)
Li ₂ O-SiO ₂	yok	30-50
Li ₂ O-SiO ₂	P ₂ O ₅	110-398
Li ₂ O-ZnO-SiO ₂	P ₂ O ₅	176-340
Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	TiO ₂	112-122
MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	TiO ₂	119-259
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	TiO ₂	120
BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	TiO ₂	55-64
ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	TiO ₂	38-131
ZnO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	ZrO ₂	69-103
Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	TiO ₂	84
Na ₂ O-BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	TiO ₂	89-114

Tablo 3.4.'de farklı cam-seramik sistemlerinin kırılma modülleri verilmiştir.

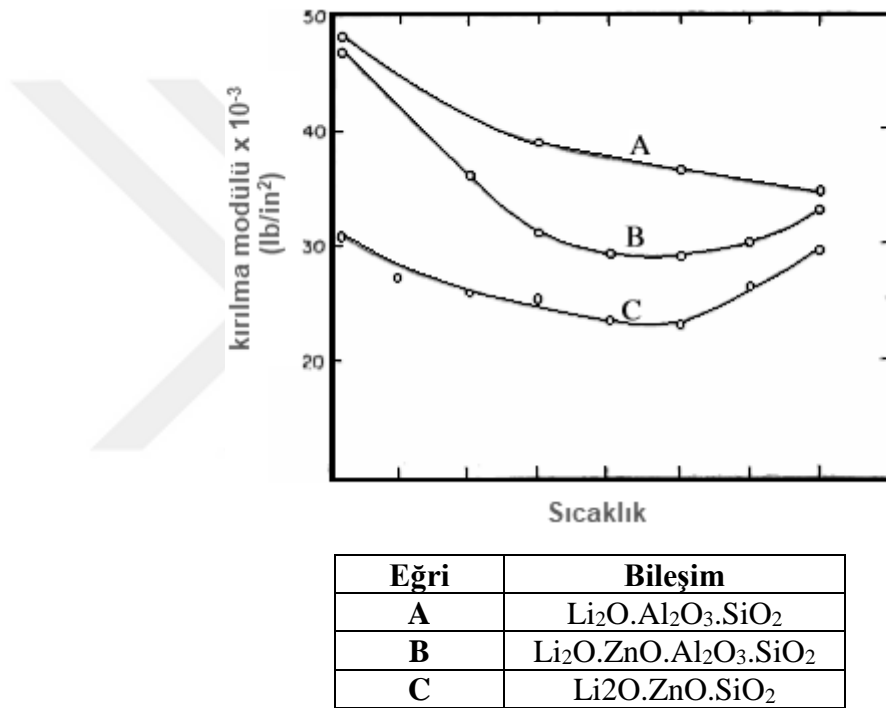
Mukavemet mekanizması diğer malzemelerde olduğu gibi cam seramiklerde de cam seramiğin bileşimine ve uygulanan ısı işleme göre çok farklı değişiklikler gösterebildiği görülür. Tablo 3.4. e bakılırsa;

- 1) Tabloda görüleceği gibi farklı çekirdeklendiricilerin ve bileşiklerin mukavemet üzerindeki etkilerini değerlendirebiliriz. Çekirdeklendiricisiz LS cam seramiğinin mukavemeti 30-50 aralığında iken aynı bileşiğe P_2O_5 in çekirdeklendirici olarak eklenmesiyle mukavemet 110-398 arasında olmuştur burada da görüleceği gibi çekirdeklendirici olarak P_2O_5 in ilavesiyle mukavemet çok yüksek derecede artış göstermiştir. LS ana kristalin fazına ZnO bileşiğinin eklenmesiyle LZS sistemi elde edilerek bu sisteme de çekirdeklendirici olarak P_2O_5 eklendiğinde düşük mukavemetin arttığı görülmüştür.
- 2) MAS($MgO.Al_2O_3.SiO_2$) sistemi cam seramikleri de yüksek mukavemet gösterirler. Bunun nedeni de ana faz olarak kordiyerit içermesidir. Bu sistemdeki cam seramiklerde kristalin fazla cam fazı arasında ısı genleşme katsayısının uyumsuzluğu düşüktür ve bu sebepten dolayı cam seramiğin içindeki gerilmeler de düşüktür.
- 3) LAS($Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$) cam seramik sistemi çok düşük termal genleşme katsayısına sahiptir. Yüksek ısı şok direnci gösterirler. Bu özellikler cam seramik sisteminin ayırt edici ve büyük öneme sahip özellikleridir. Bu cam seramiklerin mukavemeti, kardiyarit içeren cam seramiklerden düşüktür ve sebebiyse bu sistemin içindeki gerilmelerdir. Termal genleşme katsayısı çok düşük olan beta-spodümen kristalin çevresinde gerilmeler oluşturarak çatlaklara sebep olmasa bile mekanik mukavemeti düşürecek etkiye sahiptir.

Termal genleşme katsayısı düşük olan bileşikler veya kristallar içermeyen LAS($Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$) cam seramik sistemlerinin mukavemeti yüksek olur. Yüksek mukavemetli sistemleri genel olarak düşük alümine içeriğine sahiptir. Ana kristalin fazı kuvars, kristobalit veya LS2(lityum disilikat olur. Yapılan araştırmalarda bu tür malzemelerin mukavemeti yaklaşık 286 MNm^{-2} dir. Mekanik mukavemete ısı işlemin etkisi: yapılan araştırmalarda sistemi oluşturan bileşiklerin yapısı ve mikroyapıların geliştirilmesi için yapılan ısı işlemlere değinilmiştir. Yapılan ısı işlemler sonucunda fazın kimyasal yapısı bileşimi değişiklik göstermezken

kristaloğrafisi değişir. Kristalografik yapıdaki değişiklik ise mukavemeti etkiler. Düşük miktarlarda K_2O ihtiva eden LAS($Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$) cam seramik sistemine çekirdeklendirici olarak metalik gümüş kullanılarak yapılan araştırmalar sonucunda mukavemetin etkilendiği görülmüştür. Isıl işlemden önce aşındırılan zımparalanan numunelerde ısıl işlem sıcaklığı $500^{\circ}C$ den $900^{\circ}C$ ye çıkartıldığında mekanik mukavemette artış görülmüştür. LS2 cam seramiklerine yapılan ısıl işlemlerin mukavemet üzerine etkisi yapılan araştırmalarla ortaya çıkartılmıştır [70]-[74-77].

Sıcaklığın mekanik mukavemete etkisi: Şekil 3.1.'de $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ (LAS) içeren malzemelerin sıcaklıkla etkileşimi gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Cam-Seramiklerin Kırılma Modüllerinin Sıcaklıkla Değişimi

Bazı bileşiklerin mukavemetinde başta düşüş olduğu görülür. belirli bir düşüşten daha sonra ise bir yükseliş olduğu görülür. A eğrisinde LAS($Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$) bileşimine sahip cam seramik sisteminin mukavemeti sıcaklığın artışıyla beraber hemen hemen düzenli bir şekilde düşüş sergilemiştir. B eğrisinde ise LZAS($Li_2O.ZnO.Al_2O_3.SiO_2$) bileşimine sahip cam seramik sistemi işe başlangıçtaki mukavemetini sıcaklığın artışıyla kaybetmiştir ama sıcaklık artışı devam ettikçe mukavemeti başlangıç değerinden daha düşük olsa sıcaklığın artışıyla artış göstermiştir. Sıcaklık yükseldikçe bileşimler yumuşama ve ergime eğilimindedir bununla birlikte doğal olarak malzemenin mukavemeti de azalır.

Araştırmalar da görülmüştür ki yapılan deneylerde alümina içeriği %95 olan seramikler 400-500 °C de çok düşük mukavemet gösterir iken, farklı bir cam sistemi olan soda kireç camının 200 °C de düşük mukavemet göstermiştir. Sıcaklık artışıyla atomların bağlanma kuvveti zayıflar bundan dolayı da mukavemet düşer. Bu sebepten dolayı belirli bir sıcaklıkta mukavemet minimum olur.

Cam seramiklerin mukavemeti darbe, basma ve çekme dayancıyla belirlenir. Seramiklerde ekme dayancı kullanılmadığı gibi cam seramiklerde de kullanılmaz. Cam seramiklerin ve birçok malzemenin darbe sırasında gösterdiği kırılma direnci mühendislik malzemeleri için çok önemlidir. Ayrıca darbe direncine yani malzemenin mukavemetine malzemenin tasarımı da etki eder. Basma mukavemeti ne kadar yüksek ise darbe direnci o kadar yüksek demektir. Ancak malzeme fazla sert ise, elastik modülün yüksek olması istenmez.

Kırılma tokluğu ve darbe mukavemeti birbirleriyle yakından ilgilidir. Malzeme içerisinde mevcut olan kristalin fazlardan daha yüksek termal genleşme katsayısına sahip olan kalıntı cam fazı ihtiva eden düşük termal genleşmeli cam seramik bileşimleri orta ykseklite termal genleşmeye sahip olan cam seramiklere göre daha düşük kırılma topluğu gösterirler.

3.3.3 Elastik zellikler

Malzemelerin elastik özelliklerinin bilinmesi, deformasyonları esnasında davranışlarını belirlemek için önemlidir. Cam seramiklerin E(elastik modülü), sinterlenen saf oksitli seramiklere göre daha düşük, geleneksel camlardan ve seramiklerden daha yüksektir. Tablo 3.5.'de bazı seramik malzemeler için elastik modülleri verilmiştir.

Tablo 3.5 Cam-Seramikler ve Diğer seramikler için Elastik Modülleri

Malzemeler	E değerleri (10^4 MNm^{-2})
Cam-seramikler	8,3-13,8
Fused silika camı	7,2
Soda-kireç-silika camı	6,9
Borosilikat camı (Pyrex)	6,6
Sinterlenmiş saf alümina (%5 porozite)	36,6
Yüksek alüminalı seramikler	27,6-36,6
Sinterlenmiş saf magnezya (%5 porozite)	20,7
Sinterlenmiş berilya (%5 porozite)	31
Elektriksel yüksek gerilim porseleni	6.6

Camların kimyasal bileşimi kabaca elastisite modülü ile bağlantılıdır. Birden fazla faz içeren seramiklerde elastik modül, camsı ve kristal fazların bir fonksiyonudur. Cam seramikler için Al_2O_3 , CaO ve MgO gibi oksitli bileşikler cam fazda bulunsa bile yüksek elastik modül sağladığı düşünülür ama aslında cam seramiklerin elastik modülünü ana kristal fazların elastik sabitleri belirler. Farklı içeriğe sahip cam seramik bileşimlerinin elastik modülleri örnek olarak tablo 3.6 da gösterilmiştir.

Tablo 3.6 Değişik Cam-Seramikler İçin 200 °C’de Ölçülmüş Young Modülleri

Cam-seramik	Young modülleri (MNm ⁻²)	Cam-seramikte mevcut ana kristal fazlar
$Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$	$10,4 \times 10^4$	β -spodumen, lityum metasilikat
$Li_2O.MgO.SiO_2$	$9,5 \times 10^4$	Kuvars, lityumdisilikat
$Li_2O.ZnO.SiO_2$		
Düşük ZnO içeriği	$8,7 \times 10^4$	Lityumdisilikat, kristobalit, kuvars
Yüksek ZnO içeriği	$7,3 \times 10^4$	Kristobalit, lityum çinko silikat ($Li_2O-ZnO-SiO_2$)
$Li_2O.ZnO.Al_2O_3.SiO_2$	$8,3 \times 10^4$	Silikaca zengin β -spodumen katı eriyiği, lityum disilikat

Tabloda LS2 camından üretilen cam seramiklerin elastik modülleri görülmektedir. Geleneksel camları için elastik modül 7.104 MNm^{-2} iken %35 $Li_2O.2SiO_2$ içeren cam seramiğin elastisite modülü 9.104 MNm^{-2} dir buradan da görüldüğü gibi cam seramiklerin elastik modülü klasik seramiklerden daha yüksektir. Hacim olarak ağırlıkça %20 $Li_2O.SiO_2$ içeren ve içeriğinde di silikat bulunmayan cam seramiklerin ise elastik modülü $7,9.104 \text{ MNm}^{-2}$ dür. Hacim olarak ağırlıkça %2 $Li_2O.SiO_2$ ve %29 $Li_2O.2SiO_2$ içeren cam seramiklerde kırılma tokluğu $8,7.104 \text{ MNm}^{-2}$ dir.

a. Sertlik ve aşınma direnci

Malzemelerin sertliği aşınma dirençleriyle doğrudan ilgilidir. Malzemelerin sertliğini ölçmede birçok farklı sertlik testi vardır.

Tablo 3.7.’de camların ve cam-seramiklerin sertlik değerlerini verilmektedir.

Cam seramiklerin sertlik değerleri ticari camların ölçülen sertlik değerlerinden daha yüksektir. Yüksek alüminalı seramiklerin sertlik değerleri de camların sertlik değerlerinden çok daha yüksektir.

Tablo 3.7 Camlar ve Cam-Seramiklerin Sertlik Değerleri

Malzeme	Test yükü (g)	Knoop sertliği (kg/mm ²)	D.P.H (kg/mm ²)
Cam-seramik 9606	100	689	631
	500	619	-
Cam-seramik 9608	100	703	707
	500	588	639
Cam 7740 (düşük genleşmeli borosilikat camı)	100	481	-
	500	442	-
Cam 7790 (%96 silika camı)	100	532	-
	500	477	-
Yüksek alümina seramikleri (>%93 Al ₂ O ₃)	100	1880	-
	500	1530	-

Cam seramiklerin sertliklerinin ölçülmesinde, uygun koşullar altında aşındırılır ve oluşan aşınma miktarını ölçerek sertlik değerinin bulunabileceği düşünülmüştür. Klasik aşındırma sistemine tabi tutulan cam seramikler iyi derecede aşınmaya dirençli olduklarını göstermişlerdir. LZS cam seramik sisteminin paslanmaz çeliğe göre aşınmaya 10 kat daha dirençli olduğu görülmüştür. Eğer iki farklı cam seramik birbirleriyle temas ediyorsa aşınma dirençlerini bilmek çok önemlidir.

Tablo 3.8’ de değişik tipteki cam-seramiklerin parlatılan yüzeyleri arasında ölçülen dinamik ve statik sürtünme katsayıları verilmiştir.

Tablo 3.8 Cam-Seramikler İçin Sürtünme Katsayıları

Cam-Seramikler	Sürtünme katsayısı	
	Statik	Dinamik
Li ₂ O.ZnO.SiO ₂ (düşük ZnO silikatlar)	0,19	0,16
Li ₂ O.ZnO.SiO ₂ (yüksek ZnO silikatlar)	0,09	0,07
Li ₂ O.Al ₂ O ₃ .SiO ₂	0,16	0,14

3.3.4 Termal özellikler

a) Camların Termal Genleşmesi

Termal genleşmeyi tanımlayacak olursak kısaca sıcaklığın değişimi ile malzemenin boyutundaki değişim diyebiliriz. Termal genleşme mühendislik malzemeleri için oldukça önemli bir yere sahiptir. Örnek olarak cam seramiğin yüksek ısıya çok direncine sahip olmasını istiyorsak ısı genleşme katsayısını düşürmemiz gerekir. Cam seramikler ve metaller kompakt bileşikler halinde kullanılacaksa ısıtma ve/veya soğutma esnasında oluşabilecek gerilmeleri en aza indirmek için seçilen metal ve

cam seramiğin ısı genleşme sayıları birbirine yakın seçilmelidir ki yapı sağlam kusursuz kalabilsin. Birçok endüstriyel ve ticari uygulamada malzemenin boyutsal olarak kararlı olması istenir. Bunun içinde termal genleşme katsayısı olabildiği kadar düşük olsun istenir.

Genel olarak cam seramik sistemlerini düşünecek olursak ısı genleşme katsayılarının çok geniş bir aralığa sahip olduğu görülür. bazı cam seramikler negatif termal genleşme katsayısı gösterirken bazıları sifıra yakın termal genleşme katsayısı gösterir. Bazı cam seramikler düşük termal genleşme katsayısı gösterirken bazıları pozitif termal genleşme katsayısı gösterir. Cam seramiklerde termal genleşme, kristal fazların miktarı, türü ve kalıntı cam fazın türü ve miktarına bağlıdır. Camların kristalizasyonundan sonra oluşan cam seramikler bilinen cam yapısından farklı termal genleşme özelliği gösterirler.

Örnek olarak yüksek genleşme katsayısına sahip cam seramiklerde ana faz kuvars, kristobalit ve $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ dir. Düşük genleşme katsayısına sahip cam seramikler ise yüksek ısı şok direnci gösterirken cam seramik sistemi ana faz olarak kordiyerit, β -spodumen ve β -eucryptite içerir. Bazı cam seramiklerin ısı genleşme katsayıları Tablo 3.9’da verilmiştir.

Tablo 3.9 Bazı Cam-Seramiklerin Termal Genleşme Katsayıları

Kristal tipi	Termal genleşme katsayısı ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (β -eucryptite)	86×10^{-7} (20-700 $^{\circ}\text{C}$) -64×10^{-7} (20-1000 $^{\circ}\text{C}$)
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ (aluminium titanate)	-19×10^{-7} (25-1000 $^{\circ}\text{C}$)
$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ (Cordierite)	6×10^{-7} (100-200 $^{\circ}\text{C}$) 26×10^{-7} (25-700 $^{\circ}\text{C}$)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (β -spodumen)	9×10^{-7} (20-1000 $^{\circ}\text{C}$)
$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Celsian)	27×10^{-7} (20-100 $^{\circ}\text{C}$)
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Anortit)	45×10^{-7} (100-200 $^{\circ}\text{C}$)
$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (Clinoenstatite)	78×10^{-7} (100-200 $^{\circ}\text{C}$)
$\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ (Magnesium titanate)	79×10^{-7} (25-1000 $^{\circ}\text{C}$)
$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (Forsterit)	94×10^{-7} (100-200 $^{\circ}\text{C}$)
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Wollastonite)	94×10^{-7} (100-200 $^{\circ}\text{C}$)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (lithium disilicate)	110×10^{-7} (20-600 $^{\circ}\text{C}$)
SiO_2 (Kuars)	112×10^{-7} (20-100 $^{\circ}\text{C}$) 132×10^{-7} (20-300 $^{\circ}\text{C}$) 237×10^{-7} (20-600 $^{\circ}\text{C}$)
SiO_2 (kristobalit)	125×10^{-7} (20-100 $^{\circ}\text{C}$) 500×10^{-7} (20-300 $^{\circ}\text{C}$) 271×10^{-7} (20-600 $^{\circ}\text{C}$)

3.4 Cam-Seramiklerin Kullanım Alanları

LAS($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) ve CAS($\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) cam seramik sistemleri çok düşük termal genleşme katsayısı istenen ve aynı zamanda da yüksek termal şok direnci gereken alanlarda ihtiyaca göre üretilir. Cam seramik fırın kapları, ocakların üzeri gibi sürekli termal değişimler olan işlerde kullanılırlar. Dental seramikler, eksik veya hasar görmüş dental yapıların yerini almak için kullanılan dental protez üretmek amacıyla tasarlanan sistemlerin bir parçası olan malzemelerdir. Mevcut lityum disilikat cam seramikler, tek diş restorasyonları üretmek için idealdir. Bu yenilikçi cam seramik, son derece estetik sonuçlar veriyor. Sertliği doğal dişlere benzer ve diğer diş cam seramiklerinden iki ila üç kat daha güçlüdür [78-81]. Güdümlü füzelerin kontrolünden kullanılan radarlarda cam seramiktir. Seçilen cam seramiğin yüksek termal şok direncine sahip olması gerekir bunun yanında iyi erozyon direnci göstermesi istenir. Elektriksel olarak bakılırsa da elektrik geçirgenliğindeki kayıplar %4 ün altındadır.

ZAS ($\text{ZnO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) esaslı, BaO, CaO ve SrO gibi ilaveler eklenen cam-seramiklerde yalıtkanlık kaybı düşüktür. Cam seramikler reaktörlerin kontrol çubuklarında kullanılır ve bu cam seramikler termal nötronlar için geniş çekim alanlarına sahiptir. Reaktör kontrol çubuklarında kullanılan cam-seramikler bor, indiyum ve kadmiyum ihtiva eder. Bu tür cam seramiklere Bakır oksit ilave edilmesiyle, dirençlerde ve elektron mikroskopların cam seramik parçalarında kullanılırlar. Ana kristalin faz olarak beta-kuvars, b-spodumen fazındaki LAS cam seramiklerine ZrO_2 veya TiO_2 eklendiğinde düşük ısıl genleşme, yüksek sıcaklık direnci ve transparanlık kazandırır. Bu tip cam seramikler mutfak malzemelerinde, teleskop aynalarında ve fırın üstlerinde kullanılırlar. LAS cam seramiklerine P_2O_5 eklenmesiyle kimyasal olarak dirençli ve dielektrik özellikleri iyi ürünler elde edilir. Bu tür cam seramikler elektronik yalıtımında kullanılır.

LZS ($\text{Li}_2\text{O}.\text{ZnO}.\text{SiO}_2$) cam-seramikleri takma dişlerin üretiminde ve kırık dişlerin boşluklarının doldurulmasında dolgu olarak kullanılmasında cam seramikler güçlendirici polimer kompozit olarak kullanılır. Diş yapımında kullanılmasının sebebi işe aşınmaya karşı yüksek direnç göstermesi, termal genleşme katsayısının düşük olması ve dolguda kullanılan kompozitin termal genleşme katsayısıyla birbirine

yakın olması dolayısıyla tercih edilir. Farklı olarak cam seramikler implantlarda da kullanılır kemik görevi görür.

Kordierit ana kristal fazındaki MAS cam seramiğine P_2O_5 , TiO_2 eklenmesiyle cam seramik yüksek mukavemete sahip olur, düşük genleşme sayısına sahiptir ve radar geçirgenliği çok iyidir. Bu tür cam seramikler füze başlığı ve radar kubbelerinde kullanılır. Cam-seramik sistemlerinin özellikleri ve kullanım alanları Tablo 3.10'da ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Tablo 3.10 Cam-Seramiklerin Kullanım Alanları

Sistem (katalist)	Ana kristalin faz	Özellik	Uygulama Alanı
$Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ (ZrO_2 , TiO_2)	β -kuvars, β -spodumen β -eucryptite	Düşük ısıl genleşme, Yüksek sıcaklık direnci, Transparanlık	Mutfak eşyaları Teleskop aynaları Fırın üstleri
$Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ (P_2O_5)	$Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$	Dielektrik özellikler Kimyasal direnç	Elektronik yalıtım
$MgO.Al_2O_3.SiO_2$ (P_2O_5, TiO_2)	Kordierit	Radar geçirgen Düşük genleşme Yüksek mukavemet	Füze başlığı Radar kubbesi
PbO, ZnO, B_2O_5, SiO_2 (F)	Rankinit	Isı ve vakum yalıtımı	Elektroteknoloji Mikroelektronik devreler Kapasitör
$BaO.Al_2O_3.SiO_2$ (TiO_2)	Selsian $BaTiO_2$	Yüksek mukavemet Termal şok direnci	Mutfak eşyaları
$SiO_2.Al_2O_3.MgO.K_2O$ (F)	Flogopit Mika	Tornalanabilir Dielektrik özellikler	Elektroteknoloji izolatör, hermetik eklemler
$SiO_2.CaO.Na_2O$ (P_2O_5)	Apatit	Vücuda uyum, Mukavemetli kimyasal direnç	Dişçilik, vücut protezleri
$SiO_2.Al_2O_3.MgO$ (TiO_2)	Mg-Al titanat	Sert, mukavemetli, Aşınmaya dirençli	İnşaat malzemesi
$SiO_2.Al_2O_3.MgO$ (TiO_2)	Volastonit	Sert, mukavemetli, Kimyasal dirençli	Dış cephe malzemesi
$SiO_2.Al_2O_3.MgO.CaO$ (sülfür, florit, oksit)	Volastonit, anortit, piroksen, diopsit	Sert, mukavemetli, Aşınmaya ve kimyasal dirençli	Yer karosu, dış cephe malzemesi, pompa, boru

Cam seramiklerden ve diğer Atıklardan cam seramik üretmek için birçok çalışma yapılmıştır. Cam seramik üretim sürecinin çok yönlülüğü dolayısıyla, cam seramiklerde kullanılan kömür uçucu külü içeren [82-85], çinko hidrometalurjiden çamur [86-89], çelik üretiminden cüruf [90-96], çöp yakma tesislerinden çıkan kül ve

cüruf [97-110], alümina üretiminden kırmızı çamur [111], lamba ve diğer cam ürünlerden kaynaklanan atık camlar [112] elektrik ark ocağı tozu ve döküm kumu [113] gibi birçok hammaddenin atık olarak ortaya çıktığı bilinmektedir.

Nükleer atıkların cam ve seramik matrislerde immobilizasyonu ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır ve son zamanlarda bu amaç için cam seramik matrislerin kullanımına bir miktar ilgi gösterilmiştir [114, 115]. Bununla birlikte, bir atık malzeme dahil edilmesine rağmen, cam seramiklerin ana bileşeni değildir ve geri dönüşüm veya yeniden kullanım için de bir ürün değildir, sadece radyoaktif atıkların depolanması için üretilir.

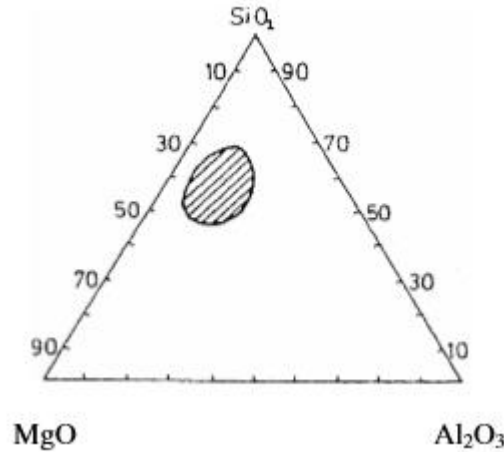
Ana camı üretmek için atıklara ilaveten Kristalizasyon için atıklara ilaveler gerekir. Bununla birlikte, geri dönüştürülmüş atık miktarı ile yeni ürünlerin özelliklerinin optimizasyonu arasında bir denge olduğu her zaman belirtilmelidir. Genel olarak, asıl amaç atık malzemenin tekrar kullanılmasıdır, çünkü performansı arttırmak için sunulan saf malzemelerin veya atık olmayan ilavelerin mümkün olduğunca düşük tutulması gerekir. Atık malzemelerin vitrifikasyonu ve atıklardan cam esaslı ürünlerin üretimi hakkında son zamanlarda iyi bir inceleme makalesi yayınlanmıştır [116], Ancak, bu derlemenin aksine, cam seramik üretiminin atıklardan ve bunların mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklerinden belirli bir konuda yeterince kapsamlı veya ayrıntılı çalışmalar yapılmış değildir.

4. CAM-SERAMİK SİSTEMLERİ

Cam seramikler endüstriyel olarak kullanılacağı yere göre farklı bileşimlere sahip olarak üretilirler. Kullanılan cam seramik bileşimleri; LAS($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$), LMS ($\text{Li}_2\text{O}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$), LZS ($\text{Li}_2\text{O}.\text{ZnO}.\text{SiO}_2$), MAS($\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$), Alkali bulundurmeyen Yüksek ZnO'lu ve değişik alümina silikatlı sistemler endüstride çok kullanılır.

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

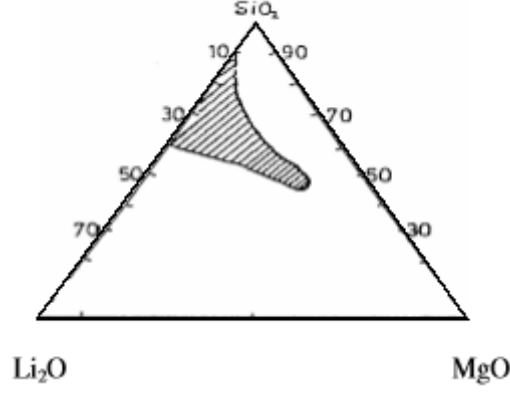
MAS ($\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) sistemi cam seramiklerinin elektrik direnci ve mekanik mukavemetleri yeterince yüksektir. Bunun sebebi ise alkali metal iyonu içermediği içindir. Özellikle b-kordiyerit fazı yüksek mekanik mukavemet gösterir ve kimyasal bileşimi $2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$ dir. Çekirdeklendirme ajan olarak %6-14 arası TiO_2 veya %0.6-5.9 aralığında P_2O_5 kullanılabilir. $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ sistemine sahip en iyi cam bileşimleri şekil 4.1 deki grafik sisteminde görülmektedir. Grafikte görünen MAS sisteminin camlaşma aralığı yaklaşık %20-40 MgO, %5-20 Al_2O_3 ve %45-70 SiO_2 dir.



Şekil 4.1 MAS üçlü faz diyagramı cam oluşum bölgesi

4.2 LMS ($\text{Li}_2\text{O}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$) Sistemi

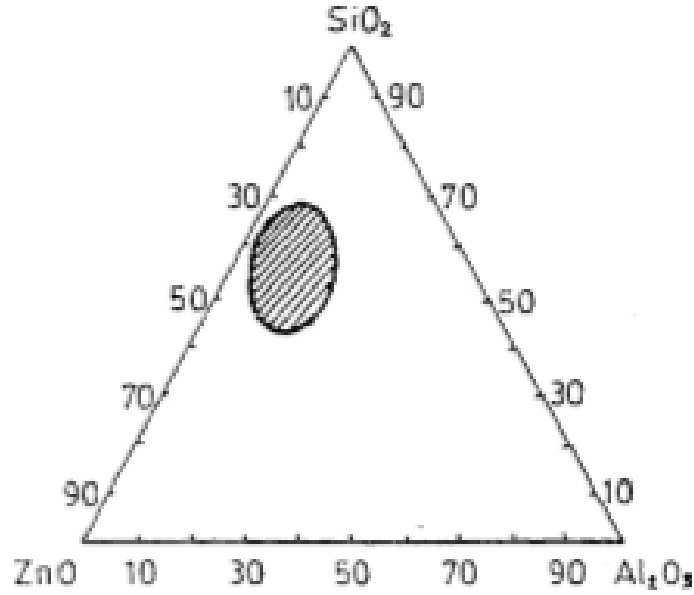
LMS ($\text{Li}_2\text{O}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$) bileşimine sahip cam seramik sistemlerinin bazılarının termal genleşme çok yüksektir. LMS sisteminin kullanılabileceği en uygun aralık şekil 4.2 de verilmektedir. Şekle göre en uygun cam bileşimi kompozisyon aralığı %10-40 Li_2O , %0-45 MgO, %45-85 SiO_2 arasında olmalıdır.



Şekil 4.2 LMS üçlü faz diyagramı cam oluşum bölgesi

4.3 Alkali İçermeyen Yüksek ZnO'lu Sistemler

Bu sistemlerde çekirdeklenme ajanı olarak TiO_2 kullanılır. Genellikle bu tip cam seramikler alkali oksit içermediği için akma özelliği uygun olur ve bu nedenle kaplamalarda kullanılırlar. Şekil 4.3 te de görüldüğü gibi en uygun camlaştırıcı bileşim aralığı yaklaşık olarak %20-45 ZnO, %2-22 Al_2O_3 , %40-70 SiO_2 içerir.



Şekil 4.3 ZAS üçlü faz diyagramı cam oluşum bölgesi

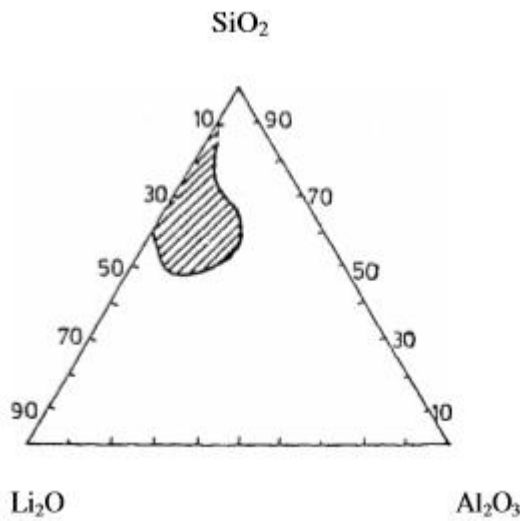
4.4 $Li_2O.ZnO.SiO_2$ (LZS) Sistemleri

LZS ($Li_2O.ZnO.SiO_2$) üçlü bileşim sistemlerine sahip cam-seramiklerin mukavemeti yüksektir. Ayrıca termal genişleme özellikleri çok geniş bir aralığa sahiptir. Çekirdekendirici olarak altın, Bakır ve gümüş metallerinin yanı sıra metalik fosfatlar da kullanılabilir.

4.5 $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ Sistemi

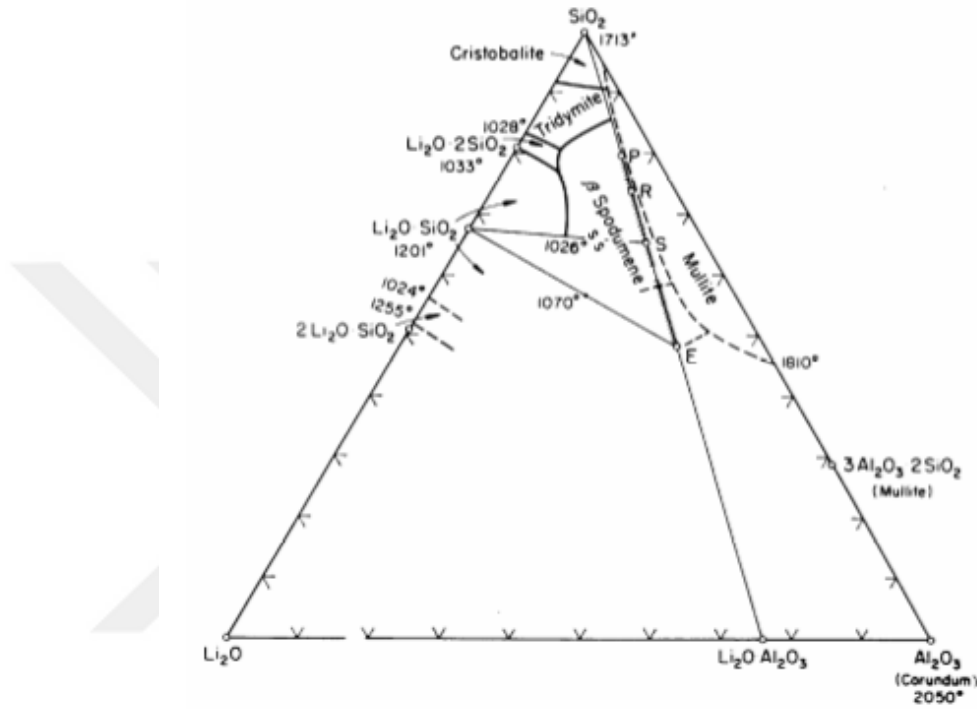
Ticari olarak üretilen ilk cam-seramik, Corning firması tarafından yapılmıştır. Yapılan ilk cam seramik fırın soğutucu malzemesi olarak üretilmiş ve Pyroceram ismiyle satışa sunulmuştur. Pyroceram'ın en önemli özelliği ise termal şoklara karşı yüksek dayanıma sahip olmasıdır. Bu malzeme ısı değişimlerinde boyutsal kararlılık gösterir ve boyutunda değişme olmadığı görülmüştür. Bu yüzden de kırılmaya sebep olacak gerilmelerin oluşmadığı tespit edilmiştir. Bu özelliği sağlayan ana kristalin faz ise spodumen katı çözeltilisidir [74].

Önceki çalışmalarda da belirtildiği gibi lityum'un termal genleşme katsayısının düşük olduğu Hummel tarafından keşfedilmiştir. İlerleyen zamanlarda ise, Smoke tarafından LAS($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) sistemleri içerisindeki lineer genleşmenin negatif olduğu iki bölgeyi ve sıfır genleşme gösteren bileşimlerini tespit ederek geliştirmiştir. Stookey ise yaptığı çalışmalarda Li_2O , SiO_2 , TiO_2 ve Al_2O_3 bileşiklerini içeren bileşimlerde genleşme katsayısının 15×10^{-7} den daha düşük olduğunu göstermiş ve geliştirmiştir. Bileşenlerin bazıları negatif bir genleşme göstermişlerdir. Negatif genleşme gösteren cam seramiklerin ana fazları ise β -eucryptit ve spodumen fazlarıdır [6]. LAS sisteminde β -spodumen ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$) ve β -eucryptit ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) fazlarının varlığı LAS üçlü faz sisteminde genleşme katsayısının düşmesine sebep olur. Çekirdeklendirici olarak ise TiO_2 ve P_2O_5 kullanılır. Bu Sistemindeki en uygun cam bileşimi bölgesi şekil 4.4 'te gösterilmiştir.



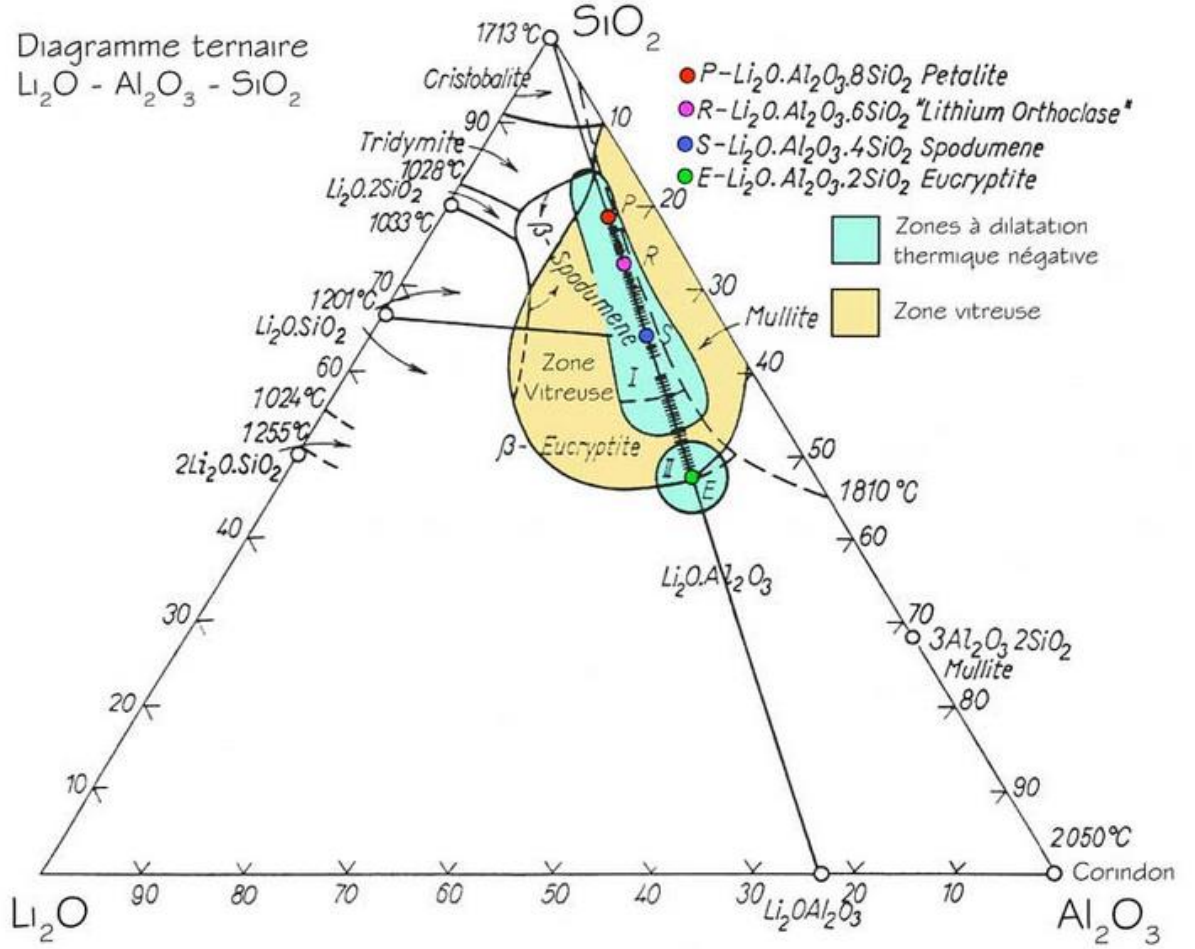
Şekil 4.4 $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ üçlü faz diyagramındaki Cam Oluşum Bölgesi

Bu sistemdeki Li_2O spodumenden yada Li_2CO_3 da elde edilir. Doğadaki LAS(lityum alümina silikatlar) lar $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (eucryptite), $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ (petalit) ve $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (spodumen) dir. Bunlardan en çok kullanılanı ise spodumendir. Şekil 4.5' de LAS üçlü faz diyagramı ve bu diyagramda oluşan mineraller gösterilmektedir.



Şekil 4.5 LAS($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) üçlü Faz Diyagramı. Bu diyagramda sırasıyla eucryptite, petalit ve spodumen, E, P ve S ile gösterilmiştir.

Üçlü diyagram $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ seramiklerin tasarımı için kullanışlı evreler ile önemli bilgiler sağlar. Çekirdeklenme-büyüme kontrollü işleme elde edilen seramik malzemelerde üçlü diyagramlardan faydalanılır. Örneğin; son derece düşük doğrusal dilatasyon katsayısı gerektirdiğinden Lityumla son derece hassas teleskoplara yönelik optik özellikli seramikler için kullanılır.



Şekil 4.6 LAS üçlü faz diyagramı

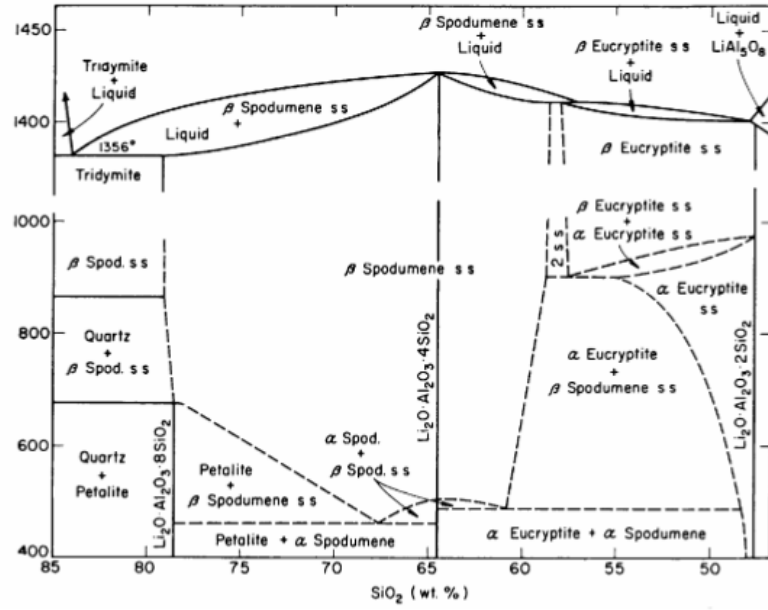
Bu üçlü sistemde vitreus bölgesi düşük veya negatif termal dilatasyon katsayıları (yeşil bölgelerde P, R, S, E noktaları) ile minerallerin olduğu Eucryptite ve Spodumen $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ hattı boyunca yer alan camsı bileşikleri hızlı kristalizasyonla üretmek için önemlidir. Ana faz olarak β -kuvars içeren yarı kararlı bir faz, kontrollü çekirdeklenme ve kristalizasyon ısıl işlemiyle cam seramiğe dönüştürülebilir ve cam seramiğe dönüştürülen malzemeler saydamlığıyla ön plana çıkar. LAS üçlü sisteminde bileşimdeki Al_2O_3 çok az bulunduğunda Li_2SiO_5 anafazı oluşur. Al_2O_3 miktarı arttıkça sistemdeki β spodumen veya β -eucryptit kararlı faz haline gelir. Bu tür cam seramiklerde termal çok direnci ve kimyasal dayanımı çok yüksektir. Kullanım sıcaklığının yüksekliğini kristalin fazlar belirler. Kullanım sıcaklığı β -kuvars katı eriyik fazı içeren cam seramikleride 700 °C civarındadır. Keatite katı eriyiği ihtiva eden cam seramiklerde ise 850 °C ye kadar kullanılabilirler.

Cam-seramik endüstrisinde eucryptite beta formunda satılır petalit ise çok kullanılmamakla birlikte kullanıldığı uygulamalar da vardır. Hatch 'in yaptığı çalışmada LAS(Li₂O.Al₂O₃.SiO₂) sistemi 5 bölgeden oluşur. bunlar silika bölgesi, β spodumen-silika katı çözelti bölgesi, β-spodumen katı çözelti bölgesi, β-eucryptit katı çözelti bölgesi, γ alümina bölgesi olarak ayrılır. Yapılan araştırmalara göre ise petalit içerikli bileşiklerin hiçbiri solidüs üzerinde kararlı değildir [117].

Eucryptitin, petalit ve spodumen'in ergime sıcaklıkları 1356 °C, 1423 °C, 1397 °C şeklinde sıralanır. Ticari olarak kullanılan lityum bileşiklerinin lityum içeriği %80-90 civarlarındandır. Örneğin petalit ve spodumen malzemelerinin içeriği bu seviyelerdedir. Bu lityumlu bileşikler Lityum minerali hariç feldspat, kuvars ve mika da içerebilirler. LAS üçlü faz diyagramındaki bileşiklerin ergime sıcaklıkları tek başlarına iken gerekli olan ergime sıcaklığından düşüktür bu yüzden refrakter veya yüksek sıcaklıkta kullanılacak malzemelerde dikkat edilmesi gerekir.

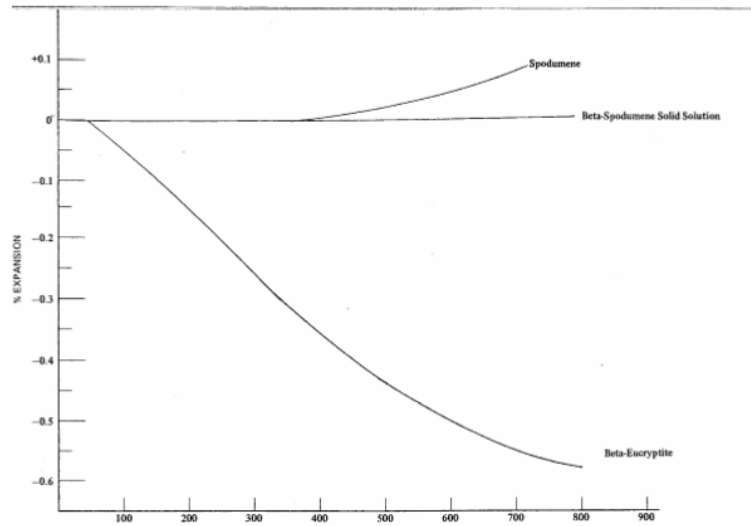
Hatch yaptığı diğer çalışmalarda ise α spodumen ve α petalit sentezleyemese α- ve β-spodumen arasındaki yoğunluluk farkından dolayı α- spodumen oluşturmak için yüksek basınca gerek olduğunu tespit etmiştir. Yapılan diğer çalışmalarda ise roy ve arkadaşları eucryptitin, petalit ve spodumen'in α- formlarını sentezlemek için yüksek basınç altında hidrotermal teknikleri kullanmış ve başarılı olmuşlardır.

LAS(Li₂O.Al₂O₃.SiO₂) üçlü faz sistemi içerisindeki β-spodumen katı çözeltisinin kristal kimyasıyla ilgili çalışmaları ise Skinner ve Evans yapmıştır. Yaptıkları çalışma ile β-spodumen katı çözeltisinin kararlılık bölgesinin yüksek silika içeren β-spodumen katı çözeltisi ve tridimit ile düşük silika içeren β-spodumen katı çözeltisi ve β-eucryptit katı çözeltisinden oluşan iki fazlı bölge ile ifade edileceğini göstermişlerdir (Şekil 4.7) [117].



Şekil 4.7 LAS($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) ve SiO_2 Faz Diyagramı

LAS($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) üçlü fazına sahip bileşiklerin en iyi ve farklı olan özelliklerinden birisi de termal genleşme katsayılarının β fazlarında düşük olmasıdır. Şekil 4.6 'da β fazındaki spodumen, eucryptitin termal genleşme katsayıları gösterilmiştir.



Şekil 4.8 β fazındaki eucryptit, spodumen ve spodumen katı çözeltisi için termal genleşme eğrileri

5. MALZEME VE YÖNTEM (MATERYAL VE METOD)

5.1 Malzeme

Kullanılan tozlar %99.9 saflıkta Al_2O_3 , %99.9 saflıkta SiO_2 ve %99.9 saflıkta Li_2CO_3 kullanılmıştır. Bu tozlardan Al_2O_3 ve SiO_2 cumhuriyet üniversite metalürji ve malzeme mühendisliğinden temin edilmiştir. Li_2CO_3 ise chunmei hu jiangxi dongpeng new materials Co., ltd. den temin edilmiştir. Li_2CO_3 ün kalsinasyonu PROTHERM Fırınında gerçekleştirilmiştir. Li_2O , Al_2O_3 ve SiO_2 in karıştırılması ve öğütülmesi bölümümüz bünyesindeki bilyalı değirmende, öğütülen ve karıştırılan tozların şekillendirilmesi ve sıkılaştırılması işlemi bölümümüzde bulunan BAŞARAN pres makinesinde yapılmıştır. Karıştırılan tozların sinterlenme işlemi PROTHERN fırınında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numunelerin toz analizi Daytam XRD cihazında, görüntü analizleri Tescon marka taramalı elektron mikroskopunda yapılmıştır.

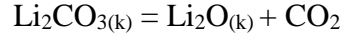
5.2 Yöntem

5.2.1 Kalsinasyon

Bileşimin bünyesinde nem ve karbondioksit benzeri uçucu maddeler ergime sıcaklığının altında bir sıcaklıkta ısıtılarak yani kavrularak bünyesindeki bağlı karbondioksit ve benzeri bileşiklerin uzaklaştırılması işlemine kalsinasyon denir. Madenden gelen cevherin tane boyutu küçültüldükten sonra yapılan ilk işlemlerden biride kalsinasyondur. Cevheri faydalı getirir. Madenden gelen malzemeler ergime noktasının altındaki yüksek sıcaklıklarda içine hava veya oksijen nüfuz ettirilerek kavrulur. Kimyasal olarak kalsinasyon bileşiklerin sıcaklığın etkisiyle parçalanması işlemidir. Pirometalurjik proseslerin genelinde sülfatların, karbonatların ve hidratların kalsinasyonu kullanılmaktadır.

Dolomit ($xCaCO_3.yMgCO_3$), Kireç taşı ($CaCO_3$), Lityum karbonat(Li_2CO_3) vemagnezit ($MgCO_3$) gibi karbonatlı bileşikler üretim metalürjisinde refrakter ve cüruf yapıcılarının hammaddesi olarak kullanılır ve bu bileşikler işleme üretim prosesine katılmadan önce yada işlem esnasında mutlaka kalsinasyona işlemine tabi tutularak bağlı karbondioksit uzaklaştırılır.

Kalsinasyon işlemlerinin tamamında olduğu gibi karbonatların parçalanmasıyla da endotermik bir reaksiyon oluşur. Termodinamik olarak sabit sıcaklıklar altında karbonatın parçalarına ayrılması karbondioksitin kısmi basıncının bir fonksiyonunda gerçekleşir.



Li_2CO_3 'ın parçalanması reaksiyonunda katı maddelerin Li_2CO_3 ve Li_2O nun aktiviteleri 1 e eşit olduğunda CO_2 in kısmi basıncı, reaksiyon denge sabitine eşit olur. $P^0_{\text{CO}_2}$ basıncının 1 atmosfere eşit olduğu sıcaklık, Karbonatlı bileşiklerin parçalanma sıcaklığına eşittir. Buna göre CaCO_3 900 °C, FeCO_3 200 °C, Li_2CO_3 1100 °C, MgCO_3 400 °C bileşikleri bu sıcaklıklar civarında parçalanarak kalsine olur.

Kireç taşı endüstriyel uygulamalarda farklı tip fırınlarda kalsine edilebilir. Büyük tane boyutundaki kireç taşları için düşey fırınlar kullanılırken daha küçük taneli malzemeler döner fırınlarda kalsine edilir. Tane boyut aralığı düzgün ve ince olan kireç taşlarında ise akışkan tipli yataklı fırınların kalsinasyon işlemi yapılır. Kalsinasyon fırınları ergime sıcaklığına çıkmadığı için katı, sıvı veya gaz yakıtlar ile tümüyle ısıtılabilir. Kalsinasyon fırınları ergime sıcaklığına çıkmadığı için katı, sıvı veya gaz yakıtlar ile tümüyle ısıtılabilir.

Kalsinasyon reaksiyonlarının endotermik olması sebebiyle ısıнын, sıcaklığın kondüksiyonla dışarıdan içeriye iletim hızı Li_2CO_3 in parçalanmasını kontrol eden en önemli etmenlerden biridir. $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ geçiş arayüzeyinde oluşan CO_2 'in bünyeden uzaklaştırılması da reaksiyon hızına etki eder. Parçalanma hızını kontrol eden bu parametreler, porozite ve tane boyutu gibi fiziksel özellikler de Li_2CO_3 daki CO_2 'in uzaklaştırılması için önemlidir.

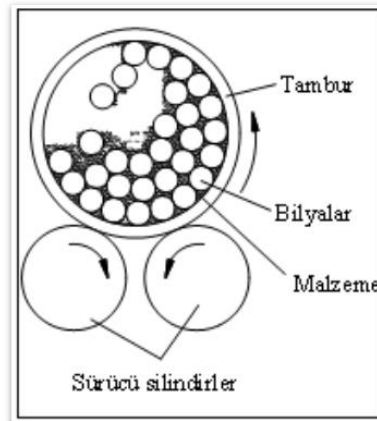
Bizim yaptığımız deneylerde ise Çinden aldığımız %99.9 saflıktaki Li_2CO_3 'ı 900 °C, 1000 °C ve 1100 °C derecede 2 saat süre ile kalsine ettik. Kalsinasyon süresi 2 saati aştığında ise CO_2 in uzaklaşmasından sonra kalan Li_2O tane boyutunun küçük olmasından dolayı tanecikler sinterlenmeye başlamıştır. En verimli kalsinasyon işlemi literatürde de belirtildiği gibi 1000 °C de gerçekleşmiştir. Lityumsilikatlı numunelerde kalsine edilmiş $\text{Li}_2\text{O}(\text{k})$ kullanılmıştır. Lityumalüminasilikatlı

numunelerde ise bileşik içerisinde doğrudan Li_2CO_3 katılmış ve kalsinasyon işlemi sinterleme işlemi ile beraber gerçekleştirilmiştir. 1000 °C de 2 saat süreyle Kalsine edilen Li_2CO_3 tozunun XRD analizi analizler bölümünde yer almaktadır.

5.2.2 Öğütme işlemi

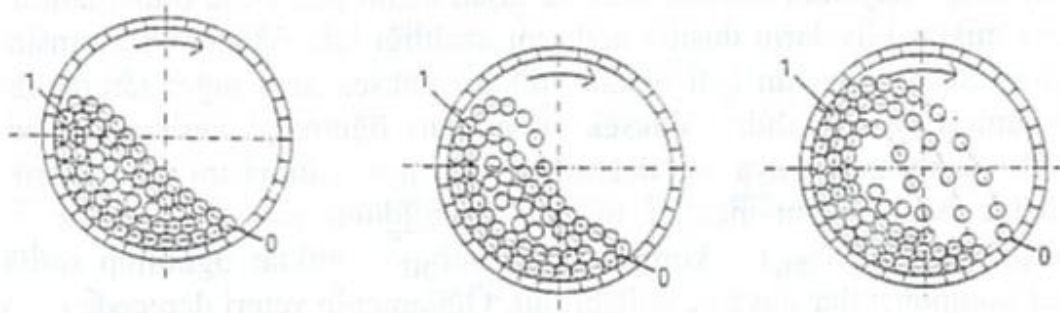
Öğütme işlemi partikül boyut aralığını düşürmek için gerçekleştirilir. Partikül boyut Dağılımı ne kadar düşükse yani yapı ne kadar ince taneli ise yapılan işlem o derece verimli olur. İnce taneli yapının sinterleme sıcaklığı daha büyük taneli yapının sinterlenme sıcaklığına göre daha düşüktür ve ince taneli yapının elde edilmesiyle atomik doluluk oranı artmakta malzeme içerisindeki atom boşlukları azalmaktadır. Mukavemetli bir seramik yapı elde etmek için toz boyutunun düşük olmasını isteriz. Bu nedenle öğütme işlemi boyut küçültme ve malzeme karıştırma işlemleri için ve malzemenin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için önemlidir.

Öğütme işlemi genellikle bilyalı değirmenlerde gerçekleştirilir. Öğütme işlemi daha verimli yapmak için bilyalı değirmenlerin uygun şekilde çalıştırılması önemlidir. Öğütme işlemi şematik olarak şekil 5.1 de gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere bilyalı değirmenler silindirik bir şekildedir. Bu silindirik yapının yani tambur kısmının yapısı ve bilyaları öğütülecek veya karıştırılacak bileşiğin yapısıyla uyumlu olmalıdır ki tamburdan malzemeye veya bilyalardan malzemeye yabancı partikül karışmasına engel olunabilsin. Tambur iki silindirik sürücünün dönmesiyle dönmeye başlar ve öğütme işlemi başlar. Tamburun dönüş hızı, tambur içindeki bilyaların adedi ve boyutu, dönüş süresi gibi parametreler toz boyutunun belirler.



Şekil 5.1 Bilyalı öğütücünün(değirmen) şematik gösterimi

Bilyalı değirmenlerde büyük taneli malzemeler öğütülecek kap içerisine çap olarak büyük, sert ve aşınmaya dirençli dayanıklı bilyalarla beraber döndürülerek çok küçük taneli ince yapılı tozlara parçalanarak dönüşürler. Öğütme işlemine tabi tutulan malzeme gevrek ise değirmen içindeki bilyaların çarma etkisiyle çok küçük partiküllü tozlara dönüşürler, öğütme işlemine tabi tutulan malzeme sünek ise bilyalarla çarpışması sonucu yassılaştır [119]. Yapının homojen olması için kaba konulacak bilyaların hacmi ve öğütülecek malzemenin miktarı önemlidir. Yapılan çalışmalarda bilyaların hacmi kabın hacminin yaklaşık yarısına eşit olmalı ve öğütülecek malzeme miktarı kabın hacminin yaklaşık %25'i civarında olmalıdır[118].



Şekil 5.2 Bilyalı öğütücüde dönme hızının bilyaların hareketine etkisi

Tamburun dönmesi esnasında bilyalar dönme eksenine etkisiyle yükselir, yükselen bilyalar belirli yüksekliğe ulaştığında yer çekimi etkisiyle ulaştığı en yüksek noktadan düşer düştüğü bölgedeki tozları kırarak ince parçalar oluşmasını sağlar. Bilyalı değirmenin dönme hızı yavaş olduğunda bilyalar yeterli yüksekliğe çıkıp düşemeyeceği için öğütme işlemi ya gerçekleşmez ya çok hızlı gerçekleşir. Tam tersi dönme hızı çok yüksek olduğunda da merkez kaç kuvveti etkisiyle bilyalar değirmenin kenarına yapışarak öğütme gerçekleştirmez. O yüzden öğütme esnasında optimum bir hız belirlenmeli ve bu hızda öğütme yapılmalıdır. Optimum devir sayısını kritik devir sayısı olarak tanımlarsak şu şekilde hesaplanır.

$$N_{\text{kritik}} = 42,4 \sqrt{D}$$

Bu formülde n kritik kritik devir sayısını devir/dakika cinsinden tanımlar. D değirmenin iç çapını metre cinsinden tanımlar.

Öğütme işlemi sulu yapıldığında ise verimli devir sayısı kritik devir sayısının yaklaşık %60'ı dolayındadır. Formülasyon olarak ise $n = 25\sqrt{D}$ şeklinde gösterilir. bu şartlar altında bilyalar belirli bir yüksekliğe çıktıktan sonra düşer ve öğütme hem çarpma hemde sürtünme etkisiyle olur. Devir sayısı çok düşük olursa bilyalar yeterli yüksekliğe çıkamaz sadece geriye kayarlar. Dönme sayısı yeterince yüksek ise sadece düşüş gösterirler.

Öğütme işlemi yapılırken, öğütücü miktarının yaklaşık %55'i kadar bilya ile işlem gerçekleştirilir. Bilyalar farklı boyut aralıklarında seçilir. Genellikle seçilen bilyaların %50 si büyük, %30'u orta ve %20 si küçük bilyalardan seçilir. Seçilen bilyalar hammadde ile uyumlu olmalıdır. Öğütme işleminde su çok olursa öğütme verimini düşürür. Düşük su miktarı ise bilyaların ve değirmenin iç yüzeyinin aşınmasına sebep olur. O yüzden eklenen sıvı miktarı da optimum seçilmelidir.

Hacimce ağırlıklarını belirlediğimiz lityum alümina ve silikat bileşiklerini istediğimiz kompozisyonlarda belirleyip tozları bilyalı değirmende öğütme ve karıştırma işlemine tabi tuttuk. Tozları bilyalı değirmende 24 saatlik periyotlarda karıştırdık ve öğüttük. Öğütme işleminde sıvı olarak %99.9 saflıkta aseton kullandık. Toz boyutumuz yeterince düşük olduğu için değirmende fazla uzun sürelerde öğütme işlemine tabi tutulmamıştır 24 saat geçirilmemiştir. Öğütme işleminde kullanılan bilyalar ve öğütmenin gerçekleştirildiği tambur alümina olarak seçilmiştir.

5.2.3 Şekillendirme

Seramiklerin şekillendirilmesinde birçok farklı teknik vardır. Seramiklerin şekillendirilmesi işleminin seçilmesinde endüstriyel olarak şunlar önemlidir; istenilen ürünün şekli, boyutu, boyutsal toleransı, yatırım maliyeti ve ürün sayısı önemlidir. Genellikle şekillendirme işlemlerinde plastik şekillendirme, presle şekillendirme ve slip dökümle şekillendirme teknikleri kullanılır.

Presle şekillendirme yönteminde, şekillendirilecek tozlar sert kalıp içerisinde veya istenilen şekle göre esnek kalıp içerisinde sıkıştırılarak şekillendirilirler. Presleme kendi içinde yaş presleme, kuru presleme ve izostatik presleme olarak ayrılır.

Kuru preslemeyle şekil verme işlemi: seramik tozunun sertleştirilmiş metalik kalıpların içinde sıkıştırılması işlemine kuru presleme denir. Bu teknikle şekillendirme işlemi kalınlığı 0,5 mm den fazla olan parçaların şekillendirilmesinde kullanılır. Bu yöntemle düzgün yüzeyli parçalar elde edilir. Kuru presleme işleminde basınç 20-100 MPa aralığında değişmektedir.

Numunler için çelik kalıp hazırlanmıştır. Çelik kalıp içerisine 0.5 gramlık tozlar koyularak presleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu lityum silikatlı (LS) veya lityumalüminasilikatlı(LAS) numuneler 50 bar(2500 kg) basınç altında 2 dakika prese tabi tutularak şekillendirilmiştir. Aynı numunelere 100-150 bar basınç altında prese tabi tutulduğunda numunelerde aşırı sıkışmadan dolayı kalıptan çıkartıldığında tufal oluşumu gözlenmiştir ve pres basıncı olabildiği kadar düşürülmüştür. Ayrıca pres işlemi 2 dakikanın altına düştüğünde ise malzemenin birbirine kenetlenmediği ve şekil almadığı gözlenmiş alınan numunelerin parçalandığı görülmüştür. Bu yüzden optimum şekillendirme süresi 2 dakika ve optimum presleme basıncı 50 bar olarak seçilmiştir.

5.2.4 Sinterleme

Bir Seramik yapıdaki birbiriyle temas ve etkileşimi halindeki partiküllerin, yüksek sıcaklıklarda birbirilerine temas ettiği yüzeyde yapışarak bütünleşmesiyle yapıda meydana gelen yoğunluk ve boyut değişimine sinterleme denir. Sinterleme genellikle kurutma ve presleme işleminden sonra yapılır. Preslenen malzemede genellikle %20-60 arasında gözenek bulunur. Malzemedeki bu gözenekler yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında değişirler. Bu değişiklikler; gözeneklerin boyutları ve şekillerindeki değişimler, yeni fazların oluşumu, partiküllerin büyümesi gibi değişiklikler olur.

Sinterleme işlemi birçok farklı amaç için uygulanabilir. Yeni ürün elde etmek için iki veya daha fazla seramik bileşik bir araya getirilerek yeni bir ürün elde etmek için belirli sıcaklıklarda sinterleme yapılabilir. Kalsinasyon işlemi gerçekleştirmek için sinterleme yapılabilir. Seramik Bileşik içerisindeki poroziteyi azaltmak, yoğunluğu ve mukavemeti artırmak için sinterleme yapılabilir. Sinterleme esnasında tane sınırları ortadan kalkarak partiküller birbirine bağlanır. Bunu sebebi ise sinterleme ile yüksek sıcaklıklarda meydana gelen difüzyondur. Yüzey alanındaki farklılıklar, yüzey enerjileri farkı, basınç ve sıcaklık difüzyonu etkiler. Sinterleme ile bileşik

içerisindeki bağlı su gibi uçucu yapılar ya da bağlayıcılar uzaklaştırılabilir. Kısaca sinterleme işlemi bu amaçlar için kullanılır. Bileşikler sinterlenme sıcaklığı içindeki bileşenlere göre farklılık gösterir. Sinterleme sıcaklığı ergime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta gerçekleşir.

$$T_{\text{sinter}} < T_{\text{ergime}}$$

tek bileşenden oluşan seramik sistemlerde bileşenin sinterlenme sıcaklığı genellikle malzemenin ergime sıcaklığının yaklaşık 0,8 katıdır. Çok bileşenden oluşan sistemlerdeyse ergime sıcaklığı bileşiklerin 3 lü veya daha fazlasının birleşip ötektik nokta oluşturduğu sıcaklığın hemen üzeridir. Genellikle bu ötektik nokta en düşük ergime sıcaklığına sahip bileşiğin ergime sıcaklığının hemen altındadır. Bu şekilde ergime sıcaklığına sahip malzemede sinterlemenin başladığı sıcaklık tamman sıcaklığı olarak adlandırılır. Tamman sıcaklığında sabit atomlar harekete geçer. Tamman sıcaklığı ayrıca difüzyonun da başlangıç sıcaklığıdır. Tamman sıcaklığında kristal yapı bozulmaya başlar ve ilerleyen sıcaklıklarda bozulmaya başlayan yapıda ilk sıvılaşma başlar.

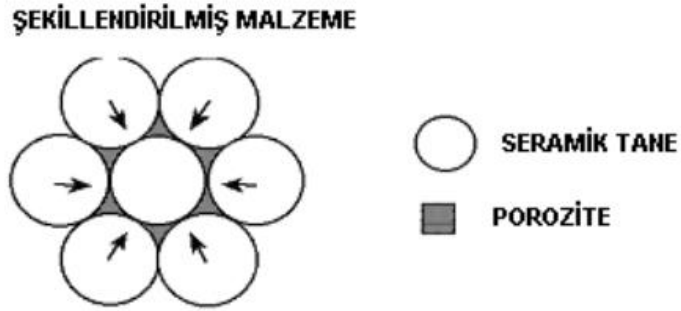
$$T_{\text{tamman}} = T_{\text{ergime}} \times 0,53$$

Tamman sıcaklığı sinterlemenin başladığı sıcaklıktır ve sinterleme işlemi bu sıcaklığın üzerinde bir sıcaklıkta gerçekleşir. Örnek olarak verecek olursak alümina 2000 C civarında ergimeye başlarken, tamman sıcaklığı 1100 C ler civarındadır ve sinterlem sıcaklığı ise 1600 C ler civarındadır.

$$T_{\text{ergime}} > T_{\text{sinter}} > T_{\text{tamman}}$$

Sinterlemenin oluşum süreci değerlendirilirse; seramikler, şekillendirme esnasında sıkışır ve porozite miktarı azalır. Kurutma işlemiyle yapı tamamen birbiriyle temas eder. Fakat tozlar arasında boşluklu bir yapı vardır ve yapı kompakt bir halde değildir. Seramik içindeki malzemenin bileşiklerin cinsine, partiküllerin boyutuna ve şekillendirme tekniğine göre %25-60 arasında gözenekliliğe sahiptir (şekil 5.3). Malzeme özelliklerinin geliştirilmesi için yapı içindeki gözeneklerin ortadan kaldırılması gerekir. Yani poroziteleri elimine edilmesi şarttır. Porozitelerin elimine edilmesiyle mukavemet, saydamlık, termal genleşme ve ısı iletkenlik gibi özellikler geliştirilir. Porozitenin azaltılması ise yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile mümkündür. Pişirme esnasında difüzyon hızlanır ve partiküller arasında bağlar

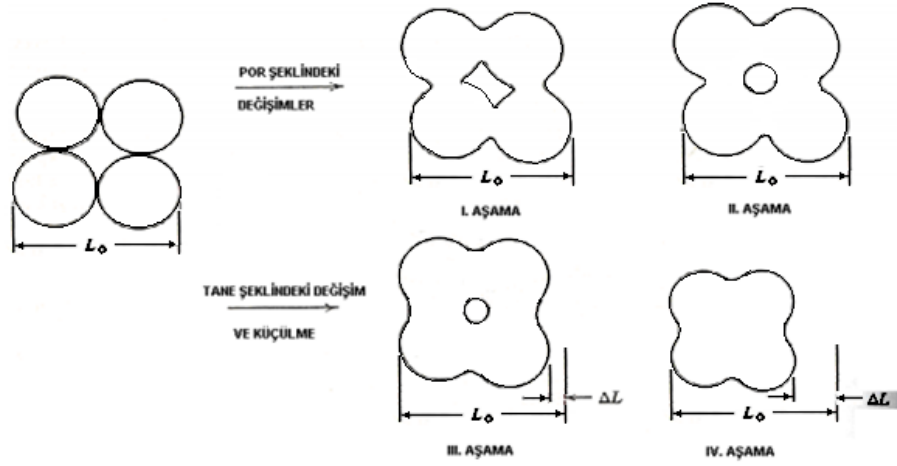
oluşur ve kuvvetlenerek yapıyı oluşturur. Pişirme işlemiyle birlikte porozite azalır ve malzeme yoğunluğu artar. Sinterleme işleminde porozite ne kadar azalır, malzemenin yoğunluğu ve dolayısıyla da mukavemeti ne kadar artarsa işlem o kadar başarılı olmuş demektir.



Şekil 5.3 Şekillendirme işleminden sonra seramik malzeme içindeki gözenekler

Sinterleme işlemi dört aşamadan oluşur. İlk aşamada birbiri ile temas eden partiküller birbirleriyle boyun oluşturur. İkinci aşamada malzemenin yoğunluğu artarak teorik yoğunluğun %85-90 civarına yaklaşır. Üçüncü aşamada partiküllerin arasında kalan porlar tane sınırı difüzyonu ile yapıdan uzaklaştırılır. Bu aşama ilk iki aşamadan uzun sürmektedir. Bu aşamada ise malzemenin yoğunluğu teorik yoğunluğun %90-95 ine yaklaşır. Dördüncü aşamasında ise yapı içerisindeki porlar tane sınırı difüzyonuyla yapıdan uzaklaştırılır ve sinterleme tamamlanır. Sinterleme esnasında partiküllerin birleşmesi ve porozite miktarındaki değişim şekil 5.4 te gösterilmektedir.

Özetle sinterleme işlemi esnasında yapı sıkılaşır, yoğunlaşma meydana gelir ve artar, mukavemet artar, numunede küçülme meydana gelir, boşlukların şekli değişir, ortalama partikül boyutu artar, birden fazla oksitli bileşikten meydana gelen yapılarda yeni fazlar oluşur[121].



Şekil 5.4 Sinterleme porozite ve por morfolojisinin değişimi

Lityum silikatların(LS) sinterlenmesi

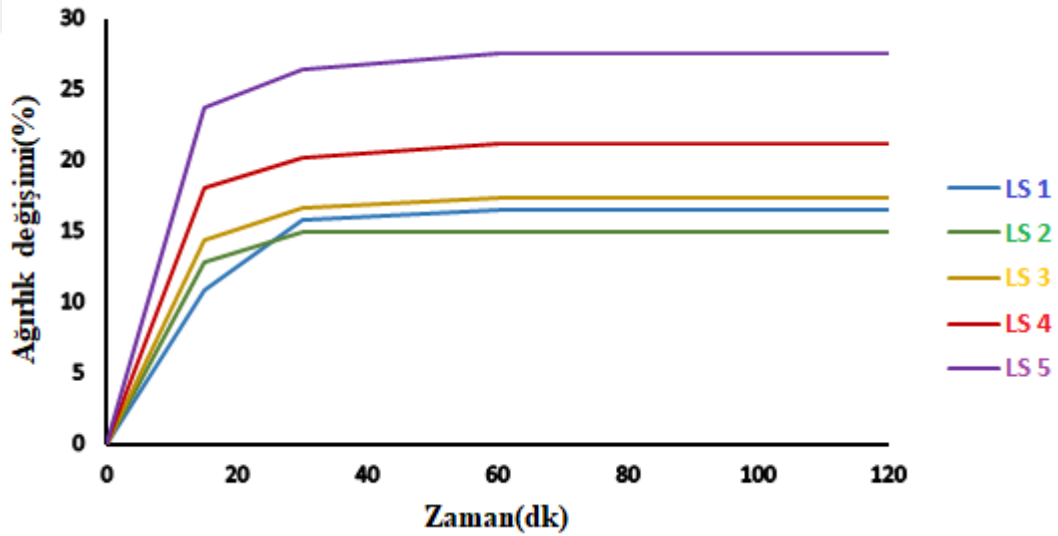
LS numuneler 50 barlık basınç altında preslenmiştir. Numuneler 2 dakika prese tabi tutulmuştur. Preslenerek şekillendirilen LS numuneler sinterleme işleminin başlangıcında 4 °C/dk ısıtma hızıyla 1100 °C ye çıkartılmıştır. LS numuneler 1100 °C de 360 dakika süreyle sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi bittikten sonra soğutma işlemi ise fırın atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Soğuma işlemi ise yaklaşık 12 saat 720 dakikada gerçekleştirilmiştir. Normal şartlar altında daha yüksek sinterleme sıcaklıklarında daha kısa sürelerde sinterleme işlemi yapılabilirdi. Daha sonra ise camı cam seramiğe dönüştürmek için tekrar yeniden çekirdeklenme ve çekirdek büyütme işlemi için ikinci sinterleme yapılarak cam seramik elde edilebilirdi. Biz tek kademe sinterleme ile cam seramik üretimini amaçladığımız için çekirdeklenme başlangıcı ve partikül büyütme işlemlerini yavaş yavaş gerçekleştirdikten sonra sinterleme sıcaklığında uzun süre tutarak tanecik büyümesini sağladığımızı düşünmekteyiz. Bu sinterleme sonucunda yüksek yoğunluklu ve mukavemetli LS cam seramikleri elde edilmiştir. Yaptığımız çalışmalarda lityumkarbonatı kalsine ederken 1000 °C Li_2O nun sinterlendiğini görmüştük yapılan çalışmalarda da lityumlu bileşiklerin sinterlenme sıcaklığının 700-1200 °C aralığında olduğu görüldüğü için sinterleme işlemini 1100 °C de gerçekleştirdik. Numunelerde SiO_2 'nin artışıyla teorik yoğunluk artmıştır. Li_2O miktarının artmasıyla ise deneysel yoğunlukta artış olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmada LS1 numunede %95.57 yoğunluk elde edilmiştir.

Farklı oranlarda karıştırılan lityum silikat numunelerin ağırlıkça % de değişimleri, teorik yoğunlukları, hesaplanan deneysel yoğunlukları ve bunların bir fonksiyonu

olan atomik dolum oranı tablo 5.1 de gösterilmiştir. Silisyumdioksitin(SiO_2) içine çekirdeklendirici olarak atılan dilyumoksit (Li_2O) miktarı arttıkça yoğunluk o kadar artmış ve sinterleme başarılı olmuştur.

Tablo 5.1 Değişen LS oranıyla teorik yoğunluk, deneysel yoğunluk ve atomik dolum oranı

	Li ₂ O(%)	SiO ₂ (%)	Teorik yoğunluk	Deneysel yoğunluk	Atomik dolum oranı
LS 1	25	75	2,49	2.38	%95.57
LS 2	21	79	2,51	2.28	%90.80
LS 3	17	83	2,54	2.18	%86.02
LS 4	13	87	2,56	2.08	%81.25
LS 5	9	91	2,59	1.98	%76.47



Şekil 5.5 LS numunelerin su emme testi

LS numunelerde yapılan su emme testine göre ilk ağırlık değişim numunelerin yüzeyindeki boşlukları belirtirken su emme testi devam ettikçe gerçekleşen ağırlık ise suyun numunelerin içine doğru difüzyonuyla nüfuz etmesi sonucu değişimini temsil eder. Su emme miktarı yani Ağırlık değişimi ilk 15 dakikada en çok olan numune LS 5 numunesidir. Burdan yola çıkarak diyebiliriz ki yüzeysel olarak en yüksek poroziteye sahip numune de LS 5 numunesidir. LS 5 numunesinde Li_2O oranı en düşüktür LS 1 de ise en yüksektir. İlk değişim en düşük LS 1 dedir. Yani en düşük poroziteye sahip numune LS 1 dir. Burdan yola çıkarak numunelerdeki Li_2O miktarıyla yüzeydeki boşluk, porozite miktarı ters orantılıdır. Li_2O miktarı arttıkça porozite azalmakta, Li_2O miktarı azaldıkça ise porozite artmaktadır. Zaman ilerledikçe suyun yüzeyden numunenin içine doğru nüfuzu izlenmektedir.

Malzemenin merkezine doğru olan suyun nüfuzu da yüzeydekine benzer şekilde sıralanırken yüzeydekine göre daha düşük hızlarda gerçekleşmektedir. Bunun sebebi ise yüzey boşluklarının iç boşluklardan daha çok olmasıdır. Farklı olarak sadece LS 1 numunesinde suyun malzeme içine nüfuzu yüzeye çok yakın gerçekleşmiştir. Yani malzemenin içindeki porozite miktarı yüzeydeki porozite miktarına diğer numunelere göre daha yakındır.

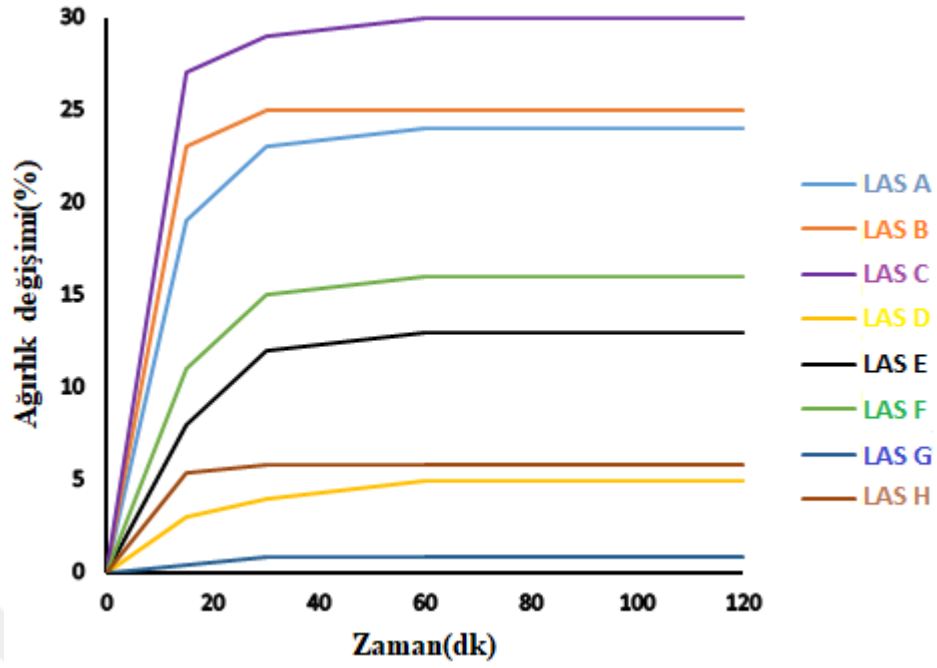
Lityum alümina silikatların(LAS) sinterlenmesi

Silisyum dioksite dilityum oksitin çekirdeklendirici olarak ilavesiyle elde edilen LS numunelere ilave olarak alümina(Al_2O_3) eklenerek numunelerin sinterleme davranışları ve cam seramikleşme davranışları incelenmiştir. Lityum alümina silikatlar(LAS) 50 bar basınç altında preslenmiştir. 2 dakika süreyle prese tabi tutulmuştur. Numuneler 4 C/dk hızla 1100 °C'ye ısıtılmıştır. 1100 °C'ye çıkan numuneler 360 dakika sinterlemeye bırakılmıştır daha sonra ise 12 saat süreyle fırın atmosferinde soğumaya bırakılmıştır.

Numunedeki Al_2O_3 miktarı azaldıkça termal genişleme artmaktadır. Yani alümina oranı %5 in altına indiğinde numunelerdeki boyut değişimi gözle görülür şekilde farkedilmektedir. LS ların sinterlenmesi kısmında Li_2O miktarındaki artışın yoğunluğu ve dolayısıyla mukavemeti artırdığını görmüştük. LAS numunelerde ise Li_2O ve Al_2O_3 miktarlarının birbirine yakın olduğu LAS C,D,E ve F numunelerinin yoğunluklarının birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. En yüksek yoğunluk Al_2O_3 ve Li_2O miktarının birbirine eşit olduğu LAS D numunesinde olduğu görülmüştür. LAS numunelerin Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2 oranlarındaki değişim ile teorik yoğunluk, deneysel yoğunluk ve atomik dolun oranındaki değişim tablo 5.2 de gösterilmiştir.

Tablo 5.2 Değişen LAS oranıyla teorik yoğunluk, deneysel yoğunluk ve atomik dolun oranı

	Li2O	Al2O3	SiO2	Teorik yoğunluk	Deneysel yoğunluk	Atomik dolun oranı
LAS A	2,5	17.5	80	2.86	2.14	%74.82
LAS B	5	15	80	2.81	2.2	%78.29
LAS C	7.5	12.5	80	2.76	2.26	%81.88
LAS D	10	10	80	2.71	2.25	%83.02
LAS E	12.5	7.5	80	2.66	2.2	%82.71
LAS F	15	5	80	2.61	2.14	%81.99
LAS G	17.5	2.5	80	2.57	2.09	%81.32
LAS H	20	0	80	2.52	2.2	%87.30

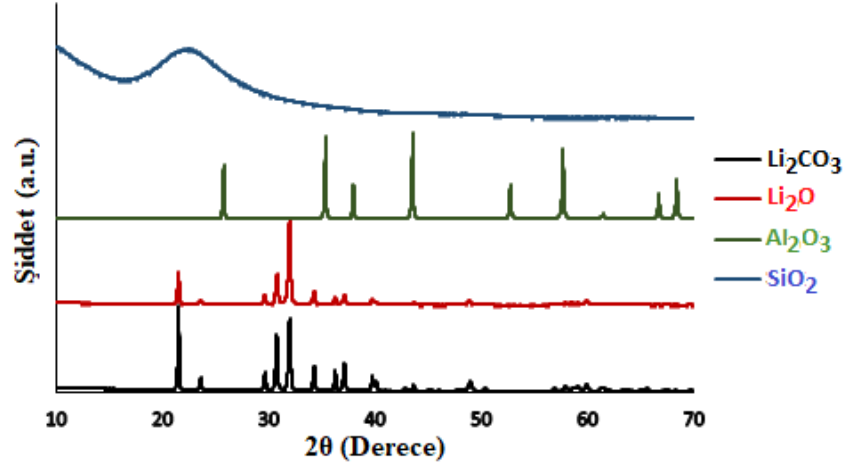


Şekil 5.6 LAS numunelerin su emme testi grafiği

5.3 Karakterizasyon

5.3.1 XRD analizi

Tozların XRD analizleri



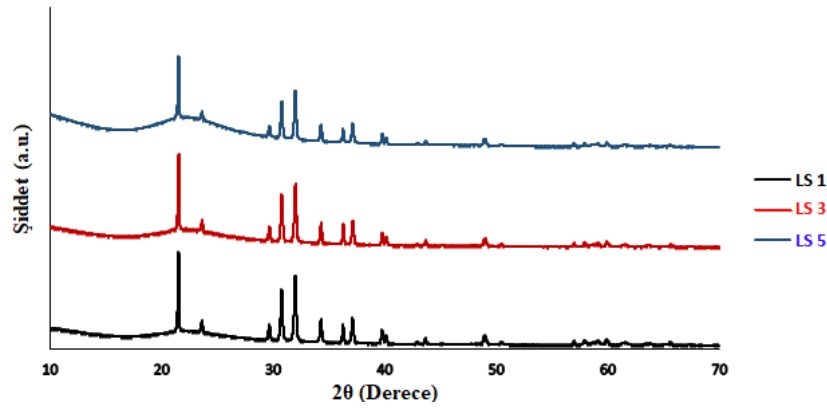
Şekil 5.7 Başlangıç tozlarının X ışınları analizi

Şekil 5.7’de tozların XRD analizi görülmektedir. Kolloidal silika süspansiyondan çöktürülerek elde edilen SiO_2 ’nin amorf olduğu, XRD analizinde düşük 2θ derecelerde verdiği kristalin olmayan bir kamburla karakterize edilmiştir. Yaklaşık 22° ve 32° 2θ ’da kristal pikleri ortaya çıkan SiO_2 , henüz kristalize olmamış şekilde

yapının camlaşmasında önemli rol oynayan ana bileşik olarak belirlenmiştir. Li_2CO_3 (siyah çizgi) fazının da ana monoklinik piki 21° 'de ve sonraki büyük pikleri ise 32° , 31° ve 29° 2θ ile karakterize kısa ve uzun kenarının atom yerleşimlerinin pikleri olarak görülmektedir. 900°C 'de kalsinasyonun ardından yapıdaki CO_2 uzaklaşması ile oksijen boşlukları oluşmuş ve monoklinik fazın kısa ve uzun kenarındaki C ve O yerleşimleri azaldığından pik şiddetleri yer değiştirmiş ve Li_2O kristal yapısı ile karışım şeklinde Li_2CO_3 fazı belirlenmiştir. Ana piki 32° , 31° ve 29° 2θ 'da bulunan Li_2O fazı SiO_2 ile reaksiyona girdiğinde LS oluşumunun CO_2 boşluklarını giderecek şekilde benzer 2θ 'larda görülmesi beklenmektedir. Alumina fazı alfa fazından öğütme ile elde edilmiş olup korund yapısının pikleri ile örtüşmüş şekilde görülmektedir.

LS numunlerin x ışınları analizleri (XRD)

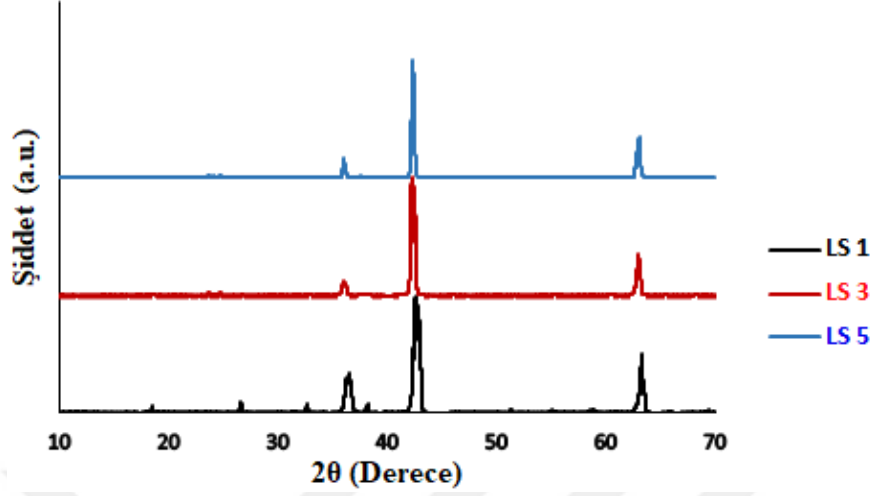
Şekil 5.8 de LS numunelerinin X ışınları analizi yapılmıştır. Yapılan analizde 22° 2θ 'da LS1 den LS5 e giderken pikte büyüme görülmüştür. LS1 den LS5 e gidildikçe SiO_2 miktarının arttığı bilindiği ve 20° - 25° 2θ 'da amorf yapı görüldüğü için buradaki pik yüksek silikayı ifade etmektedir. 31° ve 33° 2θ piklerinde de aynı şekilde büyüme gerçekleştiği görülmektedir. Li_2O miktarının ise LS1 den LS5 e doğru azaltığı bilindiği için 29° , 30° , 34° ve 40° 2θ piklerinin küçüldüğü gözlemlenmiş ve bu bölgelerde bölgesel olarak Li_2O miktarı görülmektedir.



Şekil 5.8 LS tozlarının X ışınları analizi

LS tozlarının preslendikten sonra sinterlenmesiyle elde edilen LS numunelerinin ışınları analizleri ise şekil 5.9 da gösterilmiştir. Sinterlenen LS numunelerinin 37° , 42° ve 64° 2θ 'da pikleri belirli bir şekilde görülmektedir. Bu noktalarda LS

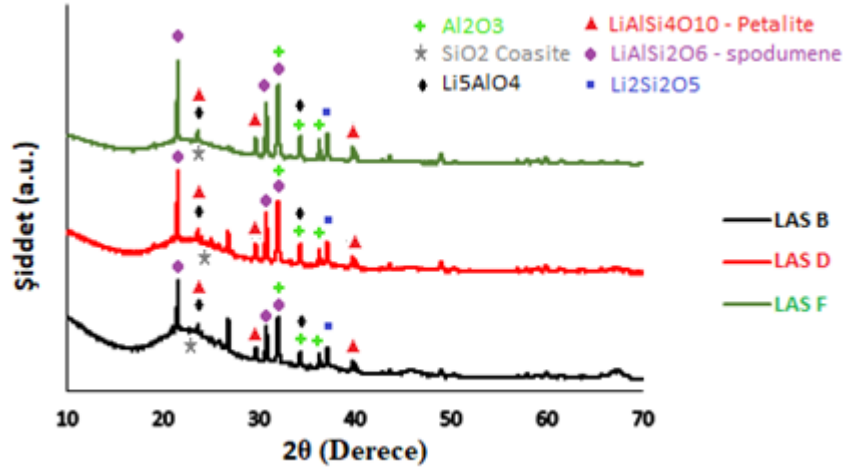
numuneler Li_2O ve SiO_2 içeriğine bağlı olarak $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ fazını oluşturmuştur. Oluşan bu fazın pikleri ise SiO_2 miktarı arttıkça büyümüştür.



Şekil 5.9 Sinterlenmiş LS numunelerin X ışınları analizi

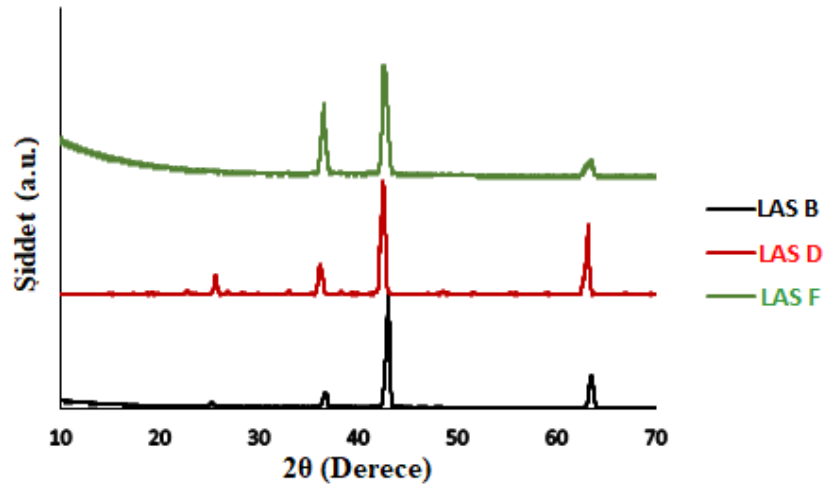
LAS numunelerin x ışınları analizleri (XRD)

LAS tozları belirli oranlarda karıştırıldıktan sonra x ışınları analizi yapılmıştır. Şekil 5.10 da da görüleceği gibi LAS numunelerin 2θya karşılık şiddeteri gösterilmiştir. LAS numunelerinde silika miktarı ağırlıkça %80 olarak sabitlenmiş ve çekirdeklendirici olarak di lityum oksit ve alümina oranları değiştirilmiştir. Li_2O miktarı arttıkça 22° 2θdaki pikin şiddeti artmış ayrıca silika miktarında arttığı 22° 2θdaki amorf luğun artmasıyla gözlemlenmiştir. Al_2O_3 miktarının artmasıyla beraber de 31° ve 32° 2θdaki piklerin şiddetinin arttığı görülmüştür. Oluşan fazlar ise LAS F numunesini baz alırsak; 22°, 31° ve 32° 2θda spodumen fazı oluşmuştur. Oluşan bu faz cam seramiklerde bulunan amorf kristalin bir yapıdır ve ana malzemelerimizin tamamında belirgin bir şekilde görülmektedir. Oluşan diğer fazlar ise 31°, 35° ve 37° 2θda oluşan Al_2O_3 fazı, 24° 2θda oluşan Li_5AlO_4 ve $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ (petalit) fazı bunların yanında coasit yapıdaki SiO_2 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ fazlarının da küçük şiddetlerde oluştuğu gözlemlenmiştir.



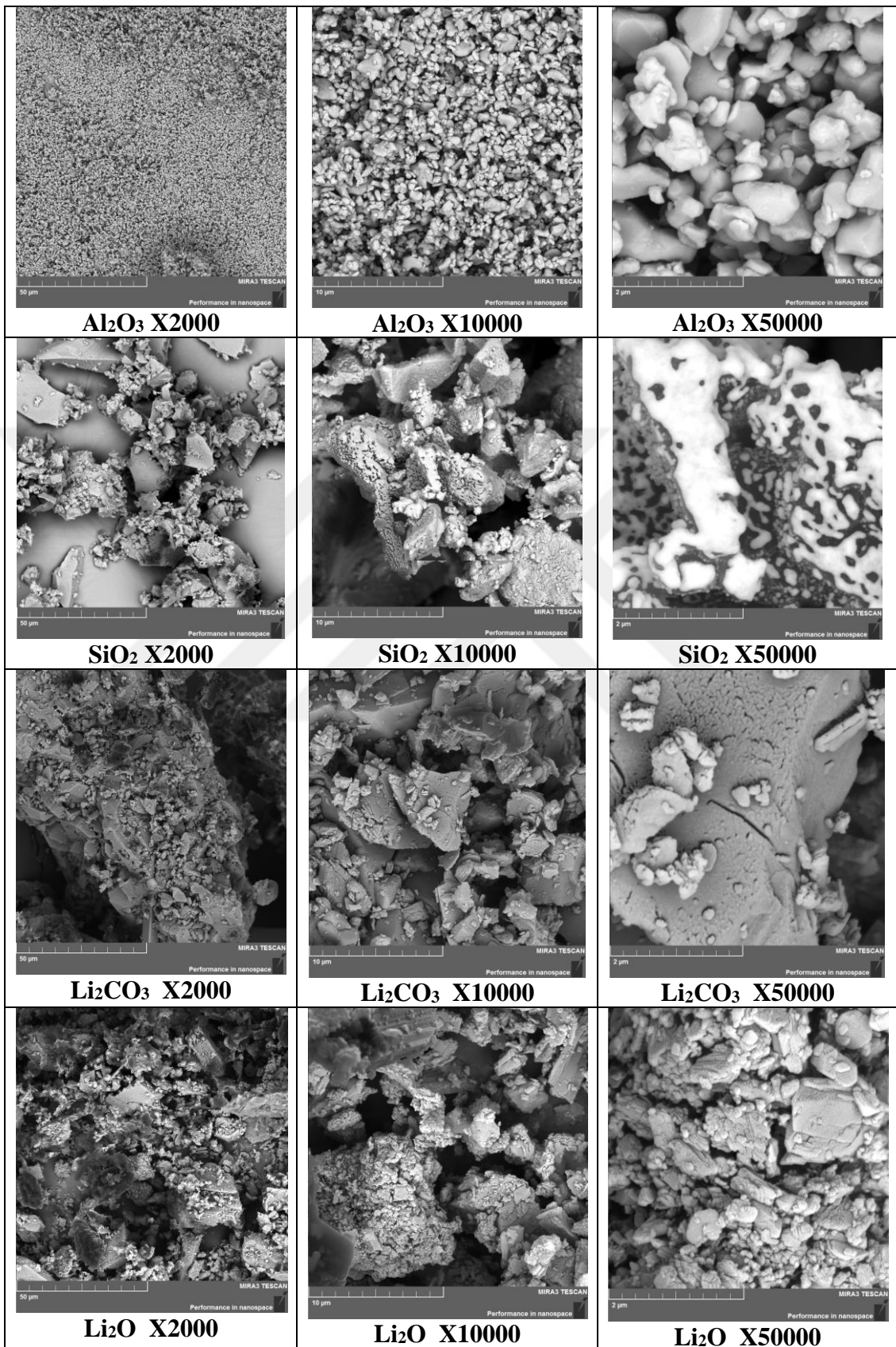
Şekil 5.10 LAS tozlarının X ışınları analizi

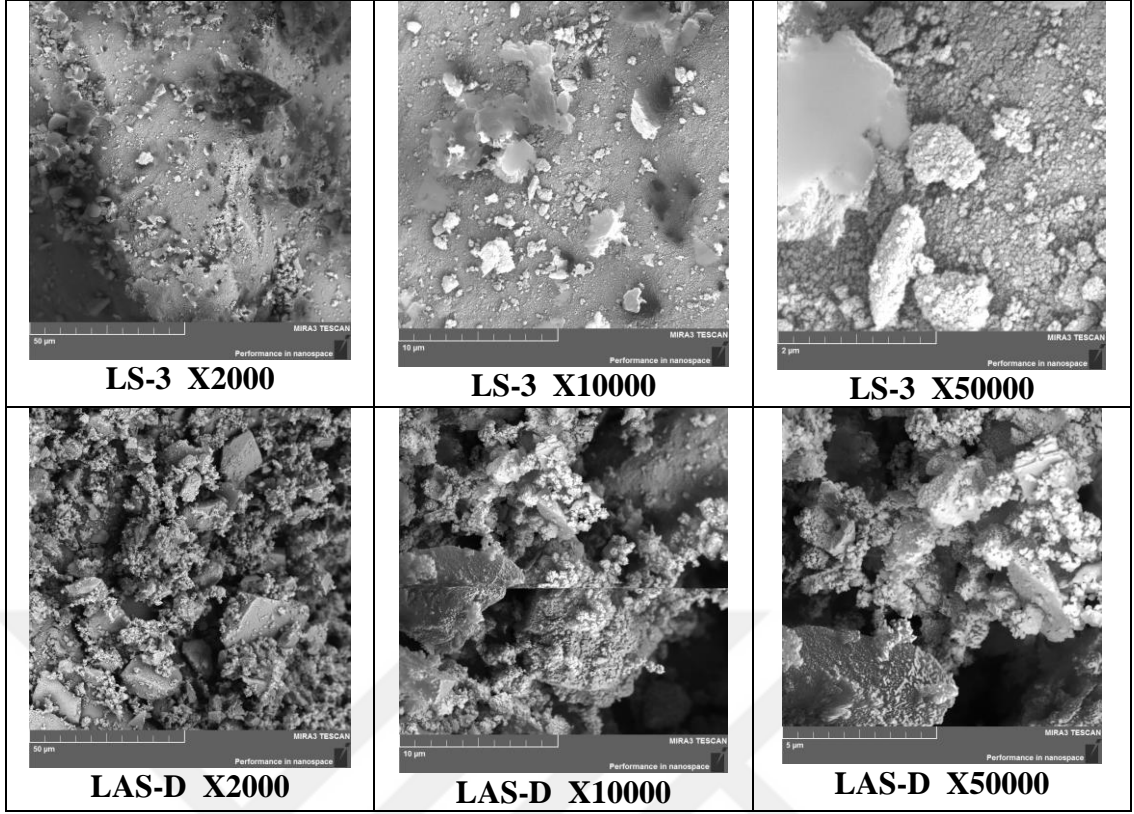
LAS tozlarının preslenmesi ve ardından 1100°C de sinterlenmesiyle oluşan LAS numunelerinin x ışınları analizi şekil 5.11 de gösterilmektedir. LAS F numunesinin 10° 2θda amorf yapıdan kristal yapıya doğru değiştiği görülmektedir. 37° ve 42° 2θda 2 büyük pik görülmüş ve bu piklerin ana fazı belirlediği düşünülmektedir. 62° 2θdaki pik şiddeti de dikkat çekmektedir. 2 büyük pik spodumen fazında 62° 2θdaki pik ise petalit fazındadır. LAS D numunesinde 25°, 37°, 42° ve 62° 2θdaki pikler dikkat çekmektedir. 42° ve 62° 2θdaki piklerin şiddeti artmışken 37° 2θdaki pikin şiddeti azalmıştır. 25° 2θda ise yeni bir kristal faz piki meydana gelmiştir. LAS-B numunesinde ise LAS F deki pikler görülmektedir. LAS B numunesindeki 42° 2θ pikinde şiddet arttığı spodumen fazı daha da belirgin hale geldiği görülmüştür. Diğer piklerin ise şiddetlerinin azaldığı görülmüştür.



Şekil 5.11 Sinterlenmiş LAS numunelerin X ışınları analizi

5.3.2 SEM analizi





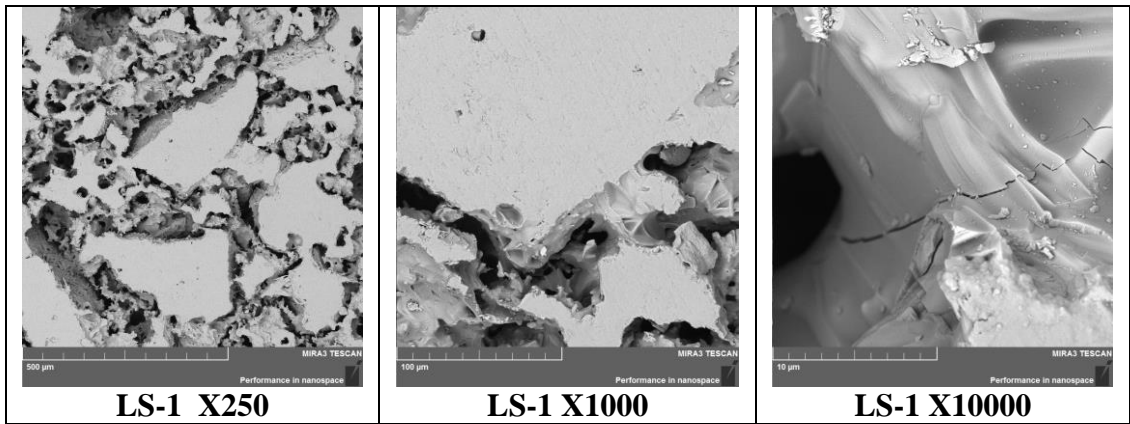
Şekil 5.12 Başlangıç tozlarının SEM analizi

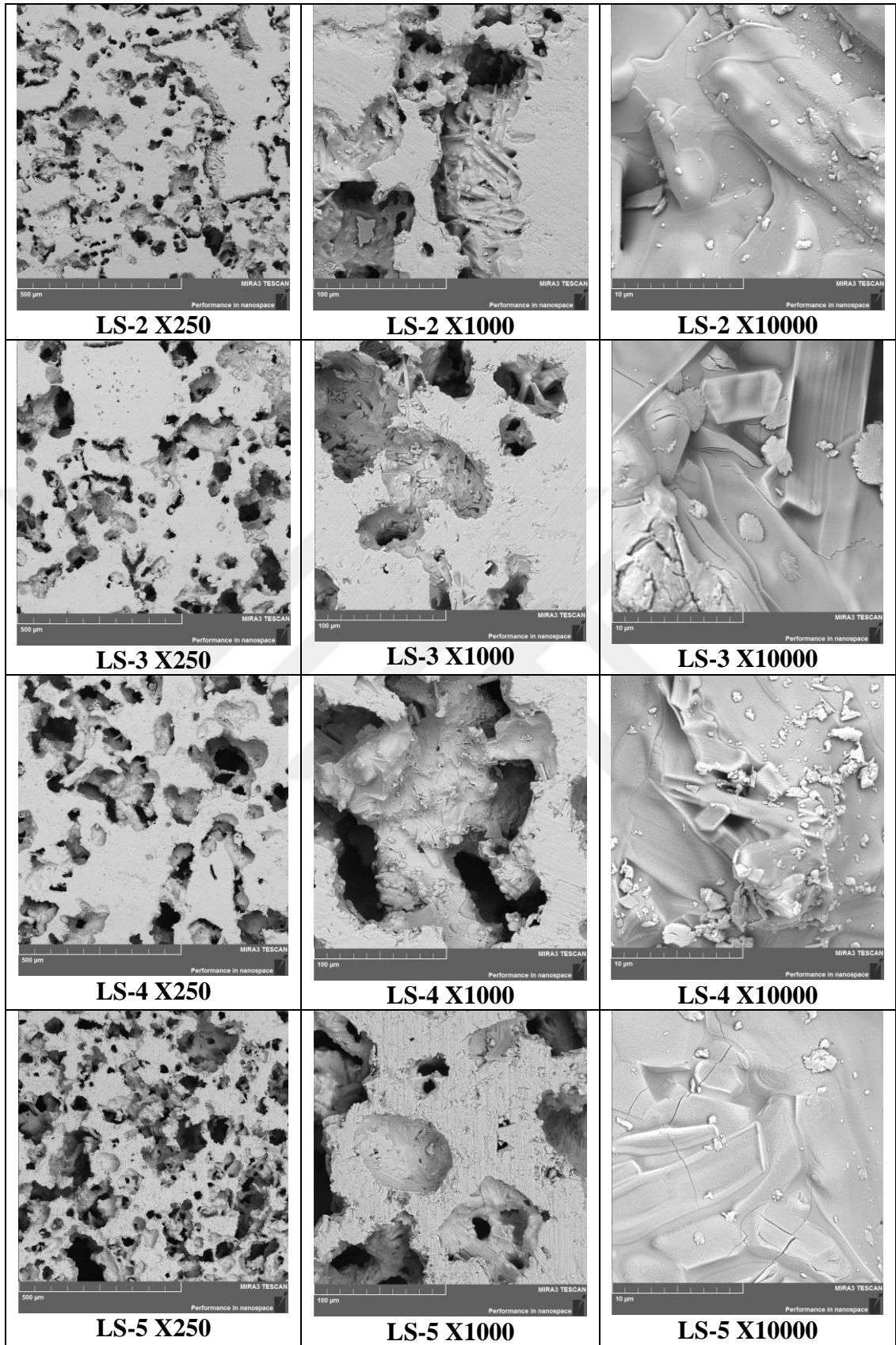
Toz ve sinterlenen numunelerin taramalı elektron mikroskobu analizleri MIRA3 TESCAN marka SEM cihazıyla yapılmıştır. Elektron mikroskobunda başlangıç tozlarının analizi yapılmıştır. Ayrı ayrı Al_2O_3 , SiO_2 , Li_2CO_3 ve Li_2O nun yanı sıra LS-3 ve LAS-D toz karışımlarının elektron mikroskobu fotoğrafı gösterilmiştir. Fotoğraflar X2000, X10000 ve X50000 büyütme olarak ayrılmış ve gösterilmiştir. Al_2O_3 tozlarına bakarsak tozların küresel yapıda olduğu gözlenmiştir. Genel boyut dağılımının ortalama olarak 0.2 nm - 1 μm aralığında olduğu gözlenmiştir. SiO_2 partiküllerinin dağılımına bakarsak genel olarak düzenli bir boyut dağılımı gösterdiği gözlenmiş ve boyut aralığı ortalama olarak yaklaşık 1 μm - 10 μm aralığındadır. Li_2CO_3 bileşiğinin morfolojisi incelendiğinde yapı küreselimsi özellik göstermiştir. Yapıdaki CO_2 kalsinasyon işlemiyle uzaklaştırıldığında partiküllerdeki küresellik yerinin büyük bölümde dik ve çizgisel hatlara bırakmıştır. Buna bakarak diyebiliriz ki CO_2 partikülleri Li_2O bileşiğinin etrafında dağılmıştır. LS-3 tozuna baktığımızda ise SiO_2 ler parlak olarak ilk bakışta göze çarpmaktadır. SiO_2 miktarı ağırlıkça %83 olduğu için ve SiO_2 tozunun boyutları Li_2O partiküllerinin boyutlarından daha büyük olduğu için yüzeyse SiO_2 partikülleri dikkat çekmiştir. Yüzeydeki küçük karanlık

bölgelerde ve bazı aydınlık bölgelerde ise Li_2O varlığı görülmektedir. LAS-D tozu SiO_2 nin dışında ağırlıkça %10 Li_2O ve %10 Al_2O_3 içermektedir. Elektron mikroskobu fotoğrafında klasik SiO_2 morfolojisi hemen göze çarpmaktadır. Yüzeyde görülen küçük küresel partiküller Al_2O_3 leri ve yüzeyde görülen hatları belli küçük partiküller ise Li_2O ların varlığını göstermektedir. Li_2O ve Al_2O_3 partiküllerinin boyutları SiO_2 partiküllerine göre çok küçük olduğu için çoğunluğu dibe çökelediği için çok gözlemlenememektedir.

Lityum-silikat numunelerin elektron mikroskobu görüntüleri şekil 5.13 de gösterilmektedir. Görüntülere bakmadan önce LS numunelerin oranlarını göz önüne alırsak LS1 numunesinde Li_2O ağırlıkça %25, SiO_2 miktarı ise ağırlıkça %75 tir. LS5 numunesinde ise Li_2O yaklaşık olarak ağırlıkça %10 ve SiO_2 ağırlıkça %90 dır. Bu bilgileri göz önüne alarak 250x lik sem görüntülerine bakarsak SiO_2 miktarı arttıkça ve çekirdeklendirice olarak atılan Li_2O miktarı azaldıkça partiküllerin hatları yumuşak hatlardan iğnemsî kesik hatlara dönüştüğü görülmüştür. LS1 numunesindeki camsı faz, numunedeki Li_2O miktarı azaldıkça kendisini seramik faza çevirmek için zorlamış ve seramik faza geçmiştir. Seramik partiküllerin içerisinde ise camsı fazların olduğu gözlenmektedir. Ayrıca LS1 'in görüntülerden görülmektedir ki yüksek Li_2O miktarı numunede homojen olmayan büyüklü küçüklü partikül boşluklarına sebep olurken Li_2O miktarı azaldıkça numune içerisindeki boşluklar yapı içerisinde daha homojen dağılmış ve numune içerisindeki boşlukların boyut aralıkları daha kararlı bir hal almıştır. Burdan hareketle diyebiliriz ki LS numunelerde Li_2O oranının azalmasıyla yapı içindeki boşluklar homojen ve kararlı aralıklarda dağılarak, tane içi boşluk miktarını ve boşlukların büyüklüğü azaltmakta daha yoğun bir yapı elde edilmekte elde edilen bu yapıdaki boşlukların düzenli yani daha homojen olmasını sağlamakta bu homojen partikül boşluğuna sahip yapının ise optik özelliklerini yükseltmektedir. SEM görüntülerinde koyu olan alanlar Li_2O lerin olduğu bölgeleri aydınlık olan bölgeler ise SiO_2 lerin olduğu yerlerdir. Yüksek Li_2O miktarı olan LS1 numunelerinde Li_2O lar bi araya toplanarak büyük boşluklar oluştururken. Düşük Li_2O miktarına sahip LS5 numunesinde Li_2O partikülleri eşit olarak dağılmışlardır. Görüntülerden yapılan yapılan alan taraması analize göre numunelerin yüzeyinde LS1 numunesi %23-25 aralığında karanlık bölgeler Li_2O , %75-77 aralığında açık tonlu bölgeler ise SiO_2 içermektedir. LS5 te ise %25-28 aralığında karanlık bölgeler Li_2O , %72-75 aralığında SiO_2 içeriğine sahip olduğunu

göstermiştir. LS1 nolu numune incelendiğinde ağırlıkça %75 SiO₂ ve %25 Li₂O bileşiği kompakt bir hale gelmiştir. LS1 numunesinin yüzeyindeki boşluklar yüzeyde düzensiz dağılmıştır. Yüzeydeki partiküller arası boşluklar düzensiz şekillidirler. Görüntüye biraz daha yaklaşıldığında iğnemsî bir yapı görülmektedir yapı camlaşmaya başlamıştır. Dikkatli bakıldığında partiküller arası boyun oluşmuş oluşan bu boyun ise partiküllerin termal genişleme farkından dolayı boyunlarda çatlaklar oluştuğu görülmüştür. LS2 numunesini inceleyecek olursak yüzey boşlukları LS1 numunesine göre daha düzenli dağılmış daha kararlı bir boyut aralığı göstermiştir. Numune yüzeyine yaklaşıldığında iğnemsî yapılar LS2 numunesinde de görülmüştür. Ayrıca LS1 de görülen çatlakların LS2 de görülmediği görülen çatlaklarında kendini onarmaya başladığı ve çatlakların tekrar kapanma eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Camsı faz LS1 numunesinden daha sağlıklı bir şekilde ilerlemiştir. LS3 incelendiğinde yüzeydeki boşluk dağılımı LS1 gibi bir yapı göstermiştir. Yüzeyden iç yapıya doğru inceleme yapıldıkça iğnemsî yapılar gözlenmiş daha da yakınlığımızda ise güçlü olan tanelerin tane sınırından çatladığı zayıf olan tanelerin ise kendi içinde termal genişleme farkından dolayı çatlak oluştuğu gözlenmiştir. LS4 numunesinde diğer numunelerdeki özelliklerin yanı sıra camsı ve seramiğimsî yapılar dikkat çekmiş, çatlak oluşumunun olmaması ve büyüme yönleri gözlemlenmiştir. LS 5 numunesinde ise boşluk dağılımının neredeyse homojen olduğu ve boşlukların küresel yapıya geçiş yapmaya başladığı gözlemlenmiştir. Ayrıca partiküllerin içinde termal genişleme farkından dolayı iç çatlak oluşumu gözlenmiştir. Camsı yapı genel hatlarıyla dikkat çekmiştir.



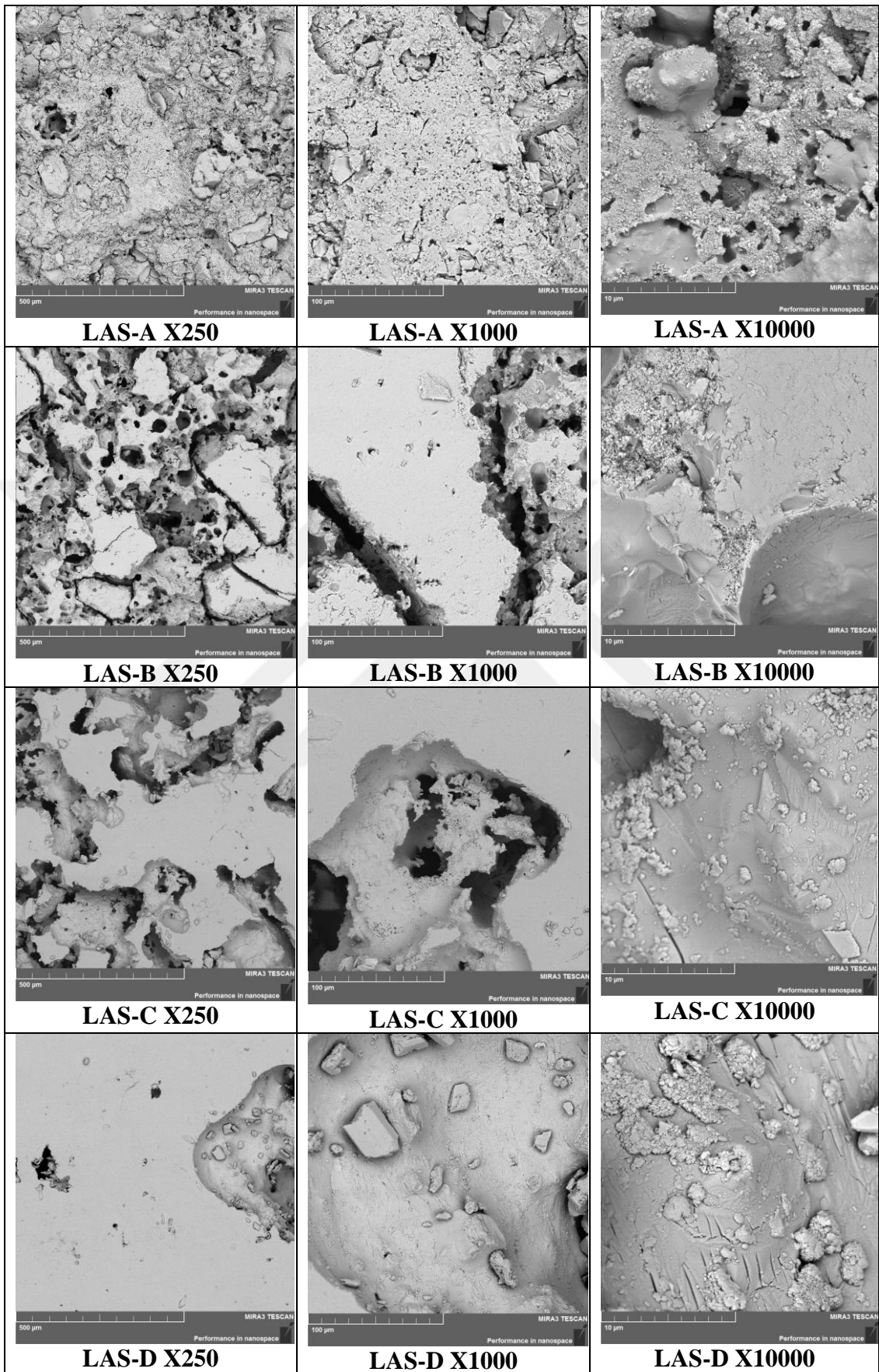


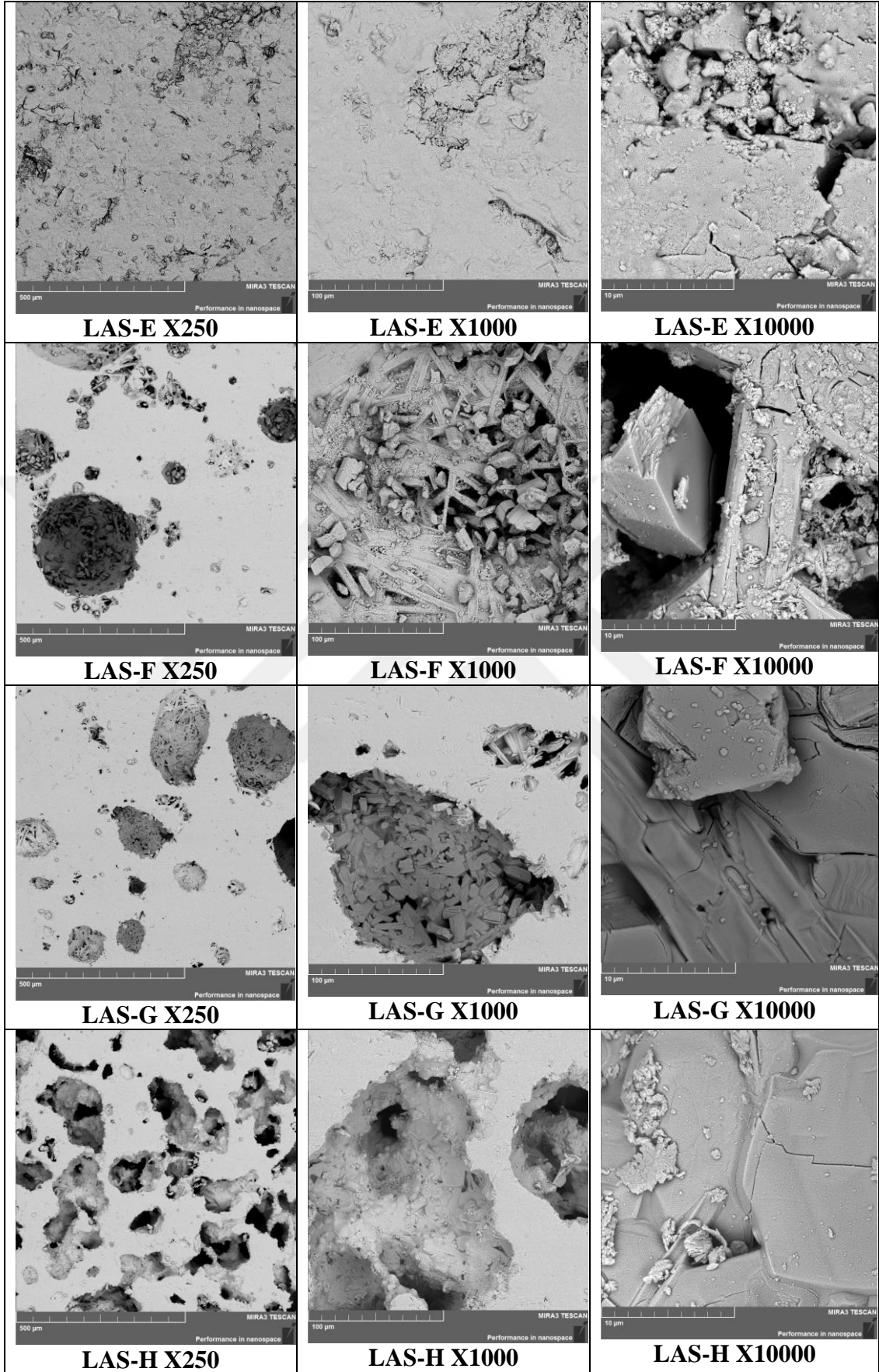
Şekil 5.13 LS numunelerin SEM analizi

Lityum-alümina-silikat(LAS) numunelerin elektron mikroskobu analizleri şekil 5.14 te gösterilmektedir. LAS numunelerde A,B,C,D,E,F,G ve H numunelerinin elektron mikroskobu analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler X250, X1000 ve X10000 büyütmedeki görüntüleri gösterilmiştir. İçerik olarak bakarsak LAS A, ağırlıkça %80 SiO₂, %17.5 Al₂O₃ ve %2.5 Li₂O içermektedir. LAS G, ağırlıkça %80 SiO₂, %2.5 Al₂O₃ ve %17.5 Li₂O içermektedir. LAS H ise ağırlıkça %80 SiO₂ ve %20 Li₂O içermektedir yani LS numunelerdendir. Bu görüntülerde ise Li₂O miktarıyla Al₂O₃ miktarının değişimiyle oluşan görüntüleri inceleyeceğiz. LAS A numunesine bakarsak yaptığımız yüzey analizine göre yüzeydeki karanlık alanların oranı %13-15 aralığında olup bu bölgeler Li₂O içermekte, %22-25 aralığındaki gri alanlar Al₂O₃ fazı içermekte ve %60-65 aralığındaki açık gri alanlar ise SiO₂ yi temsil etmektedir. LAS A numunesine bakarsak malzeme klasik bir seramik yapı göstermektedir. Ağırlıkça %2.5 Li₂O içeriği malzemeyi camlaştırmaya yetmemiştir az gelmiştir. Buna karşılık alümina oranını yüksek olmasıyla malzeme alüminayı birincil çekirdeklendirici olarak seçmiş ve malzeme seramik özellikler göstermiştir. Ayrıca malzemedeki Al₂O₃ miktarı %5 ten yüksek olduğu için malzeme termal genleşme göstermemiş malzeme boyutlarında değişim gözlenmemiştir. LAS G numunesinde ise artan Li₂O miktarıyla beraber malzeme camsı bir faza dönüşmüştür. LAS G numunesinin yüzey analizi yapıldığında ise %3-4 oranındaki karanlık bölge Li₂O varlığını, %16-18 aralığındaki koyu gri alanlar Al₂O₃ ü ve %78-81 oranındaki açık gri alanlar ise SiO₂ yi temsil etmektedir. LAS G numunesi yüzey olarak camsı bir özellik göstermiş ama malzeme iç dinamiklerinde seramik bir özellik göstererek cam seramik geçişini yapmıştır. Al₂O₃ miktarının %5 in altına düşmesiyle malzeme boyutlar değişmiş ve gözle görülür derecede küçülmüştür. Buna karşılık diğer numunelere bakarak Li₂O içeriğinin fazla olmasıyla malzeme çekirdeklendirici olarak Li₂O'ü seçmiş buda yüksek yoğunlukta bir malzeme oluşumuna sebep olmuştur. Yüksek yoğunluklu ve yüksek mukavemetli olan bu numunede Optik özelliklerin yükseldiği ve ışık iletkenliğinin yükseldiği gözlenmiştir. LAS H numunesi ise yukarıdaki şekilde de gösterildiği gibi klasik bir LS görüntüsü oluşturmuştur.

LAS A numunesinin elektron mikroskobu görüntüleri gözlendiğinde Li₂O, SiO₂ ve Al₂O₃ 'ın sinterlendiği fakat sinterleme işleminin yetmediği görülmüştür. Zımparalama işlemi esnasında kopan partiküllerin varlığı ve aşırı aşınması

dolayısıyla bu kanıya varılmaktadır. Yapının yüzeyinde SiO_2 varlığı ve Al_2O_3 varlığı görülmekte Li_2O varlığı ise azda olsa görülmektedir. LAS A numunesindeki kristal yapıların varlığı dikkat çekmekte Li_2O miktarın azlığı sebebiyle camlaşma olmadığı gözlemlenmiştir. Partiküllerin içinde küçük atom boşlukları olduğu bu boşlukların miktarının az olduğu görülmüştür bunun sebebinin ise birleşik içindeki atom boşluklarının partikül yüzeyine çıkma isteği olduğu tahmin edilmektedir. LAS-B numunesi incelendiğinde yapının yavaş yavaş camsılığını artırdığı gözlenmiştir. Partiküller arası boşlukların miktarının çok olduğu taneler arası çatlakların olduğu gözlenmiştir. Partiküller arası büyüme yönlerinden dolayı boşlukların içinde çatlak yoğunluğu artmaktadır. Boşluk tabanına ilerledikçe ise yapının camsılaştığı gözlenmiştir. Partikül boşluklarının küreselleşme eğiliminde olduğu Li_2O miktarı arttıkça da küreselliğin artacağı tahmin edilmektedir. LAS-C numunesine bakıldığında partiküller arasında boyunlar oluşmuş oluşan boyunların ise çatladığı ve ayrıca partiküllerin içerisinde de çatlakların oluşmaya başladığı gözlenmiştir. LAS-D numunesine bakıldığında ise hsp yapıdaki spodumen fazı görülmekte ve taneler arası çatlaklar görülmektedir. LAS-E numunesinde cam fazın yüzeyde olduğu tane sınırlarının belirginleştiği tanecikler arası yüzey boşluklarının azaldığı görülmüştür. Yer yer spodumen ve petalit fazlarına rastlanılmıştır. F numunesinde yüzeydeki boşlukların küreselliği daha da belirginleşmiştir. Bu küresel boşlukların içerisinde hegzagonal yapıdaki partiküller dikkat çekmiştir. Taneler yönlendirilmiş yönlendirilerek büyümüştür. Düzgün katmanlı yapılara rastlanılmış ve ayrıca partiküllerin ikili üçlü bileşim yerlerinde çatlaklar görülmüştür. LAS G numunesinde de LAS F deki gibi yüzeysel atom boşlukları küresel bir haldedir. Küresel boşluklar incelendiğinde yapı içerisinde küçük yönlendirilmiş köşeli yapılara denk gelinmiş ve bu yapılar camlaşma özelliği göstermiştir. Boşlukların içerisindeki taneciklerin tane sınırlarından çatladığı görülmüş daha yüksek büyütmeelerde ise tane içi çatlakları da görülmüştür. Yapı içerisinde cam fazı ve seramik faz bir arada bulunmuştur. Taneciklerin büyüme yönü de yapı içinde görülmektedir. H numunesinde klasik LS özelliği göstermiş tane içinden ve tane sınırlarından çatlaklar göstermiş yapı camlaşmıştır ama boşluk dağılımı homojen değildir.

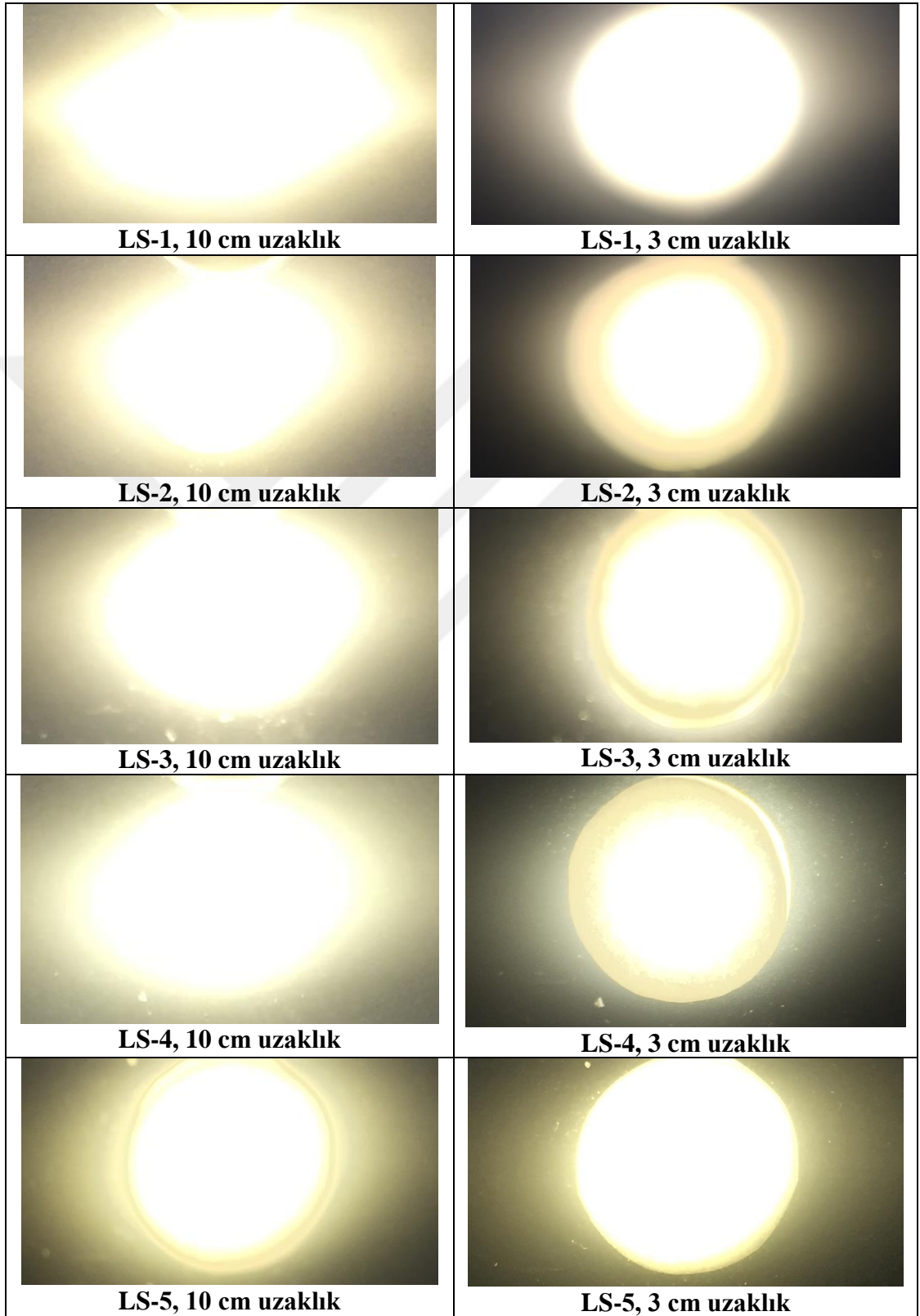




Şekil 5.14 LAS numunelerin SEM analizi

5.4 Optik özellikler

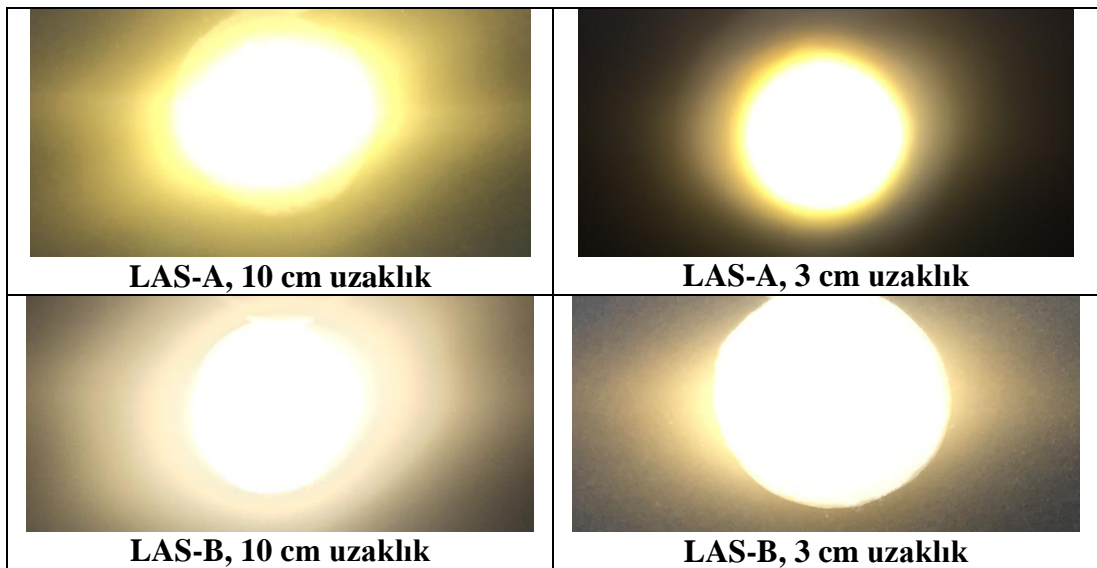
Sinterlenen LS ve LAS numunelere sabit ışık verilerek ışığın yayılımını gözlenerek optik özellikler hakkında yorumlar yapılmıştır.

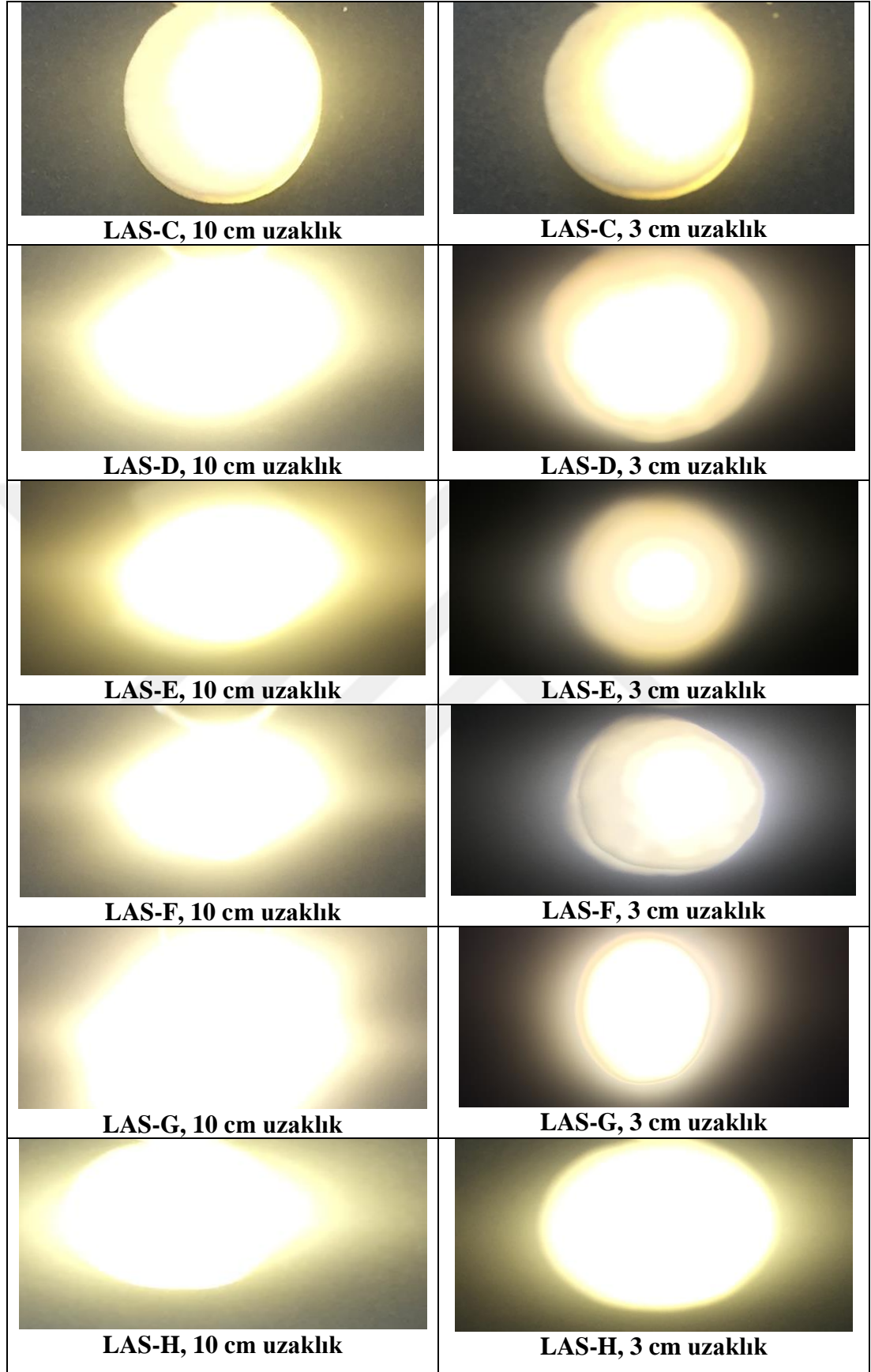


Şekil 5.15 LS numunelerde Işık geçirgenliği ve yayılımı

LS numunelerine bakarsak LS-1 numunesinde ışık numune sınırlarını aşmış ve yayınmıştır. LS-2 numunesi ışığı bünyesinde tutmaya zorlamış ve numune sınırlarında kalmıştır fakat uzaklaştıkça ışığın yayıldığı görülmüştür. LS-3 numunesine bakıldığında LS-2 gibi etki göstermiş fakat LS-3 numunesinden uzaklaştıkça yayılmanın LS-2 ve LS-1 e göre daha az olduğu görülmüştür. LS-4 numunesi de LS-2 ye benzer şekilde yansımıştır. LS-5 numunesine bakıldığında ise malzemenin 3 cm uzakta da 10 cm uzakta da ışığı yaymadığı bünyesinde tuttuğu gözlemlenmiştir. Bu bilgiler ışığında bakıp diyebiliriz ki LS numunelerdeki Li_2O miktarı arttıkça malzemenin ışığı yaydığı kanısına varılmıştır.

LAS numunelere bakarsak LAS-A numunesinin ışığı çok az yaydığı görülmüştür. LAS-B numunesinde ışık yayılımı B numunesinden biraz daha fazla olmuştur. LAS-C numunesine bakıldığında ise ışığı yaymadığı bünyesine hapsettiği görülmüştür. LAS numuneler arasında sadece C numunesi bu özelliği göstermiştir. Ayrıca LAS-A,B,C ve D numunelerinde ışığın sarı yansıdığı LAS-F numunesinde hafif mavi yansıdığını ve G numunesinde de beyaz ışığa yakın sarı ışık yansıdığı görülmüştür. Işığın en çok yayındığı numune ise G numunesidir. Li_2O miktarının ağırlıkça %10'un üzerinde Al_2O_3 miktarının da ağırlıkça %10'un altında olan numunelerde ışık yayılımının arttığı gözlemlenmiştir.





Şekil 5.16 LAS numunelerde Işık geçirgenliği ve yayınımları

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada LS ve LAS numunelerin sinterlenmesi ve bunun sonucu oluşan numunelerin yapıları incelenmiş. Porozitesi, yoğunluğu ve optik özelliğinin incelenmesi yapılmıştır. Sonuç olarak;

- LS numunelerin sinterlenmesiyle, çekirdeklendirici olarak kullanılan Li₂O miktarı arttıkça LS numunelerin yoğunluğu artmıştır. LS 1 numunesinin atomik dolum oranı yaklaşık %95 e kadar yükseltilmiştir. LS 5 numunede ise sinterleme sonucu numune içerisinde atom boşluğu miktarı artmış bundan dolayı yoğunluğu yaklaşık %75 civarına düşmüştür. LS numunelere Yapılan su emme testine göre ise ilk emme sonucunda en yüksek emme oranı LS 5 te çıkmış buda yüzey boşluklarının en yüksek LS 5 te olduğunu göstermiştir. En düşük yüzey boşluğunun ise LS 1 de olduğu görülmüştür. Ayrıca zaman ilerledikçe iç difüzyona bakıldığında LS 1 numunesinin su emme oranı yaklaşık aynı oranlarda devam etmiştir buda LS 1 numunesinin ne kadar homojen olduğunu göstermiştir.
- LAS numunelerin sinterlenmesiyle Al₂O₃ 'ın kullanılmasıyla numunelerin yoğunluğu değişmiştir. Yoğunluğun en yüksek olduğu LAS numunesinin ağırlıkça % Li₂O ve Al₂O₃ miktarının birbirine eşit olduğu numune olduğu gözlenmiştir. Maksimum yoğunluk miktarı LAS D numunesinde %83.02 olarak belirlenmiştir. Su emme testi sonuçlarına bakıldığında ise LAS D nin su emme miktarı en düşük olduğu için en yüksek olduğunu kanıtlamaktadır. LAS G numunesinin su emme testine göre çok az boşluk içerdiği yaklaşık %1 civarı su emdiği görülmüştür. Bunun sebebi ise LAS G numunesindeki boyut değişimi ve bundan dolayı yüzey ve atom boşluğu miktarındaki azalma olduğu görülmüştür.
- Yapılan SEM analizlerine bakıldığında ise sinterlenen LS numunelerin piklerinde Li₂Si₂O₅ fazı ve pikleri görülmüştür. LAS numunelerde ise LiAlSi₂O₆(spodumene), LiAl₄O₁₀(petalite), Li₂Si₂O₅, Li₅AlO₄, Al₂O₃ ve SiO₂(Coasite) fazları görülmüş aranan cam-seramik fazı olan LiAlSi₂O₆ fazı yoğun bir şiddetli şekilde görülmüştür.
- Sinterlenen LAS numunelerin optik özelliklerine yani ışık geçirgenliklerine bakıldığında ise LAS G numunesinin iyi optik özellikler sergilediği ve

yüksek ışık geçirgenliğine sahip olduğu görülmüştür. LAS G numunesinde ise %20 nin altında atom boşluğu %80 in üzerinde yoğunluk olduğu görülmüştür. LAS G, LAS numuneler arasında en yüksek Li₂O miktarına ve en düşük Al₂O₃ miktarına sahip olduğu bilindiği için Li₂O miktarı arttıkça ve Al₂O₃ miktarı azaldıkça optik özelliklerin ve ışık geçirgenliğinin arttığı söylenebilir.



7. KAYNAKLAR

- [1] **Begüm Y.** (2007),’’ %20–35–50 LAS4 İçeren LS2-LAS4 Camlarının Kontrollü Kristalizasyonu’’, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran*
- [2] **S.D. Stookey** (1956), *British Patent 752243* .
- [3] **M. S. Shekhawat**, ‘‘A review paper on Glass-Ceramics’’, *International Journal of Materials Physics*,
- [4] **G. H. Beall and L. R. Pinckney**, (1999). Nanophase Glass-Ceramics, *J.Am. Ceram. Soc.*, 82, 5–16.
- [5] **M. J. Davis**, (2008). Practical Aspects and Implications of Interfaces in Glass-Ceramics: *A Review, Int. J. Mater. Res.*, 99, 120–28.
- [6] **S. D. Stookey**, (2000). *Explorations in GlassAmerican Ceramic Society, Westerville, Ohio*.
- [7] **G.H.Beall**, (2009). Refractory Glass-Ceramics Basedon Alkaline-Earth Aluminosilicates, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29, 1211–19.
- [8] **W. Höland, V. Rheinberger, E. Apel, C. van’t H Hoen, M. Höland, A. Dommann, M. Obrecht, C. Mauth, U. Graf-Hausner**, (2006). Clinical applications of glass-ceramicsin dentistry, *J. Mater. Sci.Mater. Med.* 17 1037–1042.
- [9] **W. Höland, M. Schweiger, M. Frank, V. Rheinberger**, (2000). A comparison of the microstructure and properties of the IPS Empress®2 and the IPS Empress®glass-ceramics, *J. Biomed. Mater. Res.* 53 297–303.
- [10] **W. Höland, E. Apel, C. van t Hoen, V. Rheinberger**, (2006). Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass-ceramics, *J. Non-Cryst.Solids* 352 4041–4050.
- [11] **E. Apel, C. van’t Hoen, V. Rheinberger, W. Höland**, (2007). Influence of ZrO₂ on thecrystallization and properties of lithium disilicate glass-ceramics derivedfrom a multi-component system, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 1571–1577.
- [12] **James PF, McMillan PW**. (1970). Quantitative measurements of phase separation in glasses using transmission electron microscopy 1.Experimental technique and method of analysis. *Phys Chem Glasses* ;11(3): 59.
- [13] **Doremus RH, Turkalo AM**. (1972). Crystallization of lithium disilicate in lithium silicate glasses. *Phys Chem Glasses*;13(1):14.
- [14]. **Borom MP, Turkalo AM, Doremus RN**. Strength and misrostructure in the lithium disilicate glass–ceramics. *J Am Ceram Soc* 1975;58:385–91.
- [15]. **Headley TG, Loehman RE**. (1984). Crystallization of glass–ceramics by epitaxial growth. *J Am Ceram Soc*;67:620–5.
- [16]. **Zanotto ED**. (1997). Metastable phases in lithium disilicate glasses. *J Non-Cryst Solids*;219:42–8.
- [17] **Ota R, Mashima N, Wakasugi T, Fukunaga J**. (1997). Nucleation of Li₂O–SiO₂ glasses and its interpretation based on a new liquid model. *J Non-Cryst Solids*;219:70–4.
- [18] **Ray CS, Day DE, Huang W, Narayan KL, Cull TS, Kelton KF**. (1996). Nonisothermal calorimetric studies of the crystallization of lithium disilicate glass. *J Non-Cryst Solids*;204:1–12.

- [19] **Anspach O, Keding R, Rüssel C.** (2005). Oriented lithium disilicate glass–ceramics prepared by electrochemically induced nucleation. *J Non-Cryst Solids*; **351**:656–62.
- [20] **Vogel W.** (1971). Structure and crystallization of glasses. *1st ed. Oxford: Pergamon Press*;
- [21] **Fernandes HR, Tulyaganov DU, Goel IK, Ferreira JMF.** (2008). Crystallization process and some properties of Li₂O–SiO₂ glass–ceramics doped with Al₂O₃ and K₂O. *J Am Ceram Soc* ; **91**(11):3698–703.
- [22] **Hugo R. Fernandes , Dilshat U. Tulyaganov , Ashutosh Goel , Manuel J. Ribeiro , Maria J. Pascual , José M.F. Ferreira,** (2010). Effect of Al₂O₃ and K₂O content on structure, properties and devitrification of glasses in the Li₂O–SiO₂ system, *Journal of the European Ceramic Society* 30 2017–2030,
- [23] **Abdel-Hameed SAM, Ghoniem NA, Saad EA, Margha FH.** (2005). Effect of fluoride ions on the preparation of transparent glass ceramics based on crystallization of barium borates. *Ceram Int*; **31**:499–505.
- [24] **Stryjak AJ, Mcmillan PW.** (1978). Microstructure and properties of transparent glass–ceramics. *J Mater Sci*; **13**:1794–804.
- [25] **Taruta S, Suzuki M.** (2008). Preparation and ionic conductivity of transparent glass–ceramics containing a large quantity of lithium–mica. *J Non-Cryst Solids*; **354**:848–55.
- [26] **Taruta S, Sakata M, Yamaguch T, Kitajima K.** (2008). Crystallization process and some properties of novel transparent machinable calcium–mica glass–ceramics. *Ceram Int*; **38**:75–9.
- [27] **Taruta S, Ichinose T, Yamaguch T, Kitajima K.** (2006). Preparation of transparent lithium–mica glass–ceramics. *J Non-Cryst Solids*; **352**:5556–63.
- [28] **M. Ghasemzadeh , A. Nemati , S. Baghshahi,** (2012). Effects of nucleation agents on the preparation of transparent glass–ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 32 2989–2994
- [29] **T. Nakamura, O. Saito, J. Fuyikawa.** (2002). Influence of abutment substrate and ceramic thickness on the colour of heat-pressed ceramic crowns, *J. Oral Rehabil.* 29 805–809.
- [30] **A.S. Rizkalla, D.W. Jones,** (2004). Mechanical properties of commercial high strength ceramic core materials, *Dent. Mater.* 20 207–212.
- [31] **W. Höland, V. Rheinberger, E. Apel,** (2006). Clinical applications of glass-ceramics in dentistry, *J. Mater. Sci.-Mater. Med.* 17 1037–1042.
- [32] **M.G. Brackett, P.E. Lockwood, R.L.W. Messer,** (2008). In vitro cytotoxic response to lithium disilicate dental ceramics, *Dent. Mater.* 24 450–456.
- [33] **P.F. James,** (1985). Kinetics of crystal nucleation in silicate-glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 73 517–540.
- [34] **E.D. Zanotto, P.F. James,** (1985). Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 74 373–394.
- [35] **E.D. Zanotto,** (1997). Metastable phases in lithium disilicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 219 42–48.
- [36] **Yaseen Iqbal, W.E. Lee, D. Holland, P.F. James,** (1998). Metastable phase formation in the early stage crystallisation of lithium disilicate glass, *J. Non-Cryst. Solids* 224 1–16.

- [37] **Lori L. Burgner, Pierre Lucas, Michael C. Weinberg, Paulo C. Soares Jr., Edgar D. Zanotto**, On the persistence of metastable crystal phases in lithium disilicate glass
- [38]. **Burgner LL, Lucas P, Weinberg MC, Soares PC, Zanotto ED.** (2000). On the persistence of metastable crystal phases in lithium disilicate glass. *J Non-Cryst Solids*;274(1-3):188–94.
- [39]. **Freiman SW, Hench LL.** (1968). Kinetics of crystallization in Li₂O–SiO₂ glasses. *J Am Ceram Soc*;51(7):382–7.
- [40]. **Ray CS, Huang WH, Day DE.** (1991). Crystallization kinetics of a lithia–silicaglass: effect of sample characteristics and thermal analysis measurement techniques. *J Am Ceram Soc*;74(1):60–6.
- [41]. **Soares PC, Zanotto ED, Fokin VM, Jain H.** (2003). TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses. *J Non-Cryst Solids*;331(1-3):217–27.
- [42]. **Fernandes HR, Tulyaganov DU, Goel A, Ribeiro MJ, Pascual MJ, Ferreira JMF.** (2010). Effect of Al₂O₃ and K₂O content on structure, properties and devitrification of glasses in the Li₂O–SiO₂ system. *J Eur Ceram Soc*;30(10):2017–30.
- [43]. **Fernandes HR, Tulyaganov DU, Goel IK, Ferreira JMF.** (2008). Crystallization process and some properties of Li₂O–SiO₂ glass–ceramics doped with Al₂O₃ and K₂O. *J Am Ceram Soc*;91(11):3698–703.
- [44] **H. Bach,** (1995). Low Thermal Expansion Glass Ceramics, *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg*, , ISBN 3-540-58598-2.
- [45] **M. Dittmer, C. Ritzberger,** (2014). *J. Non-Cryst. Solids* 384 55–60.
- [46] **M. Laczka, K. Laczka, K. Cholewa-Kowalska, A.B. Kounga, Ch. Appert, J.** (2013). *Am. Ceram. Soc.* 97 (2) 361–364.
- [47] **E.D. Zanotto,** (2010). *Am. Ceram. Soc. Bull.* 89 (8) 19–27.
- [48] **M. Laczka, K. Laczka, K. Cholewa-Kowalska, A.B. Kounga, Ch. Appert, J.** (2013). *Am. Ceram. Soc.* 97 (2) 361–364.
- [49] **E.D. Zanotto,** (2010) . *Am. Ceram. Soc. Bull.* 89 (8) (2010) 19–27.
- [50] **M. Borczuch-Łączka, K. Cholewa-Kowalska, K. Łączka** (2012). *World Intellectual Property Organization published*:–10-26
- [51] **Karolina Łączka , Katarzyna Cholewa - Kowalska, Maria Borczuch - Łączka,** (2014). Thermal and spectroscopic characterization of glasses and glass–ceramics of Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ (LAS) system , *Journal of Molecular Structure* 1068 275–282
- [52]. *ASTM Glass designation C162-166.*
- [53]. **Elliott S.R.** (1984). Physics of amorphous materials, *Longman, London*
- [54]. **Zachariasen W.H.** (1932). *J.Am. Chem.Soc.* 54, 3841.
- [55]. **Paul. A.** (1990). *Chemistry of Glasses 2nd ed. Chapman and Hall, London*
- [56]. **K.Tanaka, S.Lizima, M.Sugiand, M.Kikuchi,** (1970). *Solid State Commun.*8 75.
- [57]. **BVR Chowdari and S.K. Akhter,** (1990). *J.Non-Cryst. Solids*, 116 16.
- [58]. **S.Khasa, V.P.Seth, S.K.Gupta and R. Murali Krishna,** (1999). *Phys.Chem., Glasses*, 40(5) 269-72.
- [59]. **A.M.Zahra and C.Y.Zahra,** (1993). *J.Non-Cryst.Solids*, 155 45-55

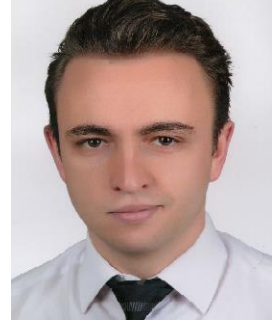
- [60] **Yamane M., Asahara, Y.**, “Glass Properties”, *Cambridge University Pres*
- [61] **Hirokazu Masa, Eiji Kanamori, Yoshihiro Takahashi, Takumi Fujiwara**, (2010). Surface crystallization of CaO–Bi₂O₃–B₂O₃–Al₂O₃–TiO₂ glass using IR furnace, *Journal of Non-Crystalline Solids* Volume 356, Issues 52–54, December, Pages 2977-2979
- [62] **Sunghyun Yoo, Chang-Hyeon Ji, Joo-Young Jin, Yong-Kweon Kim**, (2014). Suppression of surface crystallization on borosilicate glass using RF plasma treatment, *Applied Surface Science* Volume 316, 15 October, Pages 484-490
- [63] **Huali Liu, Yinghui Wang, Tao Wang, Ruijuan Yang, Shiquan Liu**, (2014). Enhanced surface crystallization of glass by adding traditional oxide nucleating agents, *Ceramics International* Volume 40, Issue 1, Part A, January, Pages 453-457
- [64] **Kei Shinotsuka, Valery N.Bliznyuk, Hazel E.Assender**, Near-surface crystallization of PET, (2012). *Polymer* Volume 53, Issue 24, 9 November, Pages 5554-5559
- [65] <<https://pubweb.eng.utah.edu/~ljang/images/lecture-10-about-nucleation.pdf>> alındığı tarih 18.02.2019
- [66] **Demirkesen, E.**, (2004). “Cam ve cam-seramikler ders notları”
- [67] **Yamane M., Asahara, Y.**, “Glass Properties”, *Cambridge University Pres*
- [68] **Grossman, D. G.**, “Glass-Ceramics”, *Corning Glass Works, Corning, New York, USA*
- [69] <<https://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/05/06H049/t3.pdf>> alındığı tarih: 09.09.2018
- [70] **Vogel, E.** (1994).“Glass Chemistry”, *Berlin, Springer-Verlag*,
- [71] **Guo, X. Yang, H., Han C., Song F.**, (2006). “Crystallization and Microstructure of Li₂O- Al₂O₃-SiO₂ Glass Containing Complex Nucleating Agent”, *Journal of Non-Crystalline Solids*,
- [72] **James, P. F.** (1982). “Advanced ceramics”, Vol. 4 (eds: J. H. Simmons, D. R. Uhlmann and G. H. Beall), American Ceramic Society, *Columbus, Ohio*, , pp. 1–48
- [73] **Lewis, M. H.** (1989). (eds), “Glasses and Glass-Ceramics”, *London, New York*,
- [74] **Mc Millan, P. W.** (1979). “Glass-Ceramics”, *Second Edition, Academic Press*,
- [75] **Demirkesen, E.**, (2004). “Cam ve cam-seramikler ders notları”
- [76] **Paul, A.** (1990) “Chemistry of Glasses”, *London New York, Chapman and Hall*, 16–45
- [77] **Höland, W. Rheinberger, V., Schweiger, M.**, (2003). “Control of Nucleation in Glass-Ceramics”, *The Royal Society*,
- [78] **G. H. Beall and L. R. Pinckney**, (1999). Nanophase Glass-Ceramics, *J.Am. Ceram. Soc.*, 82, 5–16
- [79] **M. J. Davis**, (2008). Practical Aspects and Implications of Interfaces in Glass-Ceramics: A Review, *Int. J. Mater. Res.*, 99, 120–28.
- [80] **S. D. Stookey**, (2000). Ed., Explorations in Glass American Ceramic Society, *Westerville, Ohio*,

- [81] **G.H.Beall**, (2009). Refractory Glass-Ceramics Based on Alkaline-Earth Aluminosilicates, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29, 1211–19.
- [82]. **Kumar, S. Singh, K. K., Ramachandrarao**, (2000). Synthesis of Cordierite from Fly Ash and Its Refractory Properties, *J. Mater. Sci. Lett.* 19 1263-1265.
- [83]. **Boccaccini, A. R. Bücker, M., Bossert, J.**, (1996). Glass and Glass-Ceramics from Coal Flyash and Waste Glass, *Tile and Brick International* 12 515-518.
- [84]. **Cioffi, R, Pernice, P., Aronne, A., Catauro, M., and Quattroni, G.**, (1994). Glass-ceramics from fly ash with added Li₂O. *Journal of the European Ceramic Society* 13 143-148
- [85]. **Erol, M. Kucukbayrak, S., Ersoy-Mericboyu, A., Ovecoglu, M. L.**, (2001). Crystallisation behaviour of glasses produced from fly ash, *J. Europ. Ceram. Soc.* 21 2835-2841.
- [86]. **Montanaro, L. Bianchini, N., Rincon, J. Ma, Romero, M.**, (2001). Sintering Behaviour of Pressed Red Mud Wastes from Zinc Hydrometallurgy, *Ceram. Int.* 27 29-37.
- [87]. **Romero, M. Rincón, J. Ma., Musik, S., Kozhukharov, V., Mössbauer** (1998). Effect and X-ray Distribution Function Analysis in Complex Na₂O-CaO-ZnO-PbO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ Glasses and Glass-Ceramics, *Mater. Res. Bull.* 34 1107-1115.
- [88]. **Karamanov, A. Pelino, M., Taglieri, G., Cantalini, C.**, (1998). Sintered Building Glass-Ceramics Based on Jarosite, in *Proc. XVIII International Congress on Glass, San Francisco (USA), July 5-10, , The American Ceramic Society, Ohio, M. K. Choudhary, N. T. Huff and Ch. H. Drummond III (Eds.)*.
- [89]. **Karamanov, A., Piscella P., Cantalini, C., Pelino, M.**, (2000). Influence of Fe³⁺/Fe²⁺ Ratio on the Crystallisation of Iron-Rich Glasses Made with Industrial Wastes, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 3153-3157.
- [90]. **Rawlings, R. D.**, (1997). Production and Properties of Silceram Glass Ceramics, in Glass-Ceramic Materials. *Fundamentals and Applications*. Eds. T. Manfredini, G.C. Pellacani and J. M. Rincon. Mucchi Editore, Modena, Italy pp. 115-133.
- [91]. **Frantseyuk, L. I., Blintsova, I. V., Seredkin, A. E.**, (1996). Synthesis of Slag-Glass Ceramics, *Glass and Ceramics* 53 356-361.
- [92]. **Fidancevska, E., Mangutova, B., Milosevski, D., Milosevski, M., Bossert, J.**, (2003). Obtaining of Dense and Highly Porous Ceramic Materials from Metallurgical Slag, *Sci. of Sintering* 35 85-91.
- [93]. **Topping, J. A.**, (1976). The Fabrication of Glass-Ceramic Materials Based on Blast Furnace Slag. *A Review, J. Can. Ceram. Soc.* 45 63-67.
- [94]. **Shaoqiu T., Zhonjung L., Guorong Ch.**, (1992). Studies of the Crystallisation of AntimonyContaining Slag Glass-Ceramic, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 440-446.

- [95]. **Ponton, C. B. Rawlings, R. W., Rogers, P. S.**, (1986). Mechanical Properties of "Silceram" GlassCeramics, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* 37 229-234.
- [96]. **Khater, G. A.** (2002). The Use of Saudi Slag for the Production of Glass-ceramic Materials, *Ceram. Inter.* 28 59-67.
- [97] **Boccaccini A. R., Köpf M., Ondracek G., Neue Techniken der Abfallverwertung**, (1994). Zu den Möglichkeiten einer Verwertung von Filterstäuben aus der Abfallverbrennung durch werkstofftechnische Verfahren, *Z. für angewandte Umweltforschung* 7 357-367.
- [98] **Romero M., Rawlings R. D., Rincón J. Ma.**, (1999). Development of a New Glass Ceramic by Means of Controlled Vitrification and Crystallisation of Inorganic Wastes from Urban Incineration, *J. Europ. Ceram. Soc.* 19 2049-2058.
- [99] **Boccaccini, A. R., Köpf, M., Stumpfe, W.**, (1995). Glass-Ceramics from Filter Dusts From Waste Incinerators, *Ceramics International* 21 231-235.
- [100]. **Boccaccini, A. R., Petitmermet, M., Wintermantel, E.**, (1997). Glass-ceramics from Municipal Incinerator Fly Ash, *Am. Ceram. Soc. Bulletin* 76 [11] 75-78.
- [101]. **Boccaccini A. R., Kern H., Rincon J. Ma., Romero M., Petitmermet M., Wintermantel E.**, (1999). Transforming Municipal Incinerator Fly Ash in Glass and Glass-Ceramics. In: *Proc. R'99 „Recovery, Recycling, Re-integration“ Conference. A. Barrage, X. Edelmann (Eds.), Published by EMPA, Switzerland, Vol. II pp. 152-157.*
- [102]. **Rincón J. Ma., Romero M., Boccaccini A. R.**, (1999). Microstructural Characterisation of a Glass and a Glass-Ceramic Obtained from Municipal Incinerator Fly Ash, *J. Mat. Sci.* 34 4413-4423.
- [103]. **Barbieri L., Corradi A., Lancellotti I.**, (2002). Thermal and Chemical Behaviour of Different Glasses Containing Steel Flyash and Their Transformation into Glass-Ceramics, *J. Europ. Ceram. Soc.* 22 1759-1765.
- [104]. **Polettini A., Pomi R., Trinci L., Muntoni A., Lo Mastro S.**, (2004). Engineering and Environmental Properties of Thermally Treated Mixtures Containing MSWI Fly Ash and Low-Cost Additives, *Chemosphere* 56 901-910.
- [105]. **Wang, K. S., Chiang, K. Y., Perng, J. K., Sun, C. J.**, (1998). The Characteristics Study on Sintering of Municipal Solid Waste Incinerator Ashes, *J. Hazardous Mat.* 59 201-210.
- [106]. **Kim H. S., Kim J. M., Oshikawa T., Ikeda K.**, (2003). Production and Properties of GlassCeramics from Incinerator Fly Ash, *Mater. Sci. Forum* 439 180-185.
- [107]. **Kim J.M., Kim H.-S.**, (2004). Glass-Ceramic Produced from a Municipal Waste Incinerator Fly Ash with High Cl Content, *J. Europ. Ceram. Soc.* 24 2373-2382.
- [108]. **Andreola F., Barbieri L., Corradi A., Lancellotti I.**, New Marketable Products from Inorganic Residues, *Am. Ceram. Soc. Bull.* (3) 9401-9408.

- [109]. **Stoch L.**, (2004). Homogeneity and Crystallisation of Vitrified Municipal Waste Incinerator Ashes, *Glass Technol.* 45 71-73.
- [110]. **Knowles S. D., Brosnan D. A.**, (1995). Composition and Properties of Glass Ceramics Produced from Incinerator Residuals, *J. Canad. Ceramic Soc.* 64 231-234.
- [111]. **Zhang P., Yan J.**, (2000). Mossbauer and Infrared Spectroscopy Investigation on Glass-Ceramics Using Red Mud, *Z. Metallk.* 91 764-768.
- [112]. **Sokolova M. M., Perunova V. S., Sepanov V. V., Kozlov N. V.**, (1986). A Glass Ceramic Material Based on the Waste from Lamp Production, *Glass and Ceramics* 43 133135.
- [113]. **Gao Z., Drummond III C. H.**, (1999). Thermal Analysis of Nucleation and Growth of Crystalline Phases in Vitrified Industrial Wastes, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 561-565.
- [114]. **Raman S.V.**, (1998). Microstructures and leach rates of glass-ceramic nuclear waste forms developed by partial vitrification in a hot isostatic press. *Journal of Materials Science.* 33 1887-1895
- [115]. **Loiseau P., Caurant D., Baffier N., Mazerolles L., and Fillet C.**, (2004). Glass-ceramic nuclear waste forms obtained from SiO₂-Al₂O₃-CaO-ZrO₂-TiO₂ glasses containing lanthanides (Ce, Nd, Eu, Gd, Yb) and actinides (Th): *study of internal crystallization.* *Journal of Nuclear Materials.* 335 14-32.
- [116]. **Colombo P., Brusatin G., Bernardo E., Scarinci G.**, (2003). Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* 7 225-239.
- [117] **Çınar A.**, (2003). “Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ Camlarının Kontrollü Kristalizasyonu ve Kimyasal Kararlılıkları”, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Temmuz*
- [118] **German R.M.**, (1994), Powder metallurgy science, 2nd edition, *Metal Powder Industries Federation, USA.*
- [119] **Sarıtaş, S.**, (1994)., Toz metalurjisi, Makine müh. el kitabı, *MMO, 2.Baskı, 1.Cilt.*
- [120]. **Randall M.G., Editörler; Sarıtaş, S. Türker, M., Durlu, N.**, (2007). “Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri”, p.p. 2-9, 143, 233-273, 279-296, *TMMD, Ankara/Türkiye,*

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel bilgiler

Adı Soyadı Sefa İNCE
Doğum Yeri ve Tarihi Sincan, 05.05.1992
Medeni Hali Bekar
Yabancı Dil İngilizce
İletişim Adresi Menderes Mahallesi 797. Sokak Vuslat Apartmanı 7/7
Sincan/Ankara
E-posta Adresi Sefa.ince10@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise Selahattin Akbilek Lisesi, 2010
Lisans Cumhuriyet Üniversitesi, 2015

İş Tecrübesi

Medaş Metalurji Stajer, 2015
Döksan Isıl İşlem Stajer 2015