

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZrO<sub>2</sub> VE P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> İLAVESİNİN LİTYUM DİSİLİKAT (LS<sub>2</sub>) ESASLI CAM  
SERAMİĞİN KRİSTALİZASYON KİNETİĞİ VE TERMAL GENLEŞME  
DAVRANIŞINA ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Atalay AKÇADOĞAN**

**Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Müh.**

**Programı : Malzeme Mühendisliği**

**OCAK 2011**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZrO<sub>2</sub> VE P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> İLAVESİNİN LİTYUM DİSİLİKAT (LS<sub>2</sub>) ESASLI CAM  
SERAMİĞİN KRİSTALİZASYON KİNETİĞİ VE TERMAL GENLEŞME  
DAVRANIŞINA ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Atalay AKÇADOĞAN  
(506091421)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Aralık 2010**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Ocak 2011**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN (İTÜ)  
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Gültekin GÖLLER (İTU)  
Prof. Dr. Mehmet KOZ (MÜ)**

**OCAK 2011**



## ÖNSÖZ

Dental implant uygulamalarında gün geçtikçe kullanımı artan lityum disilikat cam seramiği ile ilgili yapmış olduğum tez çalışmamda öncelikle bana her konuda yardımcı olan, sağladığı altyapı ve uygun çalışma ortamıyla bana hep destek veren, çok değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN' e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Gültekin GÖLLER' e ve Araş. Gör. Önder GÜNEY' e teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca bu tez çalışmasını yapabilecek bilgi ve altyapıyı bana kazandıran. İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü hocalarına teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca, bana her konuda güvenen ve destek olan hayat arkadaşım Duygu TOPÇU' ya çok teşekkür ederim.

Aralık 2010

Atalay AKÇADOĞAN  
(Metalurji ve Malzeme Müh.)



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER .....	v
KISALTMALAR .....	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiv
ÖZET.....	xiii
SUMMARY .....	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ .....	1
2. CAM .....	2
2.1 Camın Tanımı.....	3
2.2 Camın Tarihçesi .....	3
2.3 Camın Yapısı.....	4
2.4 Cam Yapıcı Sistemler.....	6
2.5 Cam Oluşumu İle İlgili Teoriler.....	9
2.5.1 Goldshmidt teorisi.....	10
2.5.2 Zachariasen-Warren ağ yapısı teorisi.....	10
2.5.3 Tamman teorisi .....	11
2.5.4 Sun teorisi .....	12
2.5.5 Stanworth teorisi .....	12
2.6 Camlarda Faz Dönüşümleri.....	13
2.6.1 Faz ayrışması.....	13
2.6.2 Kristalizasyon.....	16
2.6.2.1 Homojen çekirdeklendirme	16
2.6.2.2 Heterojen çekirdeklendirme	18
3. CAM SERAMİKLER.....	19
3.1 Cam Seramiğin Tanımı .....	19
3.2 Cam Seramik Üretimi.....	20
3.2.1 Klasik yöntemle cam seramik üretimi .....	20
3.2.1.1 Cam üretimi	20
3.2.1.2 Camın şekillendirilmesi	21
3.2.1.3 Cama uygulanan kontrollü ısı işlem prosesi	21
3.2.2 Toz yöntemleri ile cam seramik üretimi .....	22
3.2.3 Sol-Jel yöntemi ile cam ve cam seramik üretimi .....	23
3.3 Cam Seramik Üretimi İçin Cam Seçimi.....	24
3.3.1 Camın ergime ve işleme özellikleri .....	24
3.3.2 Camın kimyasal kararlılığı.....	24
3.3.3 Camın kristalizasyon özelliği.....	24
3.4 Cam Seramiklerin Kullanım Alanları .....	25
3.5 Lityum Disilikat Cam Seramiğin Önemi .....	26
3.6 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ Sisteminden Gelistirilen Cam Seramikler .....	26

<b>4. X – IŞINLARI İLE KARAKTERİZASYON.....</b>	<b>29</b>
4.1 X–Işınları İle Toz Difraksiyonu .....	29
4.2 X–Işınları İle Kalitatif Faz Analizi .....	32
4.3 X–Işınları İle Kantitatif Faz Analizi .....	33
4.3.1 Rietveld yöntemi .....	34
<b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>41</b>
5.1 Camların Hazırlanması .....	41
5.1.1 Cam bileşiminin hazırlanması .....	41
5.1.2 Camın üretimi.....	42
5.1.2.1 Camın ergitilmesi .....	42
5.1.2.2 Camın homojenizasyonu ve rafinasyonu .....	42
5.1.2.3 Camın şekillendirilmesi .....	42
5.2 Camların Diferansiyel Termal Analizleri .....	43
5.3 Camların Yüksek Sıcaklık Kamarasında Yapılan X-ışınları Analizleri .....	43
5.4 Camların Isıl İşlemleri .....	43
5.5 Cam Seramiklerin X-ışınları ile Kalitatif ve Kantitatif Faz Analizleri .....	45
5.6 Cam Seramiklerin Mikroyapı Analizleri .....	45
5.7 Camların ve Cam Seramiklerin Dilatometrik Analizleri.....	46
5.8 Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması.....	46
<b>6. DENEY SONUÇLARI.....</b>	<b>49</b>
6.1 Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Sonuçları .....	49
6.2 X-Işınları Difraksiyonu (XRD) Sonuçları .....	53
6.3 Miktersal Analiz Sonuçları .....	56
6.4 Aktivasyon Enerjisi Sonuçları .....	60
6.5 Cam ve Cam Seramiklerin Dilatometrik Ölçüm Sonuçları .....	67
6.6 Cam Seramiklerin Mikroyapı Görüntüleri .....	70
<b>7. GENEL DEĞERLENDİRMELER .....</b>	<b>75</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>77</b>



## KISALTMALAR

<b>XRD</b>	: X-Işınları Difraksiyonu
<b>HTXRD</b>	: Yüksek Sıcaklık X-Işınları Difraksiyonu
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>DTA</b>	: Diferansiyel Termal Analiz
<b>LS</b>	: Lityum Silikat
<b>LS<sub>2</sub></b>	: Lityum Disilikat
<b>Q</b>	: Kuvarz
<b>K</b>	: Kristobalit



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 2.1 : Sıvı halden soğutma ile cam oluşturan sistemler .....	6
Çizelge 2.2 : Cam üretiminde yaygın olarak kullanılan bazı oksitlerin işlevsel sınıflandırılması.....	7
Çizelge 2.3 : Çeşitli cam örnekleri .....	9
Çizelge 2.4 : Cam yapıcı oksitler için yarıçap oranları .....	10
Çizelge 3.1 : Cam seramiklerin kullanım alanları .....	25
Çizelge 4.1 : Rietveld yöntemi için çeşitli düzeltme fonksiyonları.....	36
Çizelge 5.1 : Deneysel çalışmalarda hazırlanan cam bileşimleri .....	42
Çizelge 5.2 : Deneysel çalışmalarda kalitatif ve kantitatif faz analizleri için numunelere uygulanan ısı işlemler.....	45
Çizelge 5.3 : Deneysel çalışmalarda mikroyapı analizleri için numunelere uygulanan ısı işlemler .....	45
Çizelge 5.4 : Deneysel çalışmalarda dilatometrik analizler için numunelere uygulanan ısı işlemler.....	46
Çizelge 6.1 : DTA sonuçlarına göre, cam bileşimlerinin cam geçiş ve ekzotermik pik sıcaklıkları .....	49
Çizelge 6.2 : Belirlenen çekirdeklendirme ve kristalizasyon sıcaklığı.....	52
Çizelge 6.3 : İzotermal ısı işlem çizelgesi .....	56
Çizelge 6.4 : C0, miktarsal analiz sonuçları .....	58
Çizelge 6.5 : CZ3, miktarsal analiz sonuçları.....	59
Çizelge 6.6 : CP3, miktarsal analiz sonuçları .....	59
Çizelge 6.7 : Farklı ısıtma hızlarında yapılan DTA verileri .....	61
Çizelge 6.8 : $\Delta T$ Değerleri .....	66
Çizelge 6.9 : Kissinger, Ozawa ve Modifiye Kissinger yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjileri ve “n” değerleri.....	67
Çizelge 6.10 : Termal genleşme katsayısı değerleri .....	69



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisi. ....	5
Şekil 2.2 : SiO <sub>2</sub> ve Na <sub>2</sub> O arasındaki reaksiyon ve reaksiyon sonucu oluşan camın yapısı (a) SiO <sub>2</sub> , (b) Na <sub>2</sub> O' nun yapıya girmesi, (c) Na <sub>2</sub> O nun oksijen bağımlı koparması, (d) Na <sup>+</sup> iyonlarının hollere yerleşmesi .....	8
Şekil 2.3 : Silisyum oksijen tetrahedlerinin (a) üç boyutlu görünümü (b) şematik görünümü. ....	10
Şekil 2.4 : Camların faz dönüşüm diyagramları .....	13
Şekil 2.5 : (a) Faz ayrışmasını gösteren bir sistemin bileşim-serbest enerjidiyagramı, (b) spinodal (taralı bölge) ve çekirdeklenme-büyüme mekanizmasıyla meydana gelen faz ayrışmasını gösteren sistemin denge diyagramı.....	14
Şekil 3.1 : Cam seramik üretiminde uygulanan ısıl işlem örneği.....	22
Şekil 3.2 : Li <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub> sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi.....	27
Şekil 3.3 : Li <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> ikili faz diyagramı.....	27
Şekil 4.1 : Yol farkı ve faz farkı arasındaki ilişki.....	30
Şekil 4.2 : X-ışınlarının bir kristal tarafından difraksiyonu.....	30
Şekil 4.3 : Magnezyum krom oksidin JCPDS kartı.....	33
Şekil 4.4 : Gaussian profil şekli.....	35
Şekil 4.5 : Lorentz profil şekli.....	35
Şekil 5.1 : (a) C0, (b) CZ3, (c) CP3 bileşimlerine uygulanan ısıl işlemler .....	41
Şekil 6.1 : (a) C0, (b) CZ3, (c) CP3 bileşimindeki kaba (-1.6+1 mm) ve ince (40 µm altı) taneli cam tozlarının 10K/dk ısıtma hızına sahip DTA diyagramları.....	50
Şekil 6.2 : (a) C0, (b) CZ3, (c) CP3' e ait çekirdeklendirme sıcaklığı, DTA diyagramı.....	52
Şekil 6.3 : (a) C0, (b)-(c) CZ3, (d) CP3' e ait HTXRD grafikleri.....	53
Şekil 6.4 : (a) C0, (b) CZ3, (c) CP3' ün XRD grafikleri.....	56
Şekil 6.5 : CZ3 cam seramiğindeki kalıntı cam fazının EDS analizi.....	60
Şekil 6.6 : Kissinger yöntemine göre (a) C0, (b) CZ3, (c) CP3 için aktivasyon enerjisi grafiği.....	62
Şekil 6.7 : Ozawa yöntemine göre (a) C0, (b) CZ3, (c) CP3 için aktivasyon enerjisi grafiği .....	63
Şekil 6.8 : Modifiye Kissinger yöntemine göre (a) C0, (b) CZ3, (c) CP3 için aktivasyon enerjisi grafiği.....	64
Şekil 6.9 : (a) C0, (b) CZ3, (c) CP3' ün dilatometrik ölçüm diyagramları.....	68
Şekil 6.10 : (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat kristalizasyon süresine sahip C0 numunelerinin 10000X' de SEM mikrografları .....	71
Şekil 6.11 : (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat kristalizasyon süresine sahip CZ3 numunelerinin 10000X' de SEM mikrografları .....	72
Şekil 6.12 : (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat kristalizasyon süresine sahip CP3 numunelerinin 10000X' de SEM mikrografları .....	73



# ZrO<sub>2</sub> VE P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> İLAVESİNİN LİTYUM DİSİLİKAT (LS<sub>2</sub>) ESASLI CAM SERAMİĞİN KRİSTALİZASYON KİNETİĞİ VE TERMAL GENLEŞME DAVRANIŞINA ETKİSİ

## ÖZET

Cam seramikler, camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen kristal yapıya sahip malzemelerdir. Kontrollü kristalizasyon sonucunda cam seramikler farklı özellikler kazanırlar ve bu yüzden endüstrinin farklı alanlarında kullanılırlar. Bu alanlardan biride dental implant uygulamalarıdır.

Bilimsel çalışmalar sonucunda görülmüştür ki, seramik malzemelerin kullanımı yüksek kalitede dental implantların üretimine imkan sağlamaktadır. Dolgu, kaplama ve köprü gibi dental uygulamalarda güvenilir, uzun ömürlü ve sağlam yapıları nedeniyle cam seramiklerin kullanımı hızla artmaktadır. Ayrıca estetik olarak da metal implantlara göre daha tercih edilir olması gibi bir avantajları vardır. Son yıllarda kullanımı artırılan lityum disilikat cam seramiği çok bileşenli sistemler içinde kullanıldığında üstün mekanik ve optik özellikler göstermekte ve doğal diş yapısına çok yaklaşmaktadır.

Devam eden ilgili çalışmalarda farklı çekirdeklendirme katalistlerinin LS<sub>2</sub> nin kristalizasyon kinetiği üzerindeki etkileri incelenmektedir.

Bu çalışmada SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O sistemine ZrO<sub>2</sub> ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> çekirdeklendirici ilavesinin, lityum disilikat (LS<sub>2</sub>) cam seramiğinin kristalizasyon kinetiği ve termal genleşme katsayısına etkisi : X-ışınları difraksiyonu (XRD), yüksek sıcaklıkta x-ışınları difraksiyonu (HTXRD), diferensiyal termal analiz (DTA), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı analizi ve dilatometrik analiz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. İlk olarak belirlenen kimyasal kompozisyonda cam üretmek amacıyla uygun bileşimler oluşturulmuştur ve uygun sıcaklıkta camın dökümü yapılmıştır. Sonrasında çekirdeklendirme ve kristallendirme ısıl işlemleri, hazırlanan camın DTA sonuçlarına bağlı olarak yapılmıştır. Amorf ve kristal fazları, bu fazların % oranları (kristalizasyon derecesi), kullanılan farklı çekirdeklendirme katalistleri için kalitatif ve kantitatif XRD analizleriyle hesaplanmıştır. Mikroyapı görüntüleri incelenip yorumlanmıştır.





## **EFFECT OF $ZrO_2$ AND $P_2O_5$ ON THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOR AND THERMAL EXPANSION OF A LITHIUM DISILICATE BASED GLASS-CERAMIC**

### **SUMMARY**

Glass ceramics are polycrystalline solids prepared by the controlled crystallization of glasses. With controlled crystallization, glass-ceramics find a wide using range in industry. An important industry area is dental implants.

Significant developments occurred in all ceramic materials provide the fabrication of high quality dental implants. Glass ceramic based dental restorations like dental inlays, crowns, bridges and veneers are becoming increasingly popular with their reliable and durable performance. In addition to their advanced functional properties, glass ceramic implants especially lithium disilicate glass ceramics also face the esthetics expectations of patients and dentists and in this way they are starting to take the place of metal based restorations today. Lithium disilicate glass-ceramics derived from multicomponent glass systems have some superior mechanical and optical properties comparable to natural teeth. In restorative dentistry, mechanical characteristics of biomaterials play very crucial role in order to resist the masticatory forces occurred during biting and chewing.

The aim of the present work is to determine the effect of heat treatment schedules on the crystallization behavior and thermal expansion of the  $LS_2$  glass-ceramics

In this study, the crystallization behavior and thermal expansion coefficient of a lithium disilicate ( $LS_2$ ) based glass-ceramic derived from  $SiO_2$ - $Li_2O$ - $Al_2O_3$ - $K_2O$  system was investigated by using x-ray diffraction (XRD), high temperature x-ray diffraction (HTXRD), differential thermal analysis (DTA), micro structure analyze with scanning electron microscope (SEM) and dilatometer techniques. Analytical reagent grade chemicals were chosen as raw materials for preparing glass batches. Nucleation and crystal growth heat treatments were planned according to DTA results. The amounts of the amorphous and crystalline phases developed during the heat treatments were determined by quantitative XRD.



## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bilimsel çalışmalar sonucunda, seramik malzemelerin kullanımı, yüksek kalitede dental implantların üretimini sağlamıştır. Dolgu, kaplama ve köprü gibi dental uygulamalarda güvenilir, uzun ömürlü ve sağlam yapıları nedeniyle cam seramiklerin kullanımı hızla artmaktadır. Bunun yanı sıra estetik olarak da metal implantlara göre daha tercih edilir olması diğer avantajlarından biridir [25,26].

Lityum disilikat cam seramikleri çok bileşenli sistemler içinde kullanıldığında üstün mekanik ve optik özellikler göstermekte ve doğal diş yapısına çok yaklaşmaktadır. Mekanik özellikler, bu dental implantların çiğneme ve kesme gibi işlevlerinden dolayı son derece önemlidir. Höland'ın çalışmalarına göre; yapılan 3 noktadan eğme testleri sonucunda LS<sub>2</sub> cam seramiklerinin eğme mukavemetleri 400±40 Mpa ve kırılma toklukları ( $K_{IC}$ ) 3,3 MPa m<sup>1/2</sup> olarak verilmiştir. LS<sub>2</sub> Mekanik özelliklerinin yanı sıra ışık geçirgenliği ve transparanlık gibi özellikleri ile diş minesini birebir taklit edebilmektedir. LS<sub>2</sub> nin bu üstün özellikleri elbetteki camın kimyasal bileşimine, çekirdeklendirme ve kristalizasyon aşamasında uygulanan ısı işlemlere bağlı olarak değişmektedir. Devam eden ilgili çalışmalarda farklı çekirdeklendirme katalistlerinin LS<sub>2</sub> nin kristalizasyon kinetiği ve termal genleşme davranışlarına etkileri incelenmektedir [27].

Bu çalışmada SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O sistemine ZrO<sub>2</sub> ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> çekirdeklendirici ilavesinin, lityum disilikat (LS<sub>2</sub>) cam seramiğinin kristalizasyon kinetiği ve termal genleşme katsayısına etkisi : X-ışınları difraksiyonu (XRD), yüksek sıcaklıkta x-ışınları difraksiyonu (HTXRD), diferensiyel termal analiz (DTA), taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı analizleri (SEM) ve dilatometrik analiz yöntemleri kullanılarak incelenecektir.



## 2. CAM

### 2.1 Camın Tanımı

Günümüzün en çok kullanılan malzemelerinden olan cam, geleneksel olarak "kristallenmeden katı hale soğutulmuş bir inorganik ergime ürünü" olarak tanımlanmıştır. Ancak camla ilgili bilimsel gelişmeler; ergitmeden başka yöntemlerle, örneğin; sol-jel, buhar fazından soğutma ve mekanik enerji veya basınç uygulayarak camsı yapıda malzemelerin elde edilebilmesi ve gliserol gibi çeşitli organik maddelerin de camsı yapıda soğutulabileceğinin anlaşılması ile bu tanımlama yetersiz kalmıştır. Bu nedenle ABD Araştırma Konseyi (U.S. Research Council) daha geniş ve kapsamlı bir tanımlama yaparak camı, "cam dönüşümü- Glass transition - gösteren amorf malzeme" olarak tarif etmiştir [1].

### 2.2 Camın Tarihçesi

Camın insan tarafından kullanımı yazılı tarihten daha öncelere dayanmaktadır. Tarih öncesi insanlar camın ne olduğunu ve nasıl oluşturulabileceğini bilemeselerde, doğada bulduğu volkanik camı okunun ucuna bağlayarak etkisini arttırmada ve kesici aletler yapımında kullanmıştır. İnsan tarafından üretilen ilk camların M.Ö. 2500 yıllarında Mısır ve Mezopotamya'da yapılan boncuklar olduğu düşünülmektedir [2]. İlk cam kapların M.Ö 1500-1350 yılları arasında üretilip, kullanıldığı varsayılmaktadır. Camın şekillendirilmesi ile ilgili ilk büyük keşif, belkide şişirme çubuğunun (demirinin) keşfi olmuştur. Bunun M.Ö. 200 dolaylarında Babil'de gerçekleştirildiği sanılmaktadır. Şişirme çubuğu sayesinde insan nefesini ve el becerisini kullanarak cama istediği şekli verebilme teknolojisini geliştirmiştir. Sonraki dönemlerde cam küçük potalarda ergitilerek üretilirken, 19. yüzyılın başından itibaren teknolojide gerçekleştirilen gelişmeler sayesinde günümüzde günlük kapasitesi 1000 tona varabilen sürekli tank fırınlarında ergitilmektedir. Bu konudaki bazı önemli gelişmeler [3];

- Siemens Rejeneratif Fırını (1863)

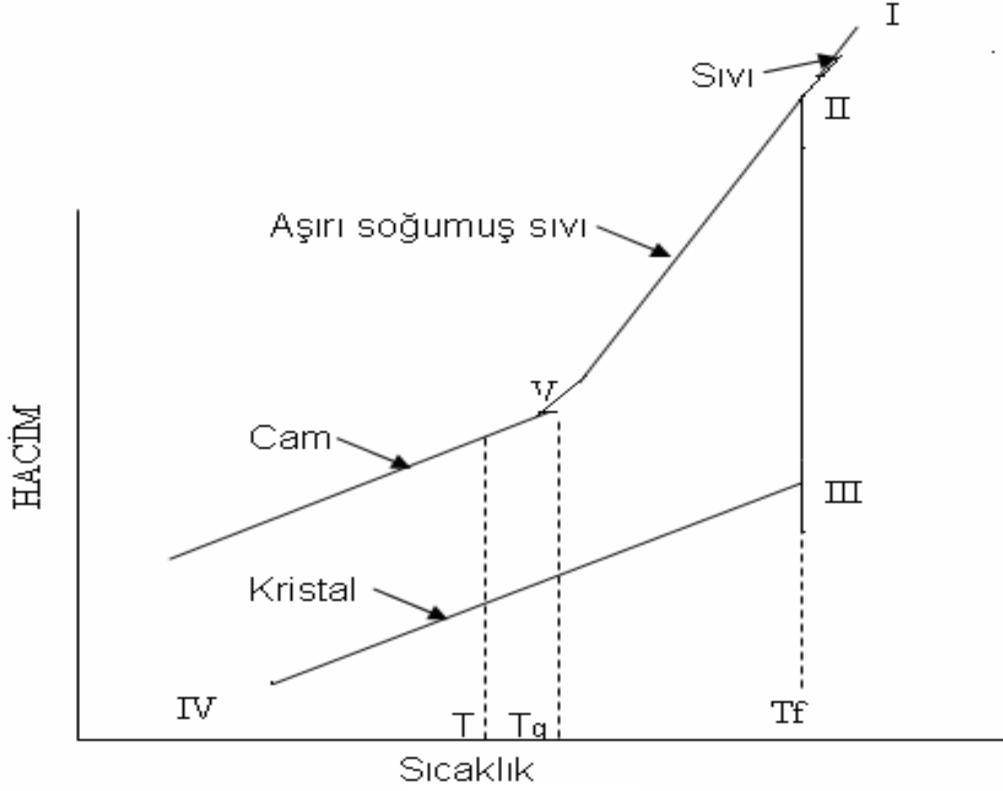
- Beivez Soğutma Fırını (1870)
- Siemens Tank Fırını (1873)
- Colburn ve Fourcoult Prosesi (1890'lar)
- ISMakinası(1920'ler)
- Float Prosesi (1959)
- Elektrofloat Prosesi (1967)

Proses teknolojisindeki bu gelişmelerin yanısıra, refrakter ve yakıt teknolojisindeki gelişmeler de üretim tekniklerinin gelişmesinde önemli rol oynamıştır. Cam üretimindeki miktarsal artış beraberinde, camın çeşitliliği ve cam mamulde kalite kriterlerini de değiştirmiş ve yükseltmiştir. Üretim makinalarının sürekli artan hızı ve buna bağlı olarak camın özelliklerinde yüksek homojenite zorunluluğu, cam hammaddelerinden kalite beklentisini arttırmıştır [4].

### **2.3 Camın Yapısı**

Saf bir maddenin ergiyiği soğutulurken kristallerin oluşumuna bağlı olarak katılaşmanın görüleceği belirli bir donma noktası mevcuttur. Fakat bazı durumlarda, sıvıyı kristal yapı oluşmaksızın donma noktasının altında bir sıcaklığa soğutmak mümkündür. Bu durumda oluşan yapıya “aşırı soğumuş sıvı” adı verilir. Malzemede kristal büyümesine sebep olacak çekirdeklendiricilerin bulunması engellendiği zamanlarda aşırı soğumuş sıvı seyrek karşılaşılan bir durum olmaktan çıkar [5].

Ergiyiklerin soğuması sırasındaki durumları incelenerek, katı, sıvı hal ve camsı hal arasındaki ilişki tespit edilebilir. Kristalleşen bir yapıda katılaşmanın başladığı belli bir sıcaklık vardır ve bu sıcaklıkta genelde çekilme (büzülme) şeklinde bir hacim değişikliği meydana gelir. Aynı zamanda ısı açığa çıkar. Camsı duruma kadar soğutulabilen malzemelerde ise hacim değişikliği meydana gelmez ve sıvı halden katı hale geçişte ısı açığa çıkmaz. Bu durumda ergiyiğin viskozitesi sıcaklık düştükçe artar ve çok yüksek değerlere ulaşarak malzemenin katı gibi davranmasına sebep olur. Bu yüzden cam durumu, sıvı durumunun devamıdır ve sıvı durumdan akışkanlığındaki azalma ile ayrılır [5]. Camlaşma özelliği taşıyan bir malzemenin kristalin, amorf ve sıvı durumdaki hacim-sıcaklık diyagramı şekil 2.1.'de gösterilmiştir [6].



**Şekil 2.1:** Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisi

Ergime sıcaklığının üzerine çıkarılarak ergitilmiş bir malzemenin I noktasından itibaren soğutulurken, kristalleşmesi sonucunda I-III hattı boyunca hacimde sürekli bir azalma görülür. Bu kristalizasyon, ortamda çekirdekler varsa ve soğuma hızı yeterince yavaş ise  $T_f$  ile gösterilen katılma sıcaklığında başlar. Kristalizasyon ile birlikte şekilde II-III ile gösterilen aralıkta  $\Delta V$  kadar bir hacimsel küçülme olur ve yoğunluk artar. Eğer malzeme yeteri kadar hızlı soğutulabilirse;  $T_f$  sıcaklığında kristalizasyon başlamaz ve II-V aralığında ergiyik aşırı soğuyarak yüksek viskoziteye sahip aşırı soğumuş sıvı oluşur.  $T_g$  ile gösterilen sıcaklık, V-T soğuma eğrisinin eğiminin değişmeye başladığı sıcaklığı gösterir ve bu sıcaklık cam geçiş sıcaklığı olarak bilinir. Camsı yapı sadece bu sıcaklığın altında görülür. Malzeme cam geçiş sıcaklığının üzerinde visko elastik bir davranış gösterir. Cam geçiş sıcaklığına karşılık gelen V noktası sıcaklığı soğuma hızına bağlı olarak değişebileceğinden sabit bir nokta(sıcaklık) değildir, bir aralık olarak tanımlanır. Cam geçiş sıcaklığında malzemenin viskozitesi çok yüksektir [7].

## 2.4 Cam Yapıcı Sistemler

Çizelge 2.1'de görüldüğü gibi çok farklı kimyasal sistemlerle cam oluşturmak teorik olarak mümkündür, ancak ekonomik olarak en önemli grup oksit camlarıdır. Bunlardan da en önemlileri, önem sırasına göre  $SiO_2, B_2O_3, P_2O_5$  ve  $GeO_2$ 'dir. Bu oksitler tek başlarına cam oluşturabilmelerinin yanı sıra, bileşimlerine başka çeşitli oksitlerin ilavesi ile çeşitli ve ekonomik değeri olan camlar elde edilebilir.

**Çizelge 2.1 : Sıvı halden soğutma ile cam oluşturan sistemler [8]**

<b>ELEMENTLER</b> S, Se, Te, P
<b>OKSİTLER</b> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaO, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>SÜLFÜRLER</b> As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , B, Ga, In, Te, Ge, Sn, N, P, Bi' un
<b>SELENİTLER</b> Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Si, P' un çeşitli bileşikleri
<b>TELURİTLER</b> Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Ge' un çeşitli bileşikleri
<b>HALOJENLER</b> BeF <sub>2</sub> , AlF <sub>3</sub> , ZnCl <sub>2</sub> , Ag(Cl, Br, I), Pb(Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> ) Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> , PbO <sub>2</sub> , SeO <sub>2</sub> "Şartlı"- TeO <sub>2</sub> , SeO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , çeşitli bileşikleri, CS <sub>2</sub> ve çok bileşenli karışımlar
<b>NİTRATLAR</b> KNO <sub>3</sub> - Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ve daha birçok ikili toprak alkali nitratlarının karışımları
<b>SÜLFATLAR</b> K <sub>2</sub> HSO <sub>4</sub> ve diğer ikili ve üçlü karışımlar
<b>KARBONATLAR</b> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - MgCO <sub>3</sub>
<b>BASİT ORGANİK BİLEŞİMLER</b> O-Terfenil, Toluen, 3-Metil Hexan, 2.3- Dimetil Keton, dietil eter, ısobütil bromid, etilen glikol, metil alkol, etil alkol, gliserol, glikoz Sadece damla şeklinde ; m-ksilen, cyklopentan, n-heptan, metilen klorür
<b>POLİMERİK ORGANİK BİLEŞİKLER</b> örnek; polietilen (-CH <sub>2</sub> -) <sub>n</sub> , ve başka birçokları
<b>SULU ÇÖZELTİLER</b> Asitler, bazlar, klorürler, nitratlar ve diğerleri
<b>METALİK ALAŞIMLAR</b> Au <sub>5</sub> Si, Pâ <sup>^</sup> Si, Tex - Cu <sub>2</sub> s - Au <sub>5</sub>



Oksit camlarının bileşimine giren oksitler, camın oluşumundaki işlevlerine gruplandırılabilirler. Bu gruplar çizelge 2.2’ de görülmektedir. Bunlardan birinci gruptakiler, camın oluşumu için zorunlu olup, camın ağyapısını oluştururlar ve cam oluşturucular – “Glass formers” olarak adlandırılırlar. Camın bileşimine giren diğer sınıf oksitler ise, camsı yapının oluşmasındaki etkilerine göre ; Ağyapı düzenleyiciler – “Network modifiers” ve Aradakiler – “intermediates” olarak sınıflandırılırlar.

**Çizelge 2.2 :** Cam üretiminde yaygın olarak kullanılan bazı oksitlerin işlevsel sınıflandırılması [9]

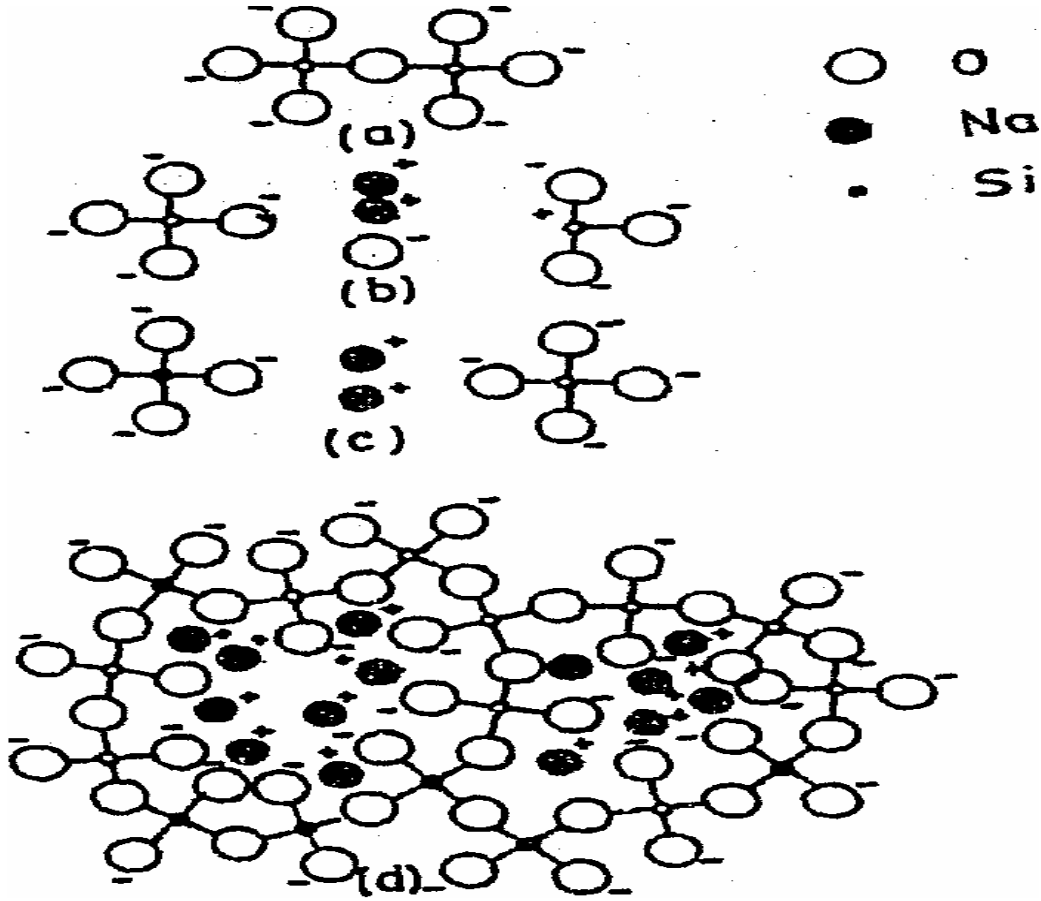
Cam Yapıcılar	Aradakiler	Düzenleyiciler
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O
GeO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BeO	SrO
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	Na <sub>2</sub> O
	ZnO	K <sub>2</sub> O

Ağyapı düzenleyiciler camsı yapıda oluşan ağ yapısını bozarlar. Aradakiler ise ağyapıyı bozucu etki yapabilecekleri gibi, camın bileşimine bağlı olarak ağyapı içinde de yer alabilirler. Camın bileşimine giren cam oluşturucular, ara elementler ve düzenleyiciler arasındaki önemli farklar;

1. Cam oluşturma eğiliminin azalması,
2. Yapısal bağların yavaş yavaş kovalent tipten iyonik tipe değişmesi,
3. Asidik karakterli oksitlerden amfoterik ve bazik karakterli oksitlere geçiş,
4. İyon çapının artması ve iyon şarjının azalması şeklinde özetlenebilir [9].

Herhangi bir cam formülü hazırlanırken hangi oksitten ne oranda ilave edileceği, camın kullanılacağı servis koşullarına ve beklenen özelliklere bağlı olarak değişir. Bu bağlamda camın bileşimi, yapısı ve özellikleri arasında ilişki kurulmaya çalışıldığı zaman, sistem içindeki katyonların hareketliliği ve şarjların göreceli perdelenme etkinliği göz önüne alınmalıdır. Camın yapısal karakteri;

1. Sistem içindeki farklı iyonların göreceli sayılaşma,
2. İyonların polarize etme ve edilebilme özelliklerine bağlıdır.



**Şekil 2.2 :** SiO<sub>2</sub> ile Na<sub>2</sub>O arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon sonucu oluşan camın yapısı (a) SiO<sub>2</sub> (b) Na<sub>2</sub>O' in yapıya girmesi (c) Na<sub>2</sub>O' in oksijen bağı koparması (d) Na<sup>+</sup> iyonlarının hollere yerleşmesi.

Örneğin; alkali metal oksitleri ve toprak alkali oksitleri ağyapı düzenleyicisidirler, fakat her iyonun yapı içindeki etkisi farklıdır. Alkali oksitleri her ne kadar yapı içinde birbirine benzer davranırlarsa da, Li<sup>+</sup> iyonu, Na<sup>+</sup> iyonundan daha küçük, K<sup>+</sup> iyonu da daha büyüktür. Bu nedenle Li<sup>+</sup> ağyapı içinde Na<sup>+</sup>'dan daha küçük boşlukları işgal ederken, K<sup>+</sup> daha büyük boşluklara yerleşir. Toprak alkali oksitleri de ağyapıyı kırarlar, fakat iyonlar iki değerlikli oldukları için, alkali iyonlarının tek oksijene bağlanmasına karşılık herbiri ikişer adet köprü yapmayan oksijenle bağlanırlar. En önemli ağyapı oluşturuvcu oksit SiO<sub>2</sub> 'dir. Çeşitli amaçlar için kullanılan çeşitli silikat camlarının kimyasal bileşimleri çizelge 2.3'de gösterilmiştir.

**Çizelge 2.3 : Çeşitli cam örnekleri [10]**

S.No		BİLEŞİM (%)												
		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	PbO	SO <sub>3</sub>	Diğer
1	Düz Cam	72,5		1,0	0,07	3,9	8,1		13,7	0,3			0,25	
2	Renksiz Şişe	72,4		1,7	0,05	1,7	9,6		13,8	0,6			0,13	
3	Amber Şişe	73,4		2,0	0,22	3,0	8,0		13,0	0,4				0,16 FeO
4	Yeşil Şişe	72,0		1,9	0,15	1,4	9,2	0,2	14,4	0,6			0,2	0,1 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	Nötr Cam	70,2	7,0	7,5			1,8	3,0	9,5	1,0				
6	Teknik Cam (Pyrex)	80,8	12,0	2,2		0,3	0,3		4,2	0,6				
7	Düşük dielektrik kayıplı cam	71,0	24,8	0,9			0,3		1,5	1,2	0,2			
8	Yüksek aluminah cam (su premax)	53,0	10,0	21,0		10	5							
9	Kurşunlu kristal	59,0							2,0	12,0		25		1,5 ZnO
10	Sodyum- potasyum kristallenme	75,0	0,4				6,7		6,1	11,4				
11	Cam elyaf (E- camı)	52,9	9,2	14,5	0,3	4,4	17,4		1					
12	TV tüpü	67,0		5,0	0,08			11,7	7,0	8,3	0,6			
13	Baryum optik camı	50,0	5,1					20,6	1,2	7,5		2,4		12,5 Zn
14	Lazer için cam	30,9	18,1	1,3				49,5						2,0 Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

## 2.5 Cam Oluşumu İle İlgili Teoriler

Artan sıcaklık ile ergimenin olması sonucu kristal yapı bozulur. Atomlar birbirinden ayrılır kafes yapıları dağılır. Sıvı haldeki bir malzemenin katı hale geçerken normal olarak çekirdeklenme, kristallenme ve kristal büyümesi şeklinde, katılarak bir kristal yapıya sahip olması gerekir. Bazı oksitler sıvı durumundan soğutulduklarında, soğutma hızına bağlı olarak kristalize olmadan amorf cam formuna sahip olurlar. Bir sıvının camsı bir şekilde katılaşması, soğuma hızının kristal yapının oluşmasına izin vermeyecek seviyede yüksek olmasına bağlıdır. Camsı yapının meydana gelmesi için malzemenin ergime sıcaklığının altına hızlı bir şekilde soğutulması ve bu aşırı soğumuş sıvının kristalizasyonun engellenmesi gerekir. Soğuma hızı bu yapılanmalarda çekirdeklenme ve kristal büyüme mekanizmalarını etkilediğinden cam oluşumunda kritik bir parametredir. Bunun yanı sıra viskozite camlaşmaya etki eden başka bir faktördür. Örneğin silikat camlarında hızlı soğuma ile artan viskozite silikat gruplarının ağ yapısını kurmalarını teşvik eder. Sıcaklık ile viskozite

arasındaki ilişki değerlendirildiğinde, camın ergime sıcaklığının düşük viskozite bölgesinde olduğu görülür [12]. Bu parametreleri göz önünde bulunduran birçok cam yapısı ile ilgilenen bilim adamı, kendi öngörülerıyla çamlaşma kriterlerini belirlenmiş ve kendi isimleriyle anılan teoriler oluşturmuşlardır.

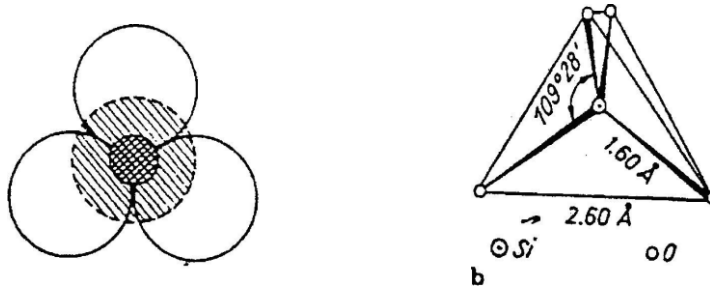
### 2.5.1 Goldshmidt teorisi

Modern kristal kimyasının öncüsü olan Goldschmidt kristal yapıda iyonların boylarının önemli rol oynadığını savunmuştur. Bu öngörüye göre cam yapıcı oksitlerde katyon yarıçapı ile anyon yarıçapı arasındaki oran 0,2 ile 0,4 arasında olmalıdır. Çizelge 2.4. de cam yapıcı oksitler için yarıçap oranları verilmiştir [12].

**Çizelge 2.4 : Cam yapıcı oksitler için yarıçap oranları**

Bilesim	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	GeO <sub>2</sub>	BeF <sub>2</sub>
Yarıçap	r <sub>Si</sub> :r <sub>O</sub> =0,39	r <sub>B</sub> :r <sub>O</sub> =0,20	r <sub>P</sub> :r <sub>O</sub> =0,34	r <sub>Ge</sub> :r <sub>O</sub> =0,44	r <sub>Be</sub> :r <sub>F</sub> =0,34
Oranları	Å:1,4 Å	Å:1,4 Å	Å:1,4 Å	Å:1,4 Å	Å:1,36 Å
(r <sub>K</sub> /r <sub>A</sub> )	≈0.28	≈0.15	≈0.25	≈0.31	≈0.25

Oksit esaslı iyonik bileşiklerde iyonik yarıçapların oranı koordinasyon sayısını belirler ve bu oran 0,255 olduğu zaman koordinasyon sayısı 4 olur ve silikat camlarının çoğunda görülen tetrahedral yapılandırma meydana çıkar. Bu tetrahedral şebeke yapısını oluşturur [11].



**Şekil 2.3 : Silisyum oksijen tetrahedlerinin (a) üç boyutlu, (b) şematik görünümü [6]**

### 2.5.2 Zachariasen-Warren ağ yapısı teorisi

Zachariasen'in ortaya attığı ve Warren tarafından üstüne çalışılıp, geliştirilen bu teoriye göre, kristal yapıda düzenli olarak bağlanmış SiO<sub>2</sub> tetrahedreleri, SiO<sub>2</sub> camlarında düzensiz olarak bağlanırlar. Düşük koordinasyon sayısına sahip, üç boyutlu düzensiz ağ oluştururlar. Zachariasen-Warren teorisine göre basit

bileşimlerde olan ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{BeF}_2$ ) camların üç boyutlu şebeke yapısını oluşturabilmeleri için bazı kurallar gerekmektedir. Buna göre;

1. Her oksijen iyonu ikiden fazla katyonla bağ yapmamalıdır,
2. Anyonlar bir polihedronun ikiden fazla merkez atomu ile bağlanmamalıdır,
3. Polihedra birden fazla köşe paylaşmamalıdır,
4. Polihedranın köşe sayısı 6'dan küçük olmalıdır.
5. Bir polihedronun en az üç köşesi, komşu polihedralarla bağlanmalıdır [12].

Zachariasen cam yapısında bulunan katyonları 3 grupta toplamıştır. Bunlar;

1. Sebeke yapıcılar: Si, B, P, Ge, As, Be (F ile birlikte iken). Genelde koordinasyon numaraları 3 ya da 4'tür.
2. Sebeke yapısını bozanlar: Na, K, Ca, Ba gibi. Koordinasyon sayıları genelde 6'dan daha büyüktür.
3. Ara iyonlar: Bunlardan koordinasyon sayısı 4 olanlar ag yapısını güçlendirirken, 6 ve 8 olanlar ise yapıyı bozarlar.

Büyük katyonların cam yapısı içinde bulunma oranlarının artmaları ag yapısı içinde bulunan yapısal köprüleri kıracağından, yapı taslarını hareketli kılar, viskoziteyi ve ergime hızını düşürerek elektriksel iletkenliği artırır [12].

### **2.5.3 Tammann teorisi**

Tammann cam oluşumu kritik soğuma hızları gibi konulardaki ilk çalışmalara imza atmıştır . Tammann teorisinde, kristalizasyon ya da cam oluşumunu belirleyen parametrelerin;

1. Birim zamanda oluşan çekirdek sayısı,
2. Çekirdeklerin lineer büyüme hızları ( $\text{cm/s}$ ) olduğunu savunmuştur.

Bu iki parametrenin de soğuma hızına bağlı olduğuna dikkat çekmiştir [12].

#### 2.5.4 Sun teorisi

Oksitlerdeki tek bağ mukavemeti bu teorinin temelini oluşturmaktadır. İdeal katılma esnasında atomlar arası bağların kopup yeniden düzenlenmesi gerekir. Eğer bu bağlar çok kuvvetli bağlar olursa kopması zorlaşacağından cam oluşumunu teşvik edecektir [6].

#### 2.5.5 Stanworth teorisi

Bu teoriye göre temel 3 özellik vardır, oksitlerin cam yapıcı olmasını belirleyen. Bunlar;

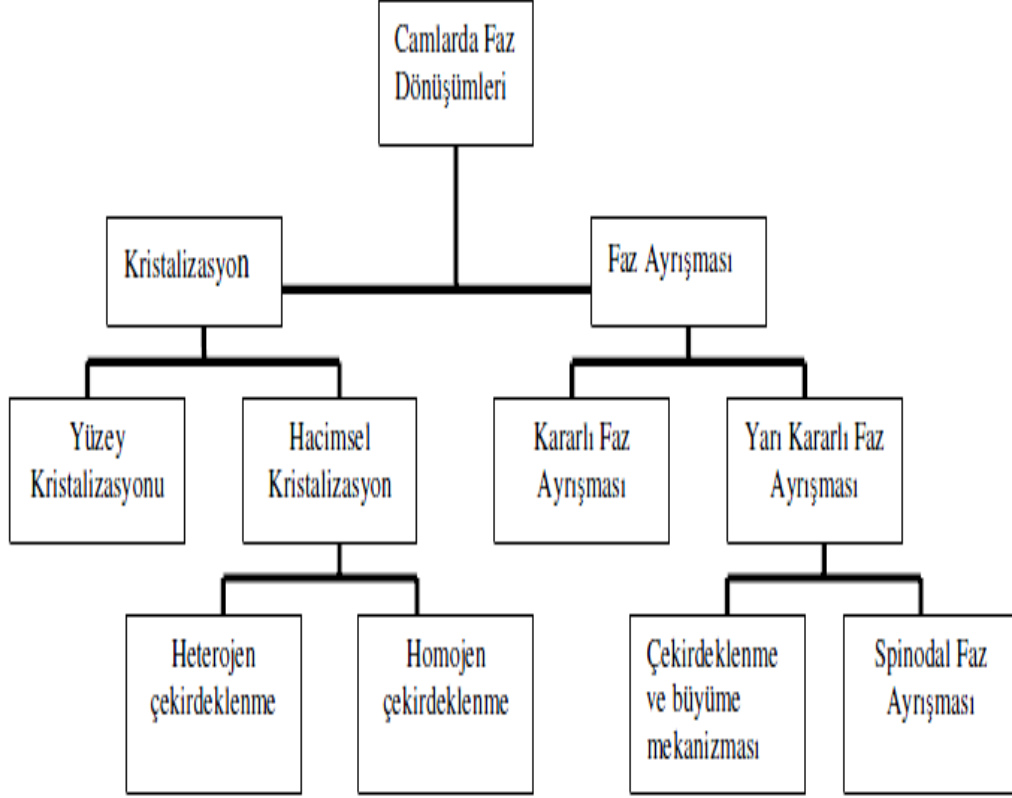
1. Katyon valansı 3 ya da daha fazla olmalıdır.
2. Camlaşma eğiliminin artması için katyon boyutu küçük olmalıdır.
3. Katyon ve anyonların elektronegativiteleri arasındaki fark Pauling skalasında 1,5-2,1 arasında olmalıdır.

Stanworth bu özelliklerini göz önünde bulundurarak oksitleri sınıflandırmıştır;

1. Kuvvetli cam yapıcılar,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$
2. Orta dereceli cam yapıcılarıdır. Dezavantajları bunların cam yapabilmeleri için çok hızlı soğutulmaları gerekir. Sb, W, V, Te vb. metallerin oksitleri bu gruba örnektir.
3. Ara oksitler; bu tip oksitler tek başlarına sıvıdan hızlı soğutma ile cam oluşturamazlar. Ancak cam yapıcılarla birlikte kullanıldığında camın yapısına girerler.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  vb. metal oksitler ara oksitlere örnektir.
4. Herhangi bir şekilde cam yapamayan oksitler [6].

## 2.6 Camlarda Faz Dönüşümleri

Camlarda meydana gelebilen faz dönüşümleri şekil 2.4 de verilmiştir.

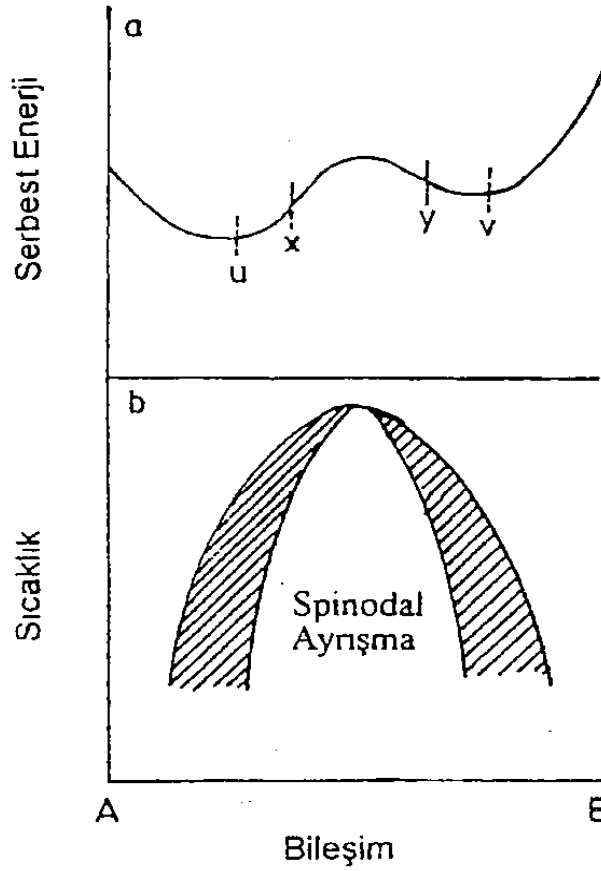


Şekil 2. 4 : Camların faz dönüşüm diyagramları [6]

### 2.6.1 Faz ayrışması

Önemli cam sistemlerinde faz ayrışması şeklinde faz dönüşümleri görülmektedir,  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{BaO-SiO}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  gibi önemli cam sistemleri faz ayrışmasının görüldüğü sistemlerdir. Ayrışmanın meydana geldiği sıcaklığa bağlı olarak faz ayrışması 2 çeşide ayrılmaktadır. Likidüs sıcaklığı ayırt edici kritik noktadır. Eğer likidüs sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta ayrışma meydana gelirse buna “yarıkararlı faz ayrışması”, daha yüksek bir sıcaklıkta meydana gelirse “kararlı faz ayrışması” olarak isimlendirilir [7]. Sıvıların yoğunluklarına göre sıralanmasıyla meydana gelen faz ayrışması kararlı faz ayrışmasıdır. Liküdüs sıcaklığının altında, katı halde meydana gelen yarı kararlı faz ayrışmasında ise; cam yapısı içinde yine camsı yapıda fakat bileşimsel olarak farklı 2 faz oluşur. Bu fazların içeriğinde bazı bileşenler birinde yüksek konsantrasyona sahip iken diğerinde düşük miktarlarda

bulunmaktadır. Yarı kararlı faz ayrışması kontrol eden mekanizmaya bağlı olarak çekirdeklenme - büyüme mekanizması ve spinodal faz ayrışması olarak ikiye ayrılır.



**Şekil 2.5** : (a) Faz ayrışmasını gösteren bir sistemin bileşim-serbest enerjidiyagramı, (b) spinodal (taralı bölge) ve çekirdeklenme-büyüme mekanizmasıyla meydana gelen faz ayrışmasını gösteren sistemin denge diyagramı

Şekil 2.5 (a) da serbest enerji-bileşim diyagramında u ve v ile ifade edilen iki minimum nokta bu sistemde taralı bölgenin bitişini yani sınırlarını belirleyerek u-v bileşim aralığında faz ayrışmasının meydana geleceğini göstermektedir. Bu noktaları birleştiren bir teğet çizildiğinde faz ayrışması sonucu serbest enerjideki değişim belirlenir. Diyagramda biri diğerinin içinde iki kubbe görülmektedir. Dıştaki kubbe, sınırları belirleyen u-v noktalarının sıcaklıkla değişen geometrik yerlerinin birleşimidir. Kubbe şeklin oluşumu sıcaklık artışıyla bu iki minimum nokta birbirlerine yaklaşırken, sıcaklık düştükçe de uzaklaşması sonucu meydana gelmektedir.  $T_c$  kritik sıcaklığı u-v noktalarının kesiştiği sıcaklıktır ve tepe sıcaklığını verir. Serbest enerji-bileşim diyagramında x ve y ile gösterilen noktalar ise büküm noktalarıdır. x ve y aralığındaki bölgede serbest enerji-bileşim eğrisinin ikinci mertebeden diferansiyel denklemi negatif bir değerdir. Bu demek oluyor ki, bu



aralıkta kalan bileşimlerde en ufak meydana gelen değişim serbest enerjide düşüşe neden olacağından kararlılık artacak ve büyüme eğilimi gösterecektir. X-Y aralığındaki bileşimlerde meydana gelen faz ayrışması çekirdeklenmeye gerek duymaksızın meydana gelir ve “spinodal faz ayrışması” olarak adlandırılır.

Denge diyagramındaki iç kubbeyi oluşturan, serbest enerji diyagramında x ve y büküm noktalarının sıcaklıkla değişiminin geometrik yeridir. T<sub>c</sub> kritik noktası u-v noktaları gibi x-y noktaları içinde tepe ve kesişme noktasıdır. İçteki bu kubbe spinodal faz ayrışma bölgesinin sınırlarını belirler.

İç ve dış kubbeler arasında yer alan u-x ve v-y bileşim aralığında serbest enerji-bileşim eğrisinin ikinci mertebeden türevi pozitifdir. bu sınırlar içersindeki bileşimlerde meydana gelen değişiklikler serbest enerjide yükselmeye neden olurlar yani kararsızdırlar. Bu nedenle ancak kritik boyut engelini aşarak u-x ve v-y aralığında bir bileşim değişimi sonucu oluşan çekirdeklerin kararlılık kazanmaları mümkün olur. Yani u-x, v-y bileşim aralığındaki faz ayrışması çekirdeklenme-büyüme mekanizmasıyla ancak gerçekleşebilir [6].

Bu 2 farklı yarı kararlı faz ayrışması kontrol mekanizmalarının birbirinden temel farklılıkları vardır. Spinodal faz ayrışması ile çekirdeklenme mekanizması arasındaki farklar;

1. Spinodal faz ayrışması esnasında denge durumuna ulaşılan kadar ayrılmış fazların bileşimleri değişir ve denge durumunda sabitlenir. Çekirdeklenme-büyüme mekanizmasında ise yeni faz, çekirdekten başlayarak büyür. Bileşim her zaman o ilk çekirdeğin bileşiminde sabittir.
2. Spinodal faz ayrışmasında, ayrışmanın ilk aşamalarında belirgin bir arayüzey yoktur. Ancak ayrışmanın ileri aşamalarında belirginleşir. Çekirdeklenme büyüme mekanizmasında ise büyüme sırasında fazlar arasında her zaman belirgin bir arayüzey mevcuttur.
3. Spinodal faz ayrışmasında, çekirdeklenen faz genellikle iğnesel morfolojide ve temas derecesi yüksektir. Çekirdeklenme-büyüme mekanizmasında ise çekirdeklenen faz genellikle küresel morfolojide olup partikül boyutu ve partiküller arası mesafe düzensizdir, partiküllerin birbiri ile temas derecesi düşüktür [13].

## 2.6.2 Kristalizasyon

Kristalizasyon, başlangıç bileşimiyle aynı yada farklı bileşimde olan bir kristal fazın büyümesidir. Kristalizasyon sonucu amorf düzensiz bir yapıdan kristal düzenli bir yapının oluşumudur. Bu oluşum, sıvı faz olabileceği gibi katı-katı dönüşümleriyle de gerçekleşebilir.

Kristalizasyon, büyümenin oluş şekli ve karakteristiğine bağlı olarak hacim kristalizasyonu ve yüzey kristalizasyonu olarak 2 ye ayrılır. Yüzey kristalizasyonu cam yapısının dış ortamla arasındaki arayüzeyde, genellikle arayüze dik olarak gerçekleşir. Hacim kristalizasyonun da ise kristal büyümesi, malzemenin içinde oluşan çekirdeklenme merkezlerinde gerçekleşir ve bütün içyapıda meydana gelir. Çekirdeklenme, sıvıların bir araya gelmesi ve kristalizasyonun başladığı merkezleri oluşturmasıdır. Bu düzenli bölgeler kritik bir boyuta ulaşamazlarsa kararlılık kazanamazlar ve tekrar dağılılabirler. Bu kritik boyuta ulaşmamış çekirdeklere embriyon denir. Çekirdek deyimi kritik boyuttan daha büyük partiküller için kullanılır. Embriyonlar, kritik boyutu aşarak kararlı çekirdek haline gelirler ve kristalizasyonun ikinci aşamasında yani kristal büyümesi safhasında da büyürler. Hacim kristalizasyonunda meydana gelen çekirdeklenme, çekirdeklenmenin başladığı merkezin bileşimine göre homojen veya heterojen çekirdeklenme olarak ikiye ayrılır [13].

### 2.6.2.1 Homojen çekirdeklenme

Çekirdeklendirme katalisti kullanılmamış bir bileşimde meydana gelen çekirdeklenmeye, homojen çekirdeklenme denir. Homojen çekirdeklenmenin olabilmesi için embriyonların yani kararlı durumda olmayan düzenlerin kararlılıklarını sağlayabilecekleri kritik boyutu aşarak çekirdekleri oluşturması gerekir. Denklem 2.1 de homojen çekirdeklenme sırasında küresel şekilli çekirdeklerin oluşumu ile başlayan sıvı-katı faz dönüşümüne ait serbest enerji değişimi verilmiştir [13].

$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (2.1)$$

$\Delta G_r$ : r yarıçaplı partiküllerin oluşumu ile toplam serbest enerji değişimi

$\Delta G_v$ : hacimsel serbest enerji değişimi

$\gamma$ : arayüzey enerjisi

Çekirdeklenmenin ilk safhası olarak çekirdeklenme için yeterli büyüklüğe ulaşamamış kararsız embriyonlar oluşur. Embriyon yarıçapının büyümesiyle kararlılıkları artar ve serbest enerjide bir düşüş meydana gelir. Ancak bu serbest enerjideki düşüşün sistemin toplam serbest enerjisinde de düşüşe neden olabilmesi için embriyonların kritik boyutu aşması gerekir. Kritik boyutu aşan embriyonlara artık çekirdek denir. Kritik yarıçapa ulaşıldığında serbest enerji değişimi maksimum değerine ulaşır. Bu değer denklem 2.2 ile hesaplanır [13].

$$\Delta G^* = 16 \pi \gamma^3 / 3 (\Delta Gv)^2 \quad (2.2)$$

Kritik yarıçap boyutu ise denklem 2.3 ile hesaplanır.

$$r^* = 2\gamma / \Delta Gv \quad (2.3)$$

$\Delta G^*$  olarak verilen serbest enerji değişimi, homojen çekirdeklenme ile meydana gelen kristalizasyon için “serbest enerji engeli” veya “termodinamik engel” olarak adlandırılır [13].

2.4 ve 2.5 denklemleri ile homojen çekirdeklenme sırasında oluşan r yarıçaplı embriyonların denge konsantrasyonu ile kritik boyuttaki çekirdeklerin denge konsantrasyonu hesaplanır.

$$nr / n0 = \exp ( -\Delta G^* / kT) \quad (2.4)$$

$$n^* / n0 = \exp ( -\Delta G^* / kT) \quad (2.5)$$

$nr$  : r yarıçapında ki embriyoların sayısı

$n^*$  : kritik yarıçapa sahip çekirdeklerin sayısı

$n0$  : birim hacimdeki tek moleküllerin sayısı

$G$  : r yarıçapında ki embriyoların oluşum serbest enerjisi

$\Delta G^*$ : kritik yarıçaptaki çekirdeklerin oluşum serbest enerjisi

Denklem 2.6 ile homojen çekirdeklenmede birim hacimdeki, denge çekirdeklenme hızı hesaplanır.

$$I = \gamma n_s n^* \quad (2.6)$$

$I$  : Birim hacimdeki çekirdeklenme hızı

$\gamma$  : çarpışma frekansı

$n_s$ : kritik boyuttaki çekirdeğin yüzeyi ile temas eden molekül sayısı

$n^*$ : kritik boyuttaki çekirdek sayısı

Birim hacimdeki çekirdeklenme hızı, tek moleküllerin çekirdeklerle çarpışma frekansına birim hacimdeki kritik boyuttaki çekirdek sayısına, kritik boyuttaki çekirdek ile temas eden molekül sayısına bağlıdır [13].

### 2.6.2.2 Heterojen çekirdeklenme

Çekirdeklenmede, çekirdek merkezlerinin yabancı maddeler tarafından oluşturulmasıyla gerçekleşen çekirdeklendirme işlemine heterojen çekirdeklendirme denir. Heterojen çekirdeklenmede sıvı-katı faz dönüşümü sırasındaki hacimsel serbest enerji değişimi ( $\Delta G_v$ ) ve difüzyon aktivasyon enerjisi değişimi ( $\Delta G_m$ ) sıfıra eşittir. Heterojen çekirdeklenmede, çekirdeklenme katalisti ile çekirdeklenen kristalin faz arasındaki arayüzey geriliminin düşük olması kritik olan gerekliliktir. Arayüzey gerilimi düşük olduğunda, çekirdeklenmeye karşı termodinamik engel oluşturan yüzey enerjisi küçülür, nispeten düşük aşırı soğuma durumlarında çekirdeklenmenin meydana gelmesi sağlanır. Bu nedenle heterojen çekirdeklenmede oluşan yüzey etkisi, katalist ile eriyik-kristal faz sınırlarının temas noktasındaki  $\theta$  açısı ile belirlenir. Denklem 2.7 ile serbest enerji değişimi hesaplanabilmektedir.

$$\Delta G_s = \Delta G^* f(\theta) \quad (2.8)$$

$\Delta G^*$ , homojen çekirdeklenme sırasındaki serbest enerjisi değişimidir. Yapı içerisindeki heterojen çekirdeklenmeye karşı duran termodinamik engel,  $\theta$  açısı ile doğru orantılı olarak düşecek ve sıfıra yaklaştıkça kinetik engel de sıfıra yaklaşacaktır [14].

### 3. CAM SERAMİKLER

#### 3.1 Cam Seramiğin Tanımı

Cam seramikler; uygun bileşimlere sahip camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen, camlardan çok daha yüksek darbe dayanımına ve mekanik dayanıma, daha iyi termal özelliklere sahip olabilen çok kristalli malzemelerdir [15].

Genel olarak seramik malzemelerin metallere oranla yüksek sıcaklıklarda kimyasal dayanım ve aşınmaya karşı dayanımları daha yüksektir. Bazı kullanım alanlarında metal parçalardan daha düşük yoğunluğa sahip olmaları avantaj sağlamaktadır. Bu avantajlarına karşın geleneksel seramik malzemelerin kırılma toklukları ve sürekliliklerinin yetersiz olması kullanım yerlerini ve görevlerini daraltmaktadır. Bu durumu iyileştirebilmek amacıyla, seramik malzemelerde mikroyapının geliştirilmesi ile mekanik özelliklerin yükseltilmesine çalışılmaktadır. Mekanik özellikleri yükseltilmiş ve endüstriyel uygulamalarda metallerin yerine tercih edilip kendine yer bulabilen ileri teknoloji seramikleri içerisinde en önemli grup cam-seramik malzemelerdir. Servis koşullarına göre geliştirilebilen cam-seramikler çoğunlukla saf malzemelerin karıştırılmasıyla üretilmekle yada doğal kayalardan (bazalt) ve metalurjik atıklardan (curuf, uçucu kül) üretilebilmektedir [16,17].

Camlarda kristallenme ile ilgili bilgilerin temeli Fransız kimyacı Reamur tarafından 1739 yılında yapılan bazı deneylere dayansa da, cam-seramiklerin tam olarak tanımlanabilir ve tekrarlanabilir özelliklere sahip, ticari bir ürün şeklinde üretilmeleri 200 yıl sonra A.B.D.'nde Corning Glass Works'da yapılan araştırmalar sonucu olmuştur [5].

Kristalizasyon camdan cam-seramik malzemeye dönüşümü sağlayan, cam malzeme içerisinde kristal yapıdaki fazların çekirdeklenme ve büyümelerini sağlayan kontrollü bir ısı işlem programı ile elde edilir. Cam seramik malzemelerde mikroyapıya bakıldığında genellikle 1µm dolayında ve 1 µm'den daha küçük kristal fazlar oluşur. Bu küçük kristaller ile birlikte kristalizasyon işleminin parametrelerine bağlı olarak belirli bir miktar artık kalan kalıntı cam fazıda bulunabilmektedir [5,18,19].

İç yapıları amorf camsı yapıdan kristallenme sonucu oluştuğundan cam-seramik olarak isimlendirilirler. Cam fazından kristallenen fazların morfolojisine bakıldığında boyutlarının küçük olması veya iğnesel, küresel gibi şekillere sahip olması ve kristal faz yoğunluğu bu tür malzemelerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerini etkileyen önemli etkenlerdir. kristal yoğunluğunu artırmada en önemli parametre oluşan çekirdek sayısıdır. Çekirdek sayısının miktarını artırmak ise çekirdeklendirme katalistleriyle mümkündür. Bu çekirdeklendirme katalistlerinin en önemlileri TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oksitleri ile platin grubu metalleri, diğer asil metaller ve floritlerdir. Bu ilaveler çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek camın içinde kristal fazların büyümesini sağlar. Bu büyümenin morfolojisi çeşitli biçimlerde (dendritik, levha, spiral, lamelar, çubuk, iğnesel, sferülit, epitaksal) olabilir [18,19,20].

Geleneksel şekillendirme metodlarıyla üretilmiş camlardan cam seramik üretmekteki amaç, kullanılan çekirdeklendiriciler ile ısı işlem sıcaklık ve süresinin optimize edilerek, amorf olarak üretilmiş camın mikroyapısında ince taneli ve homojen dağılmış kristallerin elde edilmesidir [20].

### **3.2 Cam Seramik Üretimi**

Cam seramik üretiminde en yaygın kullanılan yöntemler klasik cam seramik üretim yöntemi, sol-jel ve tozdan üretim yöntemleridir.

#### **3.2.1 Klasik yöntemle cam seramik üretimi**

Klasik cam-seramik üretimi; uygun özellikleri sağlayacak kompozisyonda bileşimin ergitilip dökülerek homojen bir camın hazırlanması, şekillendirilmesi ve kontrollü ısı işlem uygulanarak kristalizasyonun gerçekleşmesi aşamalarından oluşur.

##### **3.2.1.1 Cam üretimi**

Cam seramik üretimi uygun özelliklere sahip camların, cam üretim yöntemleriyle üretimi ile başlar. Cam üretiminde kullanılan ve istenilen cam özelliklerini sağlayan çeşitli hammaddeler vardır. Hammadde seçiminde hazırlanması, karıştırılması ve ergime sıcaklıklarındaki kolaylığın yanı sıra dikkat edilmesi gereken diğer noktalar; saflığı, fiyatı ve basit bileşimli olmasıdır. Camın ergime ve işleme özellikleri ile cam seramiğin fiziksel ve mekanik özellikleri ilk başta oluşturulan cam bileşimi ile

kontrol edilir. Küçük miktarlardaki empürüteler bile camların ve cam-seramiklerin özelliklerini negatif olarak etkileyebilir. Hammadelerde aranan yüksek saflık özelliğide bu noktadan kaynaklanmaktadır [21].

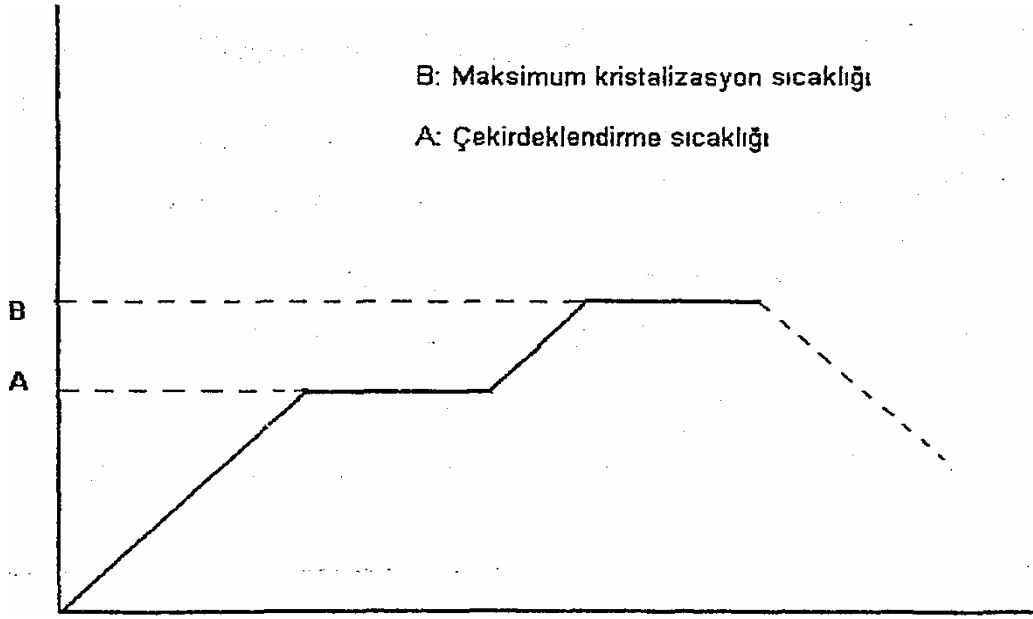
Başlangıç malzemeleri (hammadeler) uygun bileşimde tartılıp karıştırıldıktan sonra fırınında ergitilir. Küçük çaplı üretimlerde bu ergitme işlemi potalarda, büyük miktardaki üretimlerde ise tank fırınlarında gerçekleştirilir. Cam bileşimine bağlı olarak ergitme sıcaklığı 1250-1600°C arasında değişir ve yine cam bileşimi göz önünde bulundurularak yüksek kaliteli mullit esaslı refrakterler, mullitzirkon refrakterleri ve platin potalar kullanılır [21].

### **3.2.1.2 Camın şekillendirilmesi**

Cam seramik üretiminde kullanılacak camın şekillendirilmesinde camlara şekil vermede kullanılan tüm teknikler kullanılabilir. Levha, tüp, boru, şerit çubuk şekilli camların üretilmesinde; döküm, haddeleme, çekme, üfleme, presleme gibi teknikler kullanılır. Üretilen camlarda soğuma sırasında meydana gelen gerilmeleri gidermek için kontrollü ısıtma işlemi proseslerinden önce gerilim giderme tavlama yapılır. Tavlama sıcaklığı için en uygun değer camın viskozitesinin 10<sup>12</sup>-10<sup>14</sup> poise olduğu değerdir.

### **3.2.1.3 Cama uygulanan kontrollü ısıtma işlemi prosesi**

Cama uygulanan ısıtma işlemi prosenin amacı, camı daha üstün özellikli mikrokristalli cam seramiğe dönüştürmektedir. Burada geliştirilmek istenen en önemli özellik, genellikle mukavemet ve aşınma özellikleridir. Mukavemetin artırılması, ince taneli kristallere sahip bir mikroyapının oluşturulması ile sağlanır. Uygulanan ısıtma işlemi genel karakteri şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1 : Cam seramik üretiminde uygulanan ısıl işlem örneği

Çekirdeklendirme işlemine en az kristalizasyon işlemi kadar dikkat etmek ve kontrollü gerçekleştirmek gerekir. Oluşacak kristal fazların kaba, ince ve az, sık olması gibi parametreleri çekirdeklendirme işlemi direkt olarak etkilemektedir. Isıtma kademesi boyunca camdaki bileşenlerin konsantrasyonu oluşmuş olan değişik kristallere bağlı olarak değişmekte ve pekçok durumda kristalizasyon, kalıntı cam fazının refrakterliğini arttırmaktadır. Isıl işlem sırasındaki ısıtma ve soğutma kritik öneme sahiptir ve dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Isıl işlem ile oluşan yeni fazların termal genişleme, yoğunluk gibi özelliklerinin camınkinden farklı olması durumunda cam ile kristal fazların arayüzeyinde gerilmeler oluşur. Bu gerilmeler hızlı ısıtmadan kaçınılmazsa çatlama ve kırılmalara neden olur. Cam fazın vizkoz akışkanlığı ile bu gerilmeleri önlemek için yavaş ısıtma tercih edilmelidir [5].

### 3.2.2 Toz yöntemleri ile cam seramik üretimi

Toz yöntemleriyle cam seramik üretimi klasik üretim yöntemine alternatif bir yöntemdir. Toz metalurjisinde olduğu gibi kompaktanma ve sinterlenme aşamalarından oluşur. Bu yöntemle üretilen cam seramiklerin geleneksel seramiklerden farkı başlangıç malzemesinin amorf yapıda olmasıdır. Ergiyik durumdaki camın suya dökülmesi ve daha sonra öğütülmesiyle amorf cam tozu elde edilir. Öğütülen bu tozlar genellikle 1-30  $\mu\text{m}$  arasında değişen tane boyut dağılımındadır.



Preslenen cam tozlarının sinter özellikleri değiştirilerek 3 farklı tipte üretim yapılabilmektedir. İlk yöntemde kompaktlanmış cam tozu camsı özelliğini kaybetmeyecek sıcaklıklarda sinterlenir. Sinterlendikten sonra ısıl işlem prosesi uygulanarak çekirdeklenme ve bunu takip eden kristalizasyon adımları gerçekleştirilir. Diğer yöntemde ise, sinterleme prosesi boyunca yapının aynı zamanda çekirdeklenme ve kristalizasyon adımlarıda gerçekleşir. Birde tozların direk sıcak preslenmesiyle cam seramik üretimi vardır. Bu, camların vizkoz akma özelliği ile gerçekleşir. Sinterlenme sıcaklığı, camların yumuşama ve oluşum sıcaklıkları arasındadır. Kristal fazlar kırık cam yüzeylerine homojen bir şekilde oluşur. Fakat her cam bileşimi bu yöntemle üretilmeye yatkın değildir. Camın termal davranışı DTA ile incelenip cam geçiş sıcaklığı ile kristalizasyon sıcaklığını veren ekzotermik pikin arasının yeteri kadar geniş olup olmadığı kontrol edilmelidir. Bu aralık yeterince geniş olduğu takdir bu tozdan üretim yöntemi sağlıklı olarak kullanılabilir [22].

### **3.2.3 Sol-Jel yöntemi ile cam ve cam seramik üretimi**

Sol-jel yöntemi ile cam ve cam seramiklerin üretimi mümkündür.. bu yöntemin soğuk metod olarak adlandırılmasının ve klasik yöntemden farkı oda sıcaklığında, ısıl işlem yapmaksızın cam üretiminin yapılabilmesidir. Başlangıç malzemeleri genelde alkoksitler ve metal tuzlarıdır. Asit, alkol veya su ile karıştırılarak hazırlanan çözeltiler hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu jel haline gelir. Daha sonra jeller nispeten düşük sıcaklıklarda yapıla ısıl işlemle cam haline dönüştürülür. Bu yöntem ile büyük boyutlu camların elde edilmesi pratik değildir. Hidroliz ürünlerinin ve organik kalıntıların kurutma ile uzaklaştırılması sırasında numunede çatlama, kırılmalar olabilir. Sol-jel yöntemiyle elde edilen amorf camsı yapıdaki tozların preslenip sinterlenmesiyle cam-seramik üretilir. Sol-jel ile üretilen cam tozlarından cam-seramik üretiminde, toz yöntemiyle üretimde anlattığımız presleme + sinterleme + ısıl işlem, presleme + sinterleme veya sıcak presleme yollarından birisi uygulanır. Sol-jel tekniğinin geleneksel klasik cam üretimine karşı en önemli avantajları; başlangıç malzemelerinin çok temiz olmasının yanısıra molekül bazında karıştırılmasından dolayı çok saf, temiz ve homojen camların elde edilebilmesi ve çok daha düşük sıcaklıklarda camların üretilmesidir. Ayrıca, sol-jel tekniği kullanılarak fiber takviyeli cam-seramiklerin üretimi de mümkündür [23].

### 3.3 Cam Seramik Üretimi İçin Cam Seçimi

#### 3.3.1 Camın ergime ve işlenme özellikleri

Üretilmesi planlanan camın öncelikle ekonomik olarak ergitmeye ve döküme uygun özelliklere sahip olması gerekir. Örneğin ergime sıcaklığı için üst limit 1600°C'dir. Viskozite ve ergime sıcaklığı gibi parametreleri düşürmek ve üretimi kolaylaştırmak belirli oranlarda alkali ilavesi yapılır. Ancak alkali ve toprak alkali oksitler, refrakterler ile reaksiyona girebildiklerini göz ardı etmemek gerek. Bununla birlikte, TiO<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> gibi bazı çekirdeklenme katalistlerinin de fırın atmosferine karşı afiniteleri yüksek olup, redüklenebilmektedirler. Bu nedenle camın ergitilmesi işlemi kontrollü olarak yapılmalıdır.

#### 3.3.2 Camın kimyasal kararlılığı

Cam seramikteki kristal fazların türleri ile kalıntı cam fazının hacim oranı ve bileşimi cam seramiklerde kimyasal kararlılığı belirleyen faktörlerdir. Asit, baz ve diğer kimyasallara karşı kristal fazların ve amorf yapıdaki camın davranışları cam seramiğin kimyasal karakteristiğini belirler. Eğer camın kimyasal kararlılığı yüksek ise genellikle cam seramiğin de kimyasal kararlılığı yüksek olur. Bu yüzden sodyum ve potasyum oksit gibi cam kararlılığını düşüren oksitlerin yüksek oranda yer alması istenmez, ancak MgO, CaO gibi toprak alkali oksitler ile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZnO genellikle camın yapısına sokulular çünkü kimyasal kararlılığı cam ve cam seramik için yükseltirler.

#### 3.3.3 Camın kristalizasyon özelliği

Uzun kristalizasyon sürelerine ihtiyaç duymadan makul sürelerde kristalize olabilmesi cam seramiğin üretileceği camdan beklenen en önemli özelliklerdendir. Bazı camların bu özellikleri zayıf olduğu için çok az seviyede çok uzun zamanlarda kristallenebilirler. Örneğin potasyum alüminasilikat camlarında K<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6SiO<sub>2</sub> fazının kristallenmesi çok zor olmakta ve bu nedenle cam-seramik üretimi için uygun bir bileşim değildir. Modifiye edici oksitler camın kristalizasyonunu kolaylaştırıcı etki yaparlar. Ancak bu modifiye edici oksitlerin miktarının fazla olması kristalizasyon mekanizmasının kontroledilebilirliğini düşürmektedir.. Li<sub>2</sub>O, ZnO, CaO, BaO, Na<sub>2</sub>O ve K<sub>2</sub>O gibi oksitler en sık kullanılan modifiye edicilerdir [5].

### 3.4 Cam Seramiklerin Kullanım Alanları

Cam-seramiklerin kagorize edildiğinde olarak mühendislik seramikleri sınıfına girer. Mühendislik uygulamaları bakımından seramiklerin yük altında, özellikle çekme gerilmesi altında zayıf mukavemet göstermesi sürekli olarak üzerinde çalışılan bir noktadır. Bu nedenle, seramik bir malzemeyi kullanma ihtiyacı ortaya çıktığı zaman tasarımı çok iyi yapmak gerekir. Cam-seramikleri de içerisine alan seramik malzemeler grubu, genellikle mühendislik uygulamalarında kullanılan malzemelerdir. Diğer herhangi bir malzeme grubununkine benzemeyen ve bu malzemelerin karşılayamayacağı sertlik, aşınma direnci, oksidasyona, korozyona ve yüksek sıcaklıklara dayanım, boyutsal kararlılık, optik ve diğer geçirim karakterlerinin yanısıra elektriksel özelliklerinden dolayı özel birtakım uygulamalarda etkin olarak kullanılırlar. Çizelge 3.1 de cam-seramik sistemleri, genel özellikleri ve uygulama alanları özetlenmiştir [24].

**Çizelge 3.1:** Cam seramiklerin kullanım alanları [24]

Sistem (katalist)	Ana kristal faz	Özellik	Uygulama Alanı
$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ ( $\text{ZrO}_2$ , $\text{TiO}_2$ )	$\beta$ -kuvars, $\beta$ -spodumen, $\beta$ -eucryptite	Düşük ısı genleşme, Yüksek sıcaklık direnci Transparanlık	Mutfak eşyaları Teleskop aynaları Fırın üstleri
$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$	Dielektrik özellikler Kimyasal direnç	Elektronik yalıtım
$\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ ( $\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{TiO}_2$ )	Kordierit	Radar geçiren Düşük genleşme Yüksek mukavemet	Füze başlığı Radar kubbesi
$\text{PbO}.\text{ZnO}.\text{B}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ (F)	Rankinit	Isı ve vakum yalıtımı	Eketroteknoloji Mikroelektronik devreler, Kapasitör
$\text{BaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ ( $\text{TiO}_2$ )	Selsian $\text{BaTiO}_3$	Yüksek mukavemet Termal şok direnci	Mutfak eşyaları
$\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MgO}.\text{K}_2\text{O}$ (F)	Flogopit Mika	Tornalanabilir dielektrik özellikler	Elektroteknoloji izalatör, Hermetik eklemler
$\text{SiO}_2.\text{CaO}.\text{NaO}_2$ ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )	Apatit	Vücuda uyum, Mukavemetli kimyasal direnç	Dişçilik Vücut protezleri
$\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MgO}$ ( $\text{TiO}_2$ )	Mg-Al titanat	Sert, Mukavemetli Aşınmaya dirençli	İnşaat malzemesi
$\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MgO}$ ( $\text{TiO}_2$ )	Volastonit	Sert, Mukavemetli, Kimyasal dirençli	Dış cephe malzemesi
$\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MgO}.\text{CaO}$ (sülfür, florit, oksit)	Volastonit, anortit, piroksen, diopsit	Sert, Mukavemetli, Aşınma ve kimyasal direnç	Yer karosu, Dış cephe malzemesi, Pompa, Boru

### 3.5 Lityum Disilikat Cam Seramiğin Önemi

Bilimsel çalışmalar sonucunda, seramik malzemelerin kullanımı yüksek kalitede dental implantların üretimini sağlamıştır. Dolgu, kaplama ve köprü gibi dental uygulamalarda güvenilir, uzun ömürlü ve sağlam yapıları nedeniyle cam seramiklerin kullanımı hızla artmaktadır. Bunun yanı sıra estetik olarak da metal implantlara göre daha tercih edilir olması gibi bir avantajları vardır [25,26].

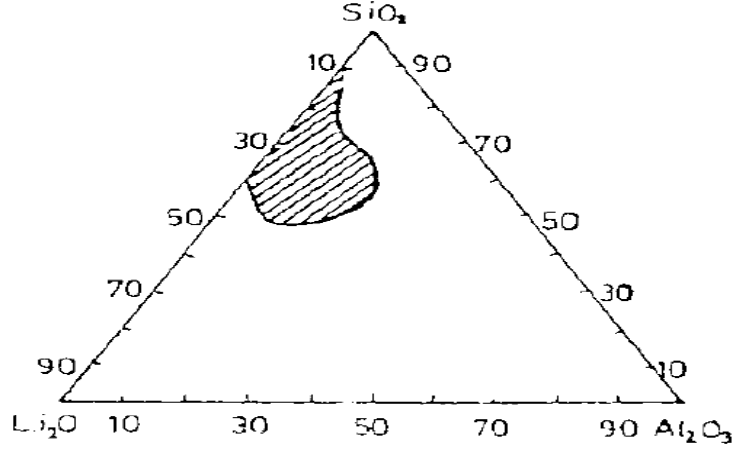
Lityum disilikat cam seramikleri çok bileşenli sistemler içinde kullanıldığında üstün mekanik ve optik özellikler göstermekte ve doğal diş yapısına çok yaklaşmaktadır. Mekanik özellikler, bu dental implantların çiğneme ve kesme gibi işlevlerinden dolayı son derece önemlidir. Höland'ın çalışmalarına göre; yapılan 3 noktadan eğme testleri sonucunda LS<sub>2</sub> cam seramiklerinin eğme mukavemetleri 400±40 Mpa ve kırılma toklukları ( $K_{IC}$ ) 3,3 MPa m<sup>1/2</sup> olarak verilmiştir. LS<sub>2</sub> Mekanik özelliklerinin yanı sıra ışık geçirgenliği ve transparanlık gibi özellikleri ile diş minesini birebir taklit edebilmektedir. LS<sub>2</sub> nin bu üstün özellikleri elbetteki camın kimyasal bileşimine ve çekirdeklendirme ve kristalizasyon için uygulanan ısı işlemlere bağlı olarak değişmektedir. Devam eden ilgili çalışmalarda farklı çekirdeklendirme katalistlerinin LS<sub>2</sub> nin kristalizasyon kinetiği üzerindeki etkiler incelenmektedir [27].

### 3.6 Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Sisteminden Geliştirilen Cam Seramikler

“Pyroceramic” ismiyle ilk olarak “Corning” firması tarafından cam seramik üretimi yapılmış ve piyasaya sürülmüştür. En büyük özelliği termal şok özelliğinin çok iyi olmasıdır. Malzeme bu özelliğini birincil kristal fazdan almaktadır. Malzeme yüksek sıcaklığa çıkarken ve soğurken malzemede büyük boyut farklılaşmaları olmaz ve kırılma ve çatlamlara yol açabilecek seviyede gerilmeler oluşmaz. İşte bu özelliği birincil kristal faz olan spodumen katı çözültisi sağlamaktadır [5].

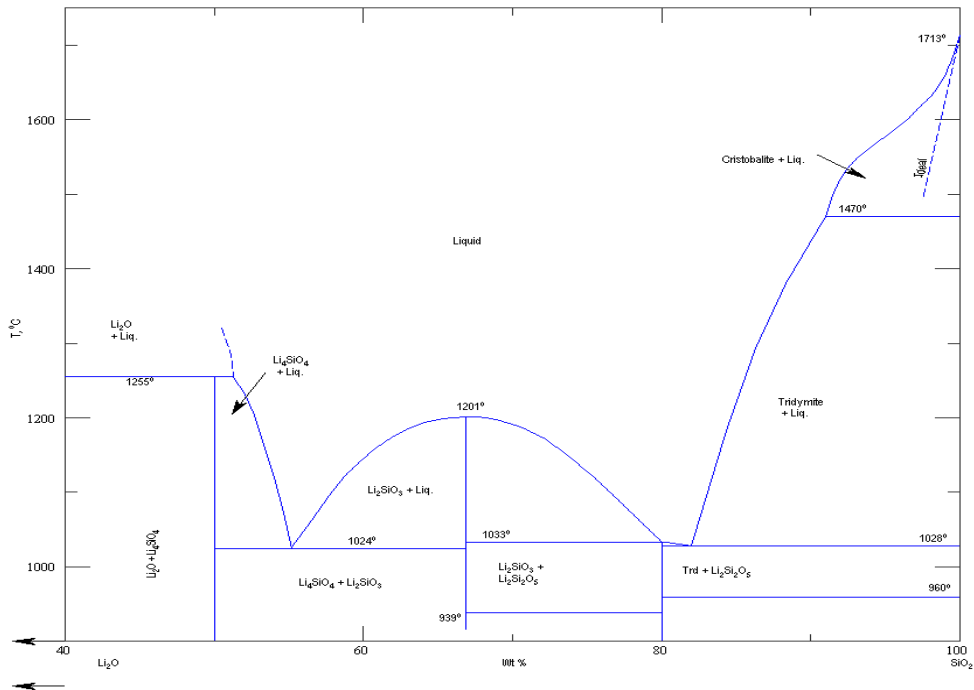
Bu fazların ortaya çıkışına bakacak olursak ilk olarak Hummel tarafından lityumun düşük termal genleşme özelliği tespit edilmiştir. Daha sonra, Smoke Li<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub> sistemlerini geliştirmiş ve içinde lineer genleşmenin sıfır hatta negatif olduğu iki bölgeyi tespit etmiş ve sıfır genleşme gösteren bileşimler üzerinde çalışmıştır. Bu çalışmalar sonucunda ana fazları β-spodumen veya β-eucryptit olan negatif genleşme katsayısına sahip cam seramikleri geliştirmiştir [5].

Çekirdeklenme katalisti olarak  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$  ve  $ZrO_2$  kullanılabilir. LAS sistemindeki uygun cam bileşim bölgesi  $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$  faz diyagramı üzerinde şekil 3.2 de gösterilmiştir.



**Şekil 3.2 :**  $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$  sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi [6]

Lityum disilikat ( $Li_2O.2SiO_2$ )  $\beta$ -spodumene kıyasla daha yüksek termal genişleme katsayısına sahiptir ancak mekanik özellikleri ve ışık geçirgenliği gibi özellikleri nedeniyle daha farklı alanlarda kullanılmaktadır.  $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$  cam-seramiklerinde, düşük alüminalı bileşimlerde birincil kristal faz olarak  $Li_2O.2SiO_2$  oluşur. Tane boyutuna bağlı olarak  $Li_2O.SiO_2$ 'den  $Li_2O.2SiO_2$ 'ye dönüşüm ise 800-850<sup>0</sup>C civarında meydana gelir [28].



**Şekil 3.3 :**  $Li_2O-SiO_2$  ikili faz diyagramı [28]

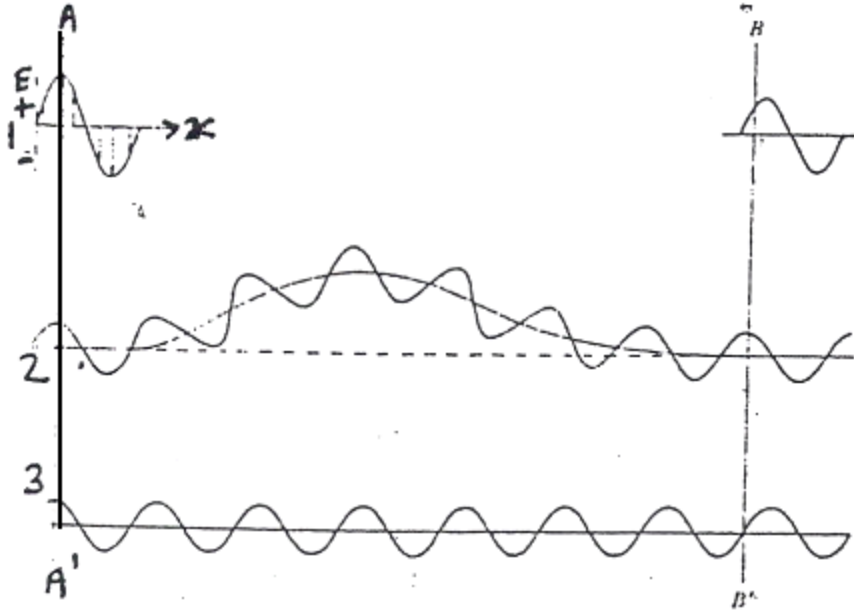


## 4. X-IŞINLARI İLE KARAKTERİZASYON

### 4.1 X-Işınları İle Toz Difraksiyonu

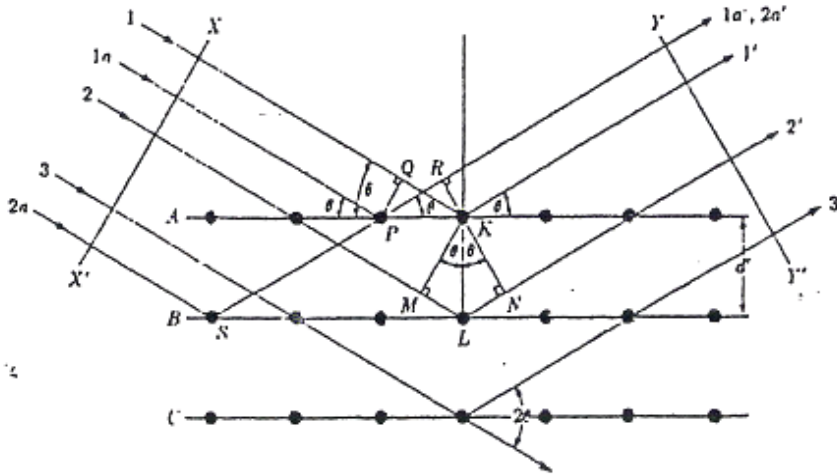
X-Işınları ile Toz Difraksiyonu, bir tahribatsız muayene yöntemi olup, malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tespit edilebildiği en etkili yöntemlerdendir. Kalitatif ve kantitatif faz analizlerinin yanı sıra kristal özellikler, kristal yapı, kristal boyut, makro gerilim ve mikro gerilim gibi analizleri de gerçekleştirebilmesinden ötürü, bilimin ve teknolojinin bir çok alanında kullanılmaktadır [29].

İki veya daha fazla dalganın meydana getirdikleri faz bağıntılarından ötürü oluşan atomsal saçılmalara difraksiyon adı verilir. Latiste atomlar belirli bir simetriye bağlı kalarak dizildikleri için, x – ışınları ile atomlar arasında belirli faz ilişkisi vardır. Bu ilişki yardımıyla difraksiyon meydana gelebilmektedir. Tanım olarak x – ışını dalga karakterli elektromanyetik radyasyondur. Dalga boyu ( $\lambda$ ) ve dalganın genliği (A), x – ışınlarının iki önemli parametresini oluştururlar. Elektrik alan vektörü E (genliği A), dalga boyu  $\lambda$  olan bir x – ışını demetinin şekil 4.1’de gösterildiği gibi x eksenini doğrultusunda yayıldığı kabul edilirse ve 1 ışının, 2 ve 3 ışını gibi iki bileşenden oluştuğunu düşünülürse; 2 ve 3 ışınları aynı fazda başlamalıdır yayınıma. Yani elektrik alan vektörünün yön ve şiddeti başlangıçta aynı anda aynıdır. Burdan yola çıkarak, yayılan iki dalga değerlendirilirse, bu iki dalganın herhangi bir x noktasında ölçülen elektrik alan şiddetlerinin aynı olması demek, bu dalgaların aynı faza sahip oldukları gösterir. Dalga cephesi, yayılma doğrultusuna dik bir alan olarak adlandırılır [30].



**Şekil 4.1:** Yol farkı ve faz farkı arasındaki ilişki [30]

3 ışınının lineer ilerlediğini, 2 ışınının ise bir şekilde saptırılarak eğri bir yol izlediğini ve BB' dalga cephesinde iki ışının tekrar kesiştiği kabul edilirse; 2 ve 3 ışınlarının kesişmeden önce almış oldukları yol uzunluklarının farklı olması sonucu kesiştikleri noktada genlikleri farklı olmaktadır. 2 ve 3 ışınının elektrik alan vektörü maksimum değerde iken 2 ışınının elektrik alan vektörü sıfırdır. Bu açıklamalara göre; dalgaların kesişmeden önce aldıkları yol uzunlukları arasındaki fark, belirli bir faz farkı meydana getirir ve fazlar arasında oluşan bu farklar dalgaların genliklerinin değişmesine yol açar. Dalga boyu ifadesi hem yol hemde faz farkının her ikisini de kapsar. Yol farkı sıfır veya bir dalga boyunun tam katı ise iki dalga aynı faza sahip olur [30].



**Şekil 4.2:** X-ışınlarının bir kristal tarafından difraksiyonu [30]



Şekil 4.2 de A,B,C atom düzlemlerinden oluşan ve d' düzlemler arası mesafeye sahip bir kristal yapı görülmektedir. Görülen atomlar üzerine,  $\lambda$  dalga boyuna sahip x ışınlarının  $\theta$  açısı (Bragg açısı) ile düştüğü kabul edilirse; aynı fazda saçılan x – ışınları birbirini destekleyerek difraksiyonun meydana gelmesi sağlarlar. A atom düzleminde K ve P atomları üzerine  $\theta$  açısı ile düşen 1 ve 1a ışınları farklı doğrultularda saçılırlar. Sadece yansıma açıları eşit olan 1' ve 1a' doğrultularından saçılan ışın demetleri birbirlerini destekleyebilirler. Bunun nedeni XX' ve YY' dalga cepheleri arasındaki yol farkının eşit olması ve aynı faza sahip olmalarıdır.

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0 \quad (4.1)$$

Aynı kabul farklı düzlemler arasındaki saçılan demetler arasındaki ilişkinin belirlenmesinde de kullanılmaktadır. A düzleminde bulunan K atomundan yansıyan 1' ışını ile B düzlemindeki L atomundan yansıyan 2<sup>1</sup> ışınları arasındaki yol farkı ilişkisi eşitlik 4.2 de belirtilmiştir.

$$ML + LN = d' \sin \theta + d' \sin \theta \quad (4.2)$$

Bu yol farkı ayrıca S ve P'den saçılan ve üst üste bulunan ışınlar içinde aynı değere sahiptir. Bunun nedeni S ve L, P ve K atomlarından saçılan ışınlar arasında yol farkı olmamasıdır. ML + LN toplamı ile gösterilen yol farkının, yansıyan x ışını türünün dalga boyunun ( $\lambda$ ) bir n katına eşit olması durumunda difraksiyon meydana gelebilir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.3)$$

n : Yansıma Mertebesi

$\lambda$  : Kullanılan Radyasyonun Dalga Boyu ( $\text{Å}^\circ$ )

d : Düzlemler Arası Mesafe ( $\text{Å}^\circ$ )

$\theta$  : Difraksiyon Açısı

Bragg kanunu olarak bilinen bu eşitlik ile difraksiyon oluşum koşulları belirtilmiştir. Bu eşitliğin sağlanmadığı farklı doğrultularda, demetler arasında, difraksiyon demetleri arasındaki yol farkından kaynaklanan faz farkı olacağından birbirlerini desteklemeyen, bozucu bir etki oluşacaktır [31].

## 4.2 X-Işınları İle Kalitatif Faz Analizi

Bir malzemenin karakterizasyonu denildiğinde akla en başta yapıyı oluşturan bileşenlerin tespit edilmesi gelir. X – ışınları tabanlı spektrometre ve difraktometre teknikleri kullanılarak yapıda bulunan elementlerin ve fazların türleri belirlenerek, karakterizasyonu yapılan malzemenin yapısı hakkında bilgi sahibi olunur [31]. Kristalin malzemelerin kendine özgü difraksiyon paternine sahip olmaları temeline dayanarak bu malzemelere x-ışınları ile kalitatif faz analizi yapılabilmektedir. Örneğin farklı fazlar içeren bir kristalin malzemede analiz sonucunda her fazın kendine özgü paternine ulaşılır. Bu paternler, ait oldukları kristalin fazın kimliği veya parmak izi olarak değerlendirilebilir. Analiz edilen malzemenin x-ışınları paterni, kimliği daha önceden analiz edilmiş ve literatüre geçmiş referans paternle karşılaştırılıp uyumlu olduğu patern tespit edilerek karakterizasyon yapılır. Bu yöntemle faz analizini yapan Hanawalt olduğundan “Hanawalt yöntemi” olarak adlandırılır. Bu tür bir karşılaştırma ile karakterizasyonun gerçekleştirilebilmesi için çok sayıda referans paterninden oluşan bir literatür oluşturulmuştur. Literatürde yer alan her bir referans paternine ait difraksiyon verileri, sınıflandırılıp numaralandırılmış JCPDS-“Joint Committee on Powder Diffraction Standarts” kartlarına “işlenmiştir. JCPDS kartı örneği Şekil 4.3’ de görülmektedir. Kartın sağ baştan başlayan sütunlarında büyükten küçüğe sıralanmış d düzlem mesafeleri ( $A^0$ ), bunlara karşılık gelen değerlerdeki rölatif şiddetler ( $I/I_1$ ) ve söz konusu yansımanın gerçekleştiği düzlemin miller indisleri (hkl) mevcuttur. Pratikliği artırmak amacıyla kartın sol üst köşesindeki ilk sütunda şiddeti en yüksek olan ( $I/I_1=100$ ) çizginin d değeri, ikinci ve üçüncü sütunlarda 2. ve 3. derecede kuvvetli olan çizgilerin d ve  $I/I_1$  değerleri, 4. sütunda ise paterndeki en büyük d değeri ve bunun şiddeti bulunmaktadır [30,32].

23-383					23-384					
d	3.72	3.49	2.61	3.72	α-MgCrO <sub>4</sub>					
I/I <sub>1</sub>	100	65	60	100	Magnesium Chromium Oxide					
Rad. CuKα λ 1.5418 Filter Ni Dia. Cut off 1/1; Diffractometer Ref. Müller et al., Z. Krist., 130 112-20 (1969)					d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl
Sys. Orthorhombic S.G. Gcm (63)					3.72	100	111	1.583	8	004
a <sub>0</sub> 5.497 b <sub>0</sub> 8.368 c <sub>0</sub> 6.333 A C					5.49	65	021	1.557	20	312, 223+
α β γ Z 4 Dx					3.16	10	002	1.531	6	350
Ref. Ibid.					2.749	35	200	1.474	40	242
					2.607	60	112	1.374	14	400, 204
					2.522	6	022	1.337	10	134
					2.488	40	130	1.278	14	421, 062+
					2.315	4	131			
					2.297	16	220			
					2.160	20	221			
εα D nωβ mp εγ Color Sign					2.092	2	040			
Ref.					2.075	6	202			
					1.956	2	132			
CrVO <sub>4</sub> structure.					1.919	4	113			
					1.884	8	023			
					1.860	6	222			
					1.747	14	042			
					1.723	12	311			
					1.610	10	241, 133			
					1.601	4	150			

Şekil 4.3: Magnezyum krom oksidin JCPDS kartı [33]

Kartta ayrıca, paternin hangi yöntemle elde edildiği, kullanılan radyasyon, kristalin brava latisi ve latis parametreleri, kimyasal formülü, bilgiler de olabilir. Yıldız simgesi, kart verilerinin kesin olduğunu temsil eder. O simgesi ise, kart verilerinin henüz kesinlik kazanmadığı anlamına gelir [31].

Karşılaştırma yöntemi ile yapılan faz analizlerinde, karakterize edilen malzemenin difraksiyon paternindeki çizgilerin d değerleri ile izafi şiddetlerinin referans kartındakilerle uyum içinde olması gerekir. ±0.01 – 0.02 mertebesinde bir yanılma payı vardır. Numunede tercihli yönlenme durumu var ise şiddet değerlerinde bazı sapmalar olabilir. Tercihli yönlenme farklı teknikler ile paternin tespit edilmesinden dolayı meydana gelebilir. Bu yüzden karşılaştırma yapılırken yöntemin uyumluluğuna da dikkat etmek gerekir [31].

### 4.3 X-Işımları İle Kantitatif Faz Analizi

Sentetik olarak üretilmiş veya doğada bulunduğu doğal haliyle kullanılan çoğu malzeme farklı bileşenler, farklı fazlar içeren çok bileşenli sistemlerden oluşmaktadırlar. Gelişen teknoloji ile birlikte bu bileşenlerin miktarlarının ayarlanmasıyla istenilen özelliklere sahip malzemelerin üretimi gerçekleşmiş, böylelikle miktarsal analiz büyük önem kazanmıştır. Çok bileşenli mühendislik malzemelerinde mevcut fazların miktarları birçok kimyasal ve fiziksel özelliği

(mukavemet, tokluk, korozyon direnci) etkiler. Bunun için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. En önemli kantitatif analiz yöntemleri şunlardır:

- Rietveld Yöntemi
- İç Stanadart Yöntemi
- Doplama Yöntemi
- Referans Şiddet Oranları Yöntemi
- Direkt Mukayese Yöntemi

#### **4.3.1 Rietveld yöntemi**

Hugo Rietveld tarafından 1969 yılında nötron toz difraksiyonu paternleri kullanılarak oluşturulan bağıntılar ile birlikte x-ışınları ile yapılan analizlerde kullanılmaya başlanmıştır. Rietveld yönteminin altında yatan temel düşünce elde edilen difraksiyon paternleri ile matematiksel algoritmalara dayalı yapısal modellerin eşleştirilmesi sonucu iki model arasında en uygun eşitliğin sağlanmasıdır. İki model arasındaki farklar matematiksel eşitlik sağlayan formüllerden küçük kareler yöntemi ile elemine edilir [34]. Rietveld yönteminde tek tek pikler incelenip, parametreleri belirlenerek karışıklık yaratmadan analizler yapılır. Rietveld yönteminin temel özellikleri ve sık karşılaşılan problemler aşağıda verilmiştir.

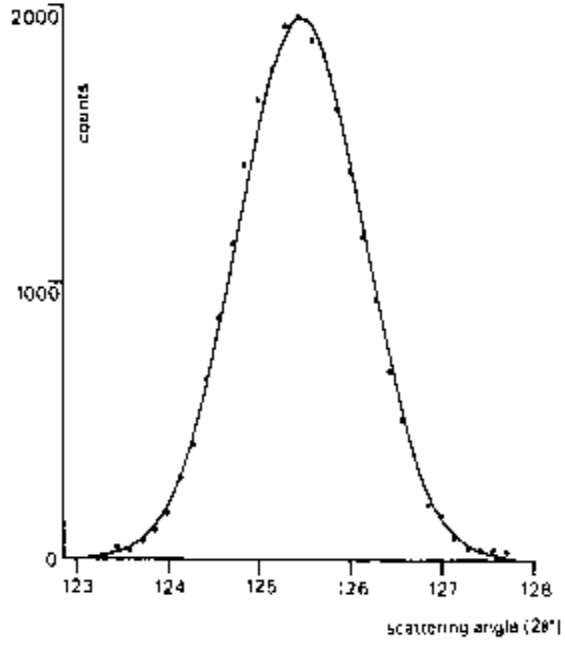
##### **a) Pik Şekli**

Tam olarak çözümlenmiş bir toz difraksiyon pikinin profili belirlenirken 2 önemli parametre mevcuttur.

1) Spektral dağılımı sağlayan aygıtla ilgili parametreler. Örnek: Monokromatik mozayik dağılım ve slitler tarafından belirlenen geçirme fonksiyonu gibi.

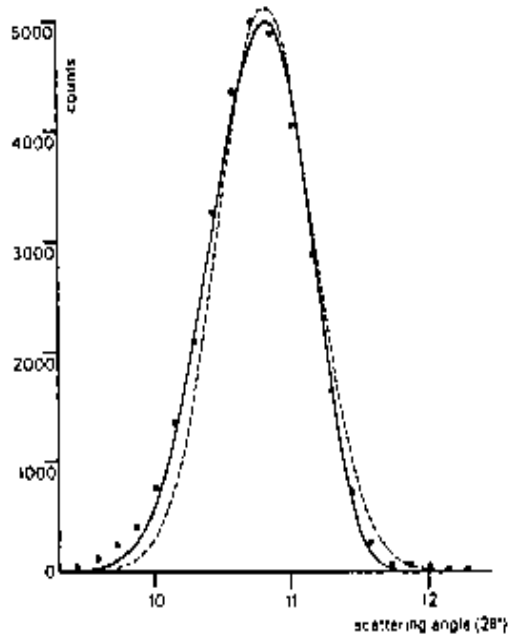
2) Kristal yapı ve kristal miktarının neden olduğu parametreler.

Bu parametrelere bağlı kalınarak, nötron difraksiyon paternlerinden oluşturulan Gaussian piki şekil 3.4 de görülmektedir. Bu parametreler dışında cihazın kendinden gelen parametreler işin içine katılırsa pik şekli karmaşıklaşır [29].



**Şekil 4.4:** Gaussian profil şekli [35]

Analizlerin daha kolay yapılabilmesi amacıyla, değiştirebilir girilere sahip, Lorentz ve Gaussian fonksiyonlarının toplamı olan Pseudo – Voigt fonksiyonunu kullanımı yaygınlaşmıştır. Pseudo – Voigt fonksiyonu difraksiyon pikinin sol ve sağ kısmını ayırarak, şekil 4.5’ de görüldüğü gibi difraksiyon piklerindeki asimetrisini sağlar.



**Şekil 4.5:** Lorentz profil şekli [35]

**Çizelge 4.1** : Rietveld yöntemi için çeşitli düzeltme fonksiyonları [36]

Function	Name
(a) $\frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp(-C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2/H_k^2)$	Gaussian ('G')
(b) $\frac{C_1^{1/2}}{\pi H_k} 1 / \left[ 1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]$	Lorentzian ('L')
(c) $\frac{2C_2^{1/2}}{\pi H_k} 1 / \left[ 1 + C_2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^2$	Mod 1 Lorentzian
(d) $\frac{C_3^{1/2}}{2H_k} 1 / \left[ 1 + C_3 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{3/2}$	Mod 2 Lorentzian
(e) $\eta L + (1 - \eta)G$ The mixing parameter, $\eta$ , can be refined as a linear function of $2\theta$ wherein the refinable variables are $NA$ and $NB$ : $\eta = NA + NB*(2\theta)$	pseudo-Voigt ('pV')
(f) $\frac{C_4}{H_k} \left[ 1 + 4*(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-m}$ $m$ can be refined as a function of $2\theta$ , $m = NA + NB/2\theta + NC/(2\theta)^2$ , where the refinable variables are $NA$ , $NB$ , and $NC$ .	Pearson VII
(g) Modified Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt, 'TCHZ' TCHZ = $\eta L + (1 - \eta)G$ where $\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3$ $q = \Gamma_L/\Gamma$	(Mod-TCH pV)

#### b) Pik Genişliği

Bir paternin tam olarak analiz edilebilmesinde 2. önemli paramtere pik genişliğidir. Pik genişliği (FWHM), difraksiyon açısı olarak kullanılan  $2\theta$ 'nın genel bir fonksiyonudur. Pik genişliğini, açının fonksiyonu olduğunu göstermek amacıyla Cagliotti fonksiyonu kullanılmaktadır.

$$(FWMK)_k = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.4'deki Cagliotti fonksiyonunda  $U$ ,  $V$  ve  $W$  ayrılabilen terimlerden sadece  $W$  açıdan bağımsızdır [34].

#### c) Tercihli Yönlenmenin Düzeltmesi

Tercihli yönlenme çok kristalli malzemelerin x-ışınları ile analizinde genellikle problem oluşturmaktadır. Toz içinde boyutsal ve bileşim olarak homojenlik doğru

sonuç alınmasında çok önemli bir parametredir [32]. Eğer bu homojenlik sağlanamazsa paternin şiddet değerleri sapma gösterecektir. Rietveld yönteminde tercihli yönlenmenin paternde etkisini yok etmek için March bağıntısı kullanılmaktadır. Bu bağıntı, her yansımanın şiddetini, tercihli yönlenmenin yönü ile yansıma düzlemi arasındaki açığa bağlı olarak düzeltir [34].

$$P_k = (r^2 \cos^2 \alpha_k r^{-1} \sin^2 \alpha_k)^{3/2} \quad (4.5)$$

$\alpha_k$ : Tercihli yönlenme vektörü ile yansıma düzlemi arasındaki açı

r: Rietveld yöntemi için düzeltme faktörü

#### d) Hesaplama Yöntemi

Hesaplamaların en sağlıklı ve hızlı şekilde yapılabilmesi için dijital ortamda referans eşitliklerle difraksiyon şiddetlerinin analiz edilip sonuçların çıkarılması gerekir. Şiddet hesabı formülü eşitlik 4.6'da görülmektedir.

$$Y_{ic} = Y_{ib} + \sum_{k=k_1}^{k_2} G_{ik} I_k \quad (4.6)$$

$Y_{ib}$ : Paternin i. noktasındaki zemin şiddeti

$G_{ik}$ : Normalize edilmiş pik profil fonksiyonu

$I_k$ : k. Bragg yansımasının şiddeti

$k_1 - k_2$ : Paterndeki i. noktaya ait yansımalar

$$I_k = S M_k Lp_k P_k \left| F_k \right|^2 \quad (4.7)$$

S : Rietveld işlem Faktörü

$M_k$  : Multiplisite Faktörü

$Lp_k$  : Lorentz Polarizasyon Faktörü

$P_k$  : Tercihli Yönlenme Faktörü

$F_k$  : Yapı Faktörü

k. yansıma için Lorentz Polarizasyon Faktörünün hesabı:

$$L_p = \frac{1}{2 \cos \theta \sin^2 \theta} \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha} \quad (4.8)$$

$\theta$  : Bragg Açısı

$\alpha$  : Monokromatör için Bragg Açısı

Birim hücredeki bütün atomların saçtığı dalgaların genliği ile sadece bir elektron tarafından saçılan dalganın genliği arasındaki oran F “yapı faktörü” olarak tanımlanır.

$$F_k(hkl) = \sum_{j=1}^n N_j f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4.9)$$

$N_j$  : j. atom için Dolgu Faktörü

$f_j$  : j. atom için Saçılma Faktörü

h, k, l : Miller İndisleri

$x_j, y_j, z_j$  : j. atomun birim hücredeki konumları

$$f_j = \exp -B \sin^2 \frac{\theta}{\lambda^2} \quad (4.10)$$

$f_j$  : j. atom için Atomik Saçılma Faktörü

$f_{0j}$  : durağan haldeki j. atomun Atomik Saçılma Faktörü

B : Atomik Sıcaklık Faktörü

Son olarak hesaplarda iyileştirme işlemi yapılır. Hesaplanarak bulunan yapısal modelle, ölçülerek bulunan piklerin arasında ki farkın karesi alınır.

$$R = \sum_i w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 \quad (4.11)$$

$Y_{io}$  : Ölçülen Difraksiyon Şiddeti

$Y_{ic}$  : Hesaplanan Difraksiyon Şiddeti

$w_i$  : Hesaplanan Noktanın Ağırlığı

e) Background

Background Rietveld hesaplarında dikkat edilmesi gereken kritik bir parametredir. Eğer analiz edilen yapıda amorf faz var veya başka bir background yükselmesine



sebeplere olabilecek etkenler varsa ise şiddet hesaplarının daha sağlıklı yapılabilmesi için background'un çok dikkatli incelenmesi gerekir.

Rietveld programlarında aşağıdaki parametreler değiştirilerek ölçülen ve hesaplanan modeller arasında en uygun yaklaşım elde edilebilir [29].

- Latis Parametreleri ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ )
- Atomik Pozisyonlar ( $x, y, z$ )
- Kafes doluluk miktarı
- Atomik vibrasyon parametreleri, izotropik ve anizotropik
- Tercihli yönelme
- Background fonksiyonu
- $2\theta - 0$  düzeltmesi
- Saçılma Faktörü

1989 yılında Rietveld kantitatif analizi FORTRAN IV programı yardımıyla matematiksel algoritmalar şeklinde dijital ortama aktarılmış ve yazılım haline getirilmiştir. Günümüzde tek bir yazılım ile X-ışınları difraksiyon paternlerine kolaylıkla kantitatif analiz yapılabilmektedir [29].



## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  sistemine  $\text{ZrO}_2$  ve  $\text{P}_2\text{O}_5$  çekirdeklendirici ilavesinin, lityum disilikat ( $\text{LS}_2$ ) cam seramiğinin kristalizasyon kinetiği ve termal genişleme katsayısına etkisi ; X-ışınları difraksiyonu (XRD), yüksek sıcaklıkta x-ışınları difraksiyonu (HTXRD), diferensiyel termal analiz (DTA), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikro yapı analizi ve dilatometrik analiz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Deneyselerde 3 farklı kompozisyonda cam kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda sırasıyla;

- Cam bileşiminin hazırlanması, dökümü
- Camların diferansiyel termal analizleri,
- Kontrollü ısı işlemleri,
- X-ışınları difraksiyonu ile kalitatif ve kantitatif analizleri
- Taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı analizleri,
- Dilatometrik analizleri,

### 5.1 Camların Hazırlanması

#### 5.1.1 Cam bileşiminin hazırlanması

Camların hazırlanmasında başlangıç malzemesi olarak toz halde yüksek saflıkta (Merck kalitesinde)  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$  kullanılmıştır. Cam seramik üretiminde çekirdeklendirme katalistinin etkilerini belirlemek için, çekirdeklendirici içermeyen C0 bileşimindeki cama, silika yerine ağırlık %3 oranında  $\text{ZrO}_2$  (CZ3) ve ağırlık %3 oranında  $\text{P}_2\text{O}_5$  (CP3) ilaveleri yapılmıştır. Cam bileşimleri çizelge 5.1 de verilmiştir.

**Çizelge 5.1 : Deneysel çalışmalarda hazırlanan cam bileşimleri (ağ.%)**

	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>
C0	15,52	3,54	77,68	3,26	-	-
CZ3	15,52	3,54	74,68	3,26	-	3
CP3	15,52	3,54	74,68	3,26	3	-

### 5.1.2 Camın üretimi

Çalışılan camların üretimi 3 aşamada gerçekleşmiştir;

- Camın ergitilmesi
- Camın homojenizasyonu ve rafinasyonu
- Camın şekillendirilmesi

#### 5.1.2.1 Camın ergitilmesi

Öncelikle toz halindeki ham maddelerden cam bileşimleri, hassas, elektronik teraziler kullanılarak hazırlanmıştır. Agat havanında homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra potalara aktarılan bileşimler 1450 °C de, 1 saat bekletilerek ergitilmiştir. Ergitme işlemi platin potalarda yapılmıştır.

#### 5.1.2.2 Camın homojenizasyonu ve rafinasyonu

Ergimiş cam suya dökülüp, kurutma ve öğütme işlemlerinin ardından homojenizasyon ve hava kabarcıklarından kurtulup rafine olması amacıyla tekrar yeterli sürelerde 1450 °C de ergitilmiştir.

#### 5.1.2.3 Camın şekillendirilmesi

Homojenize ve rafine edilmiş ergiyik cam, 0,8 cm yarıçapında, 6 cm yüksekliğinde silindir şekilli kalıplara dökülerek şekillendirilmiştir. DTA ve HTXRD numunesi hazırlamak amacıyla bir miktar cam silindir -1.6+1 mm ve 40 µm altı tane boyutlarına öğütülmüştür. Geri kalan cam silindirler, kesme işleminden önce bileşime bağlı olarak 500-520 °C arasında değişen sıcaklıklarda 2 saat bekletilerek tavlanmışlardır. Tavlandıktan sonra 2,5 cm boyunda dilatometre numuneleri, 1,5 cm boyunda SEM numuneleri ve yine 1,5 cm boyutlarında kalitatif ve kantitatif analizler için cam numuneleri elmas kesici disklerle kesilmiştir.

## 5.2 Camların Diferansiyel Termal Analizleri

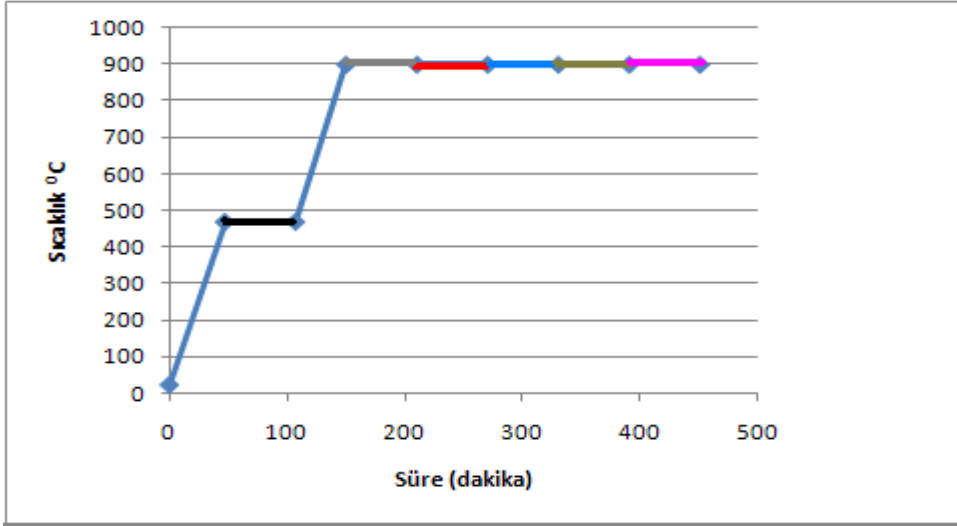
-1.6+1 mm ve 40 µm altı tane boyutlarına öğütülmüş cam tozlarının cam geçiş sıcaklıklarını, kristalizasyon sıcaklıklarını, kristalizasyon eğilim ve kinetiğini karakterize etmek amacıyla diferansiyel termal analizleri Netzsch STA 409PC marka DTA cihazı ile referans malzeme olarak platin kullanılarak, 10<sup>0</sup>C/dak ısıtma hızı ile 25-950<sup>0</sup>C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Aktivasyon enerjisi hesaplamaları için 5K, 8K, 10K, 12K, 15K ve 20K ısıtma hızlarında da çekimler yapılmıştır. Kristalizasyon sıcaklığının tespitinden sonra çekirdeklenme sıcaklığı ve süresi saptanmıştır. Tüm ısıl işlem adımları DTA verileri ışığında planlanmıştır.

## 5.3 Camların Yüksek Sıcaklıkta Yapılan X-ışınları Analizleri

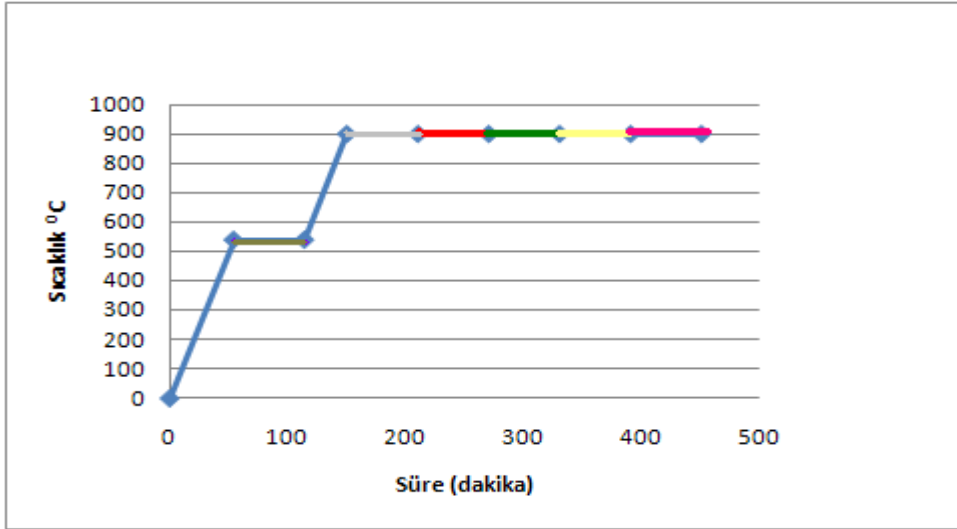
Belirlenen uygun çekirdeklendirme koşullarında çekirdeklendirilmiş 40 µm altı tane boyutlarına sahip tozlar, kristalizasyon amacıyla değişen sıcaklıklarda 15' er dakika bekletilip x-ışınları difraksiyonu ile faz analizleri yapılmıştır. Bu analizler neticesinde ilk kristalleşmenin başladığı sıcaklık ve o sıcaklıkta kristalize olan fazlar, daha sonra oluşan diğer fazlar ve kristalizasyon başlangıç sıcaklıkları tespit edilmiştir. Bu veriler, DTA sonuçlarında gözükten ekzotermik karakterli ısıl etkilerin yorumlanmasına, kristalizasyon kinetiğinin belirlenmesine yardımcı olmuştur.

## 5.4 Camların Isıl İşlemleri

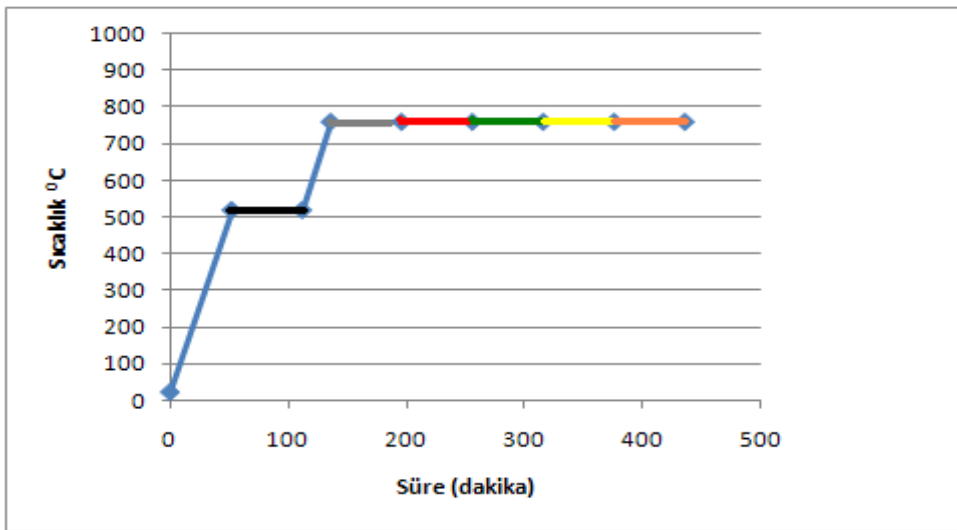
Cam bileşimlerine uygulanan tüm ısıl işlemler (tavlama, çekirdeklendirme ve kristal büyütme) ham camın DTA sonuçlarına göre planlanmış ve uygulanmıştır. Tüm ısıl işlemler 10<sup>0</sup>C/dak ısıtma hızı ile SiC dirençli elektrik fırınında yapılmıştır. Bileşime bağlı olarak, 470<sup>0</sup>C-520<sup>0</sup>C-540<sup>0</sup>C sıcaklıklarında 1 saatlik sürelerde çekirdeklendirme ve 760<sup>0</sup>C-900<sup>0</sup>C sıcaklıklarında 1, 2, 3, 4, 5 saatlerde kristalizasyon işlemleri uygulanmıştır. Isıl işlem gören numuneler düşük hızlarda fırında soğumuşlardır. 3 Bileşime de uygulanan ısıl işlem grafikleri şekil 5.1' de görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.1 : (a) C0, (b) CZ3, (c) CP3 bileşimlerine uygulanan ısı işlemler

## 5.5 Cam Seramiklerin X-Işınları İle Kalitatif ve Kantitatif Faz Analizleri

X-ışınları difraksiyonu ile kalitatif ve kantitatif faz analizleri, çekirdeklendirme ve kristalizasyon ısıl işlemleri gerçekleştirilmiş numunelere uygulanmıştır. Bu numuneler ve gördüğü ısıl işlemler çizelge 5.2 de verilmiştir.

**Çizelge 5.2 :** Deneysel çalışmalarda kalitatif ve kantitatif faz analizleri için numunelere uygulanan ısıl işlemler

	Çekirdeklendirme Sıcaklığı/Süresi	Kristalizasyon Sıcaklığı/Süresi
C0	470 <sup>0</sup> C/1saat	900 <sup>0</sup> C/1, 2, 3, 4, 5 saat
CZ3	540 <sup>0</sup> C/1saat	900 <sup>0</sup> C/1, 2, 3, 4, 5 saat
CP3	520 <sup>0</sup> C/1saat	760 <sup>0</sup> C/1, 2, 3, 4, 5 saat

Philips XPertPRO PANalytical marka x-ışınları difraktometresi kullanılarak CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,54^{\circ}$ A) radyasyonu ile,  $2\theta=10^{\circ}$ - $90^{\circ}$ , lik difraksiyon açısı aralığında ve  $0,0008^{\circ}/sn$  çekim hızıyla kayıtlar yapılmıştır. Difraksiyon paternlerinden faz analizleri ve sonrasında yapılan yapılan Rietveld yöntemiyle miktarsal faz analizleri için “X'Pert HighScore Plus” yazılımı kullanılmıştır. Farklı ısıl işlem görmüş numunelerin kantitatif faz analizleri sonucundan kristalizasyon dereceleri hesaplanmıştır.

## 5.6 Cam Seramiklerin Mikroyapı Analizleri

Taramalı elektron mikroskopunda mikroyapı analizleri yapılacak numunelerin boyutları tavlama işleminden sonra ayarlanmıştır. Boyutlandırılmış bu numunelere çizelge 5.3 de gösterilen ısıl işlemler uygulanmıştır.

**Çizelge 5.3 :** Deneysel çalışmalarda mikroyapı analizleri için numunelere uygulanan ısıl işlemler

	Çekirdeklendirme Sıcaklığı/Süresi	Kristalizasyon Sıcaklığı/Süresi
C0	470 <sup>0</sup> C/1saat	900 <sup>0</sup> C/1, 2, 3 saat
CZ3	540 <sup>0</sup> C/1saat	900 <sup>0</sup> C/1, 2, 3 saat
CP3	520 <sup>0</sup> C/1saat	760 <sup>0</sup> C/1, 2, 3 saat

Isıl işlem görmüş numunelerin analiz yapılacak olan yüzeyleri sırasıyla, 120/180/300/400/600/800/1000 ve 1200 lük zımpara kağıtlarıyla zımparalanıp, alümina pasta kullanılarak parlatılmıştır. Parlatma işleminin ardından %1' lik HF çözeltisi ile dağlanarak yaklaşık 30nm kalınlığında platin ile kaplanmıştır. Hazırlanan numunelerin mikroyapı analizleri JEOL JSM-7000F marka optik ve taramalı elektron mikroskopunda (SEM) yapılmıştır. Farklı numunelere eş büyütmelemlerde çekimler yapılmış ve cam seramik numunelerin tane boyut ve şekilleri birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

### 5.7 Camların ve Cam Seramiklerin Dilatometrik Analizleri

Tavlama işleminden sonra boyutlandırılan numunelere dilatometrik analizler için çizelge 5.4 deki ısıl işlemler uygulanmıştır.

**Çizelge 5.4 :** Deneysel çalışmalarda dilatometrik analizler için numunelere uygulanan ısıl işlemler

	Çekirdeklendirme Sıcaklığı/Süresi	Kristalizasyon Sıcaklığı/Süresi
C0	470 <sup>0</sup> C/1saat	900 <sup>0</sup> C/1, 2, 3 saat
CZ3	540 <sup>0</sup> C/1saat	900 <sup>0</sup> C/1, 2, 3 saat
CP3	520 <sup>0</sup> C/1saat	760 <sup>0</sup> C/1, 2, 3 saat

Farklı bileşimlerdeki cam ve cam seramiklerin termal iletkenlik katsayılarının hesaplanıp, karşılaştırılması için 24<sup>0</sup>C-450<sup>0</sup>C ve 600<sup>0</sup>C-800<sup>0</sup>C sıcaklık aralıklarında “Netzch 402 C dilatometer” cihazında dilatometrik analizleri yapılmıştır. Ölçüm sonuçları Rietveld analiz sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

### 5.8 Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Bileşimlerin 5k, 8k, 10k, 12k, 15k, 18k, 20k ısıtma hızlarında DTA çekimleri çekimleri yapılmış ve Kissenger, Ozawa ve modifiye Kissenger yöntemleri ile aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Sırası ile eşitlik 5.1, 5.2, 5.3' de bu yöntemlerin formülleri verilmiştir.



$$\ln (\alpha / T_p^2) = -[E / (RT_p)] + \text{Sabit} \quad (5.1)$$

$$\ln (\alpha) = -[E / (RT_p)] + \text{Sabit} \quad (5.2)$$

$$\ln (\alpha^n / T_p^2) = [nE / (RT_p)] + \text{Sabit} \quad (5.3)$$

$\alpha$  = Isıtma hızı ( $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ )

$T_p$  = Kristalizasyon pik sıcaklığı,  $^{\circ}\text{K}$

$E$  = Aktivasyon Enerjisi,  $\text{kJ}/\text{mol}$

$R$  = Gaz sabiti  $\text{J}/\text{mol K}$

$n$  = Kristalizasyon Mekanizması Faktörü

her bileşim için tüm yöntemlere ait aktivasyon enerjisi değerleri bulunduktan sonra 3 yönteme ait kristalizasyon faktörleri eşitlik 5.4 de verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$n = ( 2.5 / \Delta T ) \times ( RT_p^2 / E) \quad (5.4)$$

$n$  değeri alacağı değere göre meydana gelen kristalizasyonun; yüzey kristalizasyonu, 2 boyutta hacim kristalizasyonu ya da 3 boyutta hacim kristalizasyonu olduğunu göstermektedir.



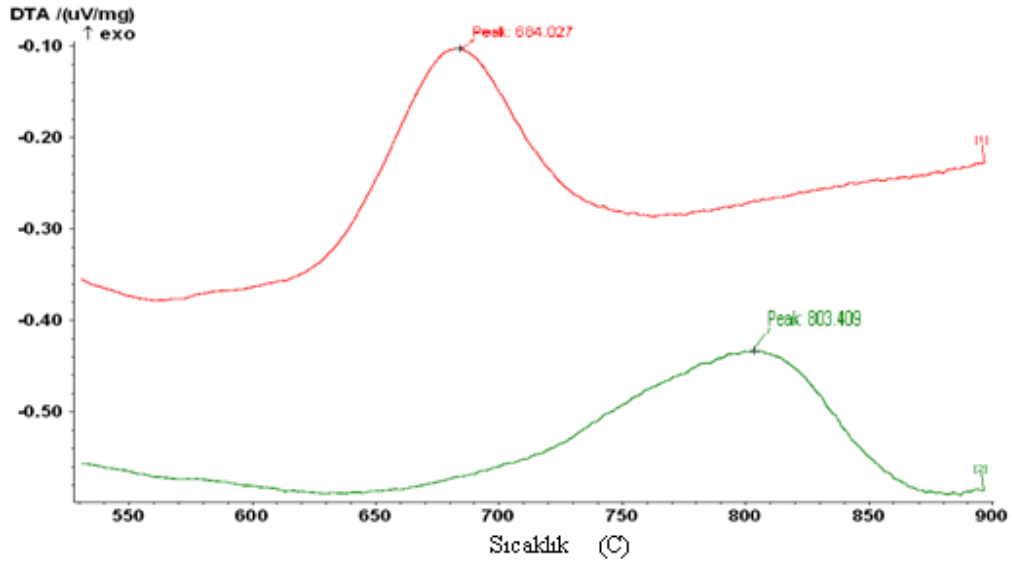
## 6. DENEY SONUÇLARI

### 6.1 Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Sonuçları

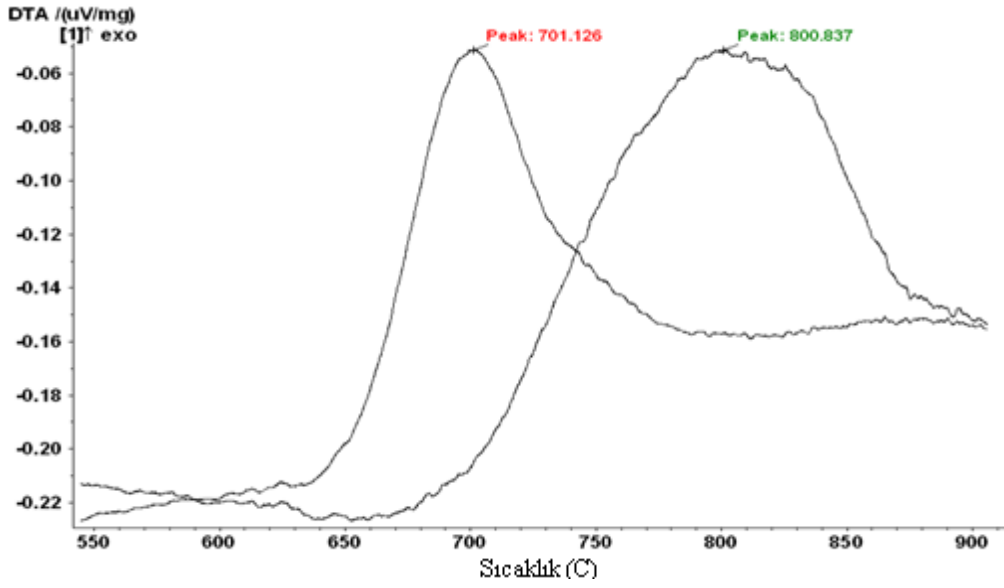
Çalışılan 3 cam bileşiminin, -1.6+1 mm boyutundaki kaba tanaları ile 40 µm altı boyutundaki ince tozların 10K/dk ısıtma hızıyla kaydedilen DTA diyagramları şekil 6.1 de verilmiş ve bu diyagramlardan belirlenen cam geçiş sıcaklıkları ile ekzotermik karakterli kristalizasyon sıcaklıkları çizelge 6.1 de özetlenmiştir.

**Çizelge 6.1 :** DTA sonuçlarına göre, cam bileşimlerinin cam geçiş ve ekzotermik pik sıcaklıkları

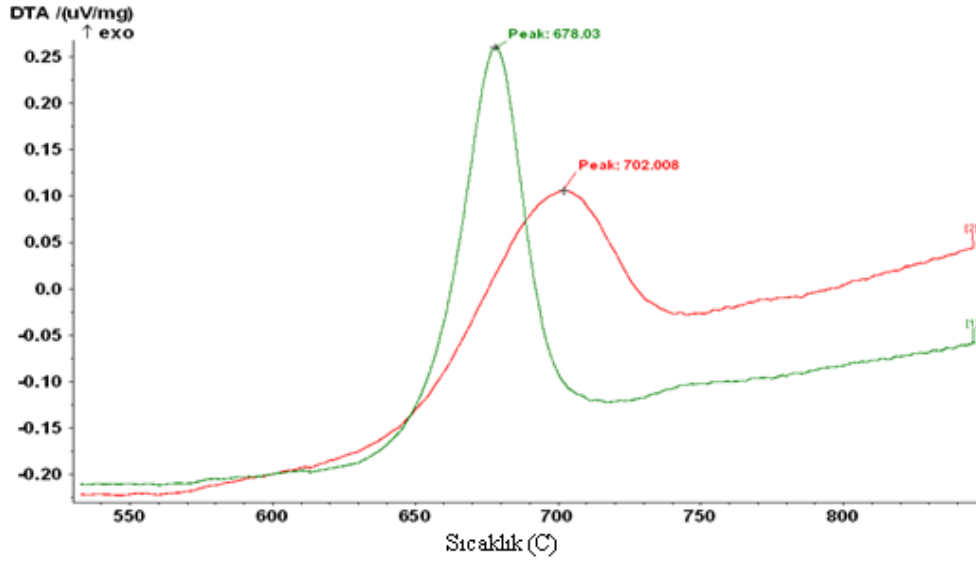
	Cam Geçiş Sıcaklığı	Ekzotermik Pik Sıcaklığı
C0	492 <sup>0</sup> C	803 <sup>0</sup> C
CZ3	497 <sup>0</sup> C	800 <sup>0</sup> C
CP3	490 <sup>0</sup> C	678 <sup>0</sup> C



(a)



(b)



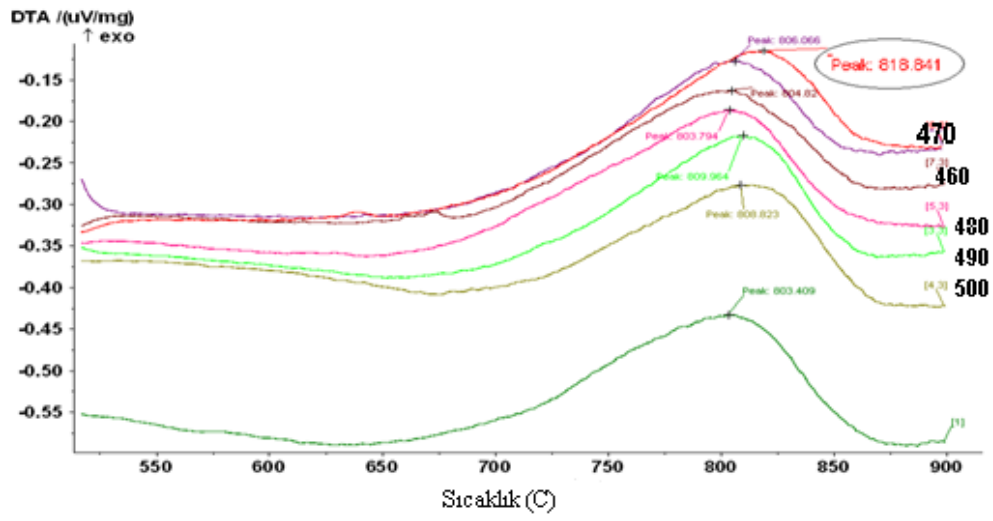
(c)

**Şekil 6.1 :** (a) C0, (b) CZ3, (c) CP3 bileşimindeki **kaba** (-1.6+1 mm) ve **ince** (40µm altı) taneli cam tozlarının 10K/dk ısıtma hızına sahip DTA diyagramları

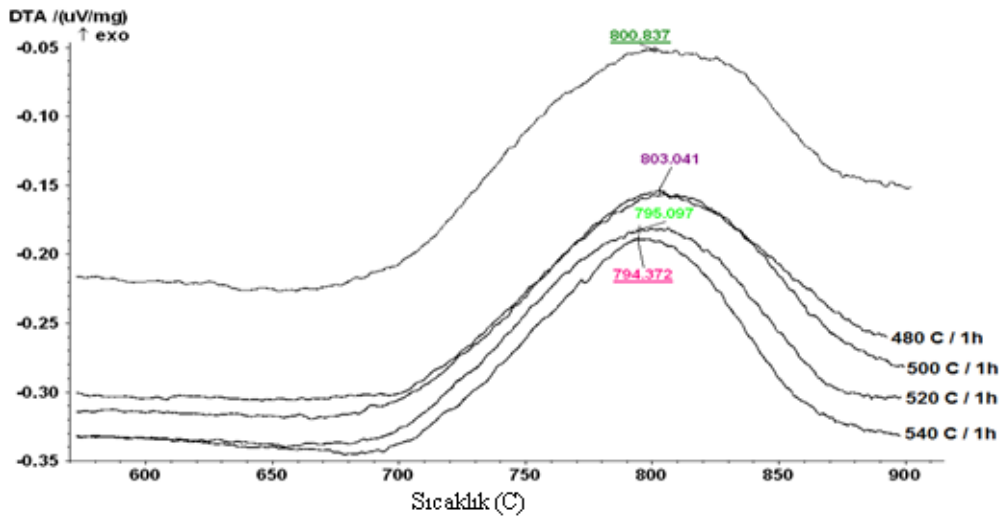
Ham camın çizelge 6.1 de verilen termal analiz sonuçlarından görüldüğü gibi cama çekirdeklendirme katalistinin ilavesi cam geçiş sıcaklığını farkedilir derecede değiştirmemektedir. Çekirdeklendirme katalisti içermeyen C0 camına ağırlık %3 oranında  $ZrO_2$  ilavesi kristalizasyon sıcaklığı üzerinde herhangi bir etki etkiye sahip değil, aynı oranda  $P_2O_5$  ilavesi kristalizasyon sıcaklığını önemli derecede ( $122^{\circ}C$ ) düşürmektedir.

He 3 cam bileşiminin kaba ve ince tozlarının aynı koşullarda kaydedilen DTA diyagramları karşılaştırıldığında C0 ve CZ3 camlarında 100-120<sup>0</sup>C olan sıcaklık farkının CP3 camında 240<sup>0</sup>C ye düştüğü görülmektedir. Bu sonuçlar C0 ve CZ3 camlarının hacimsel kristalizasyondan çok yüzey kristalizasyonu gösterdiğini CP3 camının hacimsel bir kristalizasyon gösterme eğiliminde olduğu düşündürmektedir.

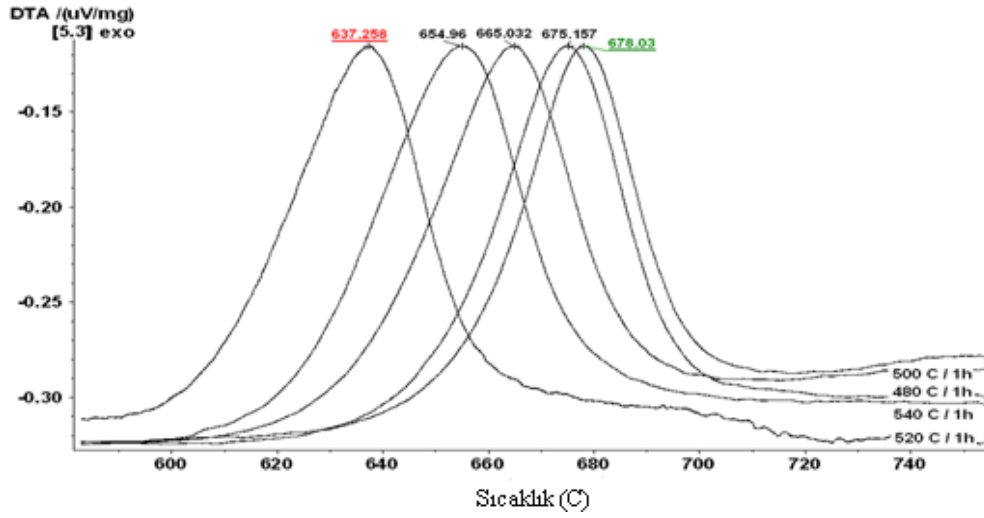
Uygun çekirdeklenme sıcaklığını belirlemek amacıyla farklı sıcaklıklarda 1 saatlik çekirdeklendirme ısıl işlemi sonrası kaydedilen DTA diyagramları şekil 6.2' de verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.2 : (a) C0, (b) CZ3, (c) CP3' e ait çekirdeklendirme DTA diyagramı

Uygun çekirdeklenme sıcaklığını belirlemek amacıyla farklı sıcaklıklarda çekirdeklenme ısıl işlemi sonrası kaydedilen DTA verileri karşılaştırıldığında ham camın kristalizasyon sıcaklığını en fazla değiştiren ısıl işlem sıcaklığı C0 için 470<sup>0</sup>C, CZ3 için 540<sup>0</sup>C ve CP3 için 520<sup>0</sup>C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıklar  $\Delta T$  sıcaklık farkları ve kristalizasyon sıcaklığı ile birlikte çizelge 6.2 de verilmiştir.

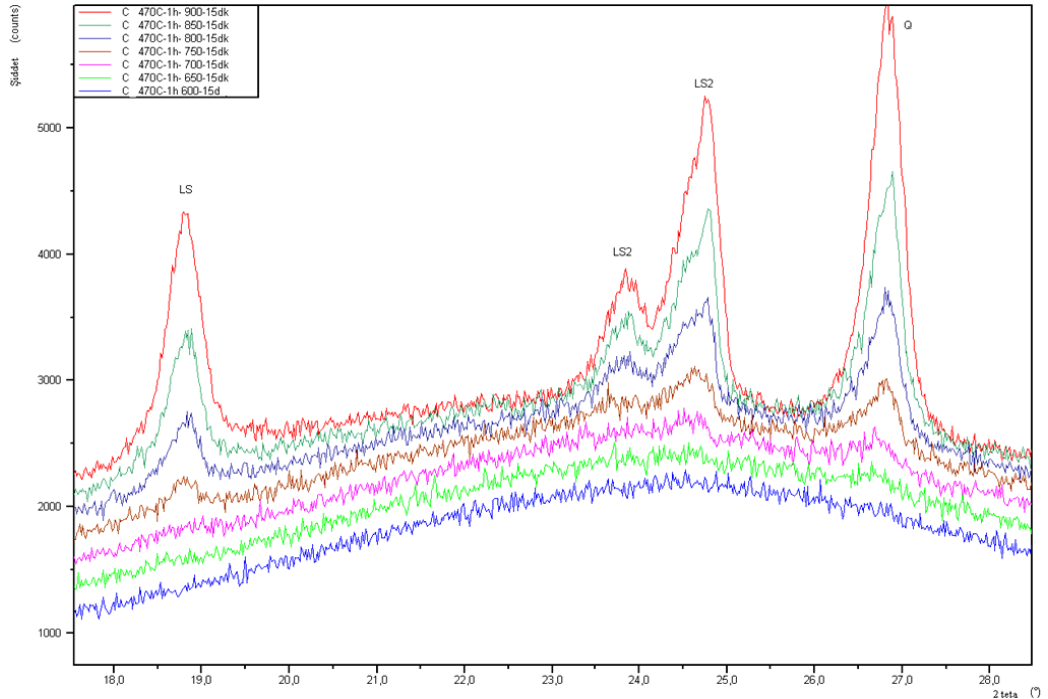
Çizelge 6.2 : Belirlenen çekirdeklendirme ve kristalizasyon sıcaklığı

	$\Delta T$	Çekirdeklendirme Sıcaklığı	Kristalizasyon Sıcaklığı
C0	15,4 <sup>0</sup> C	470 <sup>0</sup> C	818 <sup>0</sup> C
CZ3	6,5 <sup>0</sup> C	540 <sup>0</sup> C	794 <sup>0</sup> C
CP3	40,8 <sup>0</sup> C	520 <sup>0</sup> C	637 <sup>0</sup> C

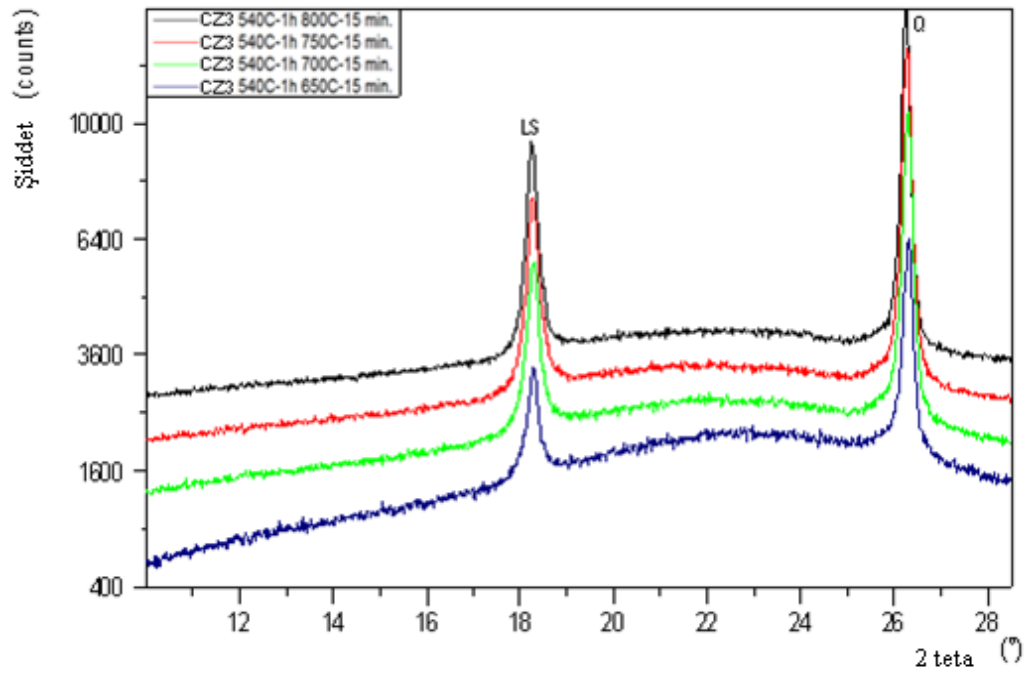
Çizelge 6.2 den anlaşılacağı gibi C0 ve CZ3 camlarında çekirdeklendirme ısı işleminin uygulanması, ham camda belirlenen kristalizasyon sıcaklığını oldukça düşük mertebelerde (6,5 – 15,4<sup>0</sup>C) değiştirmekte, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ilavesi ile bu fark yaklaşık 41<sup>0</sup>C ye çıkmaktadır. Elde edilen bu sonuçlarda ZrO<sub>2</sub> ilavesinin etkili bir çekirdeklendirme katalisti olmadığını, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ilavesinin daha uygun olduğu sonucunu ortaya koymaktadır.

## 6.2 X-Işınları Difraksiyonu (XRD) Sonuçları

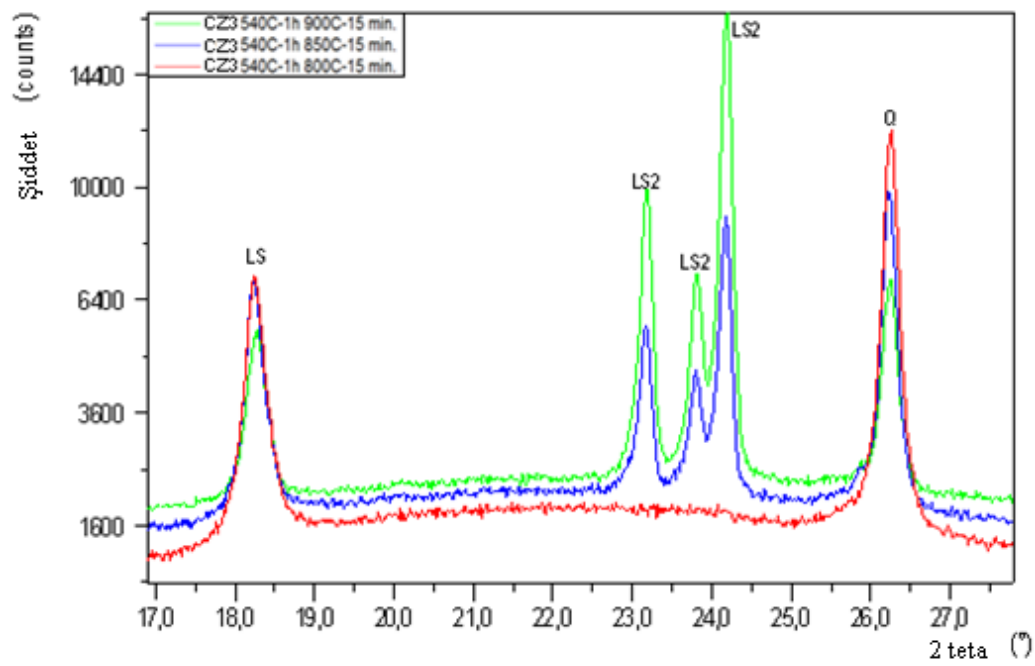
Kristalizasyon kinetiğinin ve kristalizasyon sırasının belirlenmesi için 3 bileşime ait 40 µm altı tozlar 1 saatlik çekirdeklendirme işleminin ardından kristalizasyon sıcaklıklarından daha düşük sıcaklıklardan başlayarak ve 15 er dakika artan sıcaklıklarda tutularak, x-ışınları difraksiyonu ile yüksek sıcaklık XRD paternleri kaydedilmiştir. Lityum silikat (LS)' nin (JCPDS kart no: 83-1517) kuvvetli pikleri olan 4,69 - 3,30 pikleri, lityum disilikat (LS<sub>2</sub>)' nin (JCPDS kart no: 72-0102) kuvvetli pikleri olan 3,74 – 3,64 - 3,58 pikleri, kuartz Q' nun (JCPDS kart no: 89-8936) kuvvetli pikleri olan 4,26 – 3,35 pikleri ve kristobalit K' nin (JCPDS kart no: 82-0512) kuvvetli piki olan 4,08 pikinin yer aldığı açılı aralığındaki XRD paternleri şekil 6.3' de verilmiştir



(a)

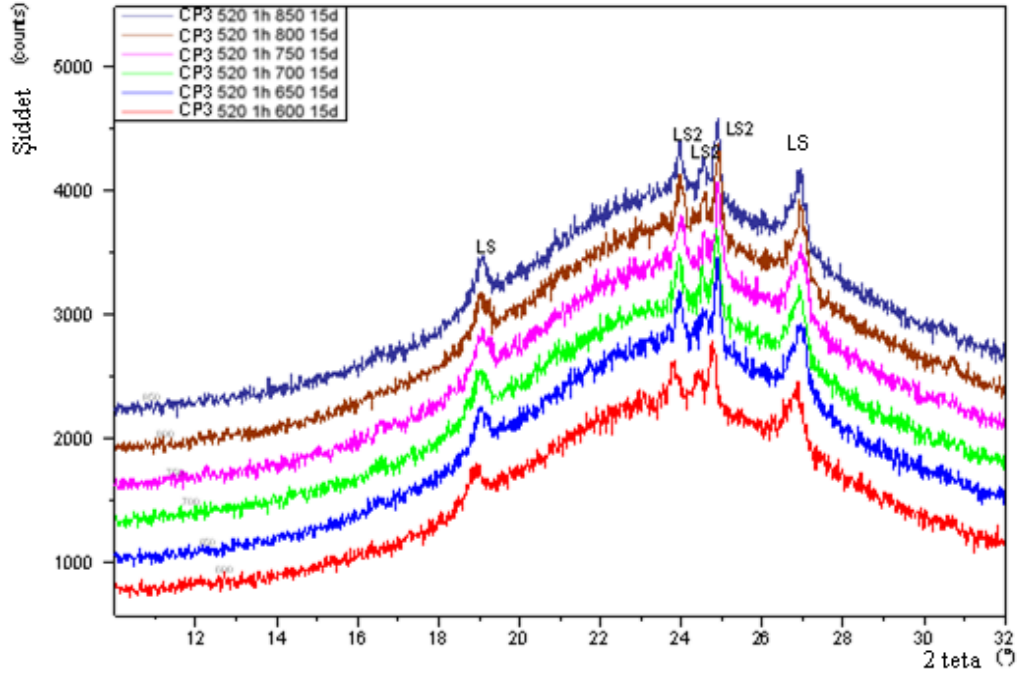


(b)



(c)





(d)

Şekil 6.3 : (a) C0, (b)-(c) CZ3, (d) CP3' e ait HTXRD diyagramları

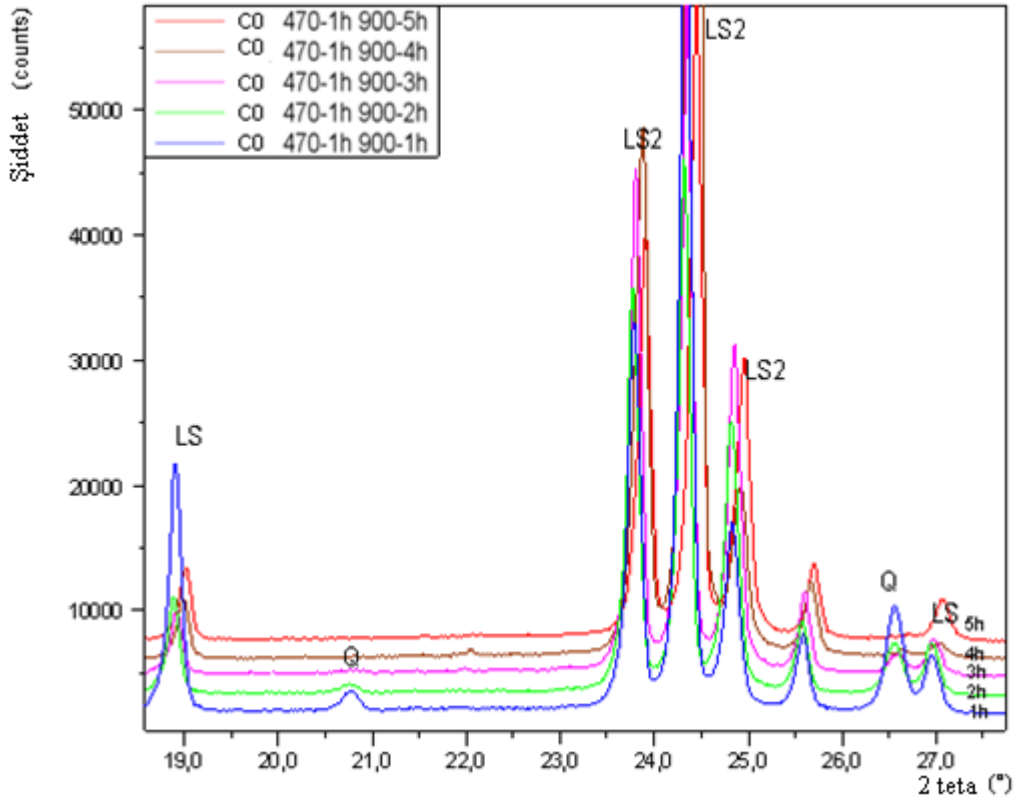
Kaydedilen difraksiyon diyagramlarından C0 bileşiminde camdan kristalizasyonun ilk aşamasında LS, LS<sub>2</sub> ve kuartz fazının birlikte kristalleştiği ve 900<sup>0</sup>C' de 15 dk.' lık ısıtma süresinde bu faz dengesinde bir değişim meydana gelmediği görülmektedir. CZ3 camında kristalizasyonun ilk aşamasında LS ve kuartz fazlarının birlikte kristalleştiği, sıcaklığın artmasıyla birlikte LS<sub>2</sub> oluşumunun başladığı belirlenmiştir. CP3 camında ise kristalizasyonun ilk aşamasında LS, LS<sub>2</sub> ve kristobalitin camsı fazdan çökeldiği belirlenmiştir.

Bu sonuçlara göre DTA diyagramlarında kaydedilen ekzotermik ısıl etki CZ3 camında LS ve kuartz fazlarının birlikte kristalizasyonunu, C0 ve CP3 camında ise LS,LS<sub>2</sub> ve silikanın birlikte kristalizasyonunu temsil etmektedir.

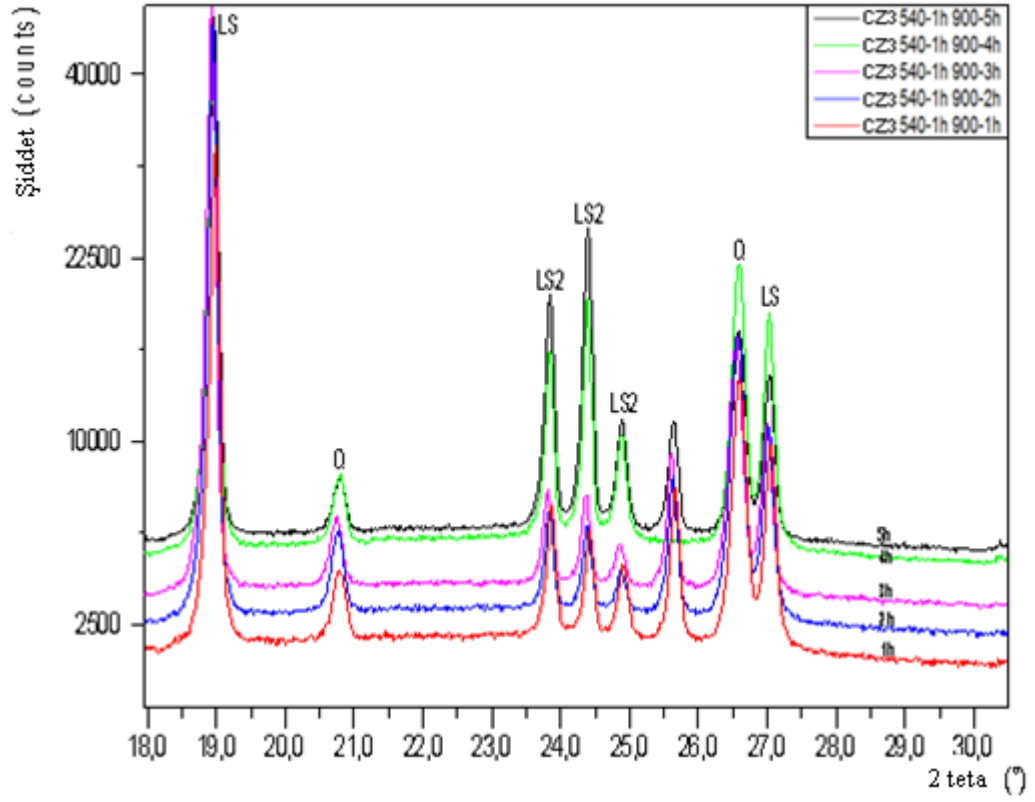
Çalışılan cam bileşimlerine çizelge 6.3 de gösterilen izotermal ısıl işlemler sonrası oda sıcaklığında kaydedilen difraksiyon diyagramları şekil 6.4 de verilmiştir.

**Çizelge 6.3** : İzotermal ısıt işlem çizelgesi

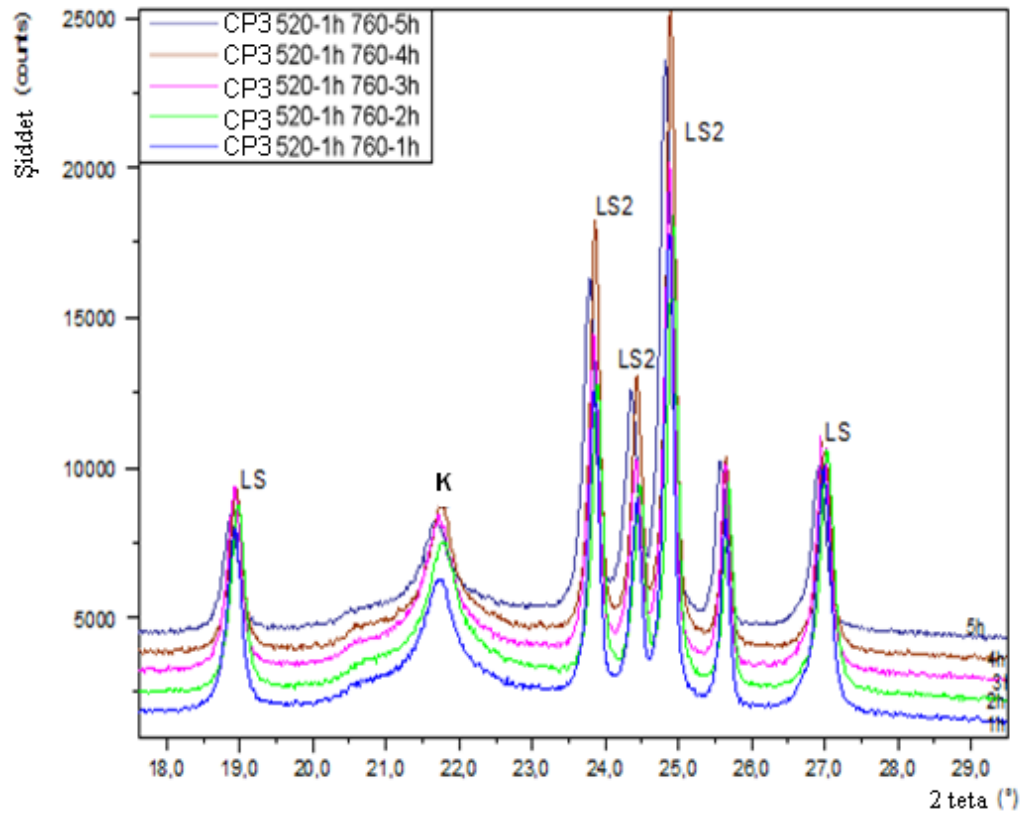
	Çekirdeklendirme Sıcaklığı/Süresi	Kristalizasyon Sıcaklığı/Süresi
C0	470 <sup>0</sup> C/1saat	900 <sup>0</sup> C/1, 2, 3, 4, 5 saat
CZ3	540 <sup>0</sup> C/1saat	900 <sup>0</sup> C/1, 2, 3, 4, 5 saat
CP3	520 <sup>0</sup> C/1saat	760 <sup>0</sup> C/1, 2, 3, 4, 5 saat



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.4 : (a) C0, (b) CZ3, (c) CP3' ün XRD diyagramları

C0' ın şekil 6.4 (a)' da görülen XRD diyagramlarında 1 saatlik ısıtılma süresinde LS, LS<sub>2</sub> ve kuartz fazlarının kristalleştiği, artan kristalizasyon süresi ile kuartz ve LS fazlarının difraksiyon çizgi şiddetlerinin düştüğü LS<sub>2</sub>' nin çizgi şiddetinin ise arttığı görülmektedir. Yüksek sıcaklık kamarasında 900<sup>0</sup>C de, 15 dk. sürede oluşmayan LS<sub>2</sub>'nin 1 saatlik sürede oluştuğu anlaşılmaktadır. LS<sub>2</sub>' nin bu oluşumunun kristalizasyonun ilk aşamasında camdan çökelen LS ve kuartz fazlarının arasındaki reaksiyon ile ilerlediği anlaşılmaktadır. Difraksiyon diyagramındaki LS ve kuartz çizgi şiddetlerinin düşmesi ile birlikte LS<sub>2</sub>' nin çizgi şiddetlerinin artması bu tür bir reaksiyon gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

CZ3' ün şekil 6.4 (b)' de görülen XRD diyagramlarında 900<sup>0</sup>C' de, 1-5 saatlik kristalizasyon sürelerinde LS, LS<sub>2</sub> ve kuartz fazlarının oluştuğu belirlenmiştir. C0 bileşimiyle karşılaştırıldığında, kristalizasyonun ilk aşamasında çökelen kuartz ın 5 saatlik kristalizasyon süresinde varlığını koruduğu ve bu açıdan C0 bileşiminden bir farklılık gösterdiği anlaşılmaktadır.

CP3'ün şekil 6.4 (c)' de görülen XRD diyagramlarında 760<sup>0</sup>C' de 1-5 saatlik kristalizasyon ısıtılma işlemleri sonunda LS, LS<sub>2</sub> ve kristobalit formundaki silikanın oluştuğu belirlenmiştir. P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> ilavesinin kuartz yerine kristobalit oluşumunu teşvik ettiği anlaşılmaktadır.

### 6.3 Miktersal Analiz Sonuçları

İzotermal ısıtılma işlemlerinin uygulandığı cam bileşimlerinin, Rietveld yöntemiyle “X'Pert HighScore Plus” yazılımı kullanılarak yapılan miktersal faz analizleri sonuçları Çizelge 6.4, 6.5, 6.6' da verilmiştir.

**Çizelge 6.4 : C0, miktersal analiz sonuçları**

	LS	LS <sub>2</sub>	Q	Amorf
	Ağ.%	Ağ.%	Ağ.%	Ağ.%
900 <sup>0</sup> C/1saat	21 (±2)	36 (±3)	7 (±2)	37 (±3)
900 <sup>0</sup> C/2saat	14 (±2)	46 (±4)	4 (±1)	36 (±2)
900 <sup>0</sup> C/3saat	11 (±1)	49 (±4)	3 (±2)	37 (±5)
900 <sup>0</sup> C/4saat	11 (±2)	53 (±3)	1 (±1)	35 (±4)
900 <sup>0</sup> C/5saat	10 (±1)	54 (±2)	0 (±1)	36 (±3)

**Çizelge 6.5 : CZ3, miktarsal analiz sonuçları**

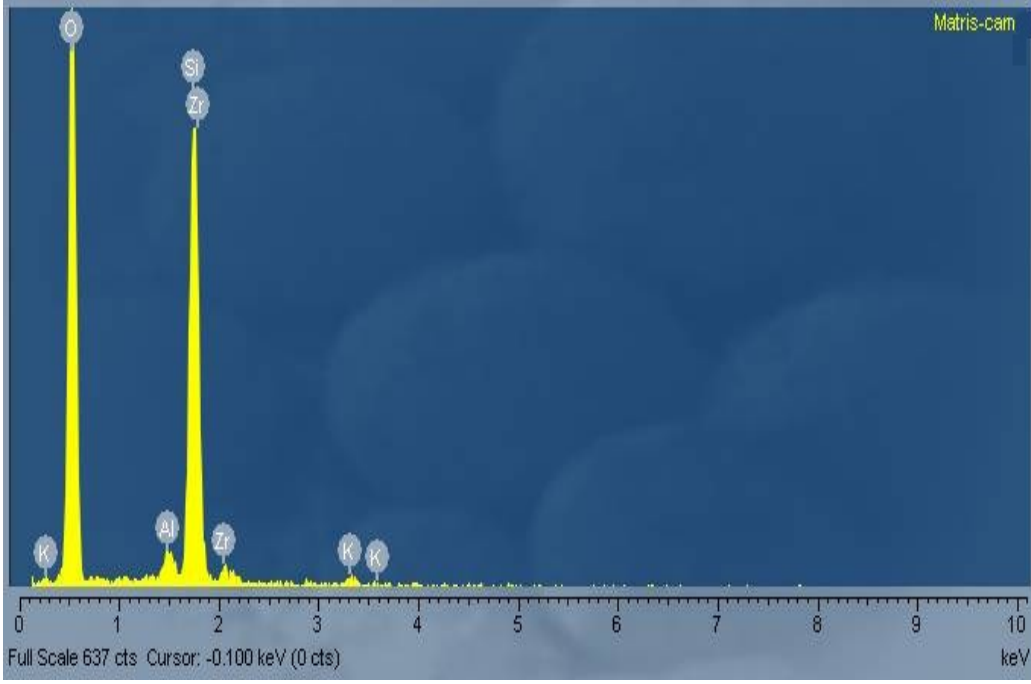
	LS	LS <sub>2</sub>	Q	Amorf
	Ağ.%	Ağ.%	Ağ.%	Ağ.%
900°C/1saat	38 (±3)	6 (±2)	11 (±1)	45 (±4)
900°C/2saat	39 (±2)	7 (±1)	11 (±1)	43 (±3)
900°C/3saat	40 (±3)	7 (±2)	10 (±2)	43 (±4)
900°C/4saat	37 (±4)	12 (±3)	10 (±1)	41 (±3)
900°C/5saat	37 (±2)	16 (±3)	9 (±2)	38 (±5)

**Çizelge 6.6 : CP3, miktarsal analiz sonuçları**

	LS	LS <sub>2</sub>	K	Amorf
	Ağ.%	Ağ.%	Ağ.%	Ağ.%
760°C/1saat	21 (±2)	24 (±3)	17 (±2)	38 (±4)
760°C/2saat	22 (±1)	26 (±2)	16 (±3)	36 (±2)
760°C/3saat	21 (±3)	28 (±3)	17 (±3)	37 (±4)
760°C/4saat	18 (±1)	33 (±2)	14 (±2)	36 (±5)
760°C/5saat	17 (±2)	34 (±1)	14 (±1)	35 (±3)

C0 bileşiminde LS ve kuartz fazlarının miktarlarının artan kristalizasyon süresiyle düştüğü ve LS<sub>2</sub> nin miktarının arttığı çizelgeden anlaşılmaktadır. Fazların yüzde miktarları 3 saatlik süreden sonra önemli bir değişimin meydana gelmediği görülmektedir. Diğer taraftan 1-5 saatlik kristalizasyon sürecinde kalıntı cam faz miktarının hemen hemen değişmediği dikkati çekmektedir. Bu bulgular, kristalleşme derecesinin yaklaşık %64 mertebesinde olduğunu, ancak reaksiyonun ilk 1 satinde kristalleşen LS ve kuartz arasındaki reaksiyonla bu fazların rölatif oranlarının değiştiği açıkça anlaşılmaktadır. 5 saatlik kristalleşme süresinde kristalleşme derecesi %64 mertebesinde dir.

CZ3 bileşimine uygulanan izotermal 1, 2, 3 saatlik kristalizasyon ısı işlemleri sonrası LS, LS<sub>2</sub>, kuartz ve amorf fazların oranları hemen hemen değişmemektedir. Ancak 5 saatlik ısı işlem sonrasına LS<sub>2</sub> oranında bir artış olduğu, amorf faz miktarında da düşme olduğu dikkati çekmektedir. C0 bileşimi sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, kristalizasyon ısı işlem süreçlerinde kalıntı cam fazının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun muhtemel nedeni kuvvetli bir cam yapıcı olan ZrO<sub>2</sub>' nin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve bir miktar alkali ile birlikte silikat esaslı kalıntı cam fazı içinde konsantre olması ve bunun sonucu cam kararlılığının artmasıdır. Şekil 6.5' de görülen, CZ3 bileşimindeki kalıntı cam fazına uygulanan EDS analizi de bu sonucu destekler niteliktedir.



**Şekil 6.5 :** CZ3 cam seramiğindeki kalıntı cam fazının EDS analizi

CP3 bileşimindeki cam seramiklerin miktarsal XRD analizleri 1-5 saat arasında, LS ve cristobalit oranlarında hafif bir düşmenin, LS<sub>2</sub> oranında da bir artış olduğunu ancak kristalleşme derecesinin bu süreçte farkedilir derecede değişmediğini göstermektedir. Kristalleşme derecesi hemen hemen sabit iken LS<sub>2</sub> miktarındaki artış, LS ve kristobalit arasındaki reaksiyon sonucu gerçekleşmektedir.

Çekirdeklendirme katalistlerinin etkileri karşılaştırıldığında ZrO<sub>2</sub> nin LS oluşumunu teşvik ettiği, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ilavesi ile LS<sub>2</sub> oluşumunun arttığı ve en yüksek LS<sub>2</sub> oranına çekirdeklendirme katalisti içermeyen C0 camında ulaşıldığı anlaşılmaktadır.

#### **6.4 Aktivasyon Enerjisi Sonuçları**

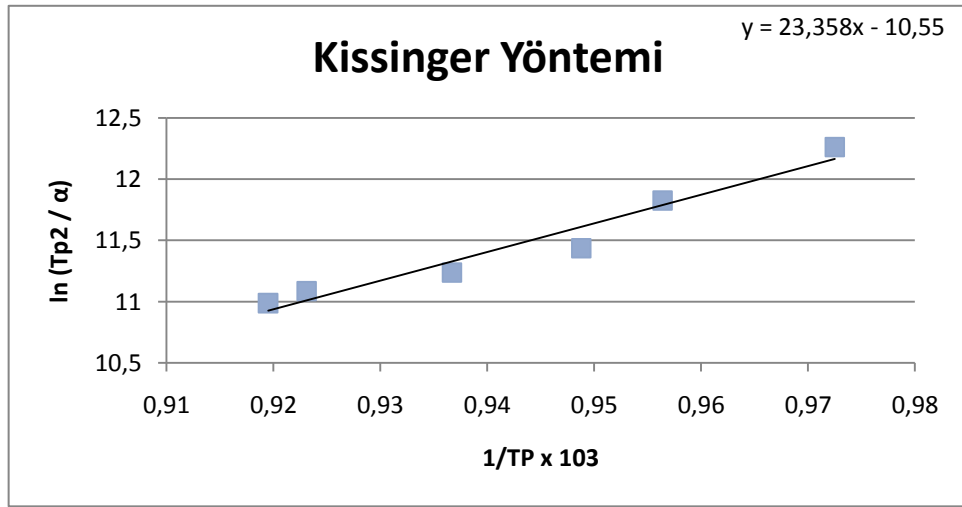
Cam bileşimlerinin, çekirdeklendirme sıcaklığı ve süresinde ısıl işlemleri yapıldıktan sonra -1,6+1 mm tane boyutundaki cam numunelerin, 5, 8, 10, 12, 15, 18, 20<sup>0</sup>C/dak ısıtma hızları ile diferansiyel termal analizleri yapılmıştır. Elde edilen pik sıcaklıkları çizelge 6.7' de verilmiştir.

**Çizelge 6.7 : Farklı ısıtma hızlarında yapılan DTA verileri**

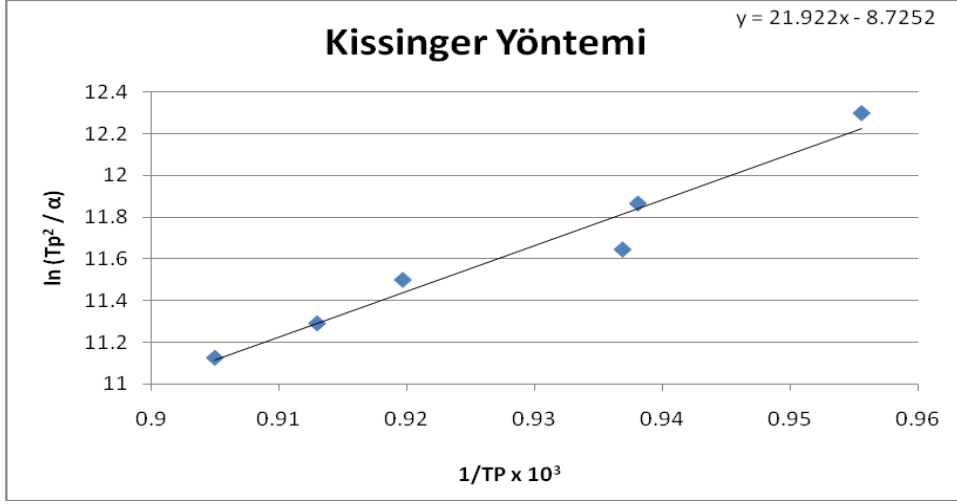
Cam Bileşimleri	Çekirdeklenme Isıl İşlemleri	DTA Isıtma Hızları						
		5K	8K	10K	12K	15K	18K	20K
C0	470 <sup>0</sup> C/1 saat	1028,256K	1045,555K	1050,361K	1053,961K	1067,469K	1083,295K	1087,502K
CZ3	540 <sup>0</sup> C/1 saat	1046,428K	1065,962K	1067,372K	1087,357K	1095,28K	1104,921K	1108,23K
CP3	520 <sup>0</sup> C/1 saat	910,258K	923,224K	929,142K	936,428K	941,029K	945,899K	950,375K

Eşitlik 5.1’ de verilen “ $\ln(\alpha / T_p^2) = -[E / (RT_p)] + \text{Sabit}$ ” formülünü kullanarak her 3 bileşim içinde hesaplamalar yapılmıştır.  $\ln(T_p^2 / \alpha)$  vs  $1/T_p$  grafiği çizilerek eğimi bulunmuştur. Bu eğim E/R ye eşit olup buradan kristalizasyon aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

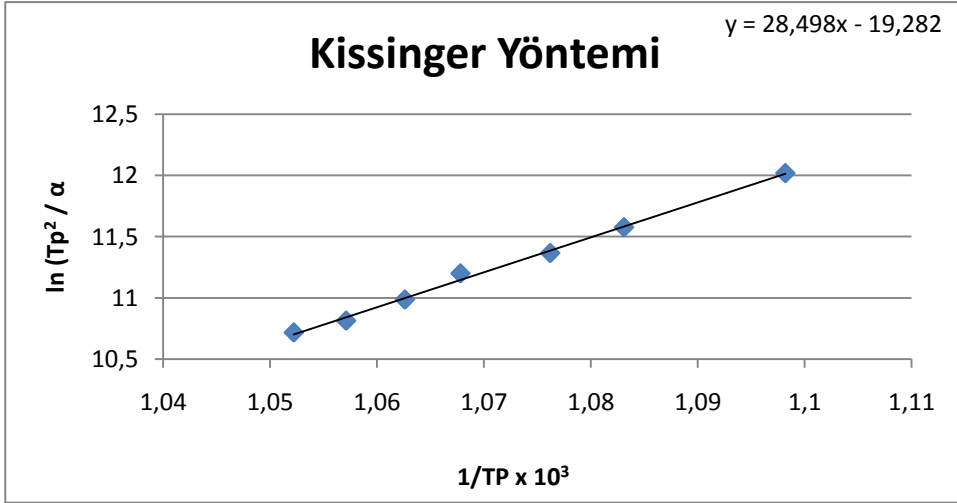
Hesaplanan aktivasyon enerjileri çizelge 6.9’ da verilmiştir. Eğimleri bulunarak Kissinger yöntemiyle aktivasyon enerjisi hesaplanan grafikler şekil 6.6’ da gösterilmiştir.



(a)



(b)

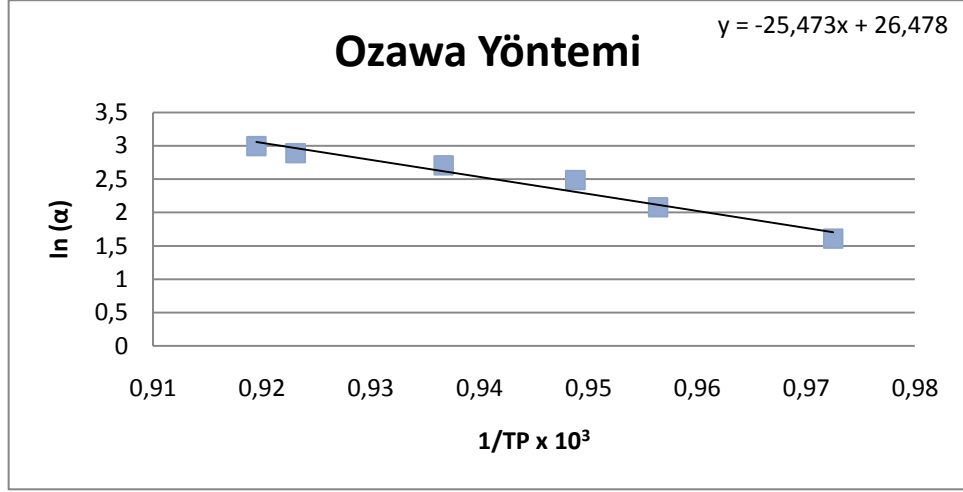


(c)

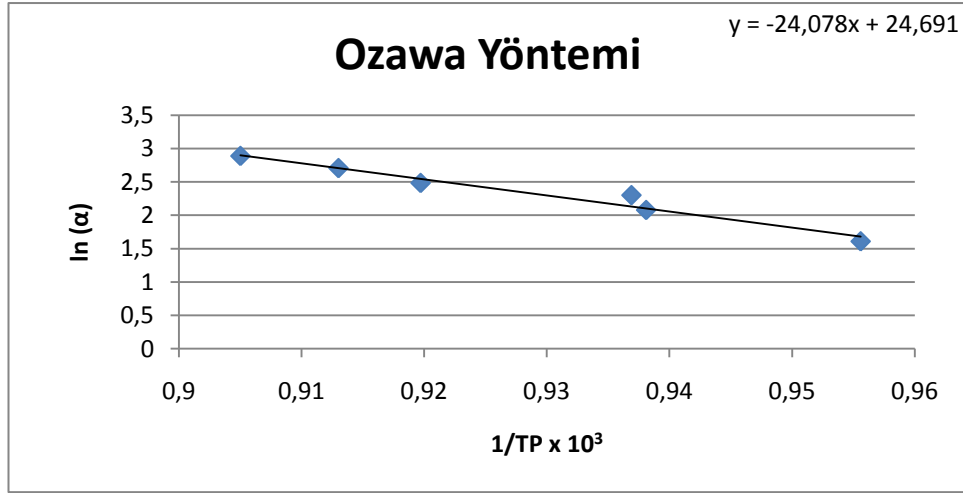
**Şekil 6.6 :** Kissinger yöntemine göre (a) C0, (b) CZ3, (c) CP3 için aktivasyon enerjisi grafiği

Eşitlik 5.2' de verilen " $\ln(\alpha) = -[E / (RTp)] + \text{Sabit}$ " formülünü kullanarak her 3 bileşim içinde hesaplamalar yapılmıştır.  $\ln(\alpha)$  vs  $1/TP$  grafiği çizilerek eğimi bulunmuştur. Bu eğim  $-E/R$  ye eşit olup buradan kristalizasyon aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjileri çizelge 6.9' da verilmiştir. Eğimleri bulunarak Ozawa yöntemiyle aktivasyon enerjisi hesaplanan grafikler şekil 6.7' da gösterilmiştir.

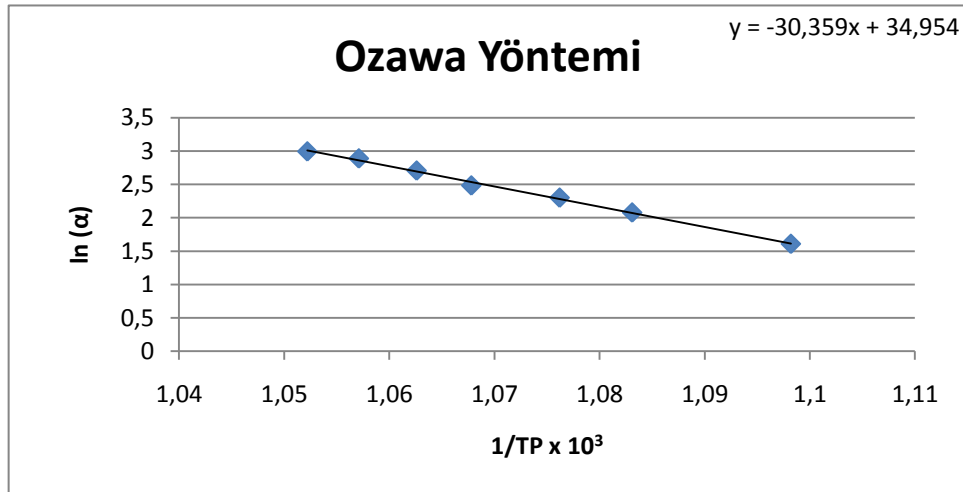




(a)



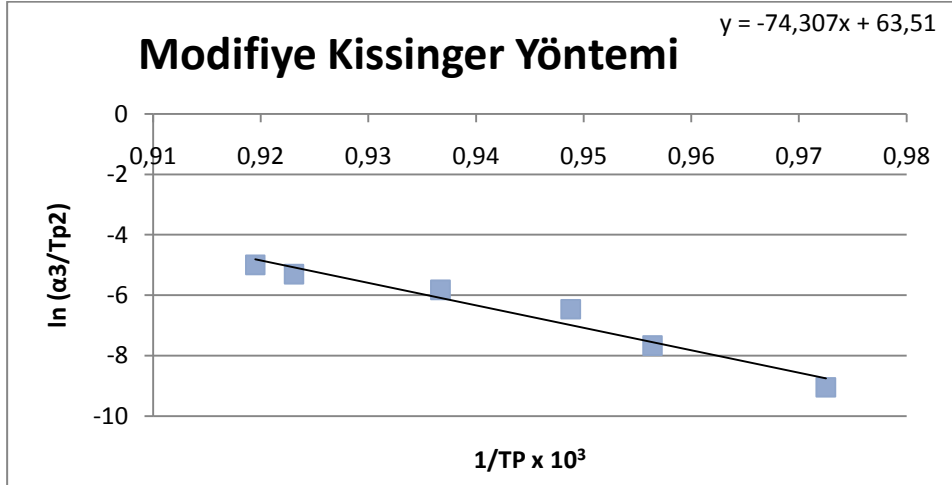
(b)



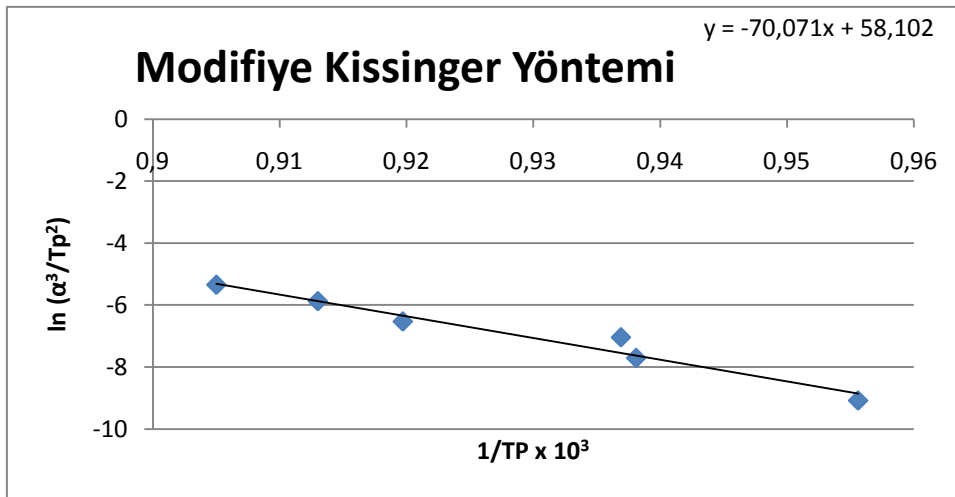
(c)

**Şekil 6.7 :** Ozawa yöntemine göre (a) C0, (b) CZ3, (c) CP3 için aktivasyon enerjisi grafiği

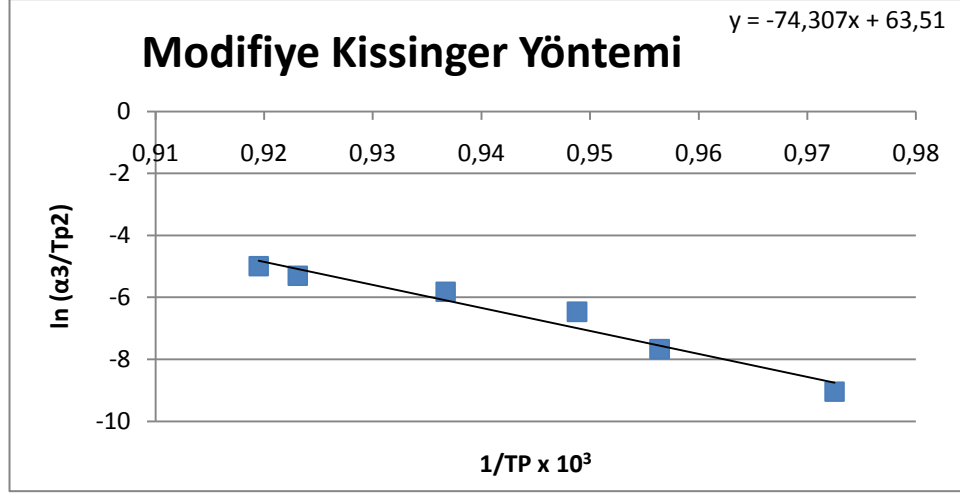
Eşitlik 5.3’ de verilen “ $\ln (\alpha^n / T_p^2) = [E / (RT_p)] + \text{Sabit}$  ” formülünü kullanarak her 3 bileşim içinde hesaplamalar yapılmıştır.  $\ln (\alpha^n/T_p^2)$  vs  $1/T_p$  grafiği çizilerek eğimi bulunmuştur. “n” değeri kristalizasyon hacimsel kabul edilerek 3 alınmıştır. Bu eğim E/R ye eşit olup buradan kristalizasyon aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjileri çizelge 6.9’ da verilmiştir. Eğimleri bulunarak Modifiye Kissinger yöntemiyle aktivasyon enerjisi hesaplanan grafikler şekil 6.8’ de gösterilmiştir.



(a)



(b)



(c)

**Şekil 6.8 :** Modifiye Kissinger yöntemine göre (a) C0, (b) CZ3, (c) CP3 için aktivasyon enerjisi grafiği

Eşitlik 5.4’ de verilen “ $n = ( 2.5 / \Delta T ) \times ( RTp^2 / E)$ ” formülünü kullanarak her 3 bileşim içinde “n” kristalizasyon mekanizması faktörü hesaplanmıştır. Hesaplamalarda kullanılan  $\Delta T$  değeri kristalizasyon sıcaklığını ifade eden ekzotermik pikin yarı yüksekliğindeki pik genişliğinin sıcaklık farkı olarak alınmıştır. Hesaplanan  $\Delta T$  değerleri çizelge 6.8’ da verilmiştir. Tüm aktivasyon hesaplama yöntemlerine göre bulunun “n” değerleri çizelge 6.9 da verilmiştir.

**Çizelge 6. 8 :  $\Delta T$  Değerleri**

CZ3		CP3		C0	
Isıtma Hızı	$\Delta T$	Isıtma Hızı	$\Delta T$	Isıtma Hızı	$\Delta T$
5K	78 <sup>0</sup> C	5K	33 <sup>0</sup> C	5K	67 <sup>0</sup> C
8K	102 <sup>0</sup> C	8K	33 <sup>0</sup> C	8K	66 <sup>0</sup> C
10K	85 <sup>0</sup> C	10K	36 <sup>0</sup> C	10K	95 <sup>0</sup> C
12K	103 <sup>0</sup> C	12K	37 <sup>0</sup> C	12K	95 <sup>0</sup> C
15K	108 <sup>0</sup> C	15K	38 <sup>0</sup> C	15K	98 <sup>0</sup> C
18K	105 <sup>0</sup> C	18K	39 <sup>0</sup> C	18K	90 <sup>0</sup> C
20K	95 <sup>0</sup> C	20K	39 <sup>0</sup> C	20K	86 <sup>0</sup> C

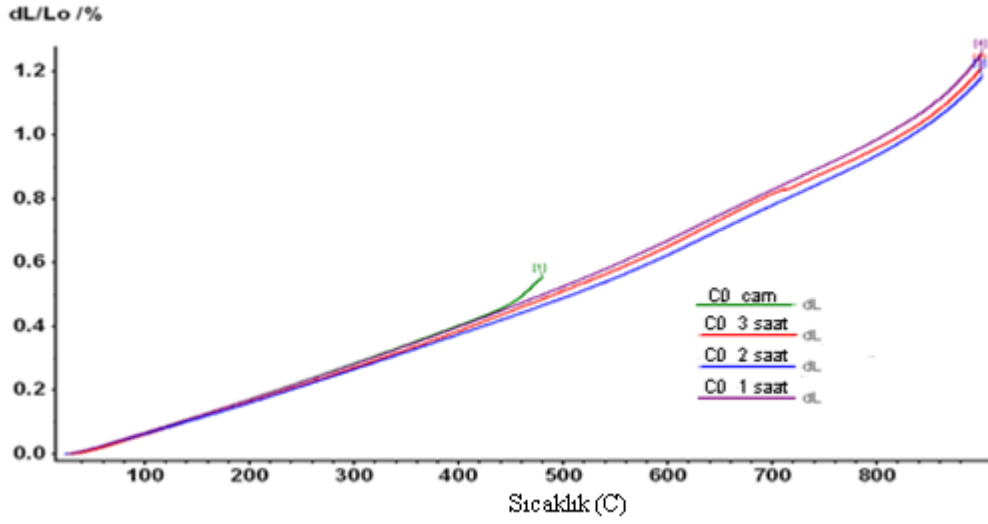
**Çizelge 6. 9 :** Kissinger, Ozawa ve Modifiye Kissinger yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjileri ve “n” değerleri

Yöntem		Aktivasyon Enerjisi (kj/mol)	“n” değeri
Kissinger	C0	194,1319	1,39
	CZ3	182,25	1,38
	CP3	236,93	2,10
Ozawa	C0	211,75	1,27
	CZ3	200,18	1,26
	CP3	252,4	1,97
Modifiye Kissinger	C0	205,91	1,30
	CZ3	194,19	1,30
	CP3	247,197	2,08

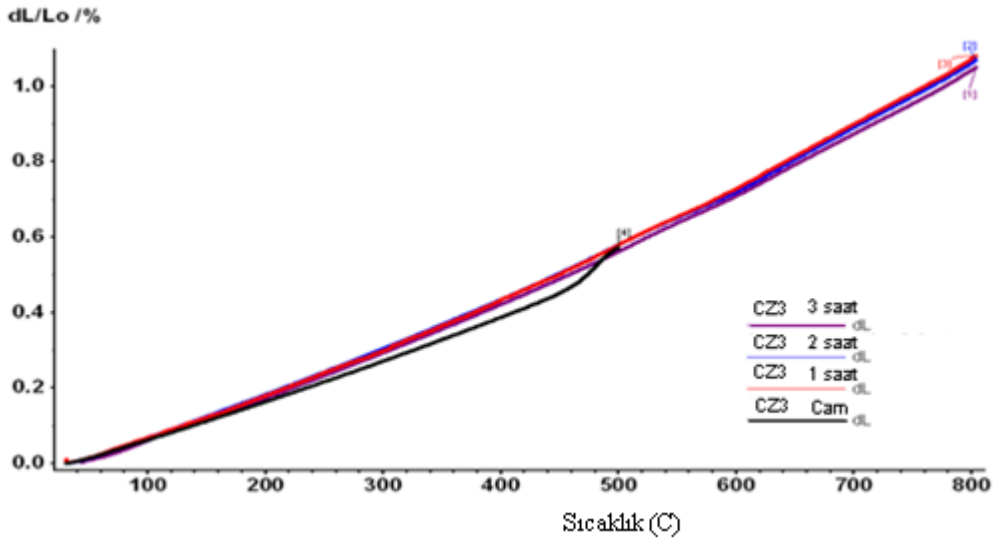
Çizelge 6.9 da görüldüğü gibi en yüksek kristalizasyon aktivasyon enerjisi CP3 bileşiminde ortaya çıkmaktadır. Co ve CZ3 bileşimlerinin aktivasyon enerjileri birbirine yakın değerdedir. Benzer şekilde n değerleri karşılaştırıldığında en yüksek değer yine CP3 bileşimindedir. “n” değerinin 2 den yüksek olması, yüzeysel kristalizasyondan çok hacimsel bir kristalizasyonun eğiliminin göstergesidir.

### 6.5 Cam ve Cam Seramiklerin Dilatometrik Ölçüm Sonuçları

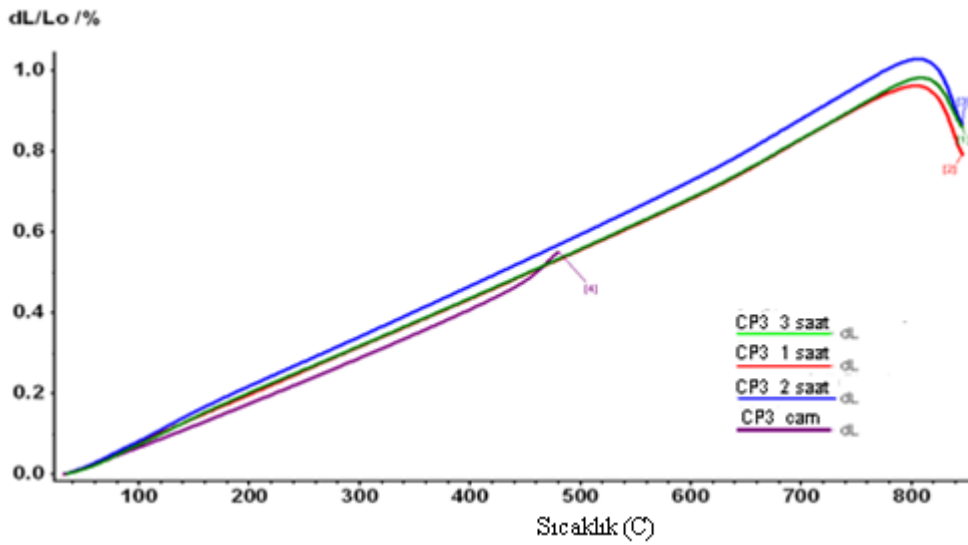
Camların oda sıcaklığı ile 450<sup>0</sup>C arasında, cam seramiklerin oda sıcaklığı ile 900<sup>0</sup>C arasında kaydedilen dilatometrik genişleme diyagramları şekil 6.9’ da verilmiş ve ölçülen termal genişleme katsayıları çizelge 6.10’ da özetlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.9: (a) Cam1, (b) cam2, (c) cam3' ün dilatometrik ölçüm diyagramları

**Çizelge 6. 10 : Termal genişleme katsayısı değerleri**

<b><i>C0 Termal Genleşme Katsayıları (1/K)</i></b>	<b>Cam (Isıl İşlem Görmemiş)</b>	<b>900<sup>0</sup>C / 1 saat</b>	<b>900<sup>0</sup>C / 2 saat</b>	<b>900<sup>0</sup>C / 3 saat</b>
24-450 <sup>0</sup> C	11,18x10 <sup>-6</sup>	10,98x10 <sup>-6</sup>	10,26x10 <sup>-6</sup>	10,74x10 <sup>-6</sup>
600-800 <sup>0</sup> C	-	15,84x10 <sup>-6</sup>	15,59x10 <sup>-6</sup>	15,40x10 <sup>-6</sup>
<b><i>CZ3 Termal Genleşme Katsayıları (1/K)</i></b>	<b>Cam (Isıl İşlem Görmemiş)</b>	<b>900<sup>0</sup>C / 1 saat</b>	<b>900<sup>0</sup>C / 2 saat</b>	<b>900<sup>0</sup>C / 3 saat</b>
24-450 <sup>0</sup> C	10,90 x10 <sup>-6</sup>	12,51 x10 <sup>-6</sup>	12,54 x10 <sup>-6</sup>	12,27 x10 <sup>-6</sup>
600-800 <sup>0</sup> C	-	16,99 x10 <sup>-6</sup>	17,20 x10 <sup>-6</sup>	16,65 x10 <sup>-6</sup>
<b><i>CP3 Termal Genleşme Katsayıları (1/K)</i></b>	<b>Cam (Isıl İşlem Görmemiş)</b>	<b>760<sup>0</sup>C / 1 saat</b>	<b>760<sup>0</sup>C / 2 saat</b>	<b>760<sup>0</sup>C / 3 saat</b>
24-450 <sup>0</sup> C	11,56x10 <sup>-6</sup>	11,81x10 <sup>-6</sup>	12,75x10 <sup>-6</sup>	11,92x10 <sup>-6</sup>
600-800 <sup>0</sup> C	-	14,11x10 <sup>-6</sup>	15x10 <sup>-6</sup>	14,73x10 <sup>-6</sup>

Çizelge 6.10 dan görüldüğü gibi, C0, CZ3 ve CP3 camlarının ısıl genişleme katsayıları birbirine yakın değerlerdedir. Bu sonuç kullanılan çekirdeklendirme katalistlerinin camın genişleme davranışı üzerinde farkedilir bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

Cam seramiklerin oda sıcaklığı ile 450<sup>0</sup>C arasında ölçülen termal genişleme katsayılarının, kristalizasyon süresiyle farkedilir derecede değişmediği görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında çekirdeklendirme katalisti içeren cam seramiklerin, genişleme katsayılarının, çekirdeklendirme katalisti içermeyen cam

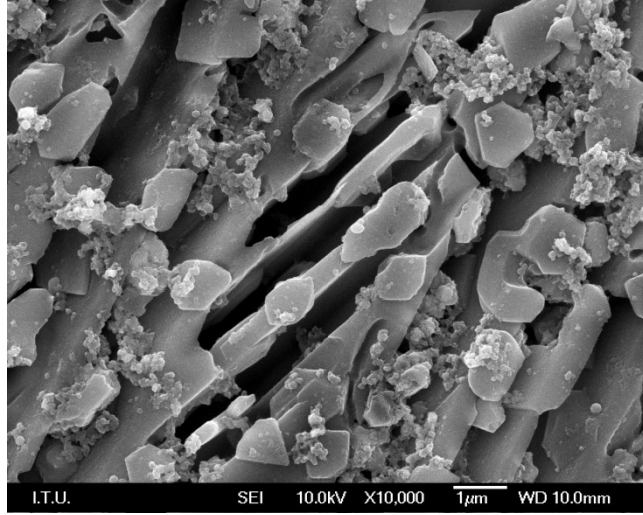
seramiğe göre hafifçe yüksek olduğu gör÷lmektedir. Benzer termal genleşme davranışı 600-800°C sıcaklık aralığında da gör÷lmektedir.

Cam seramiklerin ısı genleşme özellikleri içerdikleri kristallerin tür ve miktarları ile kalmı cam fazının miktarına ve bileşimine bağıdır. Miktersal XRD analizleri kalıntı cam fazının CZ3 bileşimindeki cam seramiklerde az da olsa daha fazla olduğu göstermişti. Bununla birlikte kristalleşen fazların % miktarlarının cam bileşimine bağı olarak farklılık göstermesi, termal genleşme katsayıları arasındaki küçük farklılara neden olmaktadır.

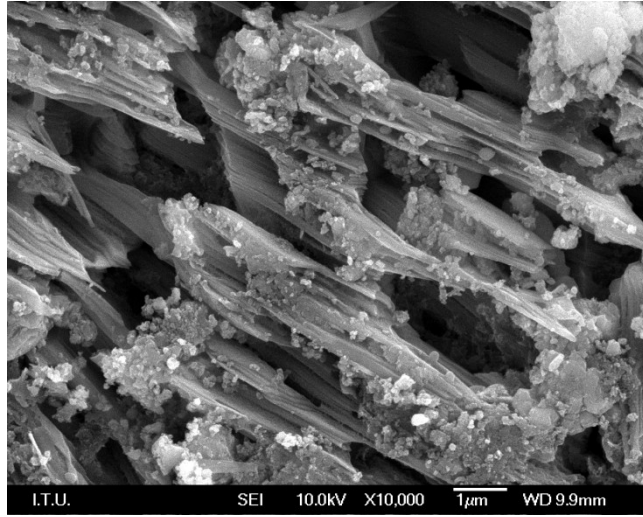
### **6.6 Cam ve Cam Seramiklerin Mikroyapı Görüntüleri**

1, 2, 3 saat kristalleştirilmiş cam seramiklerin SEM mikrografları şekil 6.10, 6.11 ve 6.12' de verilmiştir. Aynı büyütmedeki mikroyapılar karşılaştırıldığında P2O5 içeren cam seramiğin daha ince bir mikroyapıya sahip olduğu gör÷lmektedir. Kaba ve ince tozların DTA diyagramlarındaki pik sıcaklıkları arasındaki fark CP3 bileşiminde en küçük değeri alıyordu. Bu değerin düşük olması çekirdeklendirme katalistinin etkinliğini gösterir. Bu etkinlik SEM mikrograflarından da açıkça kendini belli etmektedir. Kristalizasyon süresinin artması C0 ve CZ3 bileşimlerinde, mikroyapıda önemli derecede bir değışim meydana getirmemekte, CP3 bileşiminde ise kristal boyutunda artışa neden olmaktadır.

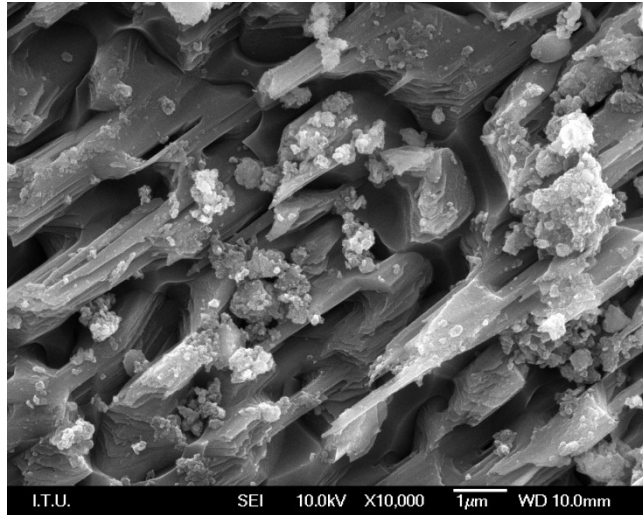




(a)

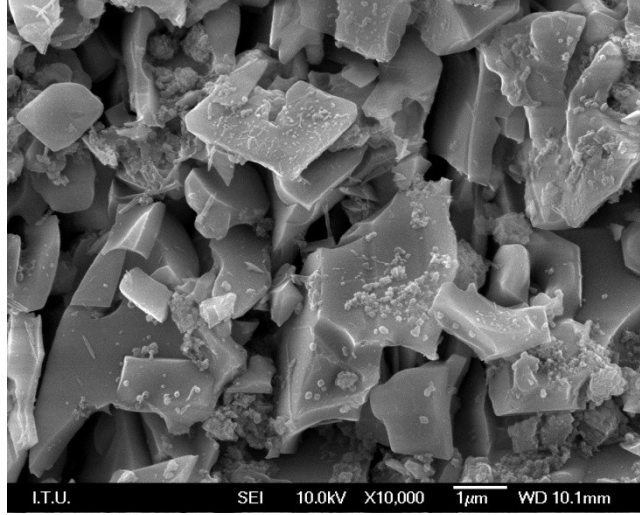


(b)

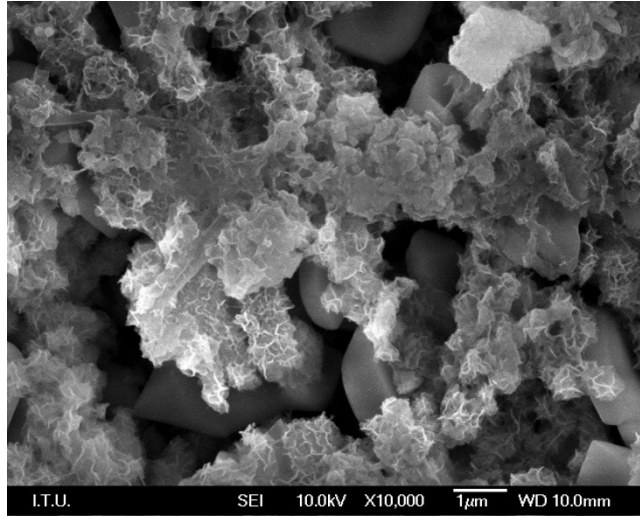


(c)

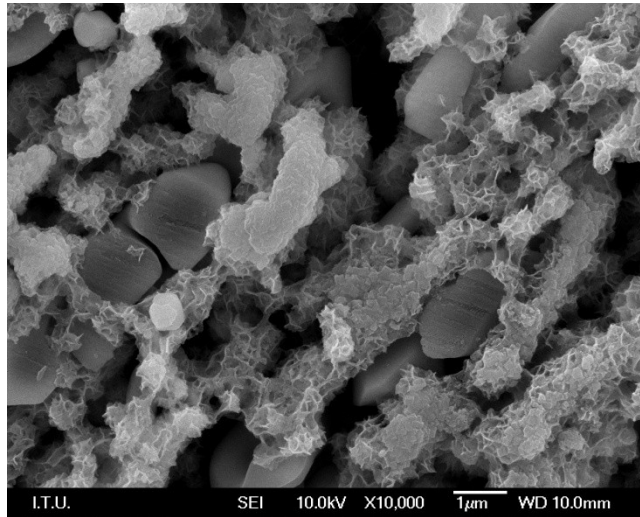
**Şekil 6.10 :** (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat kristalizasyon süresine sahip C0 numunelerinin 10000X' de SEM mikrografları



(a)

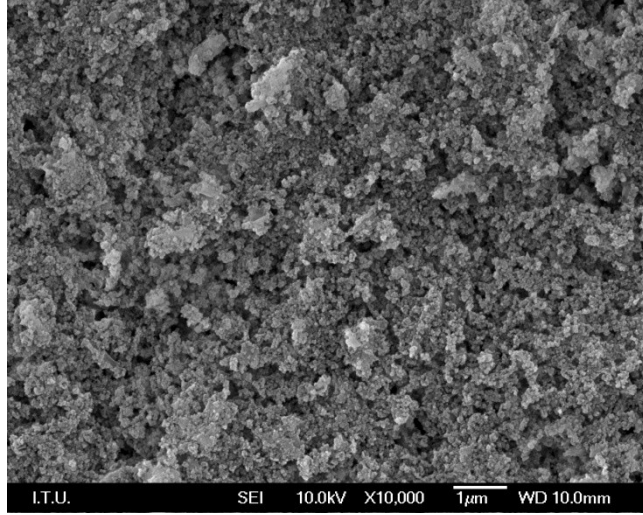


(b)

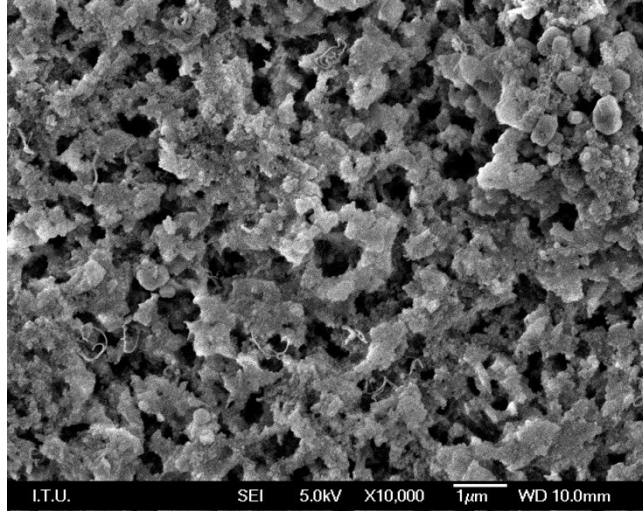


(c)

**Şekil 6.11 :** (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat kristalizasyon süresine sahip CZ3 numunelerinin 10000X’ de SEM mikrografları



(a)



(b)

**Şekil 6.12** : (a) 1 saat, (b) 2 saat kristalizasyon süresine sahip CP3 numunelerinin 10000X' de SEM mikrografları



## 7. GENEL DEĞERLENDİRMELER

- 1- Çekirdeklendirme katalisti içermeyen orjinal bileşimdeki cama (C0) silika yerine ağı. %3 oranında  $ZrO_2$  ve  $P_2O_5$  ilavesi kristalizasyon derecesini önemli ölçüde değiştirmemektedir. 5 saatlik kristalizasyon süresinde her 3 bileşimde yaklaşık ağı. %64 mertebesinde kristalleşmiş yapı elde edilmiştir.
- 2- Çekirdeklendirme katalisti olarak ilave edilen  $P_2O_5$  ve  $ZrO_2$ ' nin etkileri karşılaştırıldığında,  $P_2O_5$ 'in kullanılan cam bileşimi için çok daha uygun bir çekirdeklendirme katalisti olduğu DTA ve mikroyapı karakterizasyonları sonucunda ortaya çıkmıştır.
- 3- En yüksek kristalizasyon aktivasyon enerjisine CP3 bileşiminde ulaşılmıştır. C0 ve CZ3 bileşimlerinde daha düşük ve birbirine yakın değerler bulunmuştur.
- 4- CZ3 bileşiminde  $LS_2$  oluşumu LS ile silika arasındaki reaksiyonla gerçekleşirken, CP3 ve C0 bileşiminde camdan doğrudan kristalleşme sonucu oluşmaktadır ve artan kristalizasyon süresiyle LS ile silika arasındaki reaksiyonla  $LS_2$  miktarı artmaktadır.
- 5- Çekirdeklendirme katalistlerinin camların termal genleşme katsayıları üzerinde önemli bir etkisi yoktur. Miktaral XRD analizleri her üç bileşimde de kalıntı cam fazının yakın değerde olduğunu göstermiştir. Kristalleşen fazların % miktarlarının cam bileşimine bağlı olarak farklılık göstermesi, ölçülen termal genleşme katsayıları arasındaki küçük farklılıklara neden olmaktadır.



## KAYNAKLAR

- [1] **Rawson, H.**, 1980, *Properties and Applications of glass*, Elsevierpubl.Co, N.Y., s:l-9.
- [2] **Oslo, Norway Larson, CE**, 1986, *Mineral Raw materials and their effect on the properties of glass*. Soc. Min. Engrs. SME Annual Meet. New Orleans, Luisiana, March 2-6, s: 86-124.
- [3] **Pilkington**, 1983, *Brief History of the Company*, pres inf. Pilkington Brothers plc., June, St.Helens England.
- [4] **Braithwaite D.**, 1993, *The IS machine-how far it can go?*, Glass Prod. Tech. Int., s:87-90.
- [5] **Mc Millan, P. W.**, 1979, “*Glass-Ceramics*”, Second Edition, Academic Press.
- [6] **Demirkesen, E.**, 2004, “*Cam ve cam-seramikler ders notlari*”.
- [7] **Jones, G. O.**, 1971, “*Glass*”, Second Edition, Northumberland Pres.Ltd.
- [8] **Doremus,R.H.**, 1973, *Glass Science*, John Wiley & Sons, N.Y.
- [9] **Kocabağ, D.**, 1997, “*Cam Hammadeleri: Bir İşlevsel Değerlendirme*”, İzmir-Türkiye.
- [10] **Hlavac J.**, 1983, *The Technology of Glass and Ceramics* , Elsevier Sei. publ. Co., Amsterdam.
- [11] **Yamane M., Asahara, Y.**, 2003, “*Glass Properties*”, Cambridge University Pres.
- [12] **Vogel, E.**, 1994, “*Glass Chemistry*”, Berlin, Springer-Verlag.
- [13] **Paul, A.**, 1990, “*Chemistry of Glasses*”, London New York, Chapman and Hall 16–45.
- [14] **Höland, W., Rheinberger, V., Schweiger, M.**, 2003, “*Control of Nucleation in Glass- Ceramics*”, The Royal Society.
- [15] **Omar, A. A., El-Shennawi, A.W.A. and El-Ghannam, A.R.**, 1991, “*Thermal Expansion of Glasses and Corresponding Glass-Ceramics*”, Journal of Mat. Sci., **26**, pp.6049-60-56 .
- [16] **Beall, G.H. and Rittler, H.L.**, 1976, “*Basalt Glass-Ceramics*”, Amer. Ceram. Soc.Bull., **55**, pp. 579-582.

- [17] **Cioffi, R., Pernice, P., Aronne, A., Catauro, M. and Quatronni, G.**, Glass-Ceramics From Fly Ash with Added Li<sub>2</sub>O, *Journal of European Cer. Soc.*, **13**, pp.143-148.
- [18] **KINGERY, W.D., BOWEN, H.K. and UHLMANN, D.R.**, 1976, *Introduction to Ceramics*, John Wiley and Sons, New York.
- [19] **LEWIS, M.H.**, 1989, *Glasses and Glass-Ceramics*, Chapman and Hall, London.
- [20] **HEADLEY, T.J. and LOEHMAN, R.E.**, 1984, Crystallization of a Glass-Ceramic by Epitaxial Growth, *Journal of the Amer. Ceram. Soc.*, Vol. **67**, No.9, pp.620-625.
- [21] **Günay V., Yılmaz Ş.**, 2004, “Cam Seramik Malzemeler”, *Metalurji Dergisi*, cilt: 23, sayı:121-Seramik.
- [22] **KIM, H.S., RAWLINGS, R.D. and ROGERS, P.S.**, 1989, Sintering and Crystallization Phenomena in Silceram Glass, *Journal of Mat. Sci.*, **24**, pp.1025-1037.
- [23] **GÖKTAŞ, A.A.**, 1993, Cam-Seramikler, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkez malzeme Araştırma Bölümü, Dizi Seminerleri, s.1-7, Gebze-Kocaeli
- [24] **PARTRIDGE, G.**, 1994, An Overview of Glass-Ceramics. Part 1. Development and Principal Bulk Applications, *Glass Technology*, Vol.**35**, No.3, pp.116-127.
- [25] **D.U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, I. Kansal, P. Vale´rio, M.J. Ribeiro, J.M.F. Ferreira**, 2009, “Synthesis and Properties of Lithium Disilicate Glass Ceramics in the System SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-Li<sub>2</sub>O,” *Ceramics International*, **35**, 3013-3019.
- [26] **E. Apel, C. Van’t Hoen, V. Rheinberger, W. Höland**, 2007, “Influence of ZrO<sub>2</sub> on the crystallization and properties of lithium disilicate glass-ceramics derived from a multi-component system,” *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 1571-1577.
- [27] **W. Höland, V. Rheinberger, E. Apel, C. Ritzberger, F. Rothbrust, H. Kappert, F. Krumeich, R. Nesper**, 2009, “ Future perspectives of biomaterials for dental restorations,” *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 1291-1297.
- [28] **NIIR Board of Consultants & Engineers**, 2006, “*The Complete Book on Glass and Ceramics Technology*”, Asia Pacific Business Press Inc.
- [29] **George Will**, 2006, *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two – Stage Method*, Springer, New York.
- [30] **B. D. Cullity**, 1966. X – ışınları difraksiyonu, *İTÜ Matbaası*, İstanbul.
- [31] **DEMİRKESEN E.**, 2005, Malzeme Karakterizasyonu ders notları, İstanbul.
- [32] **Lev S. ZEVİN, Giora KİMMEL**, 1995. Quantitative X – Ray Diffractometry, Springer, New York.
- [33] Joint Committee on Powder Diffraction Standarts, JCPDS Kartları No:23 – 383
- [34] Philips XRD Course Crystallography Application Course Material.



- [35] **H. M. Rietveld**, 1968, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, Petten (N-H.), The Netherlands.
- [36] **R. A. YOUNG**, 1993, The Rietveld Method, *Oxford University Press*, U.K.



## **ÖZGEÇMİŞ**

22.02.1987 tarihinde İstanbul'da doğdum. İlköğrenimimi İstanbul Moda İlkokulu'nda, orta ve lise öğrenimimi İstanbul Üsküdar Anadolu Lisesi'nde tamamladım. 2005 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimime başladım. 2009 yılında Lisans bitirme tezimi Silika-Fenolik Esaslı Kompozit Termal Koruma Sistemleri olarak Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN' in tez danışmanlığında tamamlayıp, Yüksek Onur Derecesi ile mezun olduktan sonra aynı yıl İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Mühendisliği yüksek lisans programına kabul edildim.