İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CÜRUF ESASLI CAM-SERAMİKLERİN SİNTERLEME YÖNTEMLERİ İLE GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Müh. Fikri Erdem ŞEŞEN

Anabilim Dalı: METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
Programı: MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

EYLÜL 2003

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CÜRUF ESASLI CAM-SERAMİKLERİN SİNTERLEME YÖNTEMLERİ İLE GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Metalurji Müh. Fikri Erdem ŞEŞEN
506011106

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 5 Mayıs 2003
Tezin Savunulduğu Tarih: 12 Eylül 2003

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Mustafa Lütfi ÖVEÇOĞLU
Diğer Jüri Üyeleri: Doç.Dr. Erdem DEMİRKESEN (İ.T.Ü.)
Doç.Dr. Engin ERKMEN (M.Ü.)

EYLÜL 2003

ÖNSÖZ

Katı atıkların değerlendirilmesi ile ilgili olarak düşünülebilecek bu çalışmada, bana yardımcı olan onlarca insan ile birlikte, konuya yeni açılımlar getirdiğime inanıyorum. Dileğim, bu konudaki çalışmalarımı sürdürmek, akademik takvimlerin dar sınırlarından dışarı çıkarmaktır.

Fazlasıyla yoğun günlerinde beni öğrencisi olarak kabul eden, hatalarımı büyük nezaketle karşılayan, beni yüreklendiren tez hocam Prof. Dr. Mustafa Lütfi Öveçoğlu'na katkılarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuar çalışmaları için gereç sağlayan, mikroyapı fotoğraflarını yorumlamama yardımcı olan, tezin oluşması için bilgi ve fikirlerini, gerektiğinde de sorularını esirgemeyen, benim sorularımı da yanıtlamaktan çekinmeyen hocam Araş. Gör. Dr. Burak Özkal'a yardımlarından dolayı teşekkür eder, Japonya'da yürütmekte olduğu doktora sonrası çalışmalarında başarı dileklerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimimin özellikle ders aşamasına yadsınamaz katkıları olan Malzeme ABD Başkanımız sevgili hocamız Prof. Dr. Eyüp Sabri Kayalı'ya içtenlikle teşekkür ederim.

Tez çalışmamın neredeyse tümünde kontrolündeki laboratuarlardan yararlandığım, sorumlusu olduğu makine ve araç-gereci kullandığım, daha önemlisi, beni her zaman desteklediği ve bana kelimenin tam anlamıyla ailesinin bir ferdi gibi davrandığı için sevgili hocamız Prof. Dr. Hüseyin Çimenoğlu'na ne derece teşekkür etsem azdır.

Yüksek lisans öğrenimimin pek çok anında yanımda olan Araş. Gör. Met. Yük. Müh. C. Fahir Arısoy'a ve Araş. Gör. Met. Yük. Müh. Gökhan Başman'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Katkılarından dolayı Araş. Gör. Dr. Hayrettin Ahlatçı'ya, Araş. Gör. Met. Yük. Müh. Hasan Güleryüz'e, Araş. Gör. Met. Yük. Müh. Mehmet Ali Akoy'a, Araş. Gör. Met. Yük. Müh. M. Şeref Sönmez'e, Araş. Gör. Met. Yük. Müh. Cüneyt Gürcan'a ve doktora çalışmaları amacıyla şu anda Almanya'da bulunan Araş. Gör. Met. Yük. Müh. Nuri Solak'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, Yard. Doç. Dr. Filiz Çınar Şahin hocamıza, Araş. Gör. Met. Yük. Müh. Süleyman Alper Yeşilçubuk'a, Araş. Gör. Met. Müh. Şakir Murat Telli'ye, Met. Yük. Müh. Ahmet Çınar'a, Araş. Gör. Met. Müh. Fatih Mehmet Güçlü'ye, Tek. Mızrap Canıbeyaz ve Tek. Hüseyin Sezer'e, Kimya Mühendisi Nurten Dinçer'e, Şişecam Ar-Ge Birimi çalışanlarından Yük. Müh. Arca İyiel'e ve jüri üyelerimden Doç. Dr. Engin Erkmen'e bana yardım etmek amacıyla doğrudan mesailerini harcadıkları için teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, dünyaya gelmemden bu güne dek olduğu gibi, yüksek lisans öğrenimim sırasında da desteğini hiç bir zaman benden esirgemeyen, babam, Prof. Dr. Mustafa Kelami Şeşen hocamıza şükranlarımı sunarım.

EYLÜL 2003 Fikri Erdem ŞEŞEN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
SEMBOL LİSTESİ **xii**
ÖZET **xiii**
SUMMARY **xiv**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2. CAMLAR VE CAMLAŞMA **3**

2.1. Cam Oluşum Ölçütleri **4**
2.1.1. Goldschmidt teorisi 5
2.1.2. Zachariasen teorisi 5
2.1.3. Smekal teorisi 5
2.1.4. Stanworth teorisi 6
2.1.5. Sun teorisi 8
2.1.6. Rawson teorisi 9

3. CAM-SERAMİKLER VE KRİSTALLEŞME **10**

3.1. Aşırı Soğutulmuş Sıvılarda Kristalleşme **10**

3.2. Çekirdeklenme **12**
3.2.1. Homojen çekirdeklenme 14
3.2.2. Heterojen çekirdeklenme 18
3.2.3. Çekirdekleştirici katkı maddeleri 22

4. KOMPAKTLAMA **24**

4.1. Tane Boyutu ile Mekanik Özellik Arasındaki İlişki **25**

4.2. Kompaktlama Hataları **25**
4.2.1. Laminasyon 26
4.2.2. Konileşme 26
4.2.3. Yerelleşmiş çatlaklar 26
4.2.4. Tabletin çıkarılmasından sonraki spontane çatlaklar 26
4.2.5. Kalıp aşınması sebebiyle kenarda yığılma 27
4.2.6. Kalıbın malzeme tarafından kirletilmesi 27
4.2.7. Güçsüz merkez 27

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **29**

5.1. Kullanılan Malzemeler **29**

5.2. Kullanılan Cihazlar **29**

5.3. Üretim Deneyleri **30**

5.4. Karakterizasyon Deneyleri **37**
5.4.1. XRD analizleri 37
5.4.2. Mikroyapı incelemeleri 37
5.4.3. Sertlik deneyi 37
5.4.4. Eğilme dayanımı deneyi 37

6. SONUÇLAR VE İRDELEME **39**

6.1. Kimyasal Bileşim **39**

6.2. DTA **39**

6.3. XRD Analizleri **39**

6.4. Optik Mikroskop Fotoğrafları **42**

6.5. SEM Fotoğrafları **45**

6.6. Sertlik Deneyi Sonuçları **53**

6.7. Eğilme Dayanımı Deneyi Sonuçları **54**

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER **57**

KAYNAKLAR **59**
EKLER **61**
ÖZGEÇMİŞ **68**

KISALTMALAR

DTA	: Differential Thermal Analysis
XRD	: X-rays Diffraction
ASTM	: American Society for Testing and Materials
HV	: Hardness Vickers
SEM	: Scanning Electron Microscobe
YFC	: Yüksek fırın cürufu
EDS	: Energy Disperse Spectrometry

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 5.1.	Çalışmalarda kullanılan yüksek fırın cürufunun başlangıç kimyasal bileşimi.	29
Tablo 5.2.	Manyetik ayırıcıdan geçirilen yüksek fırın cürufunun boyut dağılımı.	31
Tablo 5.3.	63 μm altı boyuta sahip tozların kimyasal bileşimi.	36
Tablo 5.4.	63 μm altı boyutta tozlarla üretilen tabletlerin çekirdeklendirme ve kristal büyütme işlemlerinin programı.	36
Tablo 6.1.	Katkısız ve çeşitli oranlarda TiO_2 ve P_2O_5 katkılı sinterlenmiş örneklerin XRD analizleri ile belirlenen fazları (şiddet sırasına göre).	40
Tablo 6.2.	Kristalleştirilmiş tabletlere mikrosertlik test cihazında 500 g yük uygulamasıyla elde edilen Vickers sertlik değerleri (ortalama ve standart sapması).	53
Tablo 6.3.	Kristalleştirilmiş tabletlerin ASTM F394'e göre yapılan üç nokta eğme testi ile belirlenen eğilme dayanımı değerleri (ortalama ve standart sapması).	55

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 1.1	Yüksek fırın cürufundan cam-seramik üretiminin klasik akım şeması	2
Şekil 2.1	Camlaşma özelliği gösteren bir malzeme ile katılaşma sırasında kristalleşen bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisinin şematik olarak karşılaştırılması	3
Şekil 2.2	Sodyum oksidin SiO_4 tetrahedrası ile tepkimeye girme düzeni (Gösterimin basit olması açısından tetrahedra iki boyutlu olarak verilmiştir.)	7
Şekil 2.3	Soda-silika camı yapısının iki boyutlu gösterimi	8
Şekil 3.1	M_2O_3 genel formülüne sahip bir oksidin kristalin durumda (a) ve camsı durumda (b) iki boyutlu görünümü	11
Şekil 3.2	Viskoz bir sıvıda homojen çekirdeklenme ve kristal büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi	13
Şekil 4.1	Kompaktlama kusurları: (a) laminasyon (b) konileşme (c) yerelleşmiş çatlaklar (d) spontane çatlama (e) kalıbın aşınması (f) güçsüz merkez	27
Şekil 5.1	Manyetik ayırıcıdan geçirilen yüksek fırın cürufunun boyut dağılımının grafiği	31
Şekil 5.2	Tablet yapımında kullanılan pres kalıbının; (a) parçaları birbirine kenetli durumdaki (b) parçaları ayrı durumdaki fotoğrafları	32
Şekil 5.3	Katkısız yüksek fırın cüruf tozundan tüm boyutlar kullanılarak çekilen DTA grafiği.	33
Şekil 5.4	Katkısız yüksek fırın cüruf tozundan 63 μm altı boyuta sahip tozlar kullanılarak çekilen DTA grafiği.	34
Şekil 5.5	% 2 TiO_2 katkılı yüksek fırın cüruf tozundan 63 μm altı boyuta sahip tozlar kullanılarak çekilen DTA grafiği	34
Şekil 5.6	% 4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cüruf tozundan 63 μm altı boyuta sahip tozlar kullanılarak çekilen DTA grafiği	35

Şekil 5.7	% 6 TiO_2 katkılı yüksek fırın cüruf tozundan 63 μm altı boyuta sahip tozlar kullanılarak çekilen DTA grafiği	35
Şekil 5.8	Tabletlerin mukavemetlerinin belirlenmesinde kullanılan ASTM F394'te (1974) yer alan üç nokta kırma testinin düzeneği	38
Şekil 6.1	Çekirdeklendirme ve kristal büyütme işlemlerine tabi tutulmamış katkısız yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği	41
Şekil 6.2	% 6 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun 28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemine tabi tutulması ve fırında soğutulmasından sonra elde edilen ürünün XRD analizi grafiği	42
Şekil 6.3	Katkısız yüksek fırın cüruf tozu tabletlerinin 20 saat çekirdeklendirilmesi, 2 saat kristal büyütülmesi ve fırında soğutulması sonrasında oluşan mikroyapı: 200 büyütmede (a) ve 500 büyütmede (b) çekilen fotoğraflar	42
Şekil 6.4	Katkısız yüksek fırın cüruf tozu tabletlerinin 28 saat çekirdeklendirilmesi, 2 saat kristal büyütülmesi ve fırında soğutulması sonrasında oluşan mikroyapı: 200 büyütmede (a) ve 500 büyütmede (b) çekilen fotoğraflar	43
Şekil 6.5	% 2 TiO_2 katkılı yüksek fırın cüruf tozu tabletlerinin 20 saat çekirdeklendirilmesi, 2 saat kristal büyütülmesi ve fırında soğutulması sonrasında oluşan mikroyapı: 200 büyütmede (a) ve 500 büyütmede (b) çekilen fotoğraflar	43
Şekil 6.6	% 2 TiO_2 katkılı yüksek fırın cüruf tozu tabletlerinin 28 saat çekirdeklendirilmesi, 2 saat kristal büyütülmesi ve fırında soğutulması sonrasında oluşan mikroyapı: 200 büyütmede (a) ve 500 büyütmede (b) çekilen fotoğraflar	43
Şekil 6.7	% 4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cüruf tozu tabletlerinin 20 saat çekirdeklendirilmesi, 2 saat kristal büyütülmesi ve fırında soğutulması sonrasında oluşan mikroyapı: 200 büyütmede (a) ve 500 büyütmede (b) çekilen fotoğraflar	44
Şekil 6.8	% 4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cüruf tozu tabletlerinin 28 saat çekirdeklendirilmesi, 2 saat kristal büyütülmesi ve fırında soğutulması sonrasında oluşan mikroyapı: 200 büyütmede (a) ve 500 büyütmede (b) çekilen fotoğraflar	44
Şekil 6.9	% 6 TiO_2 katkılı yüksek fırın cüruf tozu tabletlerinin 20 saat çekirdeklendirilmesi, 2 saat kristal büyütülmesi ve fırında soğutulması sonrasında oluşan mikroyapı.	44

Şekil 6.10	% 6 TiO_2 katkılı yüksek fırın cüruf tozu tabletlerinin 28 saat çekirdeklendirilmesi, 2 saat kristal büyütülmesi ve fırında soğutulması sonrasında oluşan mikroyapı: 200 büyütmede (a) ve 500 büyütmede (b) çekilen fotoğraflar	45
Şekil 6.11	20 saat çekirdeklendirmeyi izleyen 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş katkısız yüksek fırın cürufunun genel görünüm fotoğrafı	45
Şekil 6.12	20 saat çekirdeklendirmeyi izleyen 2 saat kristal büyütme uygulanmış ve fırında soğutulmuş katkısız yüksek fırın cürufunda SiO_2 ve MgO'in yüksek oranda olduğu bölgenin fotoğrafı	46
Şekil 6.13	20 saat çekirdeklendirmeyi izleyen 2 saat kristal büyütme uygulanmış ve fırında soğutulmuş katkısız yüksek fırın cürufunda SiO_2 ve demir tanelerini gösteren fotoğraf	46
Şekil 6.14	28 saat çekirdeklendirmeyi izleyen 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş katkısız yüksek fırın cürufunun genel görünüm fotoğrafı	47
Şekil 6.15	20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 2 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunda TiO_2 miktarınca zengin bölgeler	48
Şekil 6.16	20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 2 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunda TiO_2 miktarınca zengin olan açık renkli bölgeyi gösteren fotoğraf	48
Şekil 6.17	20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 2 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunda CaO'in birikmiş olduğu siyah renkli bölgeyi gösteren fotoğraf	49
Şekil 6.18	20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunda yüksek oranda demir içeren bölge ve yüksek oranda TiO_2 ve CaO içeren iki bölgeyi gösteren fotoğraf	49
Şekil 6.19	20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunda TiO_2 oranı açısından zengin olan açık renkli bölgeleri gösteren fotoğraf	50
Şekil 6.20	20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun genel görünümünü içeren fotoğraf	51

Şekil 6.21	28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunda TiO_2 miktarı açısından zengin açık renkli bölgeler ve büyük tanelerin arasında yer alan CaO miktarı açısından zengin koyu renkli bölgeleri gösteren fotoğraf	51
Şekil 6.22	28 saat çekirdeklendirmeyi izleyen 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 6 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun genel görünümünü içeren fotoğraf	52
Şekil 6.23	28 saat çekirdeklendirmeyi izleyen 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 6 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunda TiO_2 oranı açısından zengin bölgeleri gösteren fotoğraf	53
Şekil 6.24	20 saat ve 28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş YFC tabletlerinin sertliğinin uygulanan çekirdeklendirme süresine ve katılan TiO_2 oranına bağlı değişimi	54
Şekil 6.25	20 saat ve 28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş YFC tabletlerinin üç nokta eğilme dayanımının uygulanan çekirdeklendirme süresine ve katılan TiO_2 oranına bağlı değişimi	55
Şekil 6.26	P_2O_5 katkılı kristalleştirilmiş hetorojen yapıdaki tabletlerin makro fotoğrafları: 12.8 mm çapındaki tek bir tabletin görünümü (a) ve % 6 P_2O_5 katkılı (solda) ve % 4 P_2O_5 katkılı dörder adet tabletin görünümü	56
Şekil EK 1	Herhangi bir çekirdeklendirme ve kristal büyütme işlemi uygulanmamış katkısız yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği	61
Şekil EK 2	20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş katkısız yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği	62
Şekil EK 3	28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş katkısız yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği	62
Şekil EK 4	20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 2 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.	63
Şekil EK 5	28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 2 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.	63

Şekil EK 6	20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.	64
Şekil EK 7	28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.	64
Şekil EK 8	20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 6 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.	65
Şekil EK 9	28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 6 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.	65
Şekil EK 10	20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 4 P_2O_5 katkılı yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.	66
Şekil EK 11	28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 4 P_2O_5 katkılı yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.	66
Şekil EK 12	20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 6 P_2O_5 katkılı yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.	67
Şekil EK 13	28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 6 P_2O_5 katkılı yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.	67

SEMBOL LİSTESİ

T_f	: Katılaşma sıcaklığı
T_g	: Cam geçiş sıcaklığı
E_c	: Viskoz akış aktivasyon enerjisi
η	: Viskozite
r^*	: Kritik yarıçap
σ	: Arayüzey enerjisi
ΔG_V	: Hacimsel serbest enerji değişimi
T_m	: Ergime sıcaklığı
ΔG_r	: r yarıçapında partiküllerin oluşumu sonucu toplam serbest enerji değişimi
γ	: Arayüzey gerilimi
ΔG^*	: Kritik yarıçap değerine karşılık gelen maksimum serbest enerji değişimi
ΔH_v	: Fazların birim hacimdeki entalpileri arasındaki fark
ΔS_v	: Fazların birim hacimdeki entropileri arasındaki fark
T_0	: Denge dönüşüm sıcaklığı
n_r	: r yarıçapındaki embriyonların sayısı
n^*	: Kritik yarıçapa sahip çekirdeklerin sayısı
n_0	: Birim hacimdeki tek moleküllerin sayısı
ν	: Çarpışma frekansı / Poisson oranı
n_s	: Kritik boyuttaki çekirdeğin yüzeyi ile temas eden molekül sayısı
ν_0	: Moleküler sıçrama frekansı
ΔG_m	: Çekirdek-matris ara yüzeyini geçmek için gerekli aktivasyon enerjisi
I	: Homojen çekirdeklenmede birim hacimdeki denge çekirdeklenme hızı
ΔG^*_s	: Küresel başlıklı kritik boyuttaki bir çekirdeğin düz bir altlık üzerinde oluşumu ile serbest enerji değişimi
θ	: Temas açısı
I_s	: Çekirdeklenme katalistinin birim alanı başına heterojen çekirdeklenme hızı
N_s^0	: Altlık ile temas eden birim alandaki molekül sayısı
ΔG_D	: Yayınma serbest enerjisi
D	: Efektif yayınma katsayısı
S	: Mekanik dayanım değeri
d	: Tane veya parçacık boyutu / Deney örneğinin kalınlığı
λ	: X-ışını difraksiyonunda dalgaboyu
P	: Hasarı oluşturan yük
A	: Dayanaklar arası dairesel alanın yarıçapı
B	: Yükün uygulandığı alanın yarıçapı
C	: Deney örneğinin yarıçapı

CÜRUF ESASLI CAM-SERAMİKLERİN SİNTERLEME YÖNTEMLERİ İLE GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Cam-seramik, fiziksel olarak cam özelliği taşıyan hammaddenin kontrollü olarak kristalleştirilmesiyle elde edilen bir malzemedir. Düşük gözeneklilik gibi camın, yüksek aşınma direnci ve düşük ısıl genleşme gibi seramiğin iyi özelliklerini bünyesinde barındırır.

Cam-seramiğin ticari olarak üretimi, 1950'li yıllara uzanmaktadır. Günümüzde cam-seramik malzemelerin üretilmesinde, çeşitli prosesler sonucu ortaya çıkan katı atıkların kullanılması yaygındır. Entegre demir-çelik tesislerinin atığı olan yüksek fırın cüruflarından cam-seramik üretiminin geleneksel yöntemi, cürufun ergitilerek bir kalıpta şekillendirilmesi ve ardından ısıl işlemle çekirdeklendirilmesi ve oluşan kristallerin büyütülmesi işlemlerinden oluşmaktadır. Cürufa, ergitilmeden önce, kristallerin oluşumunu kolaylaştırmak için genellikle bazı aşılayıcı maddeler karıştırılmaktadır. Malzemenin cam geçiş sıcaklığının 10-15 °C üzerindeki bir sıcaklık çekirdeklendirme, DTA diyagramındaki ekzotermik pikin birkaç derece üzerindeki sıcaklık ise kristal büyütme için kullanılmaktadır. Bu iki sıcaklık genellikle 1000 °C 'nin altındadır. Bu geleneksel yöntemde, ne var ki, yüksek fırın tesisinden ayrılmış hammaddenin yaklaşık 1600°C gibi oldukça yüksek sıcaklığa ısıtılarak tekrar ergitilmesi gerekmektedir. Bu işlem yüksek enerji tüketimine neden olur, ürünün maliyetini arttırır.

Bu çalışmada, toz haline getirilen yüksek fırın cürufu ergitilmeden presle şekillendirilerek ve ardından ısıl işlem uygulanarak cam-seramik üretilebilirlik araştırılmıştır. Kristallerin oluşumunu kolaylaştırmak için cüruf tozuna aşılayıcı maddeler olarak belirli oranlarda TiO_2 ve P_2O_5 karıştırılmıştır. Tozlar metal bir kalıp içerisinde kompaktlanarak tabletler üretilmiştir. Tabletlere DTA diyagramına göre 780 °C sıcaklıkta çekirdeklendirme ve 910 °C sıcaklıkta kristal büyütme işlemleri uygulanmıştır. Yapılan bu ısıl işlemlerden sonra tabletler XRD, optik mikroskop, üç nokta eğme deneyi, sertlik ölçümleri ve SEM ile karakterize edilmiştir.

Yapılan karakterizasyon çalışmalarıyla; amorf olan yüksek fırın cürufu tozu tabletlerinin çekirdeklendirilmesi ve oluşan yarı kararlı bölgelerin büyütülmesi ile kristalleşmelerin sağlandığı ve % 6 TiO_2 ilave edilmiş karışım ile üretilen tabletlerin 28 saat çekirdeklendirilmesinin ardından 2 saat kristal büyütme uygulanması ile başlıca akermanit, gehlenit, bredigit, perovskit, kuvarz fazlarının kristallerinin oluştuğu belirlenmiştir. Çekirdeklendirme ve kristal büyütme uygulanmış tabletlerin sertlik değerleri 102 ile 343 kg/mm^2 (HV_{500}) arasında, üç nokta eğilme dayanımları da 40 ile 135 MPa arasında değişmiştir.

THE IMPROVEMENT OF SLAG-BASED GLASS-CERAMICS BY SINTERING METHODS

SUMMARY

Glass-ceramics are obtained by controlled devitrification of the raw material having the physical structure of glass. They possess good properties of glass, like low porosity and that of ceramics, like high wear resistance and low heat expansion.

The commercial production of glass-ceramics goes back to 1950's. Nowadays, usage of the solid wastes that occur as the results of several processes is common in the production of glass-ceramic materials. The traditional method of glass-ceramic production from the blast-furnace slag, which is the solid waste of integrated iron and steel facilities, contains melting the slag prior to shaping it in a simple mould and then making it nucleate and grow the crystals that have been formed, by several step heat treatment. Usually some nucleating agents are added to the slag before melting it, in order to facilitate crystallization. Heating 10 or 15°C above the glass transformation temperature is applied for the nucleation, whereas heating is applied a few degrees above the exothermic peak observed on the DTA diagram for growing the crystals that have been formed. These two temperature levels are usually below 1000°C. In this traditional method, however, the raw material coming from the blast-furnace facilities has to be re-melted by heating it up to temperatures as high as 1600°C. This operation causes high energy-consumption and so increases the cost of the product.

In this work, a new method to produce glass-ceramics was searched which is based on shaping the blast furnace slag, which had been ground to dust size, by cold pressing and later on applying heat treatment, without the case of melting. As catalyst, certain amounts of TiO_2 and P_2O_5 were added in the slag dust to facilitate the nuclei growth. Tablets have been produced by the compaction of the slag dust in a metal mould. These tablets have been nucleated in 780 °C and the originated nuclei have been grown in 910 °C. The heating temperatures have been determined by the use of DTA. After this two-stage heat treatment, tablets have been characterised by XRD, optical microscopy, biaxial flexure strength test, hardness measurements and SEM.

Within these characterisation studies, it was understood that crystallisation was achieved by the nucleation and crystal growth of the blast furnace slag which was originally amorphous. Crystal phases of akermanite, gehlanite, bredigite, perovskite and quartz were observed after 28 hours nucleation heat treatment prior to 2 hours crystal growth applied to the tablets containing 6% TiO_2. Hardness values of the crystallised tablets range from 102 to 343 kg/mm^2 following the application of 500 g load. Biaxial flexure strength values of the nucleated tablets were measured between 40 and 135 MPa.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

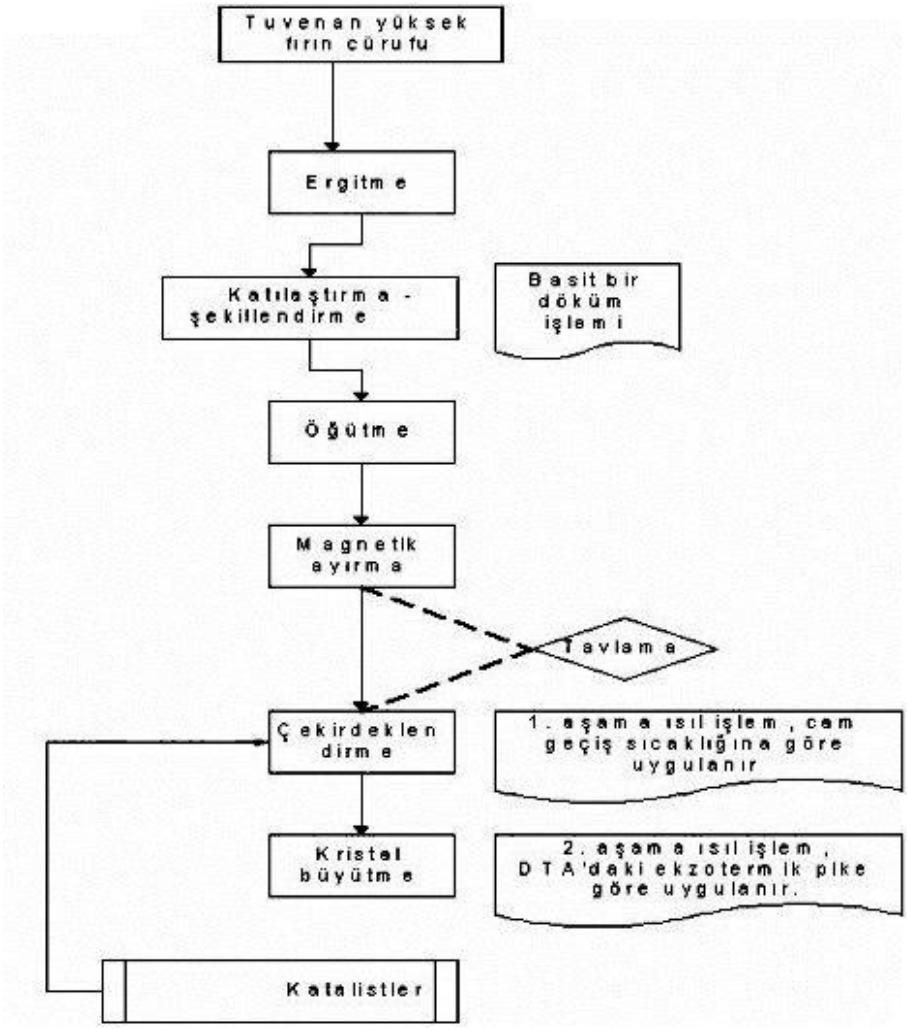
Endüstrinin çevre koruma politikasındaki ana stratejisi geri dönüşümü arttırmaktır. Bunların arasında proseste kullanılan ajanların dönüştürülmesi ve arıtılması, hurdaların ve atıkların işlenmesi, baca gazlarındaki enerjiden yararlanılması ve cüruf gibi ara ürünlerin başka maddelerin üretiminde kullanılması vb. yer alır.

Cam-seramik, fiziksel olarak cam özelliği taşıyan hammaddenin kontrollü olarak kristalleştirilmesiyle elde edilen bir malzemedir. Düşük gözeneklilik gibi camın, yüksek aşınma direnci ve düşük ısıl genleşme gibi seramiğin iyi özelliklerini bünyesinde barındırır.

Almanya'daki Thyssen Krupp Stahl firmasının tesislerinde oluşan cürufun %90'ından fazlasına geri dönüştürme işlemi uygulanmaktadır. Ne var ki, özellikle yüksek fırın cürufunun tamamına yakını çimento ve kireç, ayrıca yol yapımında kullanılabilecek altyapı malzemeleri gibi katma değeri düşük maddelerin üretiminde kullanılmaktadır[1]. Oysa, yüksek fırın cürufunun cam-seramik gibi katma değeri yüksek, çok geniş kullanım alanı olan bir malzeme üretilerek değerlendirilmesi, ekonomiye büyük katkı sağlar.

Cam-seramiğin ticari olarak üretimi, 1950'li yıllara uzanmaktadır. Günümüzde cam-seramik malzemelerin üretilmesinde, çeşitli prosesler sonucu ortaya çıkan katı atıkların kullanılması yaygındır. Entegre demir-çelik tesislerinin atığı olan yüksek fırın cüruflarından cam-seramik üretiminin geleneksel yöntemi, Şekil 1. 1'de görüldüğü gibi, cürufun ergitilerek bir kalıpta şekillendirilmesi, ardından ısıl işlemle çekirdeklendirilmesi ve oluşan kristallerin büyütülmesi işlemlerinden oluşmaktadır. Cürufa, ergitilmeden önce, kristallerin oluşumunu kolaylaştırmak için genellikle bazı aşılayıcı maddeler karıştırılmaktadır. Malzemenin cam geçiş sıcaklığının 10-15 °C üzerindeki bir sıcaklık çekirdeklenme, DTA diyagramındaki ekzotermik pikin birkaç derece üzerindeki sıcaklık ise kristal büyütme için kullanılmaktadır. Bu iki sıcaklık genellikle 1000°C 'nin altındadır. Bu geleneksel yöntemde, ne var ki, yüksek fırın tesisinden ayrılmış hammaddenin yaklaşık 1600°C gibi oldukça yüksek sıcaklığa

ısıtılarak tekrar ergitilmesi gerekmektedir. Bu işlem yüksek enerji tüketimine neden olur, ürünün maliyetini arttırır.

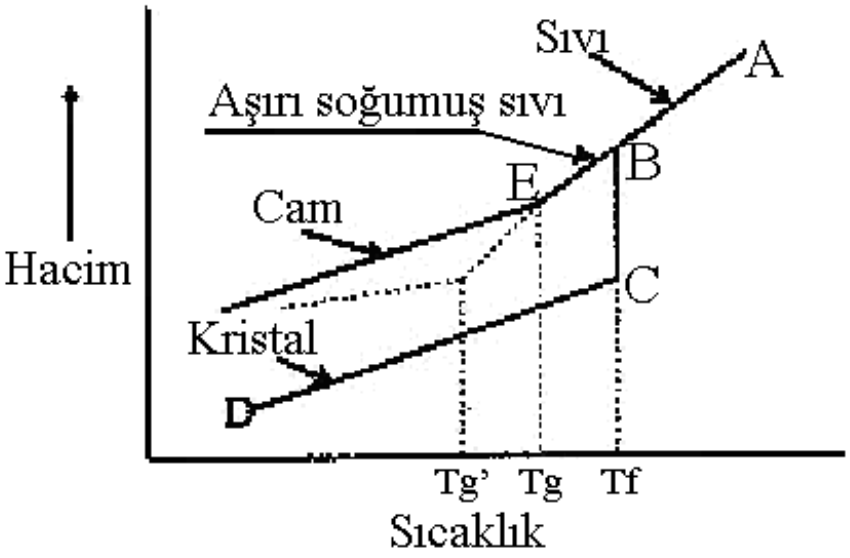


Şekil 1. 1: Yüksek fırın cürufundan cam-seramik üretiminin klasik akım şeması.

Bu çalışmada, toz haline getirilen yüksek fırın cürufunun ergitilmeden presle şekillendirilmesi ve ardından ısıl işlem uygulanması ile cam-seramik üretilebilirlik araştırılmıştır. Kristallerin oluşumunu kolaylaştırmak için cüruf tozuna aşılayıcı maddeler olarak belirli oranlarda TiO_2 ve P_2O_5 karıştırılmıştır. Tozlar metal bir kalıp içerisinde preslenerek tabletler üretilmiştir. Tabletlere DTA diyagramına göre 780 °C sıcaklıkta çekirdeklendirme ve 910 °C sıcaklıkta kristal büyütme işlemleri uygulanmıştır. Yapılan bu ısıl işlemlerden sonra tabletler XRD, optik mikroskop, üç nokta eğme deneyi, sertlik ölçümleri ve SEM ile karakterize edilmiştir.

2. CAMLAR VE CAMLAŞMA

Sıvı durumdan soğutma sırasında herhangi bir sıcaklıkta kristalleşme veya birden fazla faza ayrışma gibi süreksizlik göstermeyen, aynı zamanda soğuma ile viskozitesinde sürekli bir artış olan amorf katı hale "Cam" adı verilir[2]. Camlaşma özelliği taşıyan bir malzemenin kristalin, amorf ve sıvı durumda hacim-sıcaklık diyagramı Şekil 2. 1'de verilmiştir.



Şekil 2. 1: Camlaşma özelliği gösteren bir malzeme ile katılaşma sırasında kristalleşen bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisinin şematik olarak karşılaştırılması[3].

Sıvının başlangıçtaki A konumundan itibaren soğutulması sırasında sıcaklığın düz ve sürekli olarak (A-B) azalması ile hacimde de sürekli bir küçülme görülür. Bu hacim küçülmesi kristalleşmenin başladığı T_f ile temsil edilen katılaşma noktasına dek sürer. Soğutma sırasında hacimdeki bu küçülme, hem sıcaklığın düşmesiyle daha kompakt olan sıvının yapısındaki değişiklerden hem de atomik titreşimlerin genişliğinin azalmasındandır. T_f sıcaklığında daha yoğun olan kristal fazın ortaya çıkmasıyla (ortamda çekirdekler mevcut ise) hacim B-C hattı boyunca çok belirgin bir şekilde küçülür ve yoğunluk artışı meydana gelir. T_f sıcaklığının altında soğutmaya devam edildiğinde düz bir hat boyunca (C-D) hacimsel küçülme daha

düşük bir hızda devam eder. Eğer soğuma hızı yeterince yüksek ise ve sıvı aşırı soğumaya tabi tutulursa T_f sıcaklığında kristalleşme meydana gelmez, B-E aralığında aşırı soğumuş sıvı oluşur. Aşırı soğumuş sıvının hacmi B-E hattı boyunca azalmaya devam eder ve aynı zamanda viskozite E noktasına (T_g sıcaklığına) erişilene dek artar. Hacim-sıcaklık eğrisinin eğiminde değişimin meydana geldiği bu sıcaklık (T_g) "Cam geçiş sıcaklığı" veya "Dönüşüm sıcaklığı" olarak adlandırılır. Malzeme yalnızca T_g sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda cam özelliği taşır. T_g sıcaklığındaki viskozite çok yüksek olup yaklaşık olarak 10^{13} poise (poise = 1/10 Ns/m^2) değerindedir. Bu viskozite değeri aşırı soğumuş sıvıdaki çekirdeklerin kristal şekline dönüşümünü sağlayacak yeniden düzenleme için aşırı yüksektir. T_g sıcaklığından sonra sıcaklığın azalmasıyla hacimsel değişim yaklaşık olarak kristalin malzemelerde olduğu gibidir. T_g sıcaklığına karşılık gelen E noktasının konumu soğuma hızına bağlı olarak değişir. Bu sebeple E noktasını (ve T_g sıcaklığını) sabit bir nokta olarak değil, dönüşüm aralığı olarak tanımlamak daha doğru olur[3].

Cam oluşum işlemi viskozitenin sürekli değişimi ile tanımlanır. Viskozite zaman ve sıcaklıkla değişir. Sıcaklığa karşı viskozitenin değişimi genellikle aşağıdaki denklemle verilmektedir:

$$\eta = A\exp\left(\frac{E_c}{RT}\right) \qquad (2.\ 1)$$

Bu denklemde A cam için sabit bir değer, T Kelvin cinsinden sıcaklık, R gaz sabiti ve E_c viskoz akış aktivasyon enerjisidir.

2. 1 Cam Oluşum Ölçütleri

Cam yapısının oluşabilmesi için ergime sıcaklığının altına hızlı bir şekilde soğutma yapılıp aşırı soğumuş sıvının kristalleşmesinin önlenmesi gerekir. Bu nedenle kristalleşme hızı cam oluşumunu kontrol eden önemli bir etkendir. Camlaşan malzemelerde kristalleşme hızı çok düşük olmalıdır. Eğer bir malzeme, camsı amorf yapıda katılaşması için, yeterli hızda soğutulamaz ise kristalleşme meydana gelir. Oksit esaslı malzemelerin cam oluşturma eğilimleri için geliştirilen teoriler şunlardır:

2. 1. 1 Goldschmidt Teorisi

Goldschmidt 1926 yılında, A bir metal katyonunu göstermek üzere A_mO_n genel formülü ile ifade edilen bir oksit için camlaşma eğilimi ile iyonik yarıçaplar arasında bir ilişki olduğunu tespit etmiştir. Cam yapıcı oksitlerde R_A/R_O = 0.2-0.4 arasındadır. Oksit esaslı iyonik bileşiklerde iyonik yarıçapların oranı koordinasyon sayısını belirler. R_A/R_O = 0.225 ile 0.414 arasında olduğunda koordinasyon sayısı dört olmakta ve silikat camlarının çoğunda görülen şebeke yapısı oluşturarak camlaşmayı sağlayan dörtyüzlü (tetrahedral) yapı ortaya çıkmaktadır[3].

2. 1. 2 Zachariasen Teorisi

Oksit esaslı camların camlaşma özelliklerini inceleyen Zachariasen 1932 yılında bir oksidin cam yapabilmesi için bazı şartların yerine getirilmesi gerektiğini belirterek şu kuralları ortaya koymuştur[3]:

1. Oksijen atomları ikiden fazla A katyonuna bağlı olmamalıdır.
2. A katyonu etrafındaki oksijenlerin sayısı düşük olmalıdır (3 veya 4).
3. Polihedralar birbiri ile kenar ve yüzeylerinden değil, köşelerinden bağlı olmalıdır.
4. Polihedraların en az üç köşesi diğerleri tarafından paylaşılmalıdır.

A_2O ve AO şeklinde genel formülleri olan oksitler bu kurala uymadıklarından cam oluşturamaz. Periyodik tablodaki 1-A ve 2-A grubu elementlerinin cam yapamamasının sebebi budur. A_2O_3 oksitleri, eğer oksijenler her A atomu çevresinde üçgenler oluşturacak olursa; AO_2 ve A_2O_5 oksitleri eğer oksijen her A atomu çevresinde tetrahedra oluştururursa ve AO_3 ile A_2O_7 oksitleri de, eğer oksijenler her A atomu çevresinde sekizyüzlü (oktahedra) oluştururursa Zachariasen'in kurallarına uyarak cam meydana getirirler. B_2O_3 ve As_2O_3 yapısı üçgen ünitelerden (AO_3) meydana gelmiş camlar için uygun bir örnektir. SiO_2, GeO_2, P_2O_5 ve As_2O_5 ise dörtgen birimlerden (AO_4) oluşmuştur[3].

2. 1. 3 Smekal Teorisi

Smekal'a göre kusursuz kovalent bağlar kesin bir şekilde belirlenen bağ uzunluklarına ve bağ açılarına sahiptir. Bu durum, camda atomların gelişigüzel düzenlenmesiyle zıtlık oluşturmaktadır. Sabit ve direngen yönleriyle tamamen

kovalent bağlar (ör. elmastaki C-C bağları) yönsel karaktere sahip olmayan tamamen iyonik veya metalik bağlardaki gibi düzensiz yapılara izin vermez. Oysaki karışık bağların varlığı cam örneğinde olduğu gibi gelişigüzel düzenlemeye yol açar. Bir malzemede karışık kimyasal bağlanmanın olması cam oluşumu için gereklidir. Smekal karışık bağlanmayla camlaşan maddeleri şu üç gruba ayırmıştır[3]:

a- A-O bağlarının kısmen iyonik kısmen de kovalent olduğu SiO_2, B_2O_3 gibi inorganik bileşikler,

b- Zincir içinde kovalent bağlara, zincirler arasında ise Van der Waals kuvvetlerine sahip olan S, Se gibi zincir yapıcı elementler,

c- Molekül içinde kovalent bağ, moleküller arasında Van der Waals kuvvetleri olan geniş moleküller içeren organik bileşikler

2. 1. 4 Stanworth Teorisi

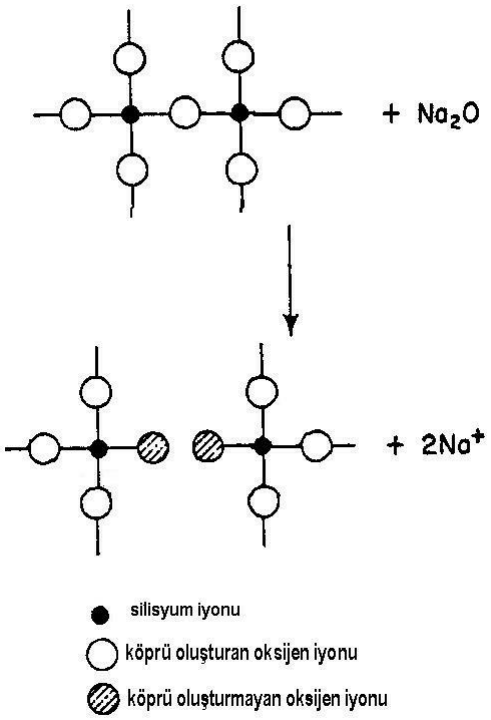
Stanworth, 1946, 1948 ve 1952 yıllarında yapmış olduğu bir seri çalışmada oksitler için, oksidin camlaşma kabiliyeti ve A-O bağının kovalentlik derecesi arasında kantitatif bir ilişki olduğuna dikkat çekmiştir. Pauling ise 1945'te iki elementin elektronegativite değerleri arasındaki farkın bağın iyoniklilik yüzdesinin bulunmasına yardımcı olduğunu ifade etmiş ve daha küçük farkların daha fazla kovalent bağ oluşumuna yol açtığını belirtmiştir[3].

Stanworth oksitleri cam oluşturma kabiliyetlerine göre üç ayrı grupta sınıflandırmıştır: Ergitilip katılaştırılmalarıyla cam oluşturan oksitler, sürekli üç boyutlu atomik ağ oluşturma yeteneklerinden dolayı, "Cam yapıcı oksitler" veya "Ağ oluşturucu oksitler" olarak anılır. Camın yapısındaki işlevlerinden dolayı iki ayrı tür oksitten de söz edilir: Bunlar değiştirici oksitler ve yer alan oksitlerdir. Değiştirici oksitler tek başına sürekli bir ağ oluşturamaz ve bu tür oksitlerin etkisi genellikle cam ağını zayıflatmaktır. Sodyum oksit değiştirici oksitlere iyi bir örnektir. Bir yer alan oksidi de, her ne kadar cam oluşturma yeteneğine sahip olmasa da, cam ağı içerisinde yer alabilir. Bu tür oksitler için en genel örnek alüminyum oksittir[4]. Bunlar, oksit bileşiklerinin bağları arasına girip katyon sayısını arttırarak bileşiği büyütebilir.

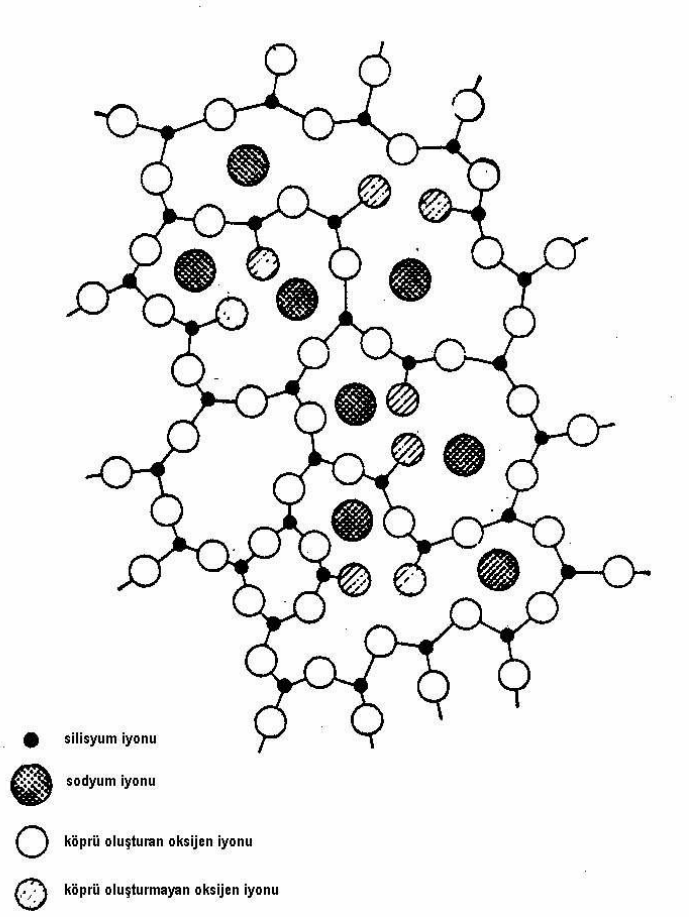
Şekil 2. 2'de görülen bunun gibi bir alüminasilikat bileşiğinde de yük dengesini sağlamak amacıyla ağ yapısına alkali metal iyonları (+1 değerlikli) ya da toprak

alkali metal iyonları (+2 değerlikli) yerleşmiştir. Başka bir yer alan oksit olan berilyum oksidin de BeO_4 şeklinde bir ağ oluşturması durumunda tetrahedron başına iki alkali metal iyonu ağa katılmaktadır[4].

Sodyum oksit gibi bir değiştirici oksidin ise cam ağındaki işlevi şu şekilde açıklanabilir: Birbirine bağlanmalarını sağlayan ortak bir oksijen atomu bulunan iki silisyum tetrahedrasına (SiO_4 yapısı) Na_2O tarafından bir oksijen atomu verilir. Bu oksijen atomu sebebiyle Şekil 2. 2'de görüldüğü üzere iki silisyum tetrahedrası arasındaki köprü bozulur. Buradan silisyum tetrahedrasına sodyum oksit eklenmesinin camın sürekli ağ yapısında boşluklara sebep olacağı anlaşılır. Oksijenin ayrılmasıyla yalnız kalan sodyum iyonları da, Şekil 2. 3'te görüleceği üzere, ağ yapısında boşluk ve ara bölgelerde konumlanır. Sodyum oksit eklenmesi ayrıca camın viskozitesinde düşüşe ve ısıl genleşme katsayısında da artışa sebep olur[4].



Şekil 2. 2: Sodyum oksidin SiO_4 tetrahedrası ile tepkimeye girme düzeni (Gösterimin basit olması açısından tetrahedra iki boyutlu olarak verilmiştir[4].)



Şekil 2. 3: Soda-silika camı yapısının iki boyutlu gösterimi (basitleştirilmiş)[4].

2. 1. 5 Sun Teorisi

Sun tarafından ileri sürülen ölçüt, oksitlerdeki tek bağ mukavemetiyle ilgilidir. Bir malzemede kristalleşme atomik yeniden düzenlenme sonucu meydana geldiğinden, kristalleşme sırasında bazı bağların kopup yeniden düzenlenmeleri gereklidir. Bağlar ne denli kuvvetli olursa yeniden düzenlenme o denli yavaş olur ve cam oluşumu kolaylaşır[3].

AO_x genel formülündeki bir oksitte A-O bağ mukavemeti oksidin gaz halinde elementlerine ayrılması için gerekli olan enerji miktarları yardımıyla bulunmaktadır. Bu enerji değerlerinin camda veya kristalde A atomu çevresindeki oksijen atomlarının sayısına (koordinasyon sayısı) bölünmesi ile A-O bağının tek bağ mukavemeti hesaplanır ve gerekli enerji değerleri spektroskopik ölçümlerden elde edilir[3].

2. 1. 6 Rawson Teorisi

Sun tarafından ileri sürülen tek bağ mukavemeti yerine bağ mukavemetiyle ergime sıcaklığı arasında ilişki kuran Rawson ölçütünün daha doğru ve hassas sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu ölçüte göre, Rawson parametresi olarak adlandırılan bağ mukavemeti / ergime sıcaklığı oranı, bağların kopması için gerekli olan ısıl enerjinin bir ölçüsüdür[3].

Sun teorisi AO_x genel formülündeki tüm oksitler için geçerli değildir. Örneğin, Sun teorisi CO_2'e uygulandığında, C-O bağ mukavemeti 120 kcal/mol olmasına karşın, CO_2 molekülleri cam yapmazlar. C-O bağ mukavemeti moleküller arası zayıf Van der Waals kuvvetlerine sahip CO_2 için cam oluşumunu karşılayamamaktadır. Sun teorisine göre yüksek tek bağ mukavemetine sahip olan oksitler cam yapıcılar olarak kabul edilmiştir[3].

Bu altı teoriden hiç biri cam oluşumunu tam olarak açıklamaz; her bir teorinin belirli istisnaları vardır. Cam oluşum ölçütlerinin incelenmesinde bu konu göz önünde tutulmalıdır.

3. CAM-SERAMİKLER VE KRİSTALLEŞME

Camsı malzemelerde atomlar arası güçler seramik malzemelerde görülen atomlar arası güçlere çok benzerdir; atomların birbirine göre konumları, bir kuvvet dengesi oluşturacak şekilde düzenlenmiştir. Camlarda da atomlar, tıpkı seramik malzemelerde olduğu gibi, üç boyutlu bir ağla birbirine bağlıdır, hatta camsı bir oksitteki katyonun koordinasyon sayısı eşleniği olan seramikteki katyonun koordinasyon sayısına çok yakındır. Kısacası, camsı bir oksit ve eşleniği olan bir seramik malzeme aynı yapı birimlerini taşımaktadır.

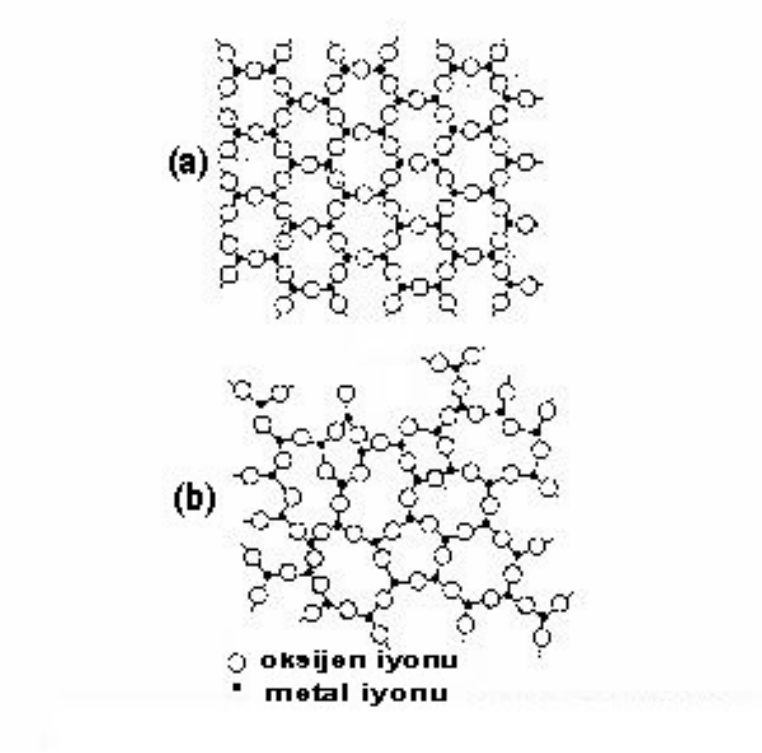
Camsı oksitlerde atom ağı, seramik malzemelerdekinden farklı olarak, sürekli değildir ve küçük ölçeklidir. Atomlar arası bağların açılarında bu düzeni korumaya engel oluşturacak derecede sapma vardır. Şekil 3. 1'de M_2O_3 formülüne sahip herhangi bir oksidin camsı durumdaki ve kristalin durumdaki dizilişi görülmektedir. Her iki dizilişte de MO_3 üçgeninin varlığı göze çarpmaktadır. Ne var ki, oksijen atomlarının camsı malzemede komşu atomlarla aynı biçimde sıralanmasına karşılık, büyük ölçekte bir diziliş düzeninden söz edilemez. Camsı malzemenin bu şekli, fiziksel olarak sıvı durumda oluşuyla tamamen ilintilidir.

3. 1 Aşırı Soğutulmuş Sıvılarda Kristalleşme

Genel olarak kristalleşme, görece düzensiz sıvı yapısından düzenli kristal kafese dönüşme işlemi, olarak tanımlanabilir. Kristalleşme, en basit durumda, saf bir element veya bileşiğin ergiyik durumdan soğutulması sırasında gözlenir; belirli bir basınç altında malzeme sıvı durumdan katı duruma belirli bir sıcaklıkta geçer, yani maddenin tümü katılaşana dek sıcaklık sabit kalır[4].

Katı bir maddenin uygun bir sıvı çözücüde çözünmesi durumunda ise olay daha karmaşıktır ve iki açıdan irdelenebilir: Çözücünün katı fazı çözeltiyle dengede ise sistemin katılaşma sıcaklığında olduğu anlaşılır ve katılaşma sıcaklığı çözeltinin derişimi ile değişir. Çözünen maddenin katı fazı çözücü sıvı ile dengede olursa, başka bir deyişle çözelti çözünen maddeyi bünyesinde barındırabileceği en yüksek

miktarda içeriyorsa, bu çözelti "doymuş" bir çözeltidir. Pratikte sıvı olarak kabul edilen bir çözücünün belirli bir maddeden en fazla ne kadar çözebileceği, yani "çözünürlük sınırı" sıcaklıkla değişir[4].



Şekil 3. 1: M_2O_3 genel formülüne sahip bir oksidin kristalin durumda (a) ve camsı durumda (b) iki boyutlu görünümü[4].

Birbiriyle her oranda homojen biçimde karışabilen iki bileşenli bir faz dengesinde çözücü ile çözünen, dolayısıyla da katılaşma sıcaklığı ile çözünürlük sınırı kavramları arasında fark kalmaz. Burada önemli olan, likidus sıcaklığı ve solidus sıcaklığının bileşen miktarlarının birbirine oranıyla değişmesidir. Belirli bir bileşimdeki maddenin soğutulması sırasında kristallerin ilk kez ortaya çıktığı sıcaklık "Likidus sıcaklığı", maddenin katılaşmasını tamamladığı sıcaklık ise "Solidus sıcaklığı" olarak anılır. Likidus sıcaklığının altına soğutulmasına karşın kendisinden herhangi bir kristal fazın meydana gelmediği ergiyik veya sıvılar, "Aşırı soğutulmuş" olarak nitelenir. Camlar da aşırı soğutulmuş sıvılara tipik bir örnektir[4].

Hammadde olarak cam ve cam-seramik karışımının kullanıldığı bir çalışmada 725 ile 850 °C arasındaki sıcaklıklarda 25 °C arayla sinterleme yapılmış ve oluşan ürünün elektriksel özellikleri yanında kimyasal bileşimi incelenmiş ve faz analizi yapılmıştır. $22La_2O_3$-$45B_2O_3$-$33TiO_2$ camının kristal yapıdaki $BaLa_2Ti_4O_{12}$ bileşiğiyle 1-3 μm boyutuna öğütülerek karıştırıldığı bu çalışmada, elde edilen tozlardan 17 mm çapında

tabletler basılmış ve bu tabletler sinterlenmiştir. Sinterleme sıcaklığının yükselmesiyle malzemede kristal bölgenin hacimce oranının arttığı ve yeni kristal fazlarının meydana geldiği gözlenmiştir. Üretilen bu malzeme, "Cam/kristal faz kompoziti" ya da "Cam seramik kompoziti" olarak tanımlanmaktadır. Kristal fazlarında ölçülen porozite tüm sinterleme sıcaklıklarında %1'in altındadır[5]. Camın kristalleşme işlemi sonrasında kristalin fazlara ek olarak genellikle kalıntı cam fazı da bulunur. Bu artık cam fazı normal olarak başlangıç cam ile aynı bileşime sahip değildir[6].

3. 2 Çekirdeklenme

Cam-seramikler, kristalleşmeye uygun camların kontrollü yöntemle kristalleştirilmesi sonucu üretilen malzemelerdir. Kristalleşme temel olarak, düzensiz yapıdan düzenli kristal kafesinin oluşumu, şeklinde tanımlanabilir. Düzensiz yapıdan düzenli yapıya dönüşüm sıvı fazdan gerçekleşebileceği gibi amorf yapılı katılardan da gerçekleşebilir[2].

Çekirdeklenme normal olarak sıvılarda mevcut olan kısa mesafeli atomik düzenden daha uzun mesafeli düzenli bölgelerin oluşmasıdır. Bu düzenli bölgeler kritik bir minimum boyuta ulaşıncaya dek kararlılık kazanmaz ve "embriyon" olarak kalır. Kritik boyutu aşarak kararlı hale gelen embriyonlar "çekirdek" durumuna gelir ve kristalleşmenin ikinci aşamasında büyür. Lillie'ye göre çekirdeklerin kritik boyutu çeşitli camsı sistemlerde 10 ile 250 $\overset{o}{A}$ çap arasında değişmekte, çekirdeğin çapı ile kristalin çapı arasındaki oran ise yaklaşık 1:50 olacak şekilde sabit kalmaktadır[7]. Çekirdeklendirme ve kristal büyütme işlemlerinden oluşan iki aşamalı ısıl işlemde kristal büyütme işleminin uygulandığı ikinci aşamada çekirdeklendirme hızı ihmal edilebilecek düzeyde kalmalıdır. Çekirdeklendirme sonunda oluşmuş olan çekirdeklerin sayısı, kristal büyütme sonu itibarı ile oluşmuş çekirdeklerin toplam sayısına hemen hemen eşit olmalıdır. Bunun sonucu olarak, kristal büyütme sıcaklığının numunemizin çekirdeklenme hızına belirgin bir etkisi yoktur. Ayrıca,

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_V} \approx \frac{sabit}{T_m - T} \qquad (3.\ 1)$$

r^*: kritik yarıçap [mm]

σ: arayüzey enerjisi [cal/mm^2]

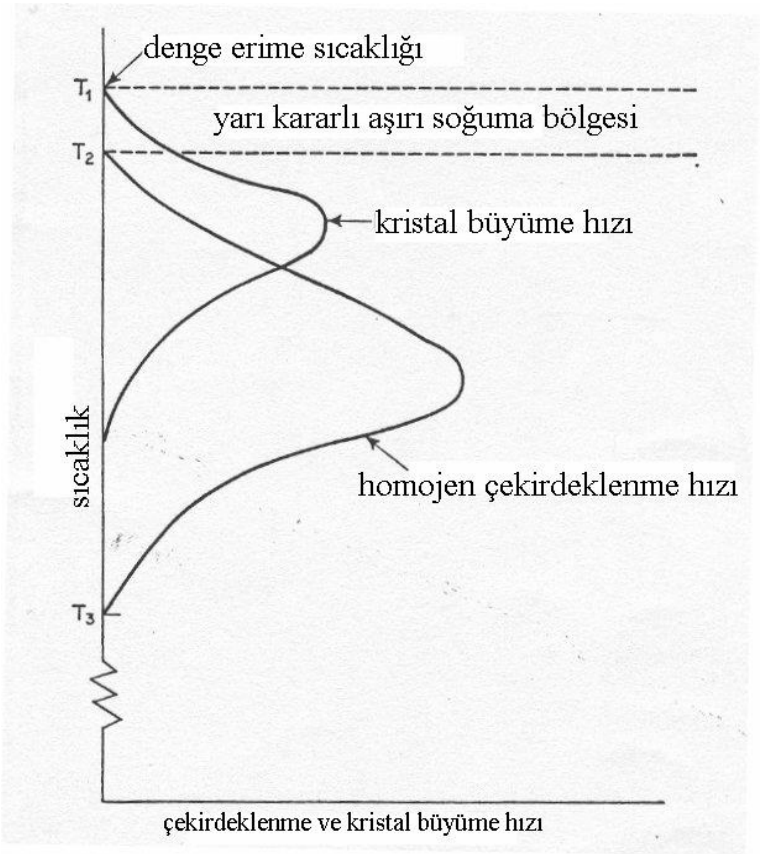
ΔG_V: hacimsel serbest enerji değişimi [cal/mm^3]

T_m: ergime sıcaklığı [K]

T: uygulanan kristal büyütme sıcaklığı [K]

denkleminden hareketle sıcaklığın yükselmesiyle kritik yarıçap değeri de artacağından, çekirdeklenme sıcaklığının uygulanmasıyla meydana gelen, yani başta kritik yarıçaptan daha büyük boyuta sahip çekirdekler, kristal büyütme sıcaklığı olan yüksek sıcaklığın uygulanmasıyla artan kritik yarıçap değerini sağlayamadığı için, yeniden çözünmektedir[8].

Çekirdeklenme, "homojen" ve "heterojen" olmak üzere iki ayrı türde gerçekleşebilir. Çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasıyla gerçekleşen reaksiyonların termodinamik ve kinetik özellikleri, çekirdeklenme sürecinin homojen veya heterojen olması durumuna göre farklılık gösterir. Bu nedenle çekirdeklenme sürecinin bu iki durum için ayrı ayrı incelenmesi gereklidir[2].



Şekil 3. 2: Viskoz bir sıvıda homojen çekirdeklenme ve kristal büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi[4].

3. 2. 1 Homojen Çekirdeklenme

Homojen yapılı bir fazdan oluşan çekirdeklenme olup, "çekirdek" olarak adlandırdığımız uzun mesafeli düzene sahip bölgeler ve bunların büyümesiyle oluşan kristalin faz, hammadde olan camsı fazın bileşenleriyle aynı bileşime sahiptir[2 ve 4]. Çekirdekleri oluşturan atomları hammaddenin kendisi sağladığı zaman bu en basit şekildeki çekirdeklenme meydana gelir[9]. Bu tür çekirdeklenmenin meydana gelmesi için çekirdeklenme eğilimi olan, yani embriyo oluşturabilecek her türlü yabancı katışkı kullanılan malzemeden uzaklaştırılmalıdır. Çeşitli araştırmalarda malzemenin aşırı doymuşluk derecesinin artmasıyla homojen çekirdeklenme olasılığının yükseldiği görülmüştür. Likidus sıcaklığının altında "yarı kararlı bölge" adı verilen bir sıcaklık aralığında çekirdeklenme meydana gelmez, ancak yeterli altlık ya da aşının yapılmış olması durumunda halihazırda var olan çekirdekler büyür. Yarı kararlı bölgenin hemen altındaki sıcaklıklarda malzemenin hem çekirdeklenme, hem de kristal büyütme eğilimi belirli ölçüde vardır. Yarı kararlı bölgenin çok altındaki sıcaklıklarda ise, artan viskozite çekirdeklenme ve kristal büyütme olayları için gerekli olan atomik yerleşme ve difüzyon proseslerini engelleyeceğinden sıcaklık düştükçe çekirdeklenme ve kristal büyütme eğilimi azalır[4]. Şekil 3. 2'de bu durum basit bir şema halinde gösterilmiştir.

Homojen çekirdeklenmede çekirdek oluşumu için iki faz arasında bir arayüzeyin oluşması gereklidir. Bu nedenle, küçük partiküllerin oluşumu genellikle sistemin serbest enerjisinde bir artışı gerektirir. Partikül yeterli büyüklükte bir boyuta ulaştığında, ara yüzey enerjisindeki artış hacimsel enerjideki düşüşe göre küçük kaldığı için yeni bir fazın oluşumu ile sistemin toplam serbest enerjisinde bir düşüş sağlanır. Buna göre çekirdeklenmede serbest enerji değişimine katkıda bulunan iki etken vardır: bunlardan birincisi, embriyon ile ana faz arasında bir sınırın veya yüzeyin oluşmasıdır. Bu oluşum, ara yüzey enerjisi nedeniyle serbest enerjide artışa sebep olur. İkincisi ise, embriyon içindeki atom düzeni bu düzeni çevreleyen fazdan daha yüksek olduğundan sistemin serbest enerjisinde düşmeye sebep olması ile ilgilidir. Böylece, serbest enerjiyi zıt yönde etkileyen bu iki etken sistemin toplam serbest enerji değişimini belirler. Katılardaki faz dönüşümlerinde bu iki etkenin yanı sıra hacimsel değişimin sebep olduğu elastik şekil değişimi enerjisinin de göz önünde tutulması gerekir.

Çekirdeklenen fazın r yarıçapında küreler şeklinde olduğu ve elastik şekil değişimi enerjisinin ihmal edilebildiği kabul edildiğinde, serbest enerji değişimi;

$$\Delta G_r = 4\pi r^2\gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \qquad (3.\ 2)$$

Bu eşitlikte;

ΔG_r: r yarıçapında partiküllerin oluşumu ile toplam serbest enerji değişimi [cal]

ΔG_v: hacimsel serbest enerji değişimi [cal/mm^3]

γ: arayüzey enerjisi olup, arayüzey gerilimine eşit alınır [cal/mm^2]

şeklinde gösterilebilir.

Çekirdeklenmenin başlangıç aşamasında parçacıklar çok küçük iken 3. 2 eşitliğindeki ilk terim daha etkili olacak, ancak embriyon yarıçapının büyümesi ile ara yüzey enerjisi toplam enerji değişiminin küçük bir yüzdesini oluşturacaktır. Sistemin toplam serbest enerjisinde net bir düşüşün sağlanabilmesi için parçacık boyutunun kritik bir boyutu aşması gerekir. Kritik boyutu aşan parçacıklar kararlılık kazanır. "Çekirdek" deyimi kritik boyuttan daha büyük parçacıklar için kullanılır. Bu boyuttan daha küçük olanlar kararsız olup embriyon olarak adlandırılır. Kritik boyuttaki embriyonlar büyüyebilecekleri gibi yeniden de çözünebilirler. Sistemin kararlılık kazanması, dolayısıyla serbest enerji değişiminin azalması için kritik yarıçap değerinden büyük boyuttaki parçacıkların büyümesi ve kritik yarıçap değerinden küçük boyuttaki parçacıkların da yeniden çözünmesi, yani boyutunun sıfıra düşmesi gerekir[9]. Kritik yarıçap değerinde serbest enerji değişimi maksimuma ulaşır ve (3. 2) eşitliğinin diferansiyeli alınarak kritik yarıçap değeri bulunabilir.

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_V} \qquad (3.\ 3)$$

Kritik yarıçap değerine karşı gelen maksimum serbest enerji değişimi:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2} \qquad (3.\ 4)$$

Yoğun sistemlerde faz dönüşümü ile birim hacimde oluşan serbest enerji değişimi, ΔG_v, Gibbs serbest enerji eşitliğinden bulunabilir:

$$\Delta G_V = \Delta H_V - T\Delta S_V \qquad (3.\ 5)$$

Bu eşitlikte ΔH_v ve ΔS_v sırasıyla fazların birim hacimdeki entalpi ve entropileri arasındaki farktır. Denge dönüşüm sıcaklığı T_0 ile temsil edildiğinde, bu sıcaklıkta $\Delta G_v=0$ olup,

$$\Delta H_V = T_0 \Delta S_V \qquad (3.\ 6)$$

olacaktır. T_0'a yakın sıcaklıklarda ΔH_v ve ΔS_v'nin değerleri T_0 sıcaklığındaki değerlerine yakın olduğundan;

$$\Delta G_V \cong \frac{\Delta H_V (T_0 - T)}{T_0} \qquad (3.\ 7)$$

Bu eşitlikte ΔH_v değeri birim hacim başına dönüşüm ısısı olarak tanımlanır.

Homojen çekirdeklenmede r yarıçapındaki embriyonların denge konsantrasyonu ile kritik boyuttaki çekirdeklerin denge konsantrasyonu,

$$\frac{n_r}{n_0} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{kT}\right) \qquad (3.\ 8)$$

$$\frac{n^*}{n_0} = \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \qquad (3.\ 9)$$

eşitlikleri ile verilebilir. Bu eşitliklerde,

n_r : r yarıçapındaki embriyonların sayısı

n^*: kritik yarıçapa sahip çekirdeklerin sayısı

n_0: birim hacimdeki tek moleküllerin sayısı

ΔG_r: r yarıçapındaki embriyonların oluşum serbest enerjisi

ΔG^*: kritik yarıçaptaki çekirdeklerin oluşum serbest enerjisi

olarak tanımlanır.

Homojen çekirdeklenmede birim hacimdeki denge çekirdeklenme hızı ise;

$$I = \nu n_s n^* \tag{3. 10}$$

denklemiyle ifade edilir. Burada;

ν: çarpışma frekansı, [s^{-1}]

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

n^*: kritik boyuttaki çekirdek sayısı

olarak tanımlanır.

Buna göre birim hacimdeki çekirdeklenme hızı, birim hacimdeki kritik boyuta sahip çekirdek sayısına, kritik boyuttaki çekirdek ile temas eden molekül sayısına ve tek moleküllerin çekirdekle birleşme frekansına bağlıdır. Yoğun sistemlerde çarpışma frekansı;

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \tag{3. 11}$$

eşitliği ile verilebilir. Bu eşitlikte;

ν_0: moleküler sıçrama frekansı

ΔG_m: çekirdek-matris ara yüzeyini geçmek için gerekli aktivasyon enerjisi (faz sınırından yayınma aktivasyon enerjisi) olarak tanımlanır.

Buna göre denge çekirdeklenme hızı;

$$I = \nu_0 n_s n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \tag{3. 12}$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu eşitlik genellikle

$$I = A \exp\left[-\frac{\left(\Delta G^* + \Delta G_m\right)}{kT}\right] \tag{3. 13}$$

şeklinde verilir. A sabiti (3. 12) eşitliğindeki sabitleri temsil eder. Bu teori homojen çekirdeklenme hızını yaklaşık olarak tanımlamakla beraber deneysel gözlemlerin kalitatif olarak açıklanması açısından yararlıdır. Küçük aşırı soğumalarda ΔG^* değeri

büyük ve bu nedenle çekirdeklenme hızı düşüktür. Daha ileri derecelerde aşırı soğumalarda ΔG_v, ΔG^* değeri ΔG_m ile karşılaştırılabilir düzeye gelinceye dek artar ve bu durumda en yüksek çekirdeklenme hızına ulaşılır. Daha ileri düzeyde bir aşırı soğumada ΔG^* değeri ΔG_m'ye göre ihmal edilebilir bir düzeye ulaşır ve çekirdeklenme hızı düşer. Bu teori, Şekil 3. 2'de verilen çekirdeklenme hızının sıcaklıkla değişim eğrisinin açıklanmasında kullanılabilir. Öte yandan, çekirdeklenme hızı aşırı doyma derecesine de duyarlıdır. Aşırı doyma derecesi kritik bir değere yaklaştığında çekirdeklenme hızı düşer ve bu değerin üzerindeki aşırı doymalarda çekirdeklenme hızında birkaç kat derecesinde değişim oluşur[2].

Stokiometrik Li_2O-$2SiO_2$ bileşiminden (LS_2) oluşan camın kristalleşmesiyle meydana gelen cam-seramik, ana cam ile aynı bileşime sahiptir. Her ne kadar kristal LS_2 bileşenleri birbirinden bağımsız olacak şekilde ergise de, LS_2 bileşiminin sabit bir ergime sıcaklığı vardır, bu açıdan sistem 1034 °C sıcaklıkta ergiyen tek bir intermetalik bileşik gibi davranır[8].

Lityum disilikat ($Li_2Si_2O_5$) camının kristalleşmesinin incelenmesi sonucu, oluşan çekirdeklerin şeklinin ne olursa olsun kritik yarıçapa 88 adet SiO_4 tetrahedrası bulunduran 44 adet lityum disilikat molekülünün düzenli bölgeyi oluşturmasıyla varıldığı anlaşılmıştır. Çekirdeklendirici katkısı yapılmadan yalnızca ısıl işlem ile ince taneli cam-seramik oluşturan bir başka silikat da BaO-$2SiO_2$'tir ($BaSi_2O_5$)[8].

3. 2. 2 Heterojen Çekirdeklenme

Faz dönüşümlerinin çoğu, empürite partikülleri, tane sınırları, kristal hatalarının ve benzeri yapı hatalarının olduğu bölgeler, kalıp kenarları ve hatta kristallendirilecek cismin yüzeyi gibi kristalleşen faz ile aynı bileşimde olmayan heterojenlikler üzerinde, yani bunların altlık yüzeyi görevini görmesiyle oluşur[2, 3, 10]. Heterojen çekirdeklenmenin gerçekleşmesi sonucu oluşan çekirdekler ve kristal bölgeleri, genellikle hammaddenin oluştuğu bileşiklerden farklı bileşenlere sahiptir[4]; oluşan bu intermetalik bileşiklerde katyon sayısı birden fazla olabilir[11]. Çekirdeklenme süreçlerinde heterojen çekirdeklendirmenin homojen çekirdeklendirmeye göre baskın bir mekanizma olmasının sebebi, faz dönüşümlerinin meydana geldiği ortamlardan yabancı maddeleri uzaklaştırmanın çok zor olmasıdır. Bu tür heterojenliklerin genel etkileri, yüzey enerjisi ile temsil edilen çekirdeklenme engelini (termodinamik engel) düşürmeleri ile ilgilidir[2]. Çözünen molekül altlık yüzeyi ile karşılaşır, bu yüzeye

absorbe olur ve çözeltideki diğer kuvvetlerle karşılaşmadan önce belirli bir zaman bu yüzey üzerinde kalır[10].

Çekirdeklenme ölçümleri için tek ve iki aşamalı ısıl işlemler uygulanmıştır. Çekirdeklenme ve büyüme eğrileri çakışma gösterirse parçacıkların çekirdekleneceği ve büyüyeceği tek bir ısıtma sıcaklığı kullanılabilir. Ancak, eğrilerdeki çakışma az ise çekirdeklenme bir sıcaklıkta gerçekleştirilir ve çekirdekler daha yüksek bir sıcaklıkta bekletilerek belirlenebilecek büyüklüğe ulaştırılır[10].

19. yüzyılda yabancı kristallerle tohumlama ile aşırı doymuş çözeltilerde kristalleşmenin teşvik edildiği anlaşılmıştır. Yabancı kristallerin çökelen faz ile aynı kristal yapıda olması durumunda çekirdeklendirici etkileri artar. Buna dayanarak, uygun olarak seçilen bazı metaller ergimiş metal banyosuna eklenerek heterojen çekirdeklenme ile birim hacimdeki çekirdek sayısı arttırılır. Etkin bir tane rafinasyonunun yapılabilmesi için çekirdeklenme katalisti ile metalin benzer düşük indisli düzlemler arası uzaklıkları arasındaki farkın %10'dan az olması gerekir. Düzlemler arası uzaklıktaki farkın büyümesi, çekirdeklenmenin meydana gelmesi için gerekli aşırı soğuma derecesini arttırır. Bu da, mekanik özellikleri geliştirmek amacıyla ince taneli bir mikro yapı elde etme hedefini zora sokar[2].

Heterojen çekirdeklenme ile sıvı ve kristalin faz arasındaki hacimsel serbest enerji değişimi (ΔG_v) ve yayınma aktivasyon enerjisi (ΔG_m) değişmez. Heterojen çekirdeklenme kritik olan özellik, çekirdeklenme katalisti ile çekirdeklenen kristalin faz ile ara yüzey geriliminin düşük olması gerekliliğidir. Ara yüzey gerilimi düşürülebildiğinde, çekirdeklenmeye karşı termodinamik engel oluşturan yüzey enerjisi terimi küçülerek düşük aşırı soğumalarda çekirdeklenmenin meydana gelmesi sağlanır. Bu nedenle heterojen çekirdeklenme katalistinin yüzey etkisi, katalist-eriyik-kristal faz sınırlarının kesişim noktasındaki θ temas açısı ile belirlenir. Bir matriks içerisinde küresel başlıklı kritik boyuttaki bir çekirdeğin düz bir altlık (substrate) üzerinde oluşumu ile serbest enerji değişimi;

$$\Delta G^*_s = \Delta G^* f(\theta) \tag{3. 14}$$

$$f(\theta) = \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4} \tag{3. 15}$$

şeklinde verilir.

(3. 14) eşitliğinde ΔG^* homojen çekirdeklenme serbest enerjisidir. Bu eşitliklere göre, yapı içindeki heterojenlikler üzerinde çekirdeklenmeye karşı termodinamik engel, θ açısı azaldıkça düşecek ve θ sıfıra yaklaşırken engel de sıfıra yaklaşacaktır.

Yoğun bir sistemde çekirdeklenme katalistinin (veya altlığın) birim alanı başına heterojen çekirdeklenme hızı;

$$I_s = K_s \exp\left(-\frac{\Delta G_s^*}{kT}\right) \qquad (3.\ 16)$$

ve

$$K_s \cong N_s^0 \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \qquad (3.\ 17)$$

olarak verilebilir[2].

Bu eşitliklerde ΔG_s^* heterojen çekirdeklenmede serbest enerji değişimini, ΔG_m difüzyon aktivasyon enerjisini, N_s^0 altlık ile temas eden birim alandaki molekül sayısını ve ν_0 sıçrama frekansını göstermektedir.

Camlarda homojen kristalleşme bir kuraldan çok bir istisna olarak gözlenir; pratikte heterojen kristalleşmenin meydana gelmesi eğilimi çok daha fazladır. Ne var ki, bilinen bazı metaller, sülfitler ve flüoritler gibi düşük çözünürlüklü bileşenlere sahip camlarda, çöktürme büyük olasılıkla homojen mekanizma ile meydana gelmektedir[8].

Cam oluşum sistemlerinde çekirdeklenme numunenin iç bölgesinde ya da yüzeyinde gerçekleşebilir. Pratikte ise, yüzey kristal çekirdeklenmesi hacim çekirdeklenmesinden daha kolaydır ve çoğu bileşimlerde gözlenir. Yüzey çekirdeklenmesi orijinal olarak heterojendir ve cam yüzeyinin durumuna çok duyarlıdır. Bazı sistemlerde (bileşimlerde) ısıl işlemle iç çekirdeklenmeyi (hacim çekirdeklenmesi) sağlamak amacıyla çekirdeklendirici madde katılması sıkça gerekli olur. Ne var ki, bu tür ilaveler olmadan da bazı cam sistemlerinde iç çekirdeklenme gözlenebilir ve bu olay kuşkusuz homojen çekirdeklenmedir[8]. Katılan çekirdeklendiriciler sayesinde, kristallerin yalnızca sayısı, dağılımı ve büyüklüğü değil, kimyasal bileşimi de kontrol edilebilmektedir. Bu durum pratikte,

çekirdeklendiricinin yapısına bağlı olarak termodinamik olarak dengede olmayan ürünlerin de çöktürülmesine olanak verir[7].

Stookey'e göre 1 mm^3 camda her biri bir kristalin büyümesini başlatmak üzere çekirdeklendirici maddeden 10^9 ila 10^{15} adet kristal çökebilir. Bu yüksek sayıda kristalin büyümesi sırasında tam kristalleşme sağlandığında, kristallerin ortalama boyutu kristal yoğunluğuna ters orantılı olacak şekilde 1 μm ile 100 $\overset{o}{A}$ arasında değişmektedir. Ne var ki, görüntü vermek üzere radyasyona doyurulmuş bir fotosensitif camda ortalama kristal boyutu 1 cm^3 fotografik görüntü başına 10^{10} adet kristale tekabül edecek şekilde 4 μm olarak kaydedilmiştir[7].

Arayüzey enerjisi düşük olan bir cam bileşiminin kristalleşme eğilimi arayüzey enerjisi daha yüksek olan bir cam bileşimininki kadar yüksek değilse, bu durumun sebebi kristalleşme eğilimi yüksek olan cam bileşiminin çekirdeklenme tepkimesinin ΔG'sinin diğerine göre yüksek olması olabilir. Çekirdeklenme tepkimesinin yüksek olması çekirdeklenme eğilimini arttıran bir etmendir. Hatta, çekirdeklenme hızı termodinamik olarak ΔG'den σ arayüzey enerjisinden etkilendiğinden çok daha fazla etkilenir; serbest enerji değişimindeki çok küçük bir değişiklik bile çekirdeklenme hızı değerini birkaç basamak değiştirebilir[8].

Deneysel olarak, yüzeysel çekirdeklenmenin hacimsel çekirdeklenmeye nazaran kolay oluştuğu, yüzeysel çekirdeklenme için daha düşük bir aşırı soğuma değerinin yeterli olduğu anlaşılmıştır. Hacimsel çekirdeklenme için gerekli aşırı soğuma değerine ancak T_g cam geçiş sıcaklığının çok altına inildiğinde ulaşılabilir. Tüm bu sebeplerden ötürü yüzeysel çekirdeklenmeye çok daha sık rastlanır[8].

Sıcaklık cam geçiş bölgesine doğru düşerken difüzyon hızları düşer ve süreksiz çekirdeklenme etkileri gittikçe önem kazanır. Süreksiz çekirdeklenme, cam oluşumu için gerekli kritik soğuma hızıyla yakından ilgilidir[8].

Heterojenlik metalik çekirdeklendiricilerle oluşturulursa etkin arayüzey alanlarının sınırlı olması durumunda çekirdeklenme hızı belirli bir zamandan sonra azalır ve zamanla sıfıra iner. Bu noktadan sonra, oluşmuş çekirdeklerin sayısı artmaz. Etkin alanlar çekirdeklenmede tüketilmiştir. Bakır, gümüş veya altın gibi metallerle yapılan bu işlemlerde çekirdeklenme verimi cam ile altlık metalin kafesleri arasındaki açıya birinci dereceden bağlı değildir. Cam-metal arayüzeyinde ısıl genleşme katsayısı

farkından doğan mekanik şekil değiştirmeler ve metalin molar ergime ısısı, çekirdeklenme verimini daha çok etkilemektedir[8].

3. 2. 3 Çekirdekleştirici Katkı Maddeleri

Cam-seramik üretiminde heterojen çekirdeklenmenin sağlanması amacıyla altlık görevini görecek katkı maddelerinin kullanılması yaygındır. Bir çekirdeklendirici türü malzemede hacimsel çekirdeklenmenin meydana gelmesini sağlayabilir veya halihazırda var olan çekirdeklenme hızını arttırabilir. Düşük oranda yapılan bir katkı, camlaşma tepkimesindeki ΔG serbest enerji değerini yükselterek, σ arayüzey enerjisini azaltarak ya da yayınma serbest enerjisi ΔG_D'yi azaltmak suretiyle yayınma hızının artmasını sağlayarak homojen çekirdeklenmeyi de arttırabilir. Camlaşma tepkimesinin serbest enerjisinin düşmesi sonucu likidus sıcaklığı yükselir ve malzeme belirli bir sıcaklıkta daha akışkan bir durum alır. Buna alternatif olarak, çekirdeklendirici madde hammaddenin çeşitli yerlerine bir biçimde çökebilir ve birincil faz olarak gelişecek heterojen çekirdekleri oluşturabilir. Çoğu çekirdeklendiricilerin belirli bazı sistemler veya bileşim aralıklarında yararlı olduğu deneysel çalışmalar sonucu ortaya çıkmıştır [8]. Çekirdeklendirici katalistler olarak görev yapan bu ilavelerin en önemlileri çeşitli oksitler (TiO_2, P_2O_5, ZrO_2 gibi) ve metallerdir (Cu, Au, Pt gibi)[6].

TiO_2'in kristalleşmedeki rolü, yüksek yoğunlukta kristaller halinde çökecek şekilde diğer oksitlerle bileşikler oluşturmaktır. Ayrıca, σ arayüzey enerjisini düşürdüğü için yüzey aktif bir eleman olarak da düşünülebilir[8].

P_2O_5'in malzemeye düşük oranlarda bile katılması DTA grafiğindeki cam geçiş sıcaklığı ve ekzotermik pik değerlerini kayda değer miktarda etkilemektedir. molar yüzde olarak verilen 33.3 Li_2O-65.7 SiO_2-1 P_2O_5 sisteminde çekirdeklenmenin en yoğun olduğu sıcaklık, 33.3 LiO_2-66.7 SiO_2 sistemindekinden yaklaşık 40°C daha yüksektir. Kimyasal yüzde bileşimi verilen P_2O_5 katkılı ve P_2O_5 katkısız bu camların çeşitli sıcaklıklarda çekirdeklenmesi sağlanmış ve P_2O_5 katkılı camların çekirdeklenme hızının geniş bir sıcaklık aralığında katkısız camlardakinden çok daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu fark, 525°C sıcaklıkta yaklaşık 1000 kata ulaşmaktadır. P_2O_5'in çekirdeklenmeye etkisi faz ayrımından bağımsızdır ve bu katkı maddesi çekirdeklenme hızını çok yüksek oranlarda arttırırken viskozitede çok küçük bir değişime sebep olmaktadır. P_2O_5'in en başta gelen rolü kristal faz ile sıvı

arasındaki σ arayüzey enerjisini düşürmektir. Önemli oranda lityum oksit içeren karışımlarda, üzerinde lityum disilikat kristallerinin büyüdüğü lityum fosfat fazının küçük parçalar halinde çöktüğü düşünülmektedir[8].

Cam-seramik üretiminde su, çekirdeklendirici bir katkı olarak düşünülebilir. Viskoziteyi düşürürken, çekirdeklenme ve kristal büyütme hızlarını arttırır. % 0.007'den % 0.15'e dek ağırlıkça oranlarda katılan su, çekirdeklenmenin kinetik eşiği olarak kabul edebileceğimiz ΔG_D değerini ve/veya D efektif yayınma katsayısını düşürür. Belirli bir kristalleşme oranına ulaşmak için gerekli süreyi kısaltan su ilavesi, kimi zaman da çekirdeklenme ve kristal büyütmenin en yoğun gerçekleştiği sıcaklıkları düşürür[8].

4. KOMPAKTLAMA

Toz malzemelerin parçalarının kompaktlama ile üretilmesi yaygındır. Toz malzemenin birbirine yapışan bir kütle oluşturulması amacıyla rijit bir kalıpta kompaktlanması işlemi üç aşamada meydana gelir[12]:

1. Toz ya da parçacık elemanlarının kalıba doldurulması
2. Basma basıncının uygulanmasıyla parçacıkların birbiriyle temasa zorlanması ve parçacıklar arasında oluşan temas alanlarının bağ durumuna gelmeye başlaması
3. Temas alanı, çatlak veya deformasyonun yanında parçacıklar arasındaki boşluk ve süreksizliklerin de etkilediği yekpare bir kompaktın, malzemenin dışa itilmesi ve gerilme boşalmasıyla oluşumu.

Bir kalıbın kapsamında pek çok fiziksel ve kimyasal olay meydana gelir. Bunların arasında toz akışı, süzülme, yağlama, sürtünme, kırılma ve elastik, viskoz ve plastik deformasyon gibi olayların yanı sıra taneler arası bağların oluşması prosesi yer alır. Tüm bu mekanizmalar ile, bir toz malzeme saniyenin bir kesri içerisinde gözenekli, yekpare ve görünüşü belirli bir şekle dönüşür[12].

Sertliği Mohr Ölçeği'ne göre 2 ile 4 arasında değişen çeşitli malzemelerin tozlarının çeşitli boyut dağılımlarında kompaktlanması ve oluşan tabletlerin çelik levhaların arasında sıkıştırılması durumunda tozun boyut dağılımı-uygulanan basınç-oluşmuş kompaktların dayanımı arasında şu sonuçlar gözlemlenir[12]:

i. Kompaktların belirli bir dayanıma ulaşması için karakteristik bir basınç değerinin aşılması gerekir. Bu değerin üzerinde, basıncın artmasıyla kompakt dayanımı neredeyse doğrusal olarak artar. Ancak kompaktlama basıncının aşırı derecede uygulanması kompaktta yeni çatlaklar (fay) oluşturacağından kompaktın dayanımı düşer. Sabit bir basınç değerinde parçacık boyutu küçüldükçe kompaktların dayanımı yükselir. Dayanımın artmaya başlaması için gerekli olan kritik basınç değeri ise parçacık boyutundan bağımsızdır.

ii. Mineralin sertliğinin artmasıyla kompakta belirgin dayanımı sağlayacak basınç, yani kritik basınç da artar. Kritik basınç malzemenin sertliğine yaklaşık olarak doğru orantılıdır. Çeşitli halojenürler de bu kanıyı desteklemektedir.

iii. Kompaktlamanın erken aşamalarında meydana gelen parçacık yeniden düzenlenmesi ve çatlak oluşumunun ardından kompaktlamanın sürdürülmesi durumunda, pürüzlü yüzeylerde elastik şekil değişimi ve plastik akış meydana gelir. Kayda değer derecede temas yüzeyinin meydana gelmesini ancak plastik akış sağlar ve oluşturulmuş tabletlerin dayanımı da plastik akış sayesinde yükselir.

4. 1 Tane Boyutu ile Mekanik Özellik Arasındaki İlişki

Genel olarak malzemelerde tane boyutu veya parçacık boyutunun küçülmesiyle dayanımda artış olduğu

$$S = S_0 d^{-n} \qquad (4.\ 1)$$

denklemiyle kabul edilmiştir[12]. Burada; S dayanım değeri, d tane veya parçacık boyutu, S_0 da referans alınan sabit bir dayanım değeridir. Bu durumun tane veya parçacık boyutunun küçülmesiyle taneler arası yüzey alanının artmasından mı, yoksa tane veya parçacık boyutunun dayanım ölçümü sırasındaki bir etkisinden mi kaynaklandığı tam olarak açıklanamamıştır. Daha küçük parçacıkların daha yüksek dayanım göstermelerine sebep olarak, boyutun yeteri kadar küçülmesiyle malzemenin gevrek-plastik geçişini yaşadığı gösterilebilir. Ne var ki, dayanımdaki artış boyutun mertebelerce küçülmesi sırasında sürekli olarak kaydedilmesine karşın, gevrek davranıştan plastik davranışa geçiş boyutun yaklaşık 10 kat içerisinde değişmesiyle gerçekleşir[12].

4. 2 Kompaktlama Hataları

Kompaktlama sırasında malzemede doğrudan çıplak gözle görülebilecek kusurların meydana gelme olasılığı yüksektir. Bunlar iki grupta toplanabilir: a) Basılmış tabletin çıkarılmasından hemen sonra gözlenen kusurlar b) Devamlı işlem sırasında zamanla

meydana gelen kusurlar. Burada tablet basımından hemen sonra gözlenebilecek kusurlardan söz edilecektir[12].

4. 2. 1 Laminasyon

Şekil 4. 1. (a)da görülen bu kusurda tablet, kompaktlama eksenine dik pek çok ince diske parçalanır. Bu kusurun tabletin kalıptan dışarı çıkarılması sırasında uygulanan düşey kuvvet sebebiyle meydana geldiği sanılmaktadır. Engellemenin yolu, tabletin eksensel itme olmadan dışarı çıkarılacağı bir düzenekte çalışmaktır. Kalıbın iç duvarının yağlanması ve malzemede bağlayıcı kullanımının da olumlu yönde etkisi olabilir[12].

4. 2. 2 Konileşme

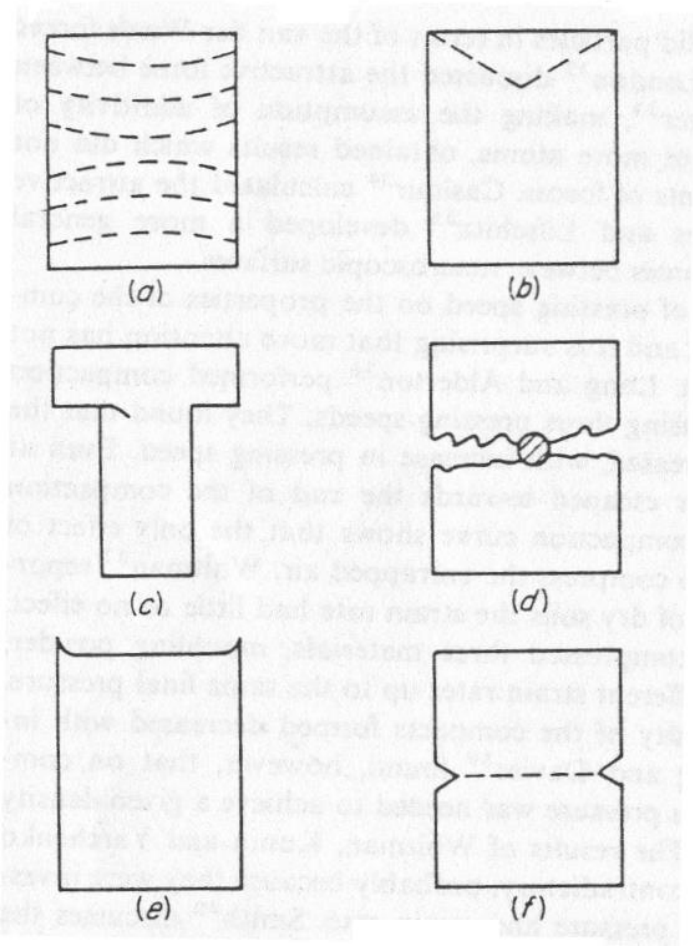
Zaman zaman laminasyonla karıştırılmakta, ancak Şekil 4. 1 (b)de görüldüğü gibi tabletin tepesinin tek bir konik parça halinde çatlaması şeklinde kendini göstermektedir. Tabletin üst yüzeyinin kalıba yapışmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Kalıp uçlarının yağlanması ve yeteri kadar bağlayıcı kullanılması bu sorunu giderebilir[12].

4. 2. 3 Yerelleşmiş Çatlaklar

Oluşturulacak tabletin üniform olmayan kalınlıklarda tasarlanması durumunda Şekil 4. 1 (c)de görüldüğü gibi büyük çatlaklar meydana gelebilir. Düzeneğin uygulanan basıncı her noktada yani çeşitli kesitlerde aynı tutacak şekilde tasarlanması bu kusurun önüne geçebilir[12].

4. 2. 4 Tabletin Çıkarılmasından Sonraki Spontane Çatlaklar

Basma eksenine genellikle dik doğrultuda düzensiz bir çatlak oluşur ve çatlak yüzeyinde anormal boyutta parçacıklar gözlenir [Şekil 4. 1 (d)]. Kompaktlanacak malzeme içerisine matriks malzemeye göre değişik miktarda genleşen ya aşırı sert ya da aşırı elastik bir malzemeden küçük bir miktarda beslemek bu soruna yol açabilir. Genellikle geri dönüştürülmüş malzeme kullanımında bu kusur meydana gelir. Üniform besleme ile çözülebilir. Yüksek kompaktlama hızlarında sıkışan hava sebebiyle benzer çatlaklar görülebilir[12].



Şekil 4. 1: Kompaktlama kusurları: (a) laminasyon, (b) konileşme, (c) yerelleşmiş çatlaklar, (d) spontane çatlama, (e) kalıbın aşınması, (f) güçsüz merkez[12].

4. 2. 5 Kalıp Aşınması Sebebiyle Kenarda Yığılma

Kalıbın malzemeyi sıkıştıran kısımlarının aşınması sebebiyle küçük bir miktar tozun yumrukların çevresindeki yuvarlaklaşmış alanda Şekil 4. 1 (e)de görüldüğü gibi kompaktlanmasıdır. Yumrukların değiştirilmesinin pratik olmadığı durumlarda malzeme daha ince öğütülebilir[12].

4. 2. 6 Kalıbın Malzeme Tarafından Kirletilmesi

Tozun kalıp içerisine nüfuz etmesi durumunda tabletler artık düz olarak çıkmaz ve yapışan yüzeyin şeklini alır.

4. 2. 7 Güçsüz Merkez

Kompaktlama sırasında basıncın tozun içerisinde aşırı düşmesiyle olagelen yetersiz kompaktlama sebebiyle Şekil 4. 1 (f)de görüldüğü gibi tabletin merkez çizgisine

yakın bir güçsüz bölge oluşur. Kaçınmanın yolu, daha fazla ve daha iyi yağlama yapmanın yanında kompakt uzunluğunu azaltmaktır[12].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5. 1 Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada başlıca hammadde olarak ERDEMİR A.Ş.'den sağlanan, Tablo 5. 1'de kimyasal bileşimi verilen yüksek fırın cürufu kullanılmıştır. Yüksek fırın cürufu atomize edilmiş, yani yüksek basınca ve hıza sahip su püskürtülerek cüruftan sıvı damlaları oluşturulmuş ve küresel şekle yakın bu damlalar toz parçacıkları şeklinde katılaşmış[13], biçimde elde edilmiştir. Bunun dışında çekirdeklendirici olarak TiO_2 ve P_2O_5 kullanılmıştır.

Tablo 5. 1: Çalışmalarda kullanılan yüksek fırın cürufunun başlangıç kimyasal bileşimi.

Madde	%ağ.	Madde	%ağ.
Fe	0.43	P_2O_5	0.001
SiO_2	38.19	S	0.929
MnO	1.05	Na_2O	0.274
Al_2O_3	15.20	K_2O	0.578
CaO	37.35	TiO_2	0.482
MgO	6.19		

5. 2 Kullanılan Cihazlar

- öğütücü
- manyetik ayırıcı
- elek seti
- top değirmeni
- etüv
- terazi
- üniversal çekme-basma cihazı

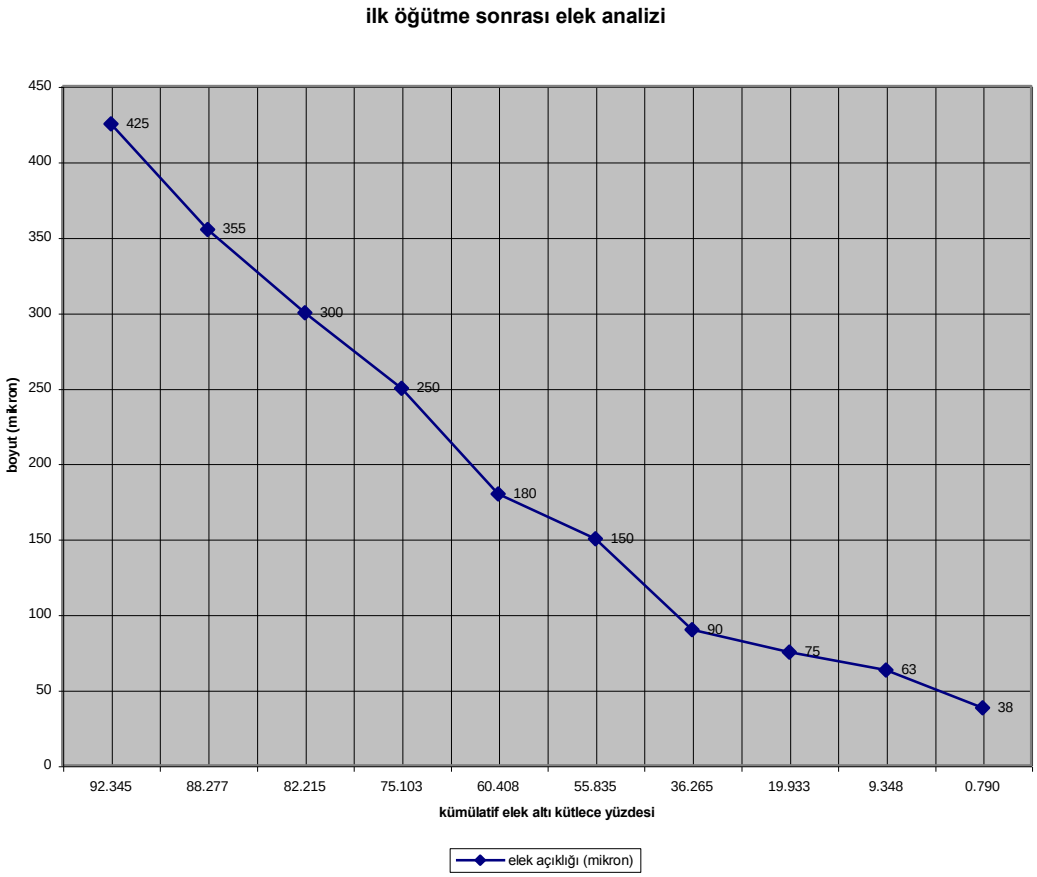
- presleme kalıp düzeneği
- DTA cihazı
- elektrik direnç fırını
- optik mikroskop
- ASTM F394'te yer alan üç nokta eğme testinin düzeneği
- XRD cihazı
- SEM
- Vickers sertlik cihazı

5. 3 Üretim Deneyleri

ERDEMİR'den gelen atomizasyon işlemi görmüş yüksek fırın cürufunun demir içeriğinin düşürülmesi amacıyla, ilk önce öğütülmüş ve 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıkta etüvde bekletilerek nemi giderilmiş ve ardından demirli bileşenleri ayırmak için manyetik ayırıcıdan geçirilmiştir. Manyetik ayırıcıdan geçirilen cürufun boyut dağılımı Tablo 5. 2'de verilmiştir. Şekil 5. 1'deki grafikte de kümülatif elek altı değerleri verilmiştir.

Tablo 5. 2: Manyetik ayırıcıdan geçirilen yüksek fırın cürufunun boyut dağılımı.

Elek Açıklığı (μm)	Ağırlık Yüzdesi
+425	7.650
+355-425	4.068
+300-355	6.062
+250-300	7.112
+180-250	14.695
+150-180	4.573
+90-150	19.570
+75-90	16.332
+63-75	10.585
+38-63	8.558
-38	0.790



Şekil 5. 1: Manyetik ayırıcıdan geçirilen yüksek fırın cürufunun kümülatif elek altı grafiği.

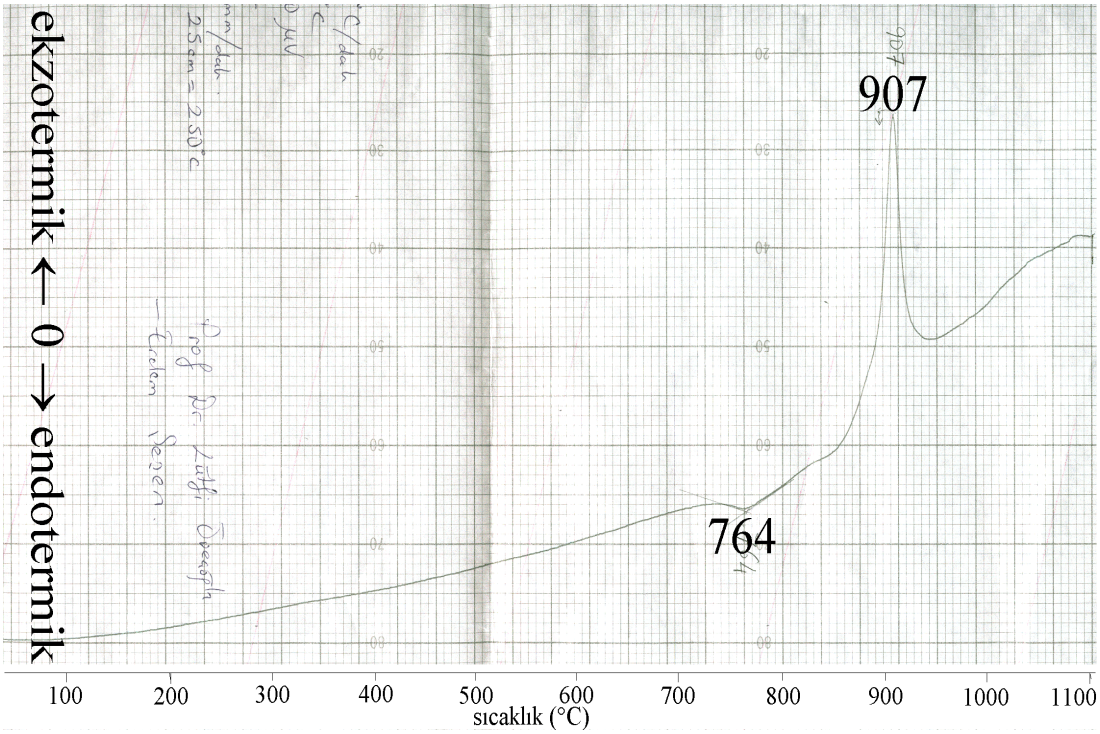
Manyetik ayırıcıdan geçirilen bu tozlarla, bu çalışmanın ilk cam-seramik üretimi deneyleri (ön deneyler) yapılmıştır. Cürufa aşılayıcı katmadan, fotoğrafları Şekil 5. 2 (a) ve Şekil 5. 2 (b)'de görülen 14 mm çapa sahip silindirik bir pres kalıbında presleyerek tabletler üretilmiştir. Tabletlerin preslenmesinde üniversal çekme basma cihazı kullanılmış ve presleme basıncı olarak 400 MPa uygulanmıştır. Daha sonra tabletlere çekirdeklendirme ve kristal büyütme ısıl işlemi uygulanmıştır. Tabletlerin çekirdeklendirme ve kristal büyütme sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla, kullanılan cüruf hammaddesinde hiç bir boyut elemesi yapılmadan DTA uygulanmıştır. Bu ilk DTA uygulaması sırasında potansiyel farkı olarak ±50 μm alınmış, numune dakikada 10 °C'lik ısıtma hızıyla 25 °C sıcaklıktan 1100 °C sıcaklığa ısıtılmıştır. Şekil 5. 3'ten görülebileceği gibi DTA uygulaması sonucunda çekirdeklendirmede kullanılacak cam geçiş sıcaklığının 764 °C, kristal büyütmede kullanılacak ekzotermik pikin sıcaklığının 907 °C olduğu görülmüştür. Tabletlere uygulanan ısıl işlemlerde bu değerlerden yararlanarak 780 ve 910 °C noktaları kullanılmıştır. Bu ilk ısıl işlem deneylerinde çekirdeklendirme aşamasında 5 saat, 8 saat, 10 saat, 12 saat ve 15 saat süreleri uygulanırkan, kristal büyütme işlemi her deneyde yarım saat olarak uygulanmıştır.



Şekil 5. 2: Tablet yapımında kullanılan pres kalıbının; parçaları birbirine kenetli durumdaki (a) ve parçaları ayrı durumdaki (b) fotoğrafları.

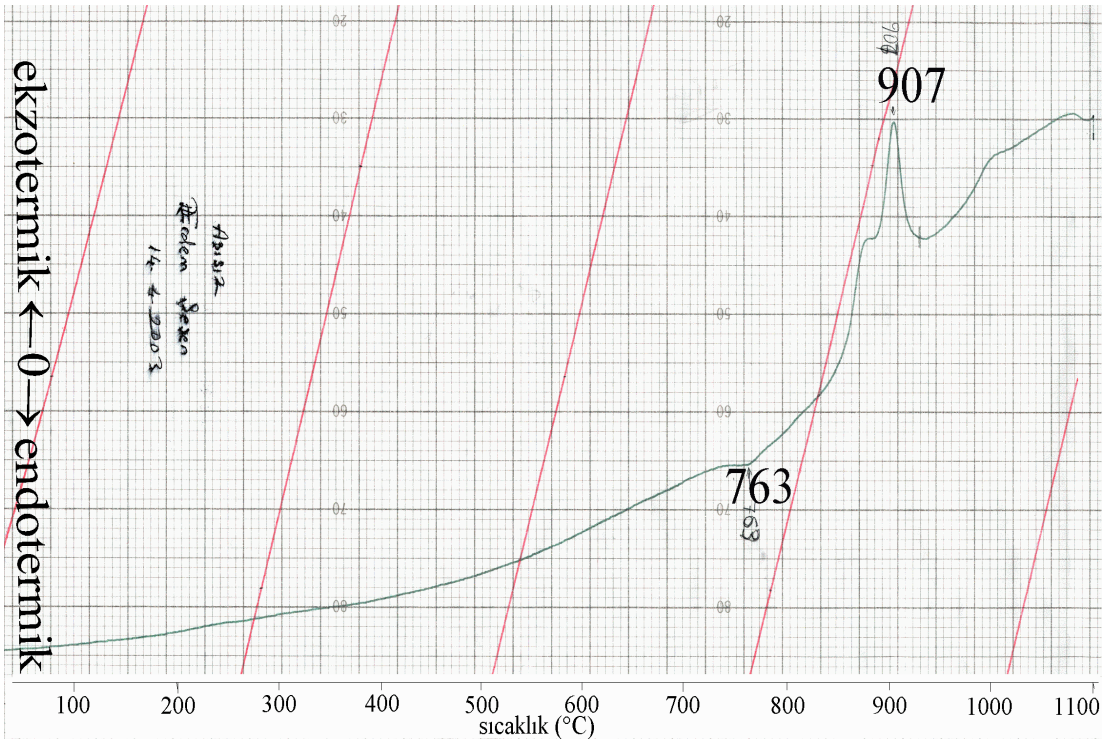
Çalışmanın bir sonraki aşamasında çekirdeklendirici olarak TiO_2 ve P_2O_5 kullanılmıştır. Yine boyut dağılımı Tablo 5. 2'de verilen cüruf tozları ile katkısız, % 2, % 4 ve % 6 TiO_2 katkılı ve % 4 ile % 6 P_2O_5 katkılı hammaddeler yine 400 MPa basınçla preslenerek tabletler üretilmiştir. Bu tabletlere de 780 °C sıcaklıkta 5, 8, 10, 12, ve 15 saat sürelerde çekirdeklendirme ve 910 °C sıcaklıkta yarım saat sürede kristal büyütme işlemi uygulanmıştır. Belirtilen ısıl işlemleri yapılan bu tabletler

optik mikroskopla metalografik olarak incelenmiş, ancak porozitelerinin fazla olduğu belirlenmiştir. Bu tabletlerde kristalleştirmelerin yetersiz olduğu da gözlenmiştir. Dolayısıyla daha sonraki sistematik deneyler için cüruf tozları yaş öğütücü ile tekrar öğütülmüş ve tabletlerin hazırlanmasında 63 μm 'un altındaki boyuta sahip tozlar kullanılmıştır. Bu tozların kimyasal bileşimlerinde bir farklılaşmanın olup olmadığını belirlemek için kimyasal analizi yapılmış ve sonucu Tablo 5. 3'te verilmiştir.

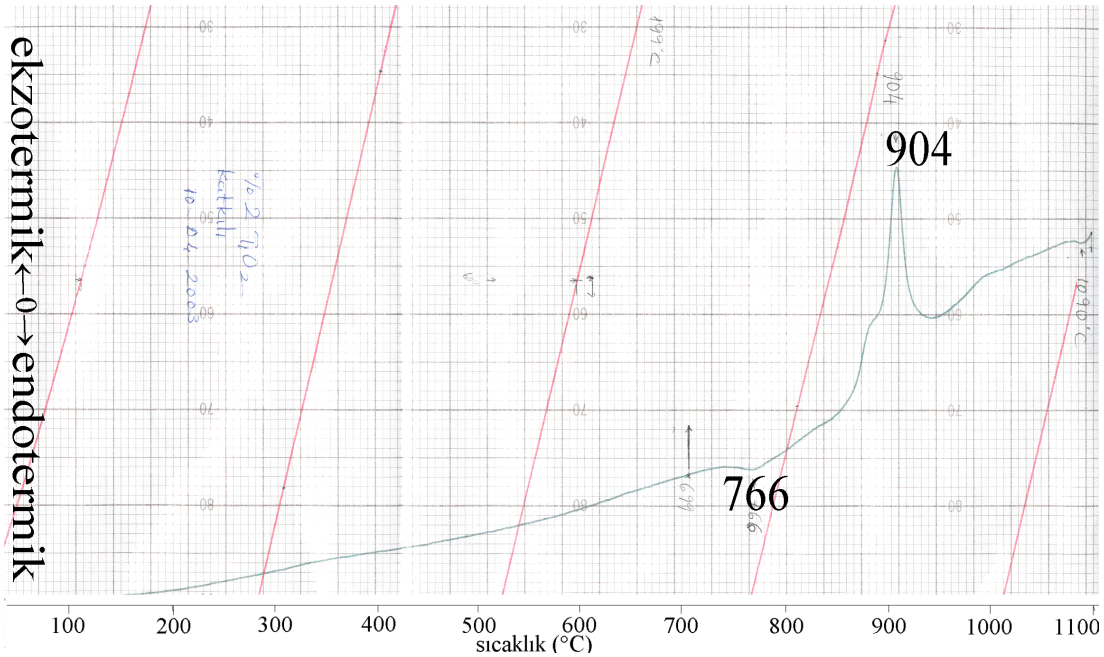


Şekil 5. 3: Katkısız yüksek fırın cüruf tozundan tüm boyutlar kullanılarak çekilen DTA grafiği.

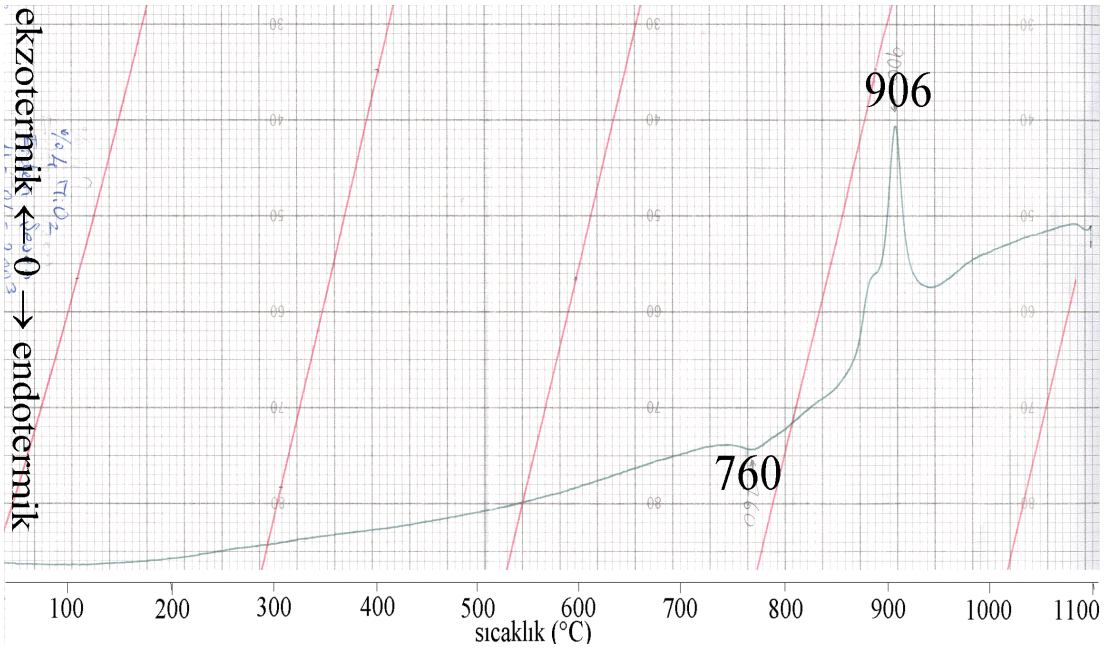
Tabletlerin üretiminde kullanılan katkılı tozların ve 63 μm'un altındaki boyuta sahip tozun DTA özelliklerini belirlemek için, tamamı 63 μm altı boyutta olan katkısız ve % 2, % 4 ve % 6 TiO_2 katkılı toz numunelere DTA uygulanmıştır. Katkısız ve % 2, % 4 ve % 6 TiO_2 içeren örneklerin DTA diyagramları sırasıyla Şekil 5. 4, 5. 5, 5. 6 ve 5. 7'de verilmiştir. 63 μm altı boyuta sahip tozlarla üretilen bütün tabletlere 780 °C sıcaklıkta çekirdeklendirme ve 910 °C sıcaklıkta kristal büyütme işlemleri uygulanmıştır. Bu çalışmalarla elde edilen bilgilerin ışığında sistematik deneyler 63 μm altı boyuttaki tozlarla 400 MPa basınçla tabletler üreterek ve Tablo 5. 4'te verilen sıcaklık ve sürelerde çekirdeklendirme ve kristal büyütme işlemleri yapılarak sürdürülmüştür.



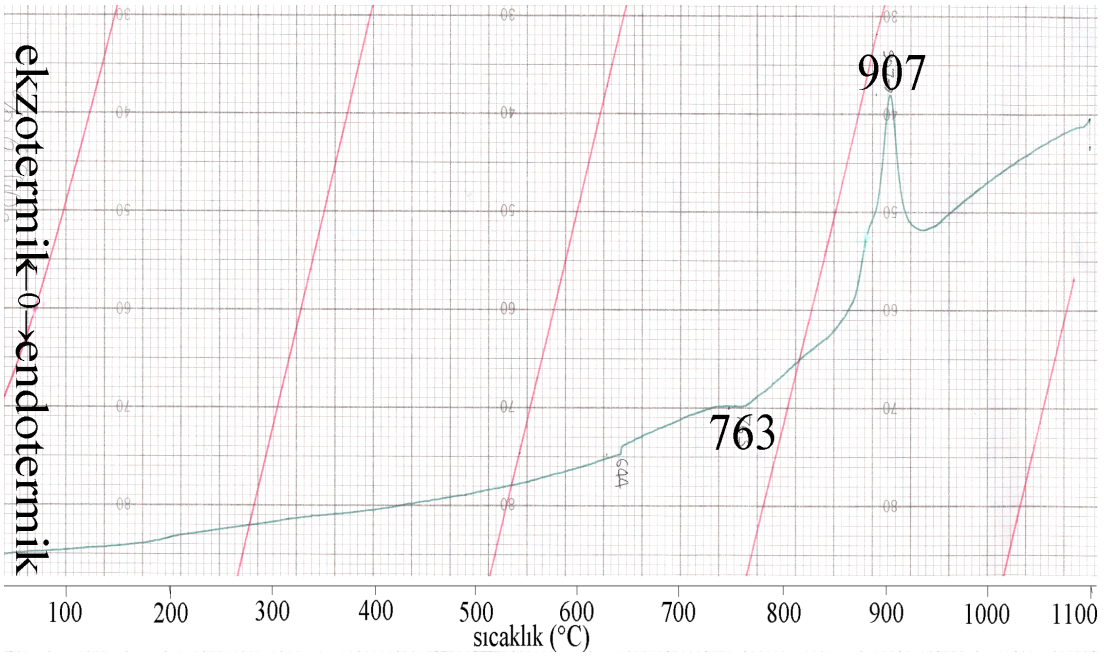
Şekil 5. 4: Katkısız yüksek fırın cüruf tozundan 63 μm altı boyuta sahip tozlar kullanılarak çekilen DTA grafiği.



Şekil 5. 5: % 2 TiO_2 katkılı yüksek fırın cüruf tozundan 63 μm altı boyuta sahip tozlar kullanılarak çekilen DTA grafiği



Şekil 5. 6: % 4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cüruf tozundan 63 µm altı boyuta sahip tozlar kullanılarak çekilen DTA grafiği



Şekil 5. 7: % 6 TiO_2 katkılı yüksek fırın cüruf tozundan 63 µm altı boyuta sahip tozlar kullanılarak çekilen DTA grafiği

Tablo 5. 3: 63 μm altı boyuta sahip tozların kimyasal bileşimi.

Madde	%ağ	Madde	%ağ
Fe	0.38	P_2O_5	0.013
SiO_2	38.53	S	0.932
MnO	1.01	Na_2O	0.259
Al_2O_3	15.10	K2O	0.572
CaO	36.93	TiO_2	0.534
MgO	5.98		

Tablo 5. 4: 63 μm altı boyutta tozlarla üretilen tabletlerin çekirdeklendirme ve kristal büyütme işlemlerinin programı.

Katkılar		Çekirdeklendirme		Kristal büyütme	
Madde	Oran, %	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)
TiO_2	0	780	20	910	2
			28		2
	2	780	20	910	2
			28		2
	4	780	20	910	2
			28		2
	6	780	20	910	2
			28		2
P_2O_5	0	780	20	910	2
			28		2
	4	780	20	910	2
			28		2
	6	780	20	910	2
			28		2

Tablo 5. 4'ten de görüleceği gibi, çekirdek sayısının artması amacıyla çekirdeklendirme süreleri uzatılmış, 20 saat ve 28 saate çıkarılmıştır. Buna bağlı olarak da kristal büyütme süresi 2 saate çıkarılmıştır. Hammadde yekpare yapıda olmadığı, toz durumunda olduğu ve dolayısıyla gözenekler içerdiği için çekirdeklendirme ve kristal büyütme işlemlerinin daha uzun süreceği düşünülmüştür.

5. 4 Karakterizasyon Deneyleri

Kristalleştirilen bu tabletlere daha sonra XRD ile faz analizleri, optik mikroskopla ve SEM ile mikroyapı incelemesi, üç nokta eğme deneyi ile eğme dayanımı deneyleri uygulanmıştır. Optik mikroskop ve SEM incelemeleri yapılarak mikroyapıların fotoğrafları çekilmiştir. Hazırlanan bu metalografik yüzeylerden ayrıca mikrosertlik cihazı ile sertlik değerleri alınmıştır.

Deneylerde katkı olarak kullanılan P_2O_5, kuvvetli nem alma özelliğinden dolayı, hazırlanan tabletlerde homojen dağıtılamamış ve ısıl işlem uygulanmış tabletlerde heterojenlik gözlenmiştir. Dolayısıyla P_2O_5 katkısıyla sistematik deneylerin tamamı yapılamamıştır.

5. 4. 1 XRD Analizleri

Kristalleştirilmemiş tozların ve kristalleştirilen tabletlerin XRD analizleri tabletlerin öğütülüp toz haline getirilmesiyle yapılmıştır. λ = 1.78897 $\mathring{A}$ dalgaboylu Co Kα ışınımı yapan tüp kullanılarak 10 ile 80° açılar arasında çekilen XRD sırasında, basamak genişliği olarak 0.02° alınmış ve bir basamak 0.24 saniyede taranmıştır.

5. 4. 2 Mikroyapı İncelemeleri

Mikroskop incelemeleri için kristalleştirilmiş tabletler reçineye alınmış, düzgün şekilde yüzeyi kesilip tıraşlanarak metalografik olarak parlatılmıştır. Son parlatma işlemi 1 μm'luk elmas pasta ile, dağlama işlemi de % 2'lik HF çözeltisiyle yapılmıştır. SEM çalışması için numunelere karbon kaplanmış ve 20 kV'luk mikroskopta çalışılmıştır.

5. 4. 3 Sertlik Deneyi

Kristalleştirilen tabletlere Vickers test cihazında 500 g yük uygulayarak sertlik deneyleri yapılmıştır.

5. 4. 4 Eğilme Dayanımı Deneyi

Kristalleştirilen tabletlerin eğilme dayanımlarının belirlenmesi için ASTM F394-1974'te[14] yer alan ve Şekil 5. 8'de gösterilen üç nokta eğme testi düzeneği

kullanılmıştır. Testler INSTRON cihazında 1 mm/dak çene hızı ile yapılmıştır. Eğilme dayanımı aşağıdaki bağıntılar kullanılarak hesaplanmıştır.

$$S = -0.2387P\frac{(X-Y)}{d^2}$$

S: Eğilme dayanımı (MPa)

P: Hasarı oluşturan yük (N)

$$X = (1+\nu)\ln\left(\frac{B}{C}\right)^2 + \left(\frac{1-\nu}{2}\right)\left(\frac{B}{C}\right)^2$$

$$Y = (1+\nu)\left[1+\ln\left(\frac{A}{C}\right)^2\right] + (1-\nu)\left(\frac{A}{C}\right)^2$$

ν :Poisson oranı, 0.23

A : Dayanaklar arası dairesel alanın yarıçapı (mm)

B : Yükün uygulandığı alanın yarıçapı (mm)

C : Deney örneğinin yarıçapı (mm)

d : Deney örneğinin kalınlığı (mm)



Şekil 5. 8: Tabletlerin mukavemetlerinin belirlenmesinde kullanılan ASTM F394'te (1974) yer alan üç nokta kırma testinin düzeneği.

6. SONUÇLAR VE İRDELEME

6. 1 Kimyasal Bileşim

Sistematik deneylerde kullanılan 63 μm altı boyuttaki tozların Tablo 5. 3'te verilen kimyasal bileşimi ile atomize edilmiş durumda elde edilen yüksek fırın cürufunun Tablo 5. 1'de verilen kimyasal bileşimi arasında belirgin bir fark gözlenmemektedir. Atomize edilmiş yüksek fırın cürufunun Tablo 5. 2'de verilen boyut dağılımıyla manyetik ayırıcıdan geçirilmesi ile Fe içeriği % 0.43'ten % 0.38'e düşmüştür.

6. 2 DTA

Kullanılan yüksek fırın cüruf hammaddesinde hiç bir boyut elemesi yapılmadan uygulanan DTA diyagramı Şekil 5. 3'te verilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi DTA uygulaması sonucunda çekirdeklendirmede kullanılacak cam geçiş sıcaklığının 764 °C, kristal büyütmede kullanılacak ekzotermik pikin sıcaklığının 907 °C olduğu görülmüştür. Tabletlerin üretiminde kullanılan katkılı tozların ve 63 μm'un altındaki boyuta sahip tozun DTA özelliklerini belirlemek için, tamamı 63 μm altı boyutta olan katkısız ve % 2, % 4 ve %6 TiO_2 katkılı toz numunelere uygulanan DTA diyagramı sırasıyla Şekil 5. 4, Şekil 5. 5, Şekil 5. 6 ve Şekil 5. 7'de verilmiştir. Bu diyagramlarda cam geçiş sıcaklığı ve ekzotermik pik sıcaklığının TiO_2 ilavesiyle hemen hemen hiç değişmediği görülmektedir. Böylece, çeşitli oranlarda TiO_2 katkılı tabletlerin çekirdeklendirme ve kristal büyütme işlemlerinin aynı anda yapılabileceği belirlenmiştir.

6. 3 XRD Analizleri

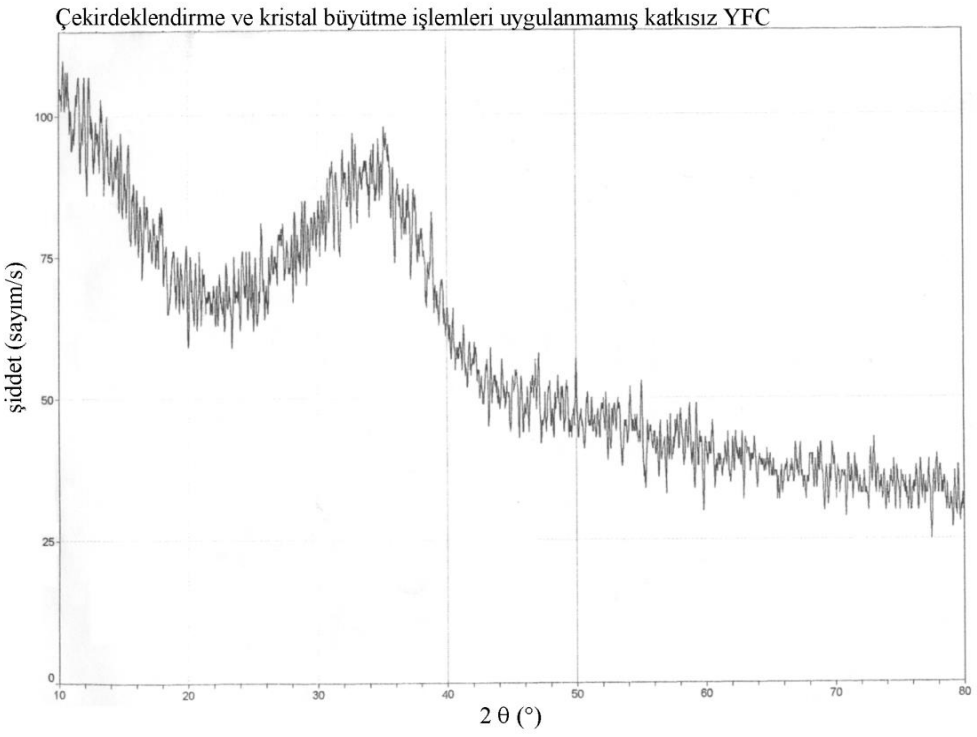
Çekirdeklendirme ve kristal büyütme işlemleri uygulanmamış katkısız yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği Şekil 6. 1'de, % 6 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufuna 28 saat çekirdeklendirme, ardından 2 saat kristal büyütme ve fırında soğutma uygulanmasıyla elde edilen XRD analizi grafiği Şekil 6. 2'de verilmiştir.

Tablo 6. 1: Katkısız ve çeşitli oranlarda TiO_2 ve P_2O_5 eklenmiş, çekirdeklendirme ve kristal büyütme uygulanmış örneklerin XRD analizleri ile belirlenen fazları (şiddet sırasına göre).*

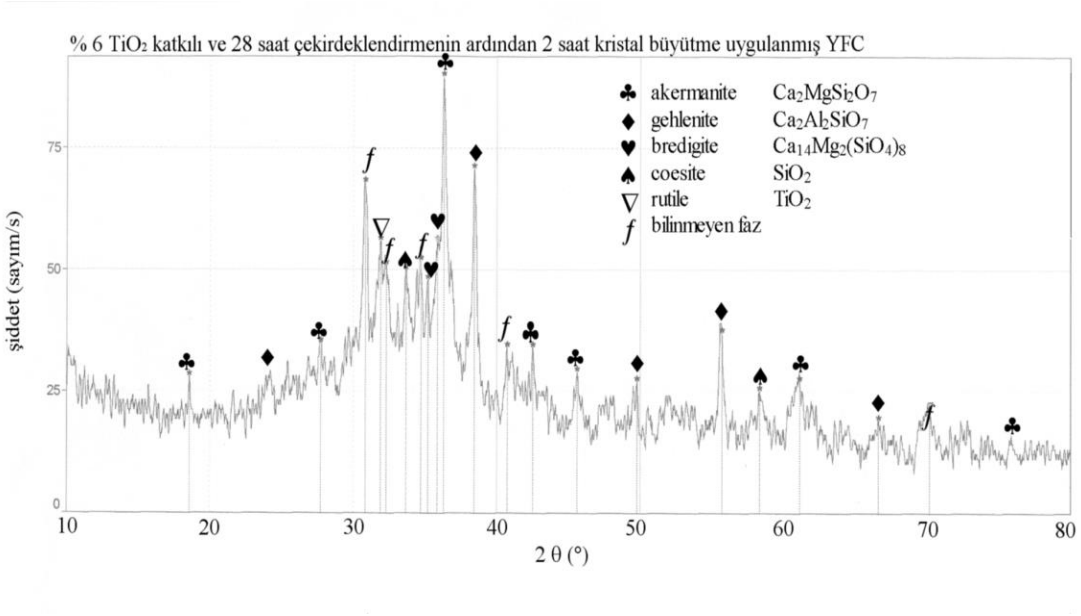
Örnekler	Fazlar	
	20 saat çekirdeklendirme + 2 saat kristal büyütme + fırında soğutma	28 saat çekirdeklendirme + 2 saat kristal büyütme + fırında soğutma
Katkısız	Akermanit ($Ca_2MgSi_2O_7$) Anortoklas [$(Na, K)(Si_3Al)O_8$]	Akermanit ($Ca_2MgSi_2O_7$) Anortoklas [$(Na, K)(Si_3Al)O_8$]
%2 TiO_2 katkılı	Akermanit ($Ca_2MgSi_2O_7$) Gehlenit ($Ca_2Al_2SiO_7$) Rutil (TiO_2)	Akermanit ($Ca_2MgSi_2O_7$) Gehlenit ($Ca_2Al_2SiO_7$) Rutil (TiO_2)
%4 TiO_2 katkılı	Akermanit ($Ca_2MgSi_2O_7$) Gehlenit ($Ca_2Al_2SiO_7$) Rutil (TiO_2)	Akermanit ($Ca_2MgSi_2O_7$) Gehlenit ($Ca_2Al_2SiO_7$) Koesit (SiO_2)
%6 TiO_2 katkılı	Akermanit ($Ca_2MgSi_2O_7$) Rutil (TiO_2) Gehlenit ($Ca_2Al_2SiO_7$)	Akermanit ($Ca_2MgSi_2O_7$) Perovskit ($CaTiO_3$) Bredigit [$Ca_{14}Mg_2(SiO_4)_8$] Kuvarz (SiO_2) Rutil (TiO_2) Gehlenit ($Ca_2Al_2SiO_7$)
%4 P_2O_5 katkılı	Akermanit ($Ca_2MgSi_2O_7$) Berlinit ($AlPO_4$) Anortoklas [$(Na, K)(Si_3Al)O_8$] Osumilit [$KMg_2Al_3(Si_{10}Al_2)O_{30}$]	Berlinit ($AlPO_4$) Akermanit ($Ca_2MgSi_2O_7$) Anortoklas [$(Na, K)(Si_3Al)O_8$]
%6 P_2O_5 katkılı	Berlinit ($AlPO_4$) Akermanit ($Ca_2MgSi_2O_7$) Anortoklas [$(Na, K)(Si_3Al)O_8$]	Berlinit ($AlPO_4$) Akermanit ($Ca_2MgSi_2O_7$) Anortoklas [$(Na, K)(Si_3Al)O_8$]

[1]Bu tabloda ve tezin genelinde kristal fazlarının adını okunuşlarıyla vermeye çalıştık. Bazı adlar başka kaynaklarda farklı olabilir.

Katkısız ve çeşitli oranlarda TiO_2 ve P_2O_5 katkılı ısıl işlem uygulanmış örneklerin Şekil EK 1-EK 13'te verilen XRD analizi grafiklerinden belirlenen fazlar Tablo 6. 1'de sıralanmıştır. Tablodan ve şekillerden görüleceği gibi, amorf olan yüksek fırın cürufu tozu tabletlerinin çekirdeklendirilmesi ve oluşan çekirdeklerin büyütülmesi ile kristalleşmeler sağlanmakta ve % 6 TiO_2 ilave edilmiş karışım ile üretilen tabletlerin 28 saat çekirdeklendirilmesi ve hemen ardından 2 saat kristal büyütme uygulanması sonrasında başlıca akermanit, gehlenit, bredigit, perovskit, kuvarz kristal fazları oluşmaktadır. Bu tablodan anlaşılacağı gibi, genel olarak yüksek fırın cürufunun daha uzun süre çekirdeklendirilmesinin ardından kristal büyütme uygulaması ile kristalleşmeler sağlanmakta ve katkılarla kristalleşmeler artmaktadır.



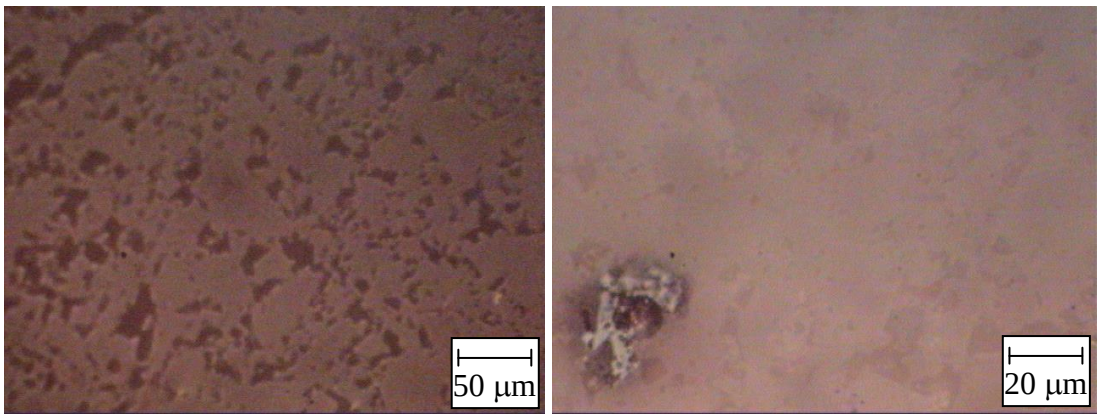
Şekil 6. 1: Çekirdeklendirme ve kristal büyütme işlemlerine tabi tutulmamış katkısız yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.



Şekil 6. 2: % 6 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun 28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemine tabi tutulması ve fırında soğutulmasından sonra elde edilen ürünün XRD analizi grafiği

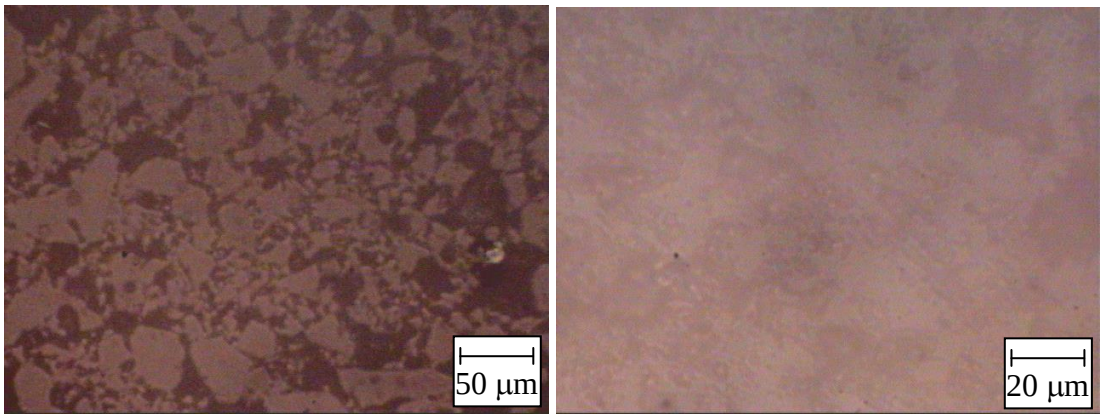
6. 4 Optik Mikroskop Fotoğrafları

Metalografik olarak hazırlanan örneklerin optik mikroskopta çekilen mikroyapı fotoğrafları Şekil 6. 3, Şekil 6. 4, Şekil 6. 5, Şekil 6. 6, Şekil 6. 7, Şekil 6. 8, Şekil 6. 9 ve Şekil 6. 10'da verilmiştir. Fotoğraflardan görülebileceği gibi çekirdeklendirme süresi ve katkı oranları arttıkça kristal bölgelerinin kapladığı alan büyümekte ve kristal tanelerinin sayısı artmaktadır.



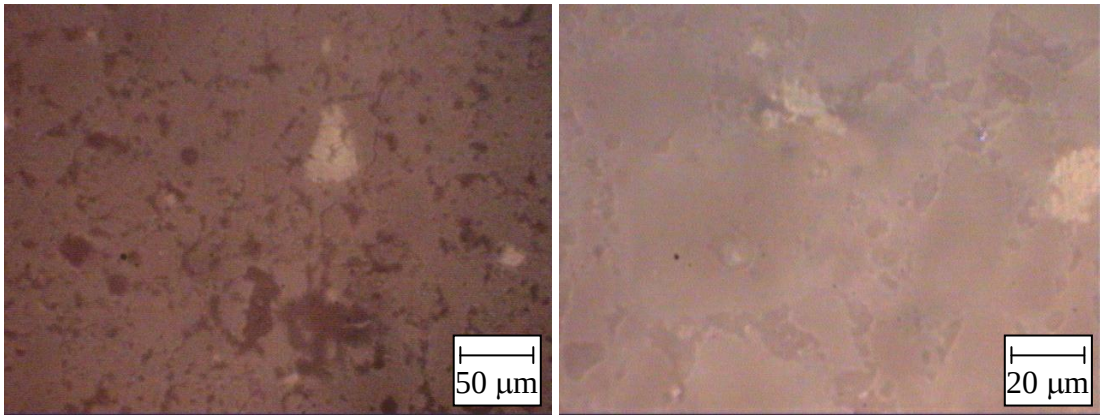
(a)x200 (b)x500

Şekil 6. 3: Katkısız yüksek fırın cüruf tozu tabletlerinin 20 saat çekirdeklendirilmesi, 2 saat kristal büyütülmesi ve fırında soğutulması sonrasında oluşan mikroyapı: 200 büyütmede (a) ve 500 büyütmede (b) çekilen fotoğraflar



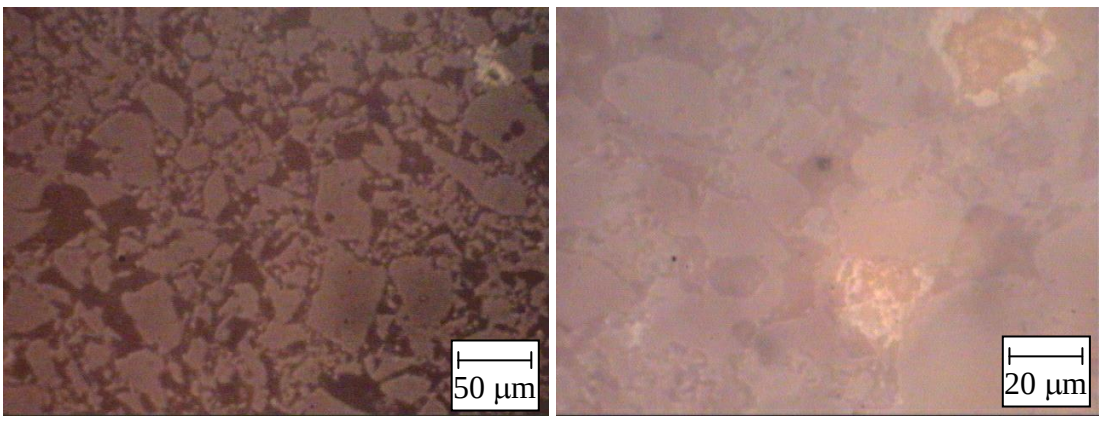
(a)x200 (b)x500

Şekil 6. 4: Katkısız yüksek fırın cüruf tozu tabletlerinin 28 saat çekirdeklendirilmesi, 2 saat kristal büyütülmesi ve fırında soğutulması sonrasında oluşan mikroyapı: 200 büyütmede (a) ve 500 büyütmede (b) çekilen fotoğraflar



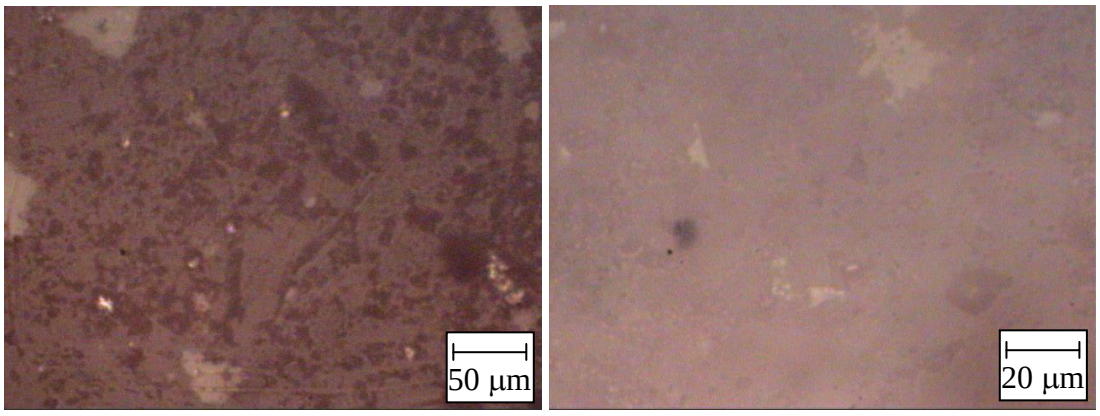
(a)x200 (b)x500

Şekil 6. 5: % 2 TiO_2 katkılı yüksek fırın cüruf tozu tabletlerinin 20 saat çekirdeklendirilmesi, 2 saat kristal büyütülmesi ve fırında soğutulması sonrasında oluşan mikroyapı: 200 büyütmede (a) ve 500 büyütmede (b) çekilen fotoğraflar



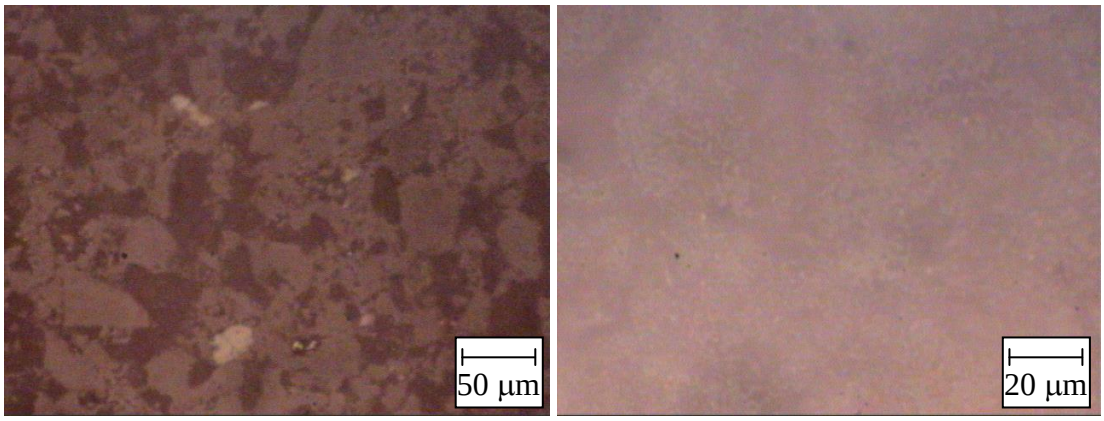
(a)x200 (b)x500

Şekil 6. 6: % 2 TiO_2 katkılı yüksek fırın cüruf tozu tabletlerinin 28 saat çekirdeklendirilmesi, 2 saat kristal büyütülmesi ve fırında soğutulması sonrasında oluşan mikroyapı: 200 büyütmede (a) ve 500 büyütmede (b) çekilen fotoğraflar



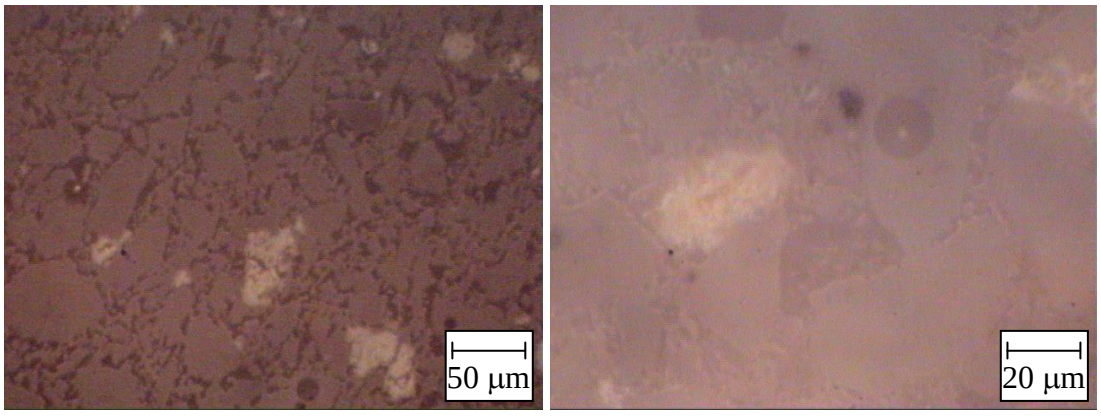
(a)x200 (b)x500

Şekil 6. 7: % 4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cüruf tozu tabletlerinin 20 saat çekirdeklendirilmesi, 2 saat kristal büyütülmesi ve fırında soğutulması sonrasında oluşan mikroyapı: 200 büyütmede (a) ve 500 büyütmede (b) çekilen fotoğraflar



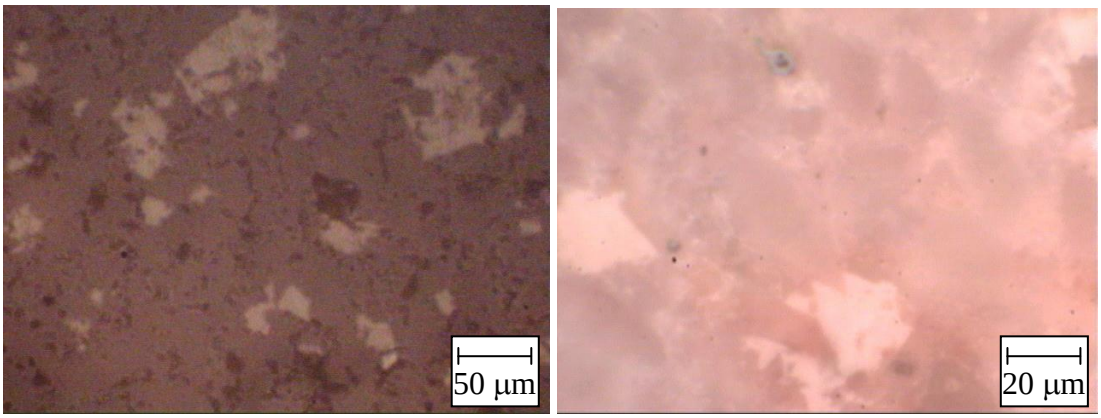
(a)x200 (b)x500

Şekil 6. 8: % 4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cüruf tozu tabletlerinin 28 saat çekirdeklendirilmesi, 2 saat kristal büyütülmesi ve fırında soğutulması sonrasında oluşan mikroyapı: 200 büyütmede (a) ve 500 büyütmede (b) çekilen fotoğraflar



(a)x200 (b)x500

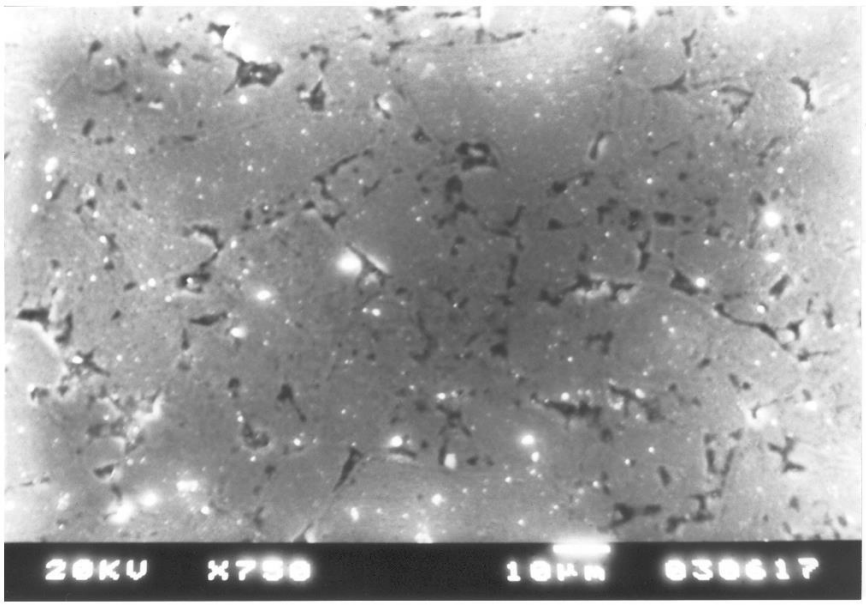
Şekil 6. 9: % 6 TiO_2 katkılı yüksek fırın cüruf tozu tabletlerinin 20 saat çekirdeklendirilmesi, 2 saat kristal büyütülmesi ve fırında soğutulması sonrasında oluşan mikroyapı.



(a)x200 (b)x500

Şekil 6. 10: % 6 TiO_2 katkılı yüksek fırın cüruf tozu tabletlerinin 28 saat çekirdeklendirilmesi, 2 saat kristal büyütülmesi ve fırında soğutulması sonrasında oluşan mikroyapı: 200 büyütmede (a) ve 500 büyütmede (b) çekilen fotoğraflar

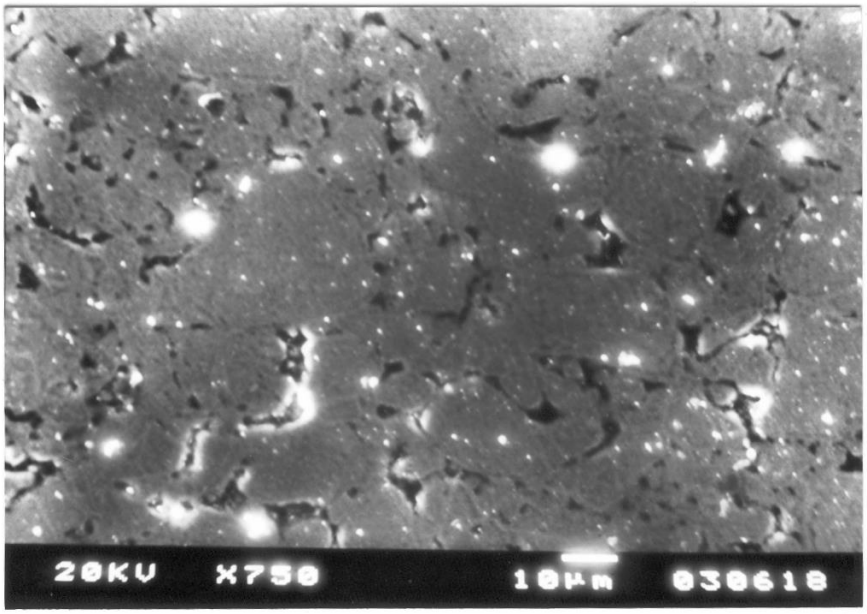
6. 5 SEM Fotoğrafları



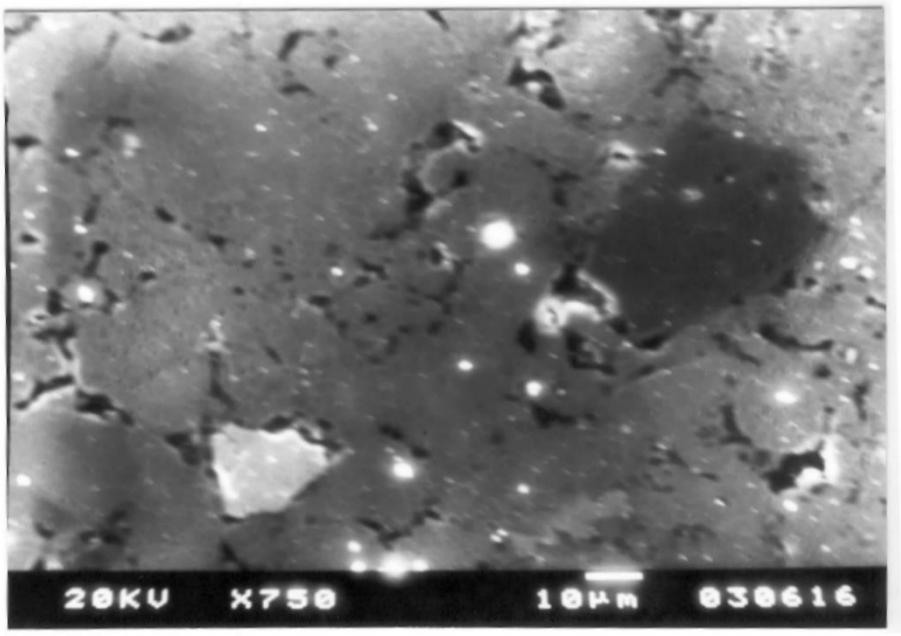
Şekil 6. 11: 20 saat çekirdeklendirmeyi izleyen 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş katkısız yüksek fırın cürufunun genel görünüm fotoğrafı

20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme uygulanmış katkısız cürufun 750 büyütmede çekilmiş genel görünüm fotoğrafı Şekil 6. 11'de görülmektedir. Bu deney örneğinin genel EDS analizinde, kullanılan hammaddenin kimyasal analiziyle örtüşen değerler bulunmuştur. Aynı deney örneğinin Şekil 6. 12'de verilen yine 750 büyütmeyle çekilmiş fotoğrafında seçili bir alanın analizinde ise SiO_2 ve MgO oranları ortalamanın üzerinde çıkmıştır. Aynı deney örneğinin Şekil 6. 13'te verilen fotoğrafında sağdaki koyu renkli alanın, EDS

analizine göre, neredeyse tamamı SiO_2'ten oluşmaktadır. Aynı fotoğrafın sol altındaki parlak bölge ise, % 90'ın üzerindeki demir içeriğiyle, cürufta düşük oranda bulunan demirin toplandığı bir tane olarak göze çarpmaktadır.

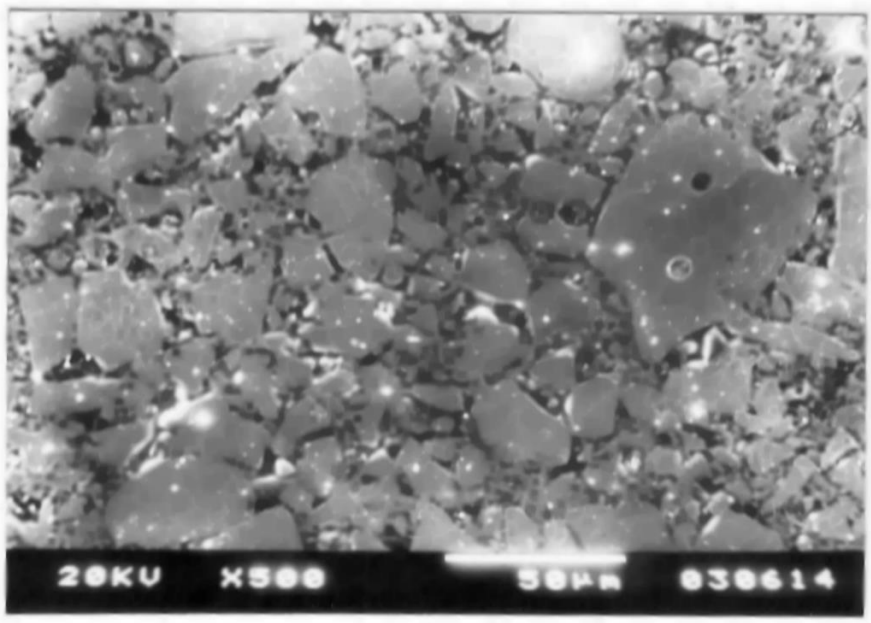


Şekil 6. 12: 20 saat çekirdeklendirmeyi izleyen 2 saat kristal büyütme uygulanmış ve fırında soğutulmuş katkısız yüksek fırın cürufunda SiO_2 ve MgO'in yüksek oranda olduğu bölgenin fotoğrafı



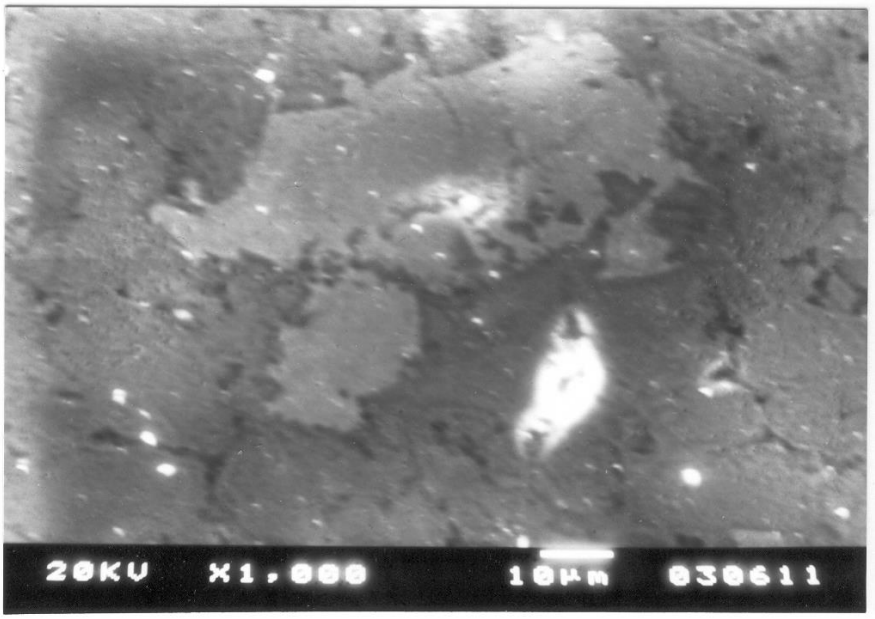
Şekil 6. 13: 20 saat çekirdeklendirmeyi izleyen 2 saat kristal büyütme uygulanmış ve fırında soğutulmuş katkısız yüksek fırın cürufunda SiO_2 ve demir tanelerini gösteren fotoğraf

28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme uygulanmış ve fırında soğutulmuş katkısız cürufun 500 büyütmede çekilmiş genel görüntü fotoğrafı Şekil 6. 14'te görülmektedir.

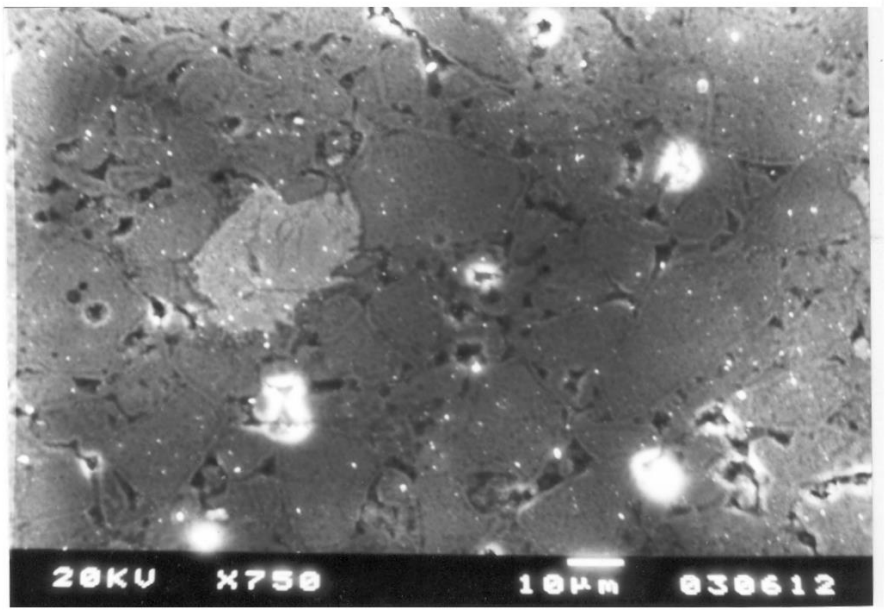


Şekil 6. 14: 28 saat çekirdeklendirmeyi izleyen 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş katkısız yüksek fırın cürufunun genel görünüm fotoğrafı

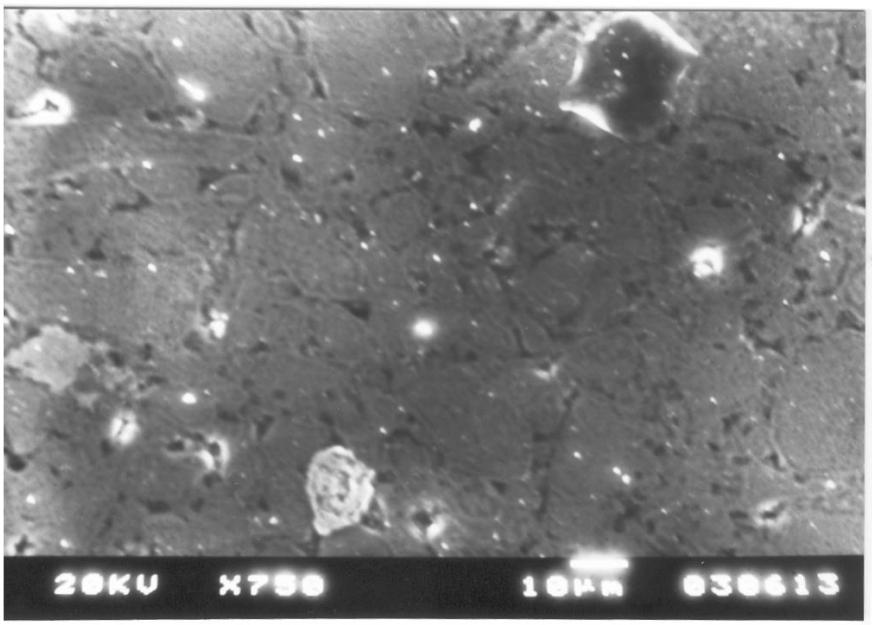
% 2 TiO_2 katkılı ve 20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme uygulanmış yüksek fırın cürufunun 1000 büyütmede çekilmiş fotoğrafı Şekil 6. 15'te, 750 büyütmede çekilmiş fotoğrafları da Şekil 6. 16 ve Şekil 6. 17'de görülmektedir. Şekil 6. 15'te görülen fotoğrafta açık renkli bölgelerin EDS analizinde çok yüksek oranda TiO_2 içeriği görülmüştür. TiO_2 oranı, EDS analizine göre, Şekil 6. 16'da görülen açık renkli bölgede daha da yüksek çıkmaktadır. Şekil 6. 16'daki fotoğrafta ayrıca deney örneğinde var olan gözenekler net olarak görülmektedir. Şekil 6. 17'de verilen fotoğrafın üst kenarındaki koyu renkli bölgenin EDS analizi kullanılan hammadenin kimyasal analizine yakın olmakla birlikte CaO oranı ortalamanın belirgin derecede üzerinde görülmüştür.



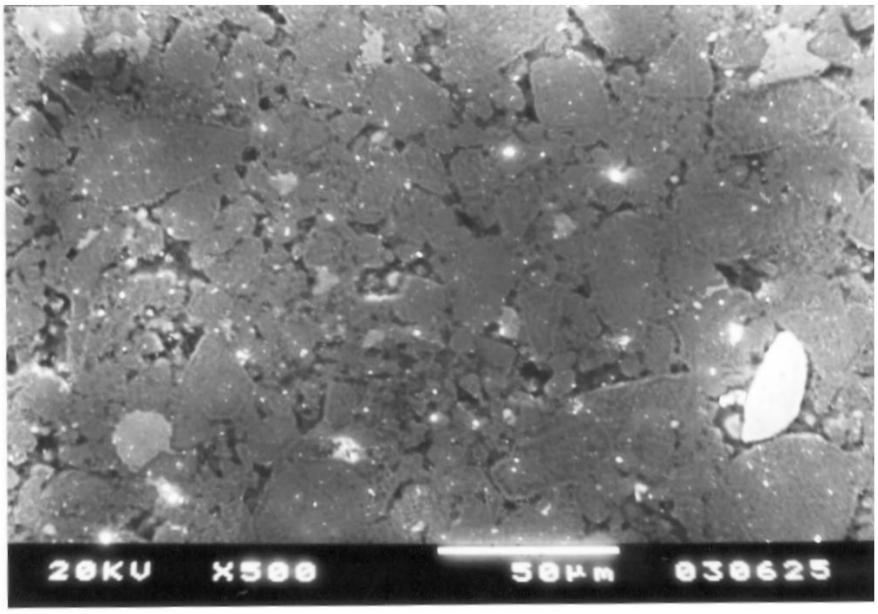
Şekil 6. 15: 20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 2 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunda TiO_2 miktarınca zengin bölgeler



Şekil 6. 16: 20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 2 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunda TiO_2 miktarınca zengin olan açık renkli bölgeyi gösteren fotoğraf



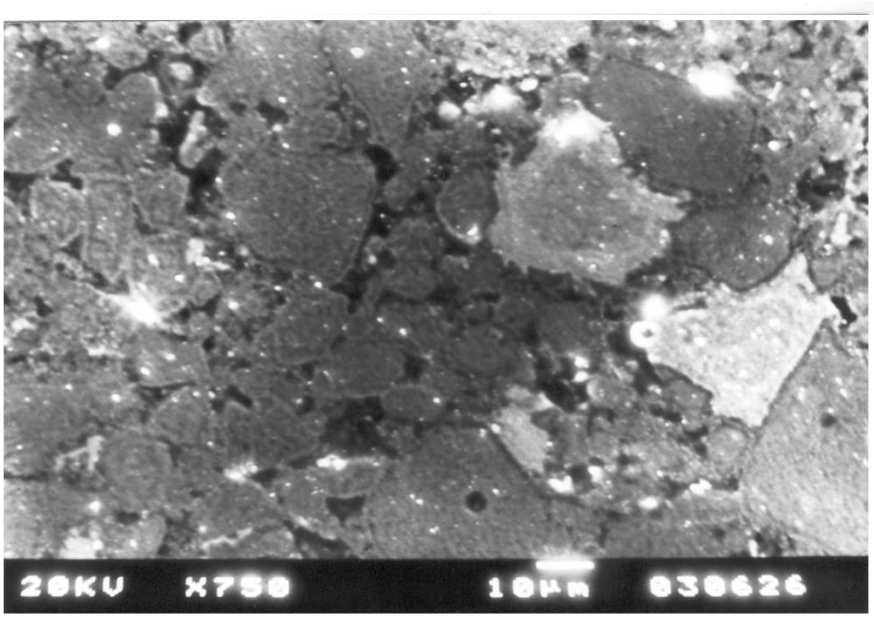
Şekil 6. 17: 20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 2 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunda CaO'in birikmiş olduğu siyah renkli bölgeyi gösteren fotoğraf



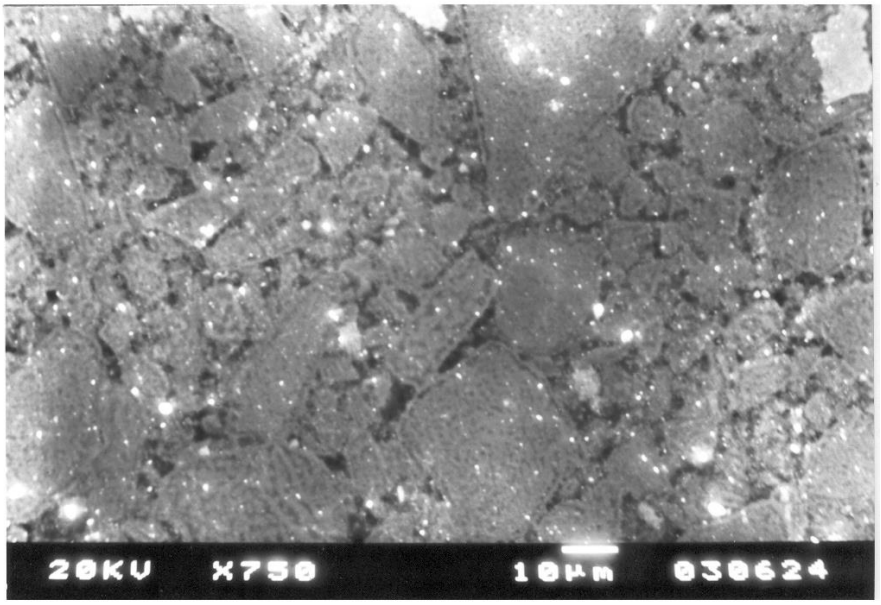
Şekil 6. 18: 20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunda yüksek oranda demir içeren bölge ve yüksek oranda TiO_2 ve CaO içeren iki bölgeyi gösteren fotoğraf

20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme uygulanmış % 4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun 500 büyütmede çekilmiş fotoğrafı Şekil 6. 18'de, 750 büyütmede çekilmiş fotoğrafları da Şekil 6. 19 ve 6. 20'de görülmektedir. Şekil

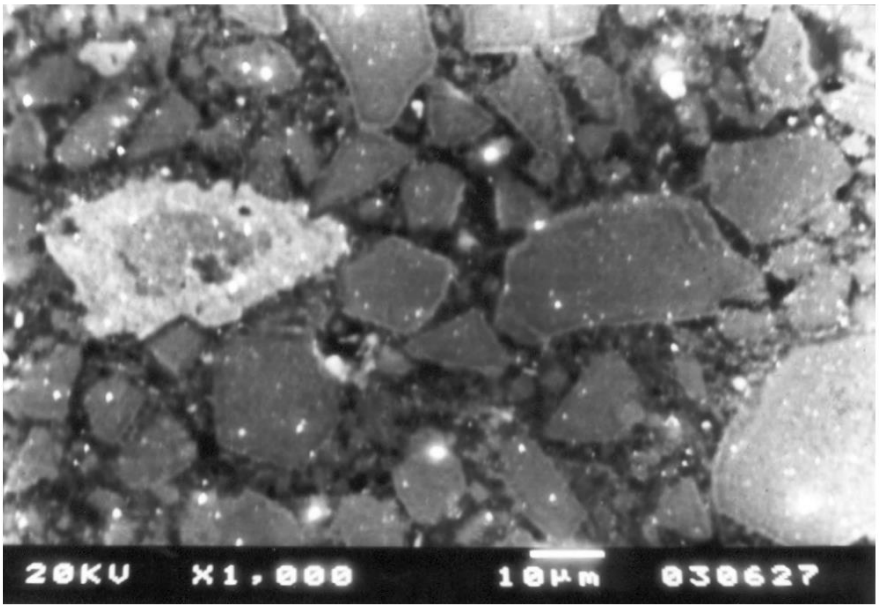
6. 18'de görülen alanın genel analizinde TiO_2 oranı sıfıra yakın çıkmıştır. Fotoğrafın sağ kenarına yakın görülen parlak bölgenin EDS analizinde çok yüksek oranda demir bulunurken, TiO_2 burada da hemen hemen hiç saptanmamıştır. Bu parlak bölgenin, deneylerin başlangıcında elimine edilemeyen bir demir tanesi olduğu düşünülmektedir. Fotoğrafın sol alt köşesine yakın görülen açık renkli bölgede, EDS analizine göre, TiO_2 oranı % 50 civarında, CaO oranı da ortalamanın üzerindedir. Fotoğrafın sağ üst köşesine yakın görülen açık renkli bölgenin de analizi buna çok yakın çıkmıştır. Şekil 6. 19'da verilen fotoğraftaki açık renkli bölgelerin hemen hemen tamamı, EDS analizine göre, TiO_2'ten oluşmaktadır. Geri kalan oksitlerin kendi aralarındaki oranları kullanılan hammaddenin kimyasal analiziyle örtüşmektedir. Bu deney örneğinde TiO_2 miktarınca zengin olan başka bir bölgede de geri kalan oksitlerin kendi aralarındaki oranları hammadde cürufun kimyasal analiziyle örtüşmektedir. Sonuç olarak, TiO_2'in matriks üzerinde granüller halinde toplanma eğiliminde olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 6. 20'de 20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme uygulanmış % 4 TiO_2 katkılı deney örneğinin genel görünüm fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 6. 19: 20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunda TiO_2 oranı açısından zengin olan açık renkli bölgeleri gösteren fotoğraf



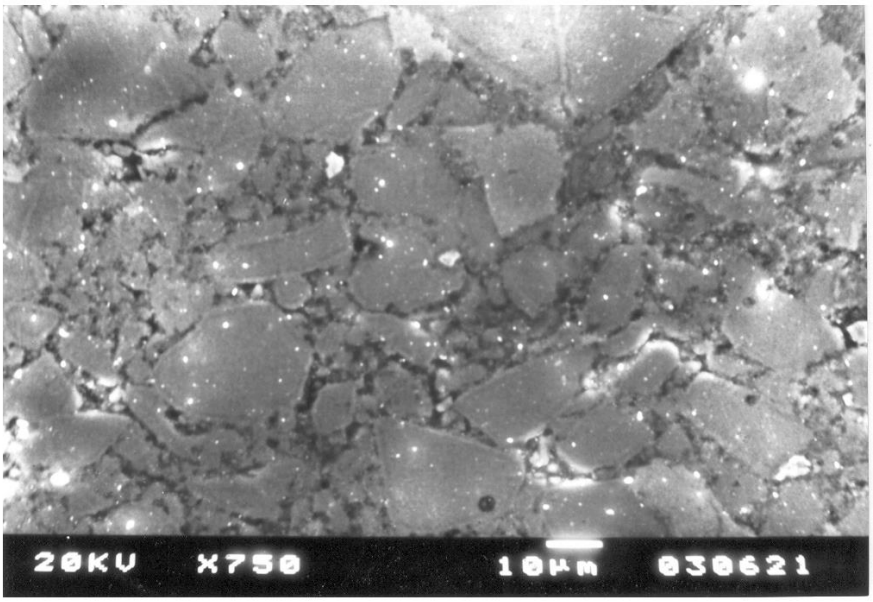
Şekil 6. 20: 20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun genel görünümünü içeren fotoğraf



Şekil 6. 21: 28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunda TiO_2 miktarı açısından zengin açık renkli bölgeler ve büyük tanelerin arasında yer alan CaO miktarı açısından zengin koyu renkli bölgeleri gösteren fotoğraf

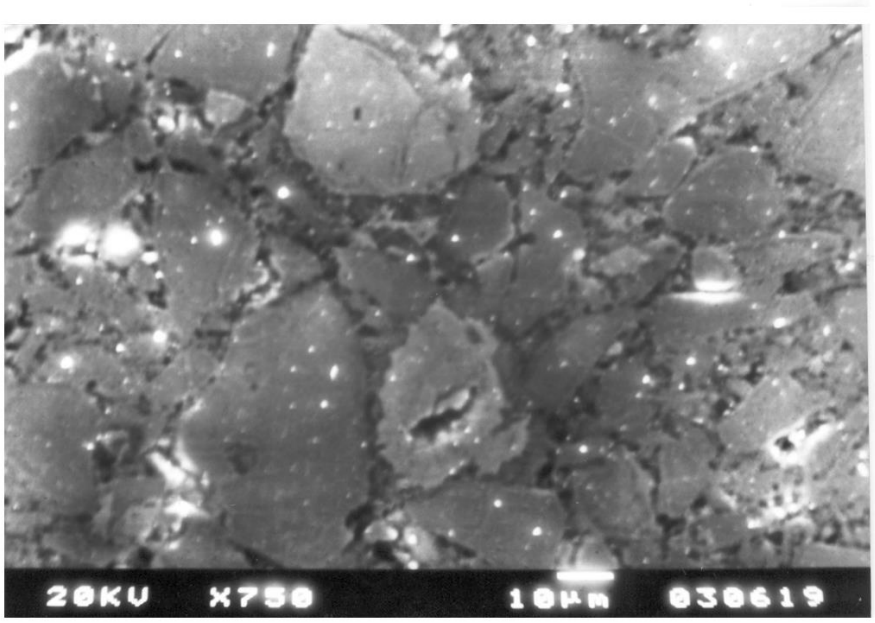
28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme uygulanmış % 4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun 1000 büyütmede çekilmiş bir seçili alan fotoğrafı Şekil 6. 21'de verilmiştir. Fotoğrafta görülen açık renkli bölgenin TiO_2 içeriği çok yüksektir. Aynı fotoğrafta tanelerin arasında görülen koyu renkli alanlara

odaklanıldığında EDS analizlerinde CaO oranı ortalamanın belirgin derecede üzerinde çıkmıştır. Geri kalan oksitlerin kendi aralarındaki oranları bu kez hammaddenin kantitatif analiziyle örtüşmemiştir; zira Al_2O_3 oranı SiO_2 oranından yüksek çıkmıştır. 1 μm'dan daha küçük boyuttaki tanelerin fazlalığı fotoğrafta göze çarpmaktadır. Aynı deney örneğindeki başka bir alanda da, çok yüksek oranda TiO_2 içeren bir bölgede Al_2O_3 CaO'ten daha yüksek bir oranda çıkmıştır. Bileşenlerden birinin oranının ortalamanın üzerinde olduğu bölgelerde diğer oksitlerin miktarca sırasının değişebildiği anlaşılmıştır.



Şekil 6. 22: 28 saat çekirdeklendirmeyi izleyen 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 6 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun genel görünümünü içeren fotoğraf

28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme uygulanmış % 6 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun genel görünümü Şekil 6. 22'de verilen 750 büyütmede çekilmiş fotoğraftadır. Fotoğrafın orta bölümlerinde TiO_2 miktarınca zengin olan taneler açık renkli granüller halinde görülmektedir. Şekil 6. 23'te verilen fotoğrafta görülen iki açık renkli bölge de neredeyse tamamen TiO_2'ten oluşmaktadır. Fotoğrafın genel analizinin (matriksin analizi) hammadde cürufun analizine yakın olmasıyla birlikte TiO_2 oranının oldukça yüksek çıkması ilginçtir. Bu veriden hareketle, TiO_2'in bu bölgede yalnızca açık renkli granüllerde bulunmadığı anlaşılmıştır. Bu deney örneğinde de çok büyük bir kısmı cüruftan elimine edilemeyen demirden oluşan taneler bulunmuştur. Ayrıca yarıdan çoğu SiO_2'ten oluşan bir bölge tespit edilmiştir.



Şekil 6. 23: 28 saat çekirdeklendirmeyi izleyen 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 6 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunda TiO_2 oranı açısından zengin bölgeleri gösteren fotoğraf

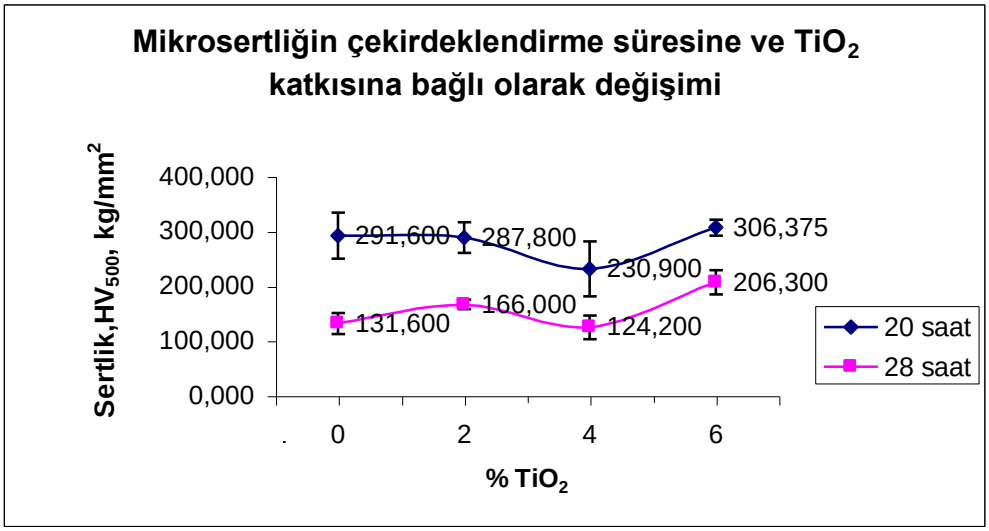
6. 6 Sertlik Deneyi Sonuçları

Tablo 6. 2: Kristalleştirilmiş tabletlere mikrosertlik test cihazında 500 g yük uygulamasıyla elde edilen Vickers sertlik değerleri (ortalama ve standart sapması).

TABLET BİLEŞİMİ	SERTLİK DEĞERLERİ, HV500, kg/mm^2	
	Çekirdeklendirme süresi	
	20 saat	28 saat
Katkısız yüksek fırın cürufu	291,600±42,47	131,600±19,12
%2 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufu	287,800±27,67	166,000±8,63
%4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufu	230,900±50,72	124,200±21,91
%6 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufu	306,375±14,63	206,300±21,81

Çekirdeklendirme ve kristal büyütme uygulanmış tabletlere mikrosertlik test cihazında 500 g yük uygulanmasıyla elde edilen Vickers sertlik değerleri Tablo

6. 2'de ve Şekil 6. 24'teki grafikte verilmiştir. Tablodan görülebileceği gibi sertlik değerleri 102 HV ile 342 HV arasında değişmektedir. 28 saat süre ile çekirdeklendirilmiş ve 2 saat kristal büyütme uygulanmış tabletlerin sertlik değerleri 20 saat süre ile çekirdeklendirilmiş ve 2 saat kristal büyütme uygulanmış tabletlere göre düşüktür. Bu değişimin nedeni daha uzun süren çekirdeklendirme sonucu malzemedeki boşlukların havayla genişleyerek mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilemesidir. Ancak bu sonuçlarla TiO_2 katkısının sertlik değerlerine etkisi gözlemlenememektedir.



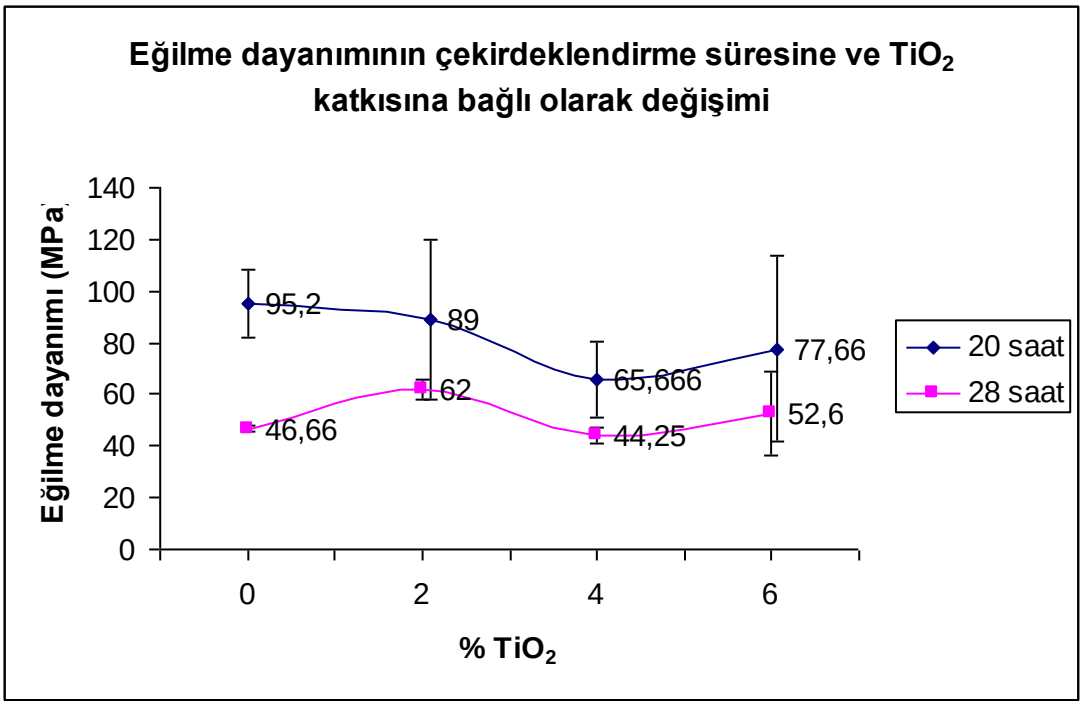
Şekil 6. 24: 20 saat ve 28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş YFC tabletlerinin sertliğinin uygulanan çekirdeklendirme süresine ve katılan TiO_2 oranına bağlı değişimi

6. 7 Eğilme Dayanımı Deneyi Sonuçları

Kristalleştirilen tabletlerin ASTM F394'te (1974) yer alan ve Şekil 5. 8'de gösterilen üç nokta testi düzeneği kullanılarak ölçülen eğilme dayanımı değerleri Tablo 6. 3'te ve Şekil 6. 25'teki grafikte verilmiştir. Tablodan anlaşılacağı gibi eğilme dayanımı değerleri 40 ile 135 MPa aralığında değişmektedir. Grafikten anlaşılacağı üzere, elde edilen değerlerde katkılar ve uygulanan çekirdeklendirme süreleriyle bir uyum görülmemektedir. Çünkü tozların preslenmesinde laminasyon ve/veya konik parça kopması meydana gelmiştir. Bu durum üç nokta eğme testinde tabletlerin kırılma şeklinden anlaşılmıştır. Elde edilen yüksek eğilme dayanımı değerleri laminasyonsuz tabletlerden elde edilmiştir.

Tablo 6. 3: Kristalleştirilmiş tabletlerin ASTM F394'e göre yapılan üç nokta eğme testi ile belirlenen eğilme dayanımı değerleri (ortalama ve standart sapması).

TABLET BİLEŞİMİ	EĞİLME DAYANIMI DEĞERLERİ (MPa)	
	Çekirdeklendirme süresi	
	20 saat	28 saat
Katkısız yüksek fırın cürufu	95,200±13,08	46,660±1,15
%2 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufu	89,000±30,72	62,000±3,60
%4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufu	65,666±14,84	44,250±2,98
%6 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufu	77,660±35,71	52,600±15,94



Şekil 6. 25: 20 saat ve 28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş YFC tabletlerinin üç nokta eğilme dayanımının uygulanan çekirdeklendirme süresine ve katılan TiO_2 oranına bağlı değişimi

Katkı olarak P_2O_5 kullanılan karışımlarla hazırlanan tabletlerde, kuvvetli nem kapma özelliğinden dolayı P_2O_5 topaklanmış ve homojen olarak dağıtılamamıştır. P_2O_5 katkılı hetorojen yapıdaki kristalleştirilmiş tabletlerin fotoğrafları Şekil 5.14 'de verilmiştir. Bu tabletlerle sistematik deneyler yapılamamıştır.



(a) (b)

Şekil 6. 26: P_2O_5 katkılı kristalleştirilmiş hetorojen yapıdaki tabletlerin makro fotoğrafları: 12.8 mm çapındaki tek bir tabletin görünümü (a) ve % 6 P_2O_5 katkılı (solda) ve % 4 P_2O_5 katkılı dörder adet tabletin görünümü

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Atomize edilmiş yüksek fırın cürufunun öğütülerek manyetik ayırıcıdan geçirilmesi ile kimyasal bileşiminde önemli değişiklik olmamaktadır. Demir oranında küçük bir düşüş olmaktadır.
2. Kullanılan yüksek fırın cürufunun DTA ile belirlenen çekirdeklendirmede kullanılan cam geçiş sıcaklığı 764 °C, kristal büyütmede kullanılan ekzotermik pikin sıcaklığı 907 °C' dir. Tozun boyutu ve % 6' ya kadar TiO_2 ilavesi bu sıcaklıkları değiştirmemektedir.
3. Yüksek fırın cürufunun çekirdeklendirilmesi ve meydana gelen yarı kararlı bölgelerin büyütülmesi ile kristalleşmeler sağlanmakta ve % 6 TiO_2 ilave edilmiş karışım ile üretilen tabletlerin 28 saat çekirdeklendirilmesi ve ardından 2 saat kristal büyütülmesi sonrasında başlıca akermanit, gehlenit, bredigit, perovskit, kuvarz kristal fazları oluşmaktadır. Genel olarak kristal büyütme işleminin daha uzun süren çekirdeklendirmenin ardından yapılması durumunda kristalleşmeler sağlanmakta ve TiO_2 ve P_2O_5 katkılarıyla kristalleşmeler artmaktadır.
4. Yüksek fırın cürufunun çekirdeklendirme ve kristal büyütme işlemlerinde çekirdeklendirme süresi ve katkı oranları arttıkça kristal bölgelerinin kapladığı alan büyümekte ve kristal tanelerinin sayısı artmaktadır.
5. Kristalleştirilmiş tabletlerin sertlik değerleri 102 HV_{500} ile 342 HV_{500} arasında değişmektedir. Daha uzun süre çekirdeklendirilmiş tabletlerin sertlikleri görece düşüktür. Bu değişimin nedeni daha uzun süren çekirdeklendirme sonucu malzemedeki boşlukların havayla genişleyerek mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilemesidir. TiO_2 katkısının sertlik değerlerine etkisi gözlenmemektedir.
6. Kristalleştirilen tabletlerin üç nokta eğme testi ile belirlenen eğilme dayanımı değerleri 40 ile 135 MPa aralığında değişmektedir. Elde edilen değerlerin yapılan katkılar ve uygulanan çekirdeklendirme süreleriyle herhangi bir

uyumu görülmemektedir. Tozların preslenmesinde laminasyon ve/veya konik parça kopması meydana gelmiştir. Bu sorun tabletlerin daha düşük basınçlarda ve tozların plastizitesini sağlayacak ilavelerle üretilmesiyle önlenebilir.

7. SEM çalışmasında ve buna bağlı olarak yapılan EDS çalışmasında, katılan TiO_2 ve diğer pek çok oksidin malzeme içerisinde yığılma eğiliminde olduğu anlaşılmıştır. Genel analizlerde TiO_2 oranının hammaddedeki TiO_2 oranına çok yakın çıkmasına karşın, TiO_2 açısından zengin bölgeler dışında alınan analizlerde TiO_2'e eser miktarda rastlanması, bu kanıyı desteklemektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Philipp, J. A.,** August 2001. State and Future Prospects of Environmental Control, *Metallurgical Plant and Technology International*, **Volume 24,** 45-48.

[2] **Maytalman, E.,** Nisan 1999. Li_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2 Camlarının Kontrollü Kristalizasyonu ve Cam Seramiklerin Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[3] **Üzümlü, G.,** Mayıs 2002. Yüksek Fırın Cüruflarından Renkli Cam, Cam-Seramik Üretimi ve Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[4] **McMillan, P. W.,** 1979. Glass-Ceramics, pp. 10-15, 26-30, 2nd Edition, Academic Press, London

[5] **Eberstein, M., Möller, J., Wiegmann, J., Schiller, W. A.,** May 2003. Modification and Simulation of Dielectric Properties of Glass/Crystal Phase-Composites for LTCC-Applications, *Ceramic Forum International*, E39-E46.

[6] **Menteşe, O.,** Mayıs 1996. P_2O_5'in Düşük Çinkolu Li_2O-ZnO-SiO_2 Cam-seramiklerinin Kristalleşme ve Mekanik Davranışlarına Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[7] **Berezhnoi, A. I.,** 1970. Glass-Ceramics and Photo-Sitalls, 123-124, Plenum Press, USA.

[8] **James, P. F.,** 1982. Nucleation in Glass-Forming Systems-a Review, Advances in Ceramics, Volume 4: Nucleation and Crystallization in Glasses, 1-25, *the 83rd Annual Meeting of the American Ceramic Society*, Washington, D. C., USA, May 3-6, 1981, Eds. Simmons, J. H., Uhlmann, D. R. and Beall, G. H. The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio.

[9] **Smith, W. F.,** 1996. Principles of Materials Science and Engineering, 121-125, Third Edition, McGraw-Hill, Inc., USA.

[10] **Ertuğ, B.,** Haziran 2001. $BaO.2SiO_2$-$Li_2O.2SiO_2$ Camlarının Kontrollü Kristalizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[11] **Öveçoğlu, M. L., Çataklı, E., Erkmen, Z. E. and Özkal, B.,** 2002. Microstructural Morphologies of Slag based Glass-ceramics Nucleated with 5 wt% Cr_2O_3 + 5 wt% TiO_2, *Proceedings of the Seventh Conference of the European Ceramic Society*, **206-213,** 863-866

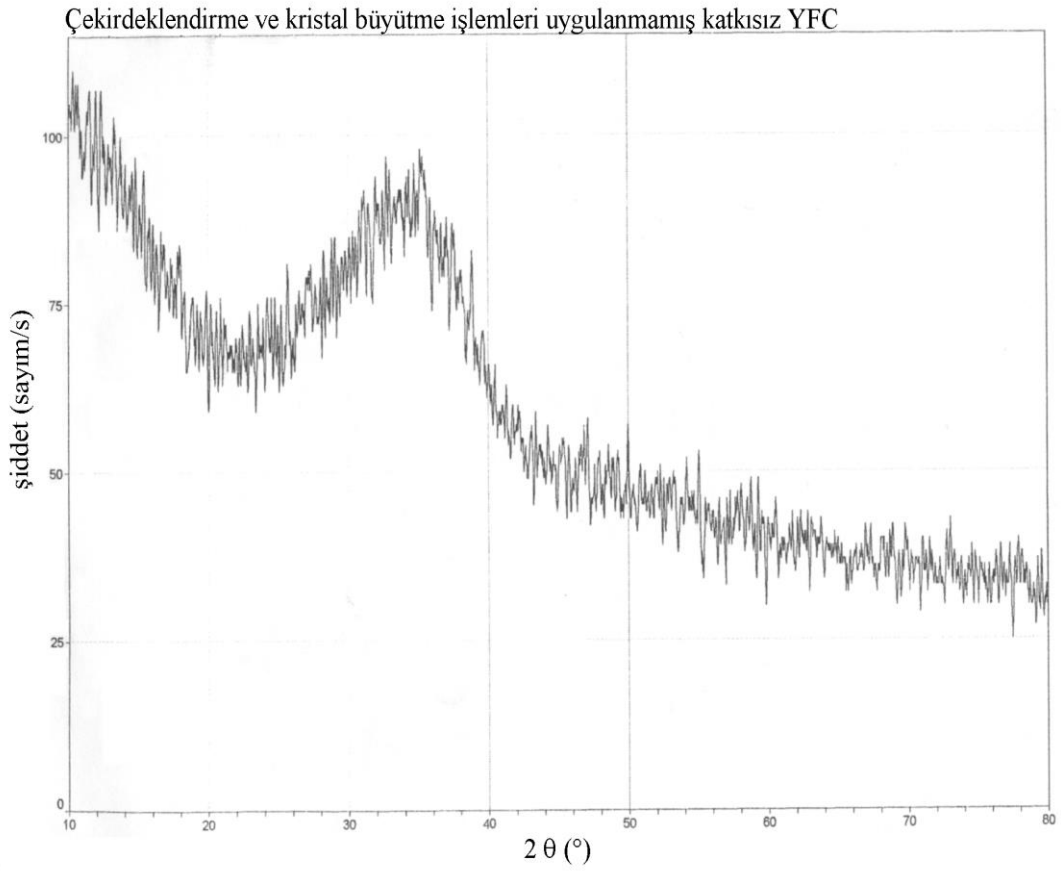
[12] **Stanley-Wood, N. G. (ed.),** 1983. Enlargement and Compaction of Particulate Solids, 162-177, Butterworths, London.

[13] **Demirkesen, E.,** 2001-2002. "Toz Metalurjisi" Ders Notları, İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

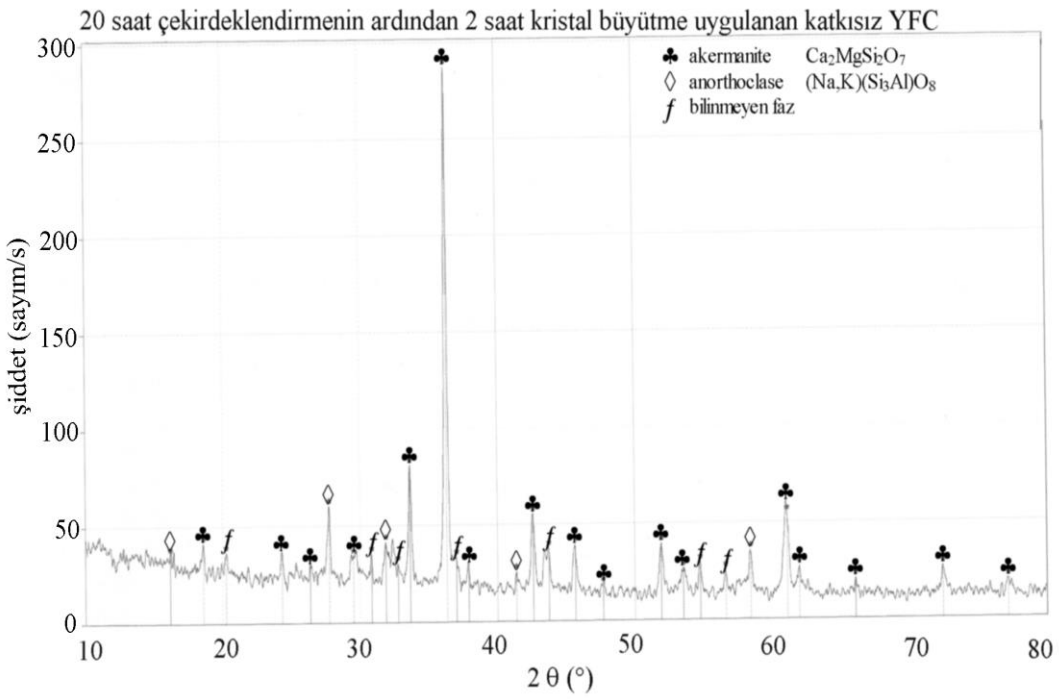
[14] **ASTM F 394-74 T,** 1974. Tentative Method of Test for Biaxial Flexure Strength (Modulus of Rupture) of Ceramic Substrates, American Society for Testing and Materials

EKLER

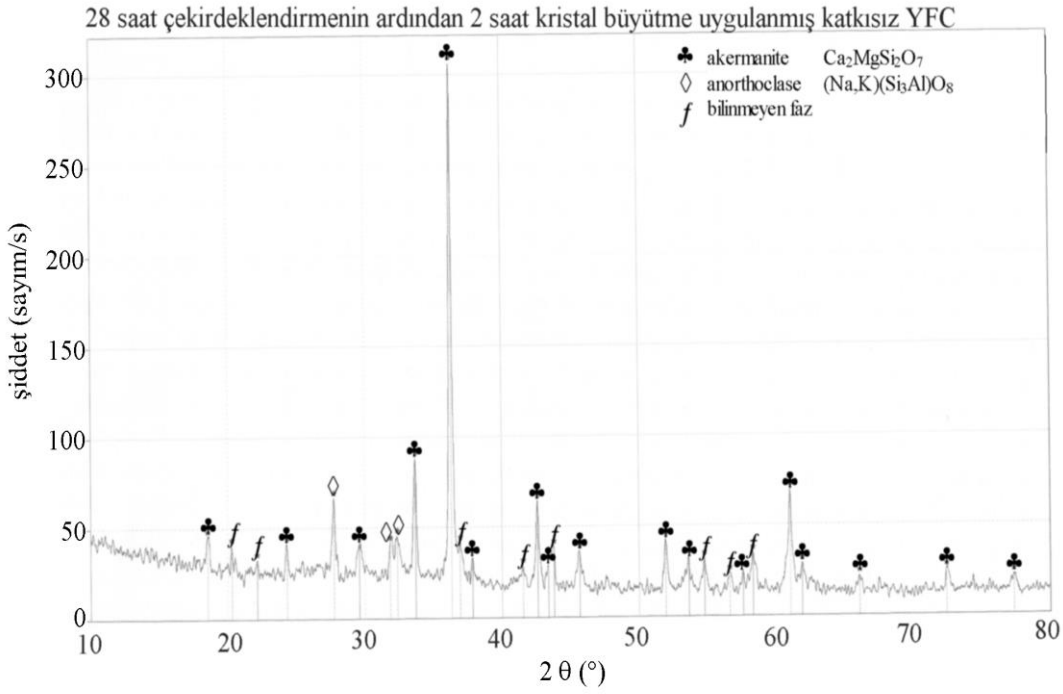
Bu bölümde, herhangi bir ısıl işlem uygulanmamış yüksek fırın cüruf tozunun yanında, 20 veya 28 saat çekirdeklendirme işleminin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş katkısız ve çeşitli oranlarda TiO_2 veya P_2O_5 katkılı yüksek fırın cüruf tozlarının XRD grafiği verilmiştir.



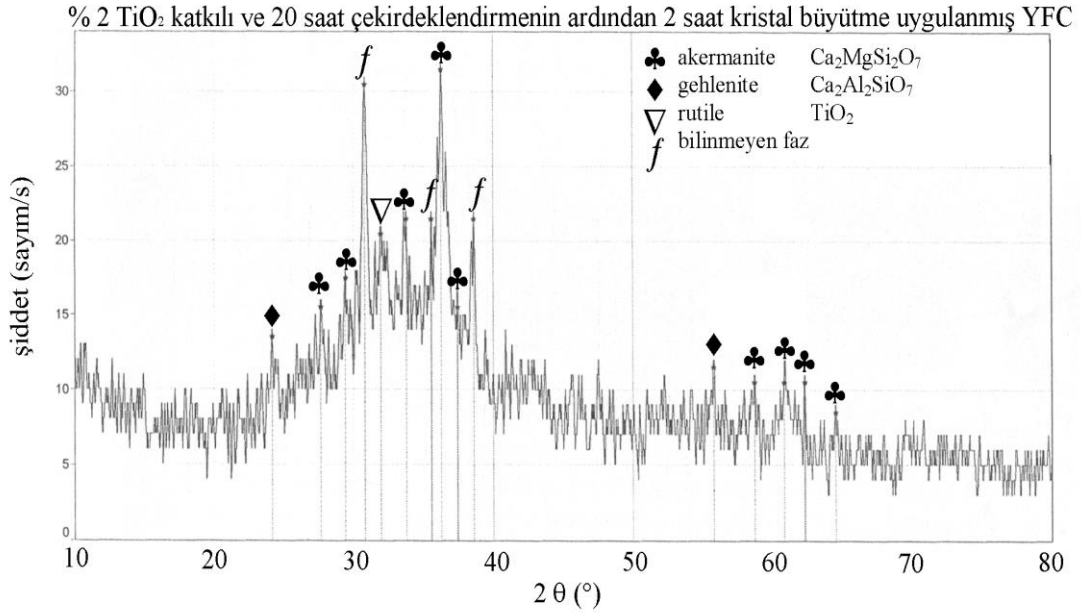
Şekil EK 1: Herhangi bir çekirdeklendirme ve kristal büyütme işlemi uygulanmamış katkısız yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.



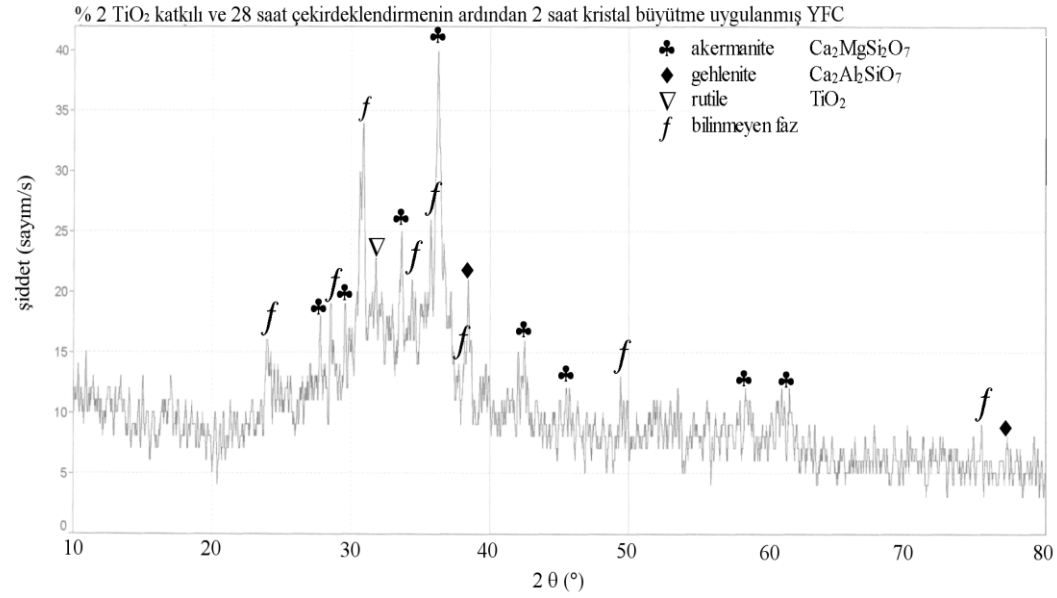
Şekil EK 2: 20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş katkısız yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.



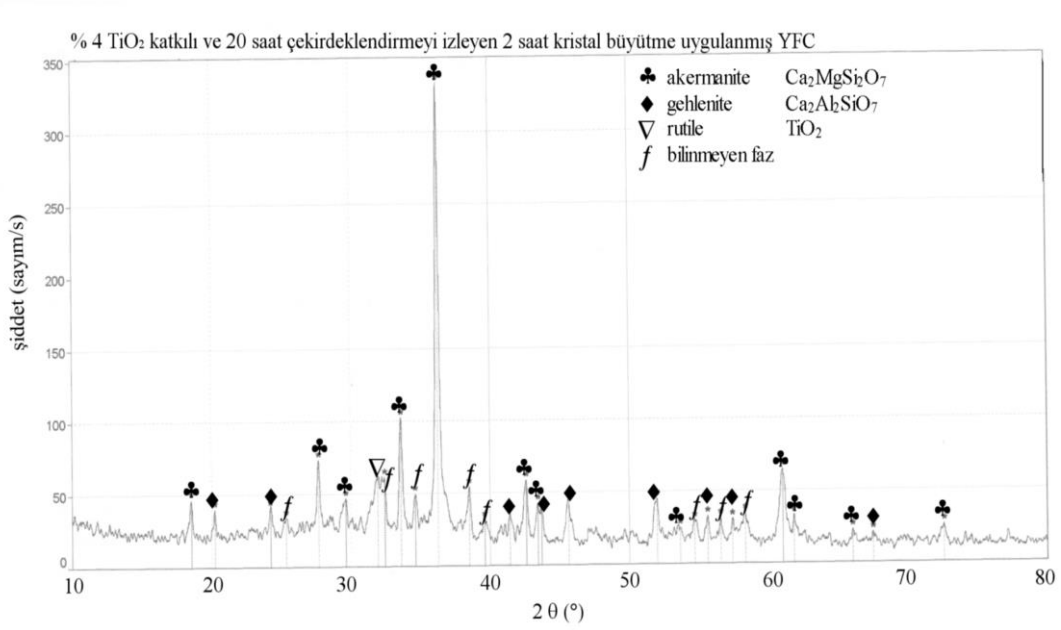
Şekil EK 3: 28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş katkısız yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.



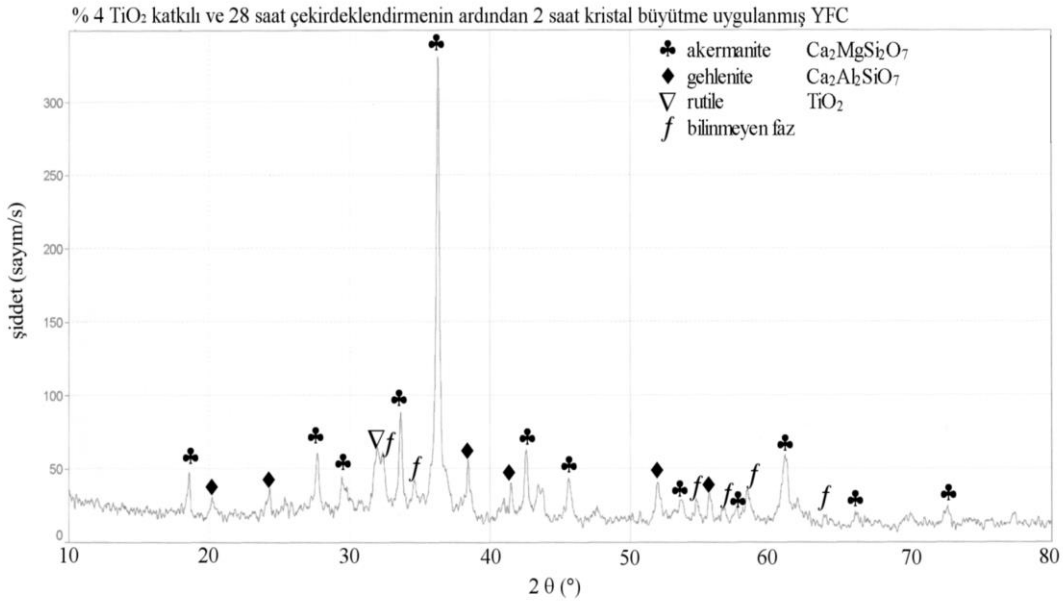
Şekil EK 4: 20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 2 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.



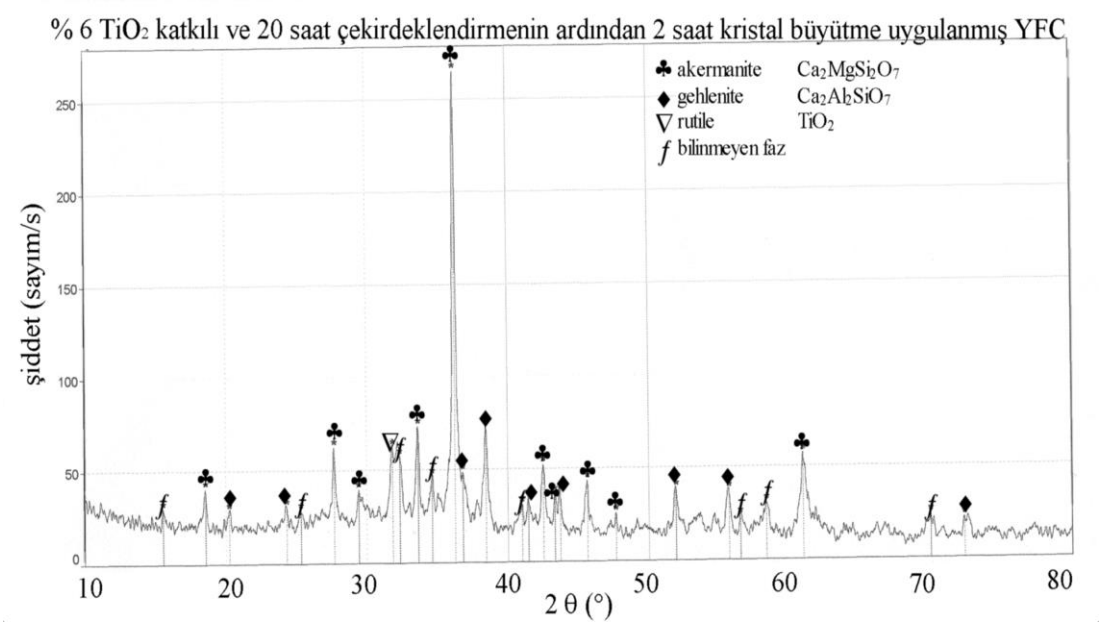
Şekil EK 5: 28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 2 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.



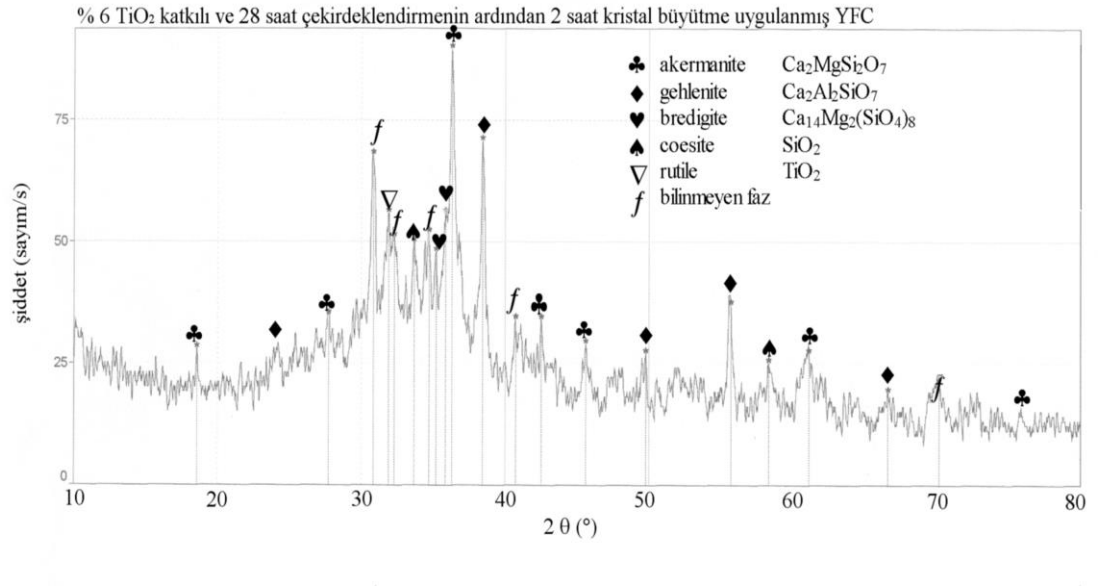
Şekil EK 6: 20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.



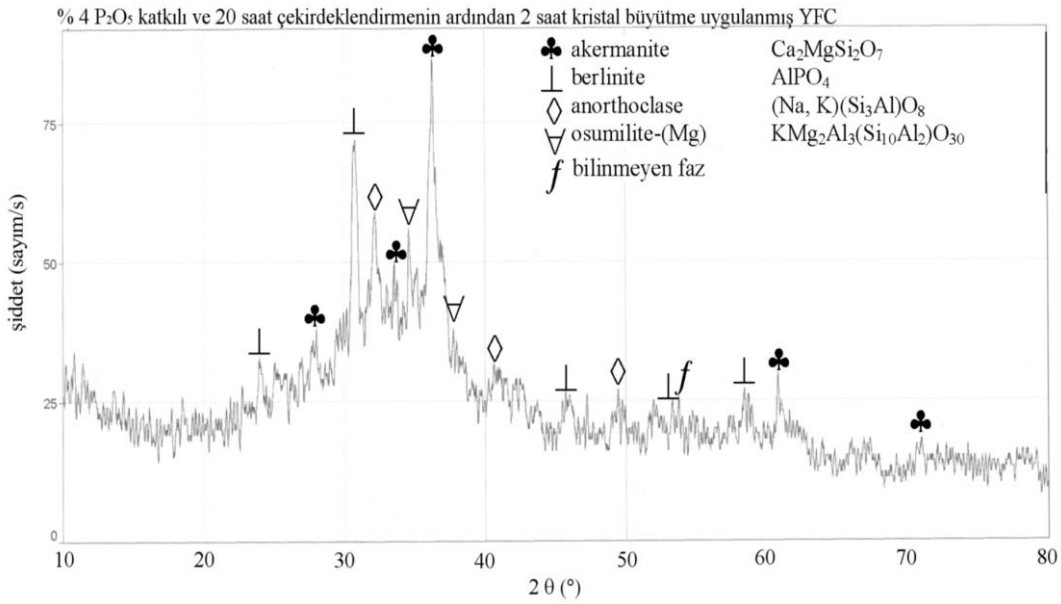
Şekil EK 7: 28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 4 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.



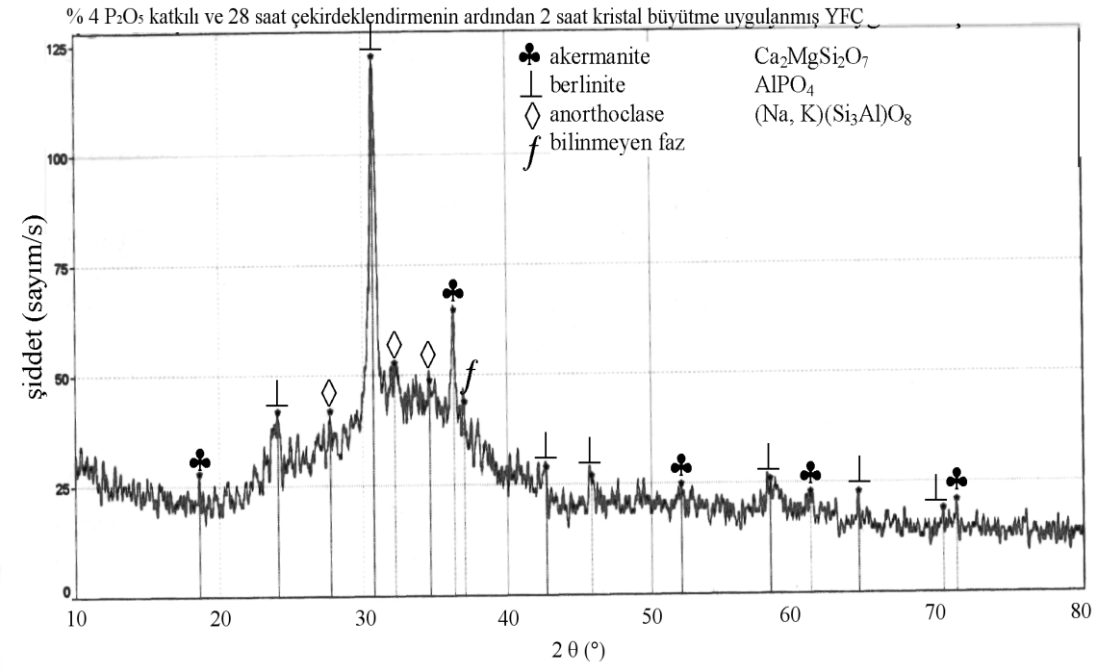
Şekil EK 8: 20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 6 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.



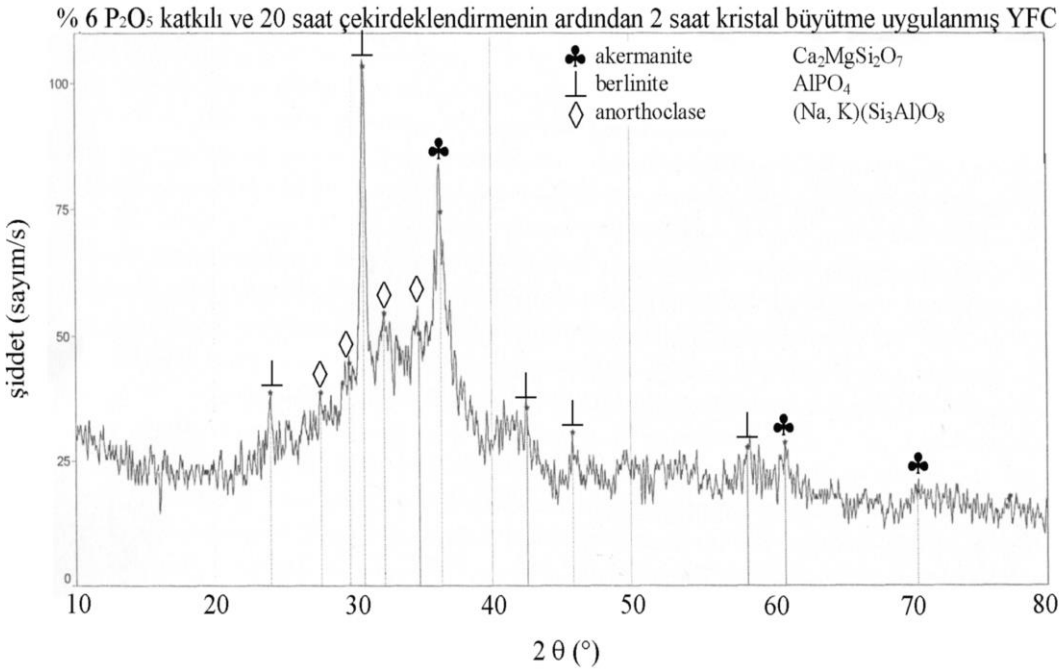
Şekil EK 9: 28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 6 TiO_2 katkılı yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.



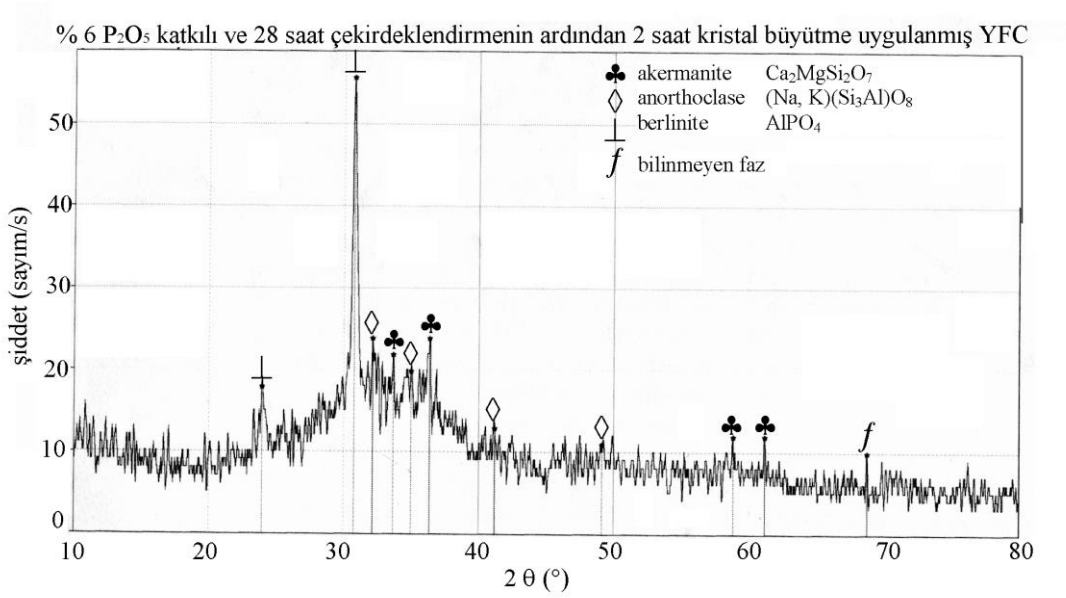
Şekil EK 10: 20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 4 P_2O_5 katkılı yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.



Şekil EK 11: 28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 4 P_2O_5 katkılı yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.



Şekil EK 12: 20 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 6 P_2O_5 katkılı yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.



Şekil EK 13: 28 saat çekirdeklendirmenin ardından 2 saat kristal büyütme işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş % 6 P_2O_5 katkılı yüksek fırın cürufunun XRD analizi grafiği.

ÖZGEÇMİŞ

24 Nisan 1979 tarihinde Balıkesir'in Edremit ilçesinde doğdu. 1990 yılında İstanbul-Kadıköy 60. Yıl Anadolu İlkokulu'nu bitirdi ve Üsküdar Hüseyin Avni Sözen Anadolu Lisesi'nde okumaya hak kazandı. Liseden mezun olduğu 1997 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde öğrenim görme hakkı kazandı. 1999-2000 ve 2000-2001 öğrenim yıllarında üretim metalurjisi ağırlıklı dersler aldığı bölümden 2001 yılının Temmuz ayında mezun oldu. Aynı yıl, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Mühendisliği Programı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Lisanstaki bitirme ödevinin başlığı "Demir-dışı Metallerin Dökümünde Seramiklerin Kullanımı" olup, konu olarak yüksek lisans tezine yakınlık arz etmektedir.