ISTANBUL TEKNIK ÜNIVERSITESI ★ FEN BILIMLERI ENSTITÜSÜ

% 15 FLUORAPATIT IÇEREN POTASYUM-KALSIYUM MIKA CAM SERAMIKLERININ KRISTALLESME DAVRANISLARI, MIKRO YAPISI VE ISLENEBILIRLIK ÖZELLIKLERI

YÜKSEK LISANS TEZI

Ser. Müh. Mehmet ÖZDOGAN

Anabilim Dali : METALURJI ve MALZEME MÜHENDISLIGI

Programi : SERAMIK

Tez Danismani : Doç.Dr. Erdem DEMIRKESEN

TEMMUZ 2003

ÖNSÖZ

Cam-seramikler, uygun bilesimdeki camlarin kontrollü kristalizasyonu ile üretilen malzemelerdir.Bu malzemeler yapi ve özellikler açisindan sagladiklari üstünlükler nedeniyle teknolojinin degisik dallarinda önemli bir ekonomik uygulanabilirlik kazanmislardir. Islenebilir cam seramikler yeni, hizli yayilan bir arastirma konusudur. Bütün cam ve cam-seramikler ile beraber makinelerde çalisilabilmesinin yani sira, örnegin parlatma, elmas kesim, vs. gibi, islenebilir cam seramikler daha özellikli parçalarin imalinde kullanilmalari ile karakterize edilebilen yeni bir malzemedir.

Islenebilir cam-seramikler üzerine yapmis oldugum bu çalismada, bana her konuda büyük bir titizlikle yardimci olup yol gösteren, tüm deneysel çalismalarda bizzat yanimda olan, sonuçlarin degerlendirilip bir tez halinde sunulmasinda yapici katkilari olan Sayin Hocam Doç.Dr. Erdem Demirkesen'e tesekkürü bir borç bilirim.

Tez çalismam sirasinda, bana olan desteklerinden dolayi Ars. Gör. Ahmet Çinar, Özgür Akkanat, Erdem Kurt ve Muharrem Baris Ulutas'a tesekkür ederim.Yapmis oldugum deneysel çalismalarda yardimlarini esirgemeyen teknisyen Nurten Dinçer ve teknisyen Hüseyin Sezer'e tesekkür ederim.

Bugünlere gelmemde bana her türlü destegi veren ailemin tüm fertlerine tesekkürlerimi sunarim.

TEMMUZ, 2003 **Mehmet ÖZDOGAN**

IÇINDEKILER

	Sayfa No
SEMBOL LISTESI	**vi**
SEKIL LISTESI	**vii**
TABLO LISTESI	**ix**
ÖZET	**x**
SUMMARY	**xi**
1. GIRIS ve AMAÇ	**1**
2. CAMLAR	**3**
2.1. Camin Tarihçesi	3
2.2. Cam Sanayiinin Türkiye'deki Gelisimi	3
2.3. Camlarin Yapilari	4
2.4. Cam Olusumu	6
2.5. Cam Olusumunun Atomik Hipotezleri	7
2.5.1. Goldschmidt Modeli	8
2.5.2. Üç Boyutlu Sürekli Gelisigüzel Aglanma Modeli	8
2.5.3. Kristalit Modeli	9
2.6. Bilesenlerine Göre Camlar	10
2.6.1. Tek Bilesenl Camlar	10
2.6.2. Iki Bilesenli Camlar	10
2.6.3. Çok Bilesenli Camlar	11
2.7. Silika ve Silikatlar	11
2.8. Silikat Yapilarinin Siniflandirilmasi	12
2.9. Camlarda Faz Dönüsümü	13
2.9.1. Kristallenme	14
2.9.1.1. Homojen Çekirdeklenme	15
2.9.1.2. Heterojen Çekirdeklenme	17
2.9.2. Faz Ayrismasi	19
3. CAM-SERAMIKLER	**23**
3.1. Cam-Seramiklerin Özellikleri	24
3.1.1. Fiziksel Özellikler	24
3.1.2. Kimyasal Özellikler	25
3.1.3. Mekanik Özellikler	25
3.2. Cam-Seramiklerin Üretim Yöntemleri	27
3.2.1. Klasik Cam-Seramik Üretim Yöntemi	27
3.2.1.1. Hammaddelerin Hazirlanmasi	28
3.2.1.2. Ergitme	29
3.2.1.3. Sekillendirme	30
3.2.1.4. Camin Kontrollü Kristalizasyon Isil Islemi .	30
3.2.2. Toz Yöntemleri ile Cam-Seramik Üretimi	31
3.3. Cam Seramiklerin Üretimi Için Cam Seçimi	32
3.3.1. Cam Seramik Üretimi	33
3.4. Cam Seramik Sistemleri	35
3.4.1. Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 Sistemi (LAS)	35

3.4.2. $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ Sistemi (MAS) 36
3.4.3. $Li_2O-MgO-SiO_2$ Sistemi 36
3.4.4. Alkali Içermeyen Yüksek ZnO'lu Sistemler 37
3.4.5. Degisik Alümina Silikat Sistemlerinden Türetilen Cam Seramikleri 37
3.4.6. $Li_2O-ZnO-SiO_2$ Sistemi 37

4. ISLENEBILIR CAM SERAMIKLER 38
4.1. Mika 38
4.2. Mika Ailesi 38
4.2.1. Muskovit (Potasyum Mikasi) 39
4.2.1.1. Bilesimi 40
4.2.1.2. Fiziksel Özellikleri 40
4.2.1.3. Türleri 41
4.2.1.4. Ayirt Edici Özellikleri 41
4.2.1.5. Olusumu 41
4.2.2. Paragonit 42
4.2.2.1. Bilesimi 42
4.2.2.2. Fiziksel Özellikleri 42
4.2.2.3. Ayirt Edici Özellikleri 42
4.2.2.4. Olusumu 42
4.2.3. Lepidolit 43
4.2.3.1. Bilesimi 43
4.2.3.2. Fiziksel Özellikleri 43
4.2.3.3. Ayirt Edici Özellikleri 43
4.2.3.4. Olusumu 44
4.2.4. Zinnwaldi. 44
4.2.4.1. Bilesimi 44
4.2.4.2. Fiziksel Özellikleri 44
4.2.4.3. Olusumu 44
4.2.5. Biotit 45
4.2.5.1. Bilesimi 45
4.2.5.2. Fiziksel Özellikleri 45
4.2.5.3. Ayirt Edici Özellikleri 45
4.2.5.4. Olusumu 46
4.2.6. Flogopit 46
4.2.6.1. Bilesimi 46
4.2.6.2. Fiziksel Özellikleri 46
4.2.6.3. Ayirt Edici Özellikleri 47
4.2.6.4. Olusumu 47
4.2.7. Lepidomelon 47
4.3. Mika Esasli Islenebilir Cam Seramikler 47
4.3.1. Kalsiyum Mika Esasli Islenebilir Cam Seramikler 47
4.3.2. Potasyum Mika Esasli Islenebilir Cam Seramikler 49
4.3.3. Bilesim ve Içyapi 50
4.3.4. Olusum Mekanizmasi 53
4.3.5. Mikroyapi 54
4.3.6. Özellikleri 55
4.3.7. Uygulama Alanlari 58
4.3.7.1. Muskovit Uygulama Alanlari 59
4.3.7.2. Flogopit (Amber Mika) Uygulama Alanlari 61
4.3.7.3. Floroflogopit (Sentetik Mika) Uygulama Alanlari 61
4.3.7.4. Yeniden Üretilen Mika Uygulama Alanlari 62
4.3.7.5. Cam Bagli Mika (Seromoplastik) Uygulama Alanlari 62

5. DENEYSEL ÇALISMALAR **65**
5.1. Camlarin Hazirlanmasi 65
5.2. Camlarin Diferansiyel Termal Analizleri (DTA) 66
5.3. Camlara Uygulanan Isil Islemler 67
5.4. Cam-Seramiklerin X-Isinlari Analizleri 68
5.5. Mikroyapi Analizleri 68
5.6. Cam Seramiklerin Sertlik Testleri 68
5.7. Islenebilirlik Testi 68
5.8. Yogunluk Ölçümleri 68

6. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN IRDELENMESI **70**
6.1. Camlasma ve Döküm Özellikleri 70
6.2. Camlarin Diferansiyel Termal Analizleri 70
6.3. Isil islemler ve X-Isinlari Analizleri 71
6.4. Mikroyapi Analizleri 76
6.5. Cam Seramiklerin Sertlik Testleri 81
6.6. Islenebilirlik Testi 82
6.7. Yogunluk Ölçümleri 83
6.8. Sonuçlar 83

KAYNAKLAR **84**

ÖZGEÇMIS **86**

SEMBOL LISTESI

?G_v	**:** Hacimsel serbest enerji degisimi
?G_r	**:** r yariçapindaki embriyolarin olusum serbest enerjisi
?G^*	**:** Kritik yariçapdaki çekirdeklerin olusum serbest enerjisi
?G_m	**:** Çekirdek matriks arayüzeyini geçmek için aktivasyon enerjisi
?	**:** Arayüzey enerjisi
n_r	**:** r yariçapindaki embriyolarin sayisi
n*	**:** Kritik yariçapa sahip çekirdeklerin sayisi
n_o	**:** Birim hacimdeki tek moleküllerin sayisi
v	**:** Çarpisma frekansi
v_o	**:** Moleküler siçrama frekansi
T_m	**:** Ergime sicakligi
?T	**:** Asiri soguma derecesi
D	**:** Difüzyon katsayisi
R	**:** Gaz sabiti
U	**:** Kristal büyüme hizi
s	**:** Mukavemet
E	**:** Elastik modül
G	**:** Kirilma yüzey enerjisi
C	**:** Kritik çatlak boyutu
?	**:** Kalinti cam fazda ortalama serbest yol
V_f	**:** Kristal fazin hacim fraksiyonu
D	**:** Ortalama kristal boyutu
T_p	**:** Kristalizasyon pik sicakligi
T_g	**:** Cam geçis sicakligi
D	**:** Tane boyutu
?	**:** Kalinti cam fazin orani
V	**:** Kristal fazin fraksiyonu
T_c	**:** Kritik sicaklik
q	**:** Temas açis

SEKIL LISTESI

Sayfa No

Sekil 2.1. Cam ve kristal malzemeler için Hacim-Sicaklik Grafigi 7
Sekil 2.2. Silikat yapilari 13
Sekil 2.3. Camlarin Faz dönüsümü..... 14
Sekil 2.4. Serbest enerji-yariçap grafigi……..... 16
Sekil 2.5. Heterojen çekirdeklenme için kullanilan damla modelinin semasi… 18
Sekil 2.6. $CaO\text{-}SiO_2$ Sisteminde Sivi Faz Karismazligi…..... 20
Sekil 3.1. $Li_2O\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ Tipi Bir Cam-Seramigin Genel Isil Islem Diyagrami..... 28
Sekil 3.2. Sicaklik ile isil islem süresi arasindaki iliski…..... 34
Sekil 3.3. $Li_2O\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ Sisteminde (%mol) cam olusum bölgesi..... 35
Sekil 3.4. $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ Sisteminde (%mol) cam olusum bölgesi..... 36
Sekil 3.5. $Li_2O\text{-}MgO\text{-}SiO_2$ Sisteminde (%mol) cam olusum bölgesi..... 36
Sekil 4.1. Fluoroflogopit yapisinin sematik gösterimi..... 51
Sekil 4.2. Islenebilir bir cam-seramik malzemenin elektron mikroskop görüntüsü..... 54
Sekil4.3A. Cam-seramik malzemelerin ve metallerin karsilastirmali islenebilirlik grafigi..... 55
Sekil4.3B. Islenebilir cam-seramiklerin elektriksel dirençlerinin sicaklikla degisim grafigi 55
Sekil 4.4. Muskovit mikanin elektriksel direncinin sicakliga bagli degisim grafigi..... 60
Sekil 4.5. Muskovit mikanin genis bir frekans araliginda dielektrik sabitinin ve tan δ degerinin degisimi..... 60
Sekil 4.6. Üç farkli kalinliktaki Mycalex 400'ün dielektrik mukavemet degerlerinin frekans ile degisimi..... 62
Sekil 4.7. Mycalex 400'ün yüzey direncinin bagil nemle degisimi..... 63
Sekil 4.8. Mycalex 400'ün hacim direncinin (a) frekans ile , (b) sicaklikla degisimi..... 63
Sekil 6.1. Dökülmüs durumda (a), 670ºC/1s çekirdeklendirilmis (b), 670ºC/3s çekirdeklendirilmis (c) CF caminin XRD diyagramlari..... 71
Sekil 6.2. 670ºC'de 1 saat çekirdeklendirilmis, 970ºC/30dk (a), 970ºC/1s (b), 970ºC/3s (c) isil islemi uygulanan CF caminin XRD diyagramlari.. 72
Sekil 6.3. 670ºC'de 1 saat çekirdeklendirilmis, 970ºC/1s (a), 970ºC/6s (b), 970ºC/21s isil islemi uygulanan CF caminin XRD diyagramlari… 73
Sekil 6.4. Çekirdeklendirme isil islemi uygulamadan 970ºC'de 1s (a), 670ºC'de 1saat çekirdeklendirilmis ve 970ºC/1s (b), 670ºC'de 3 saat çekirdeklendirilmis ve 970ºC/1s (c) isil islemi uygulanan CF caminin XRD diyagramlari..... 74
Sekil 6.5. Dökülmüs durumda (a), 640ºC /1s (b), 640ºC /3s (c) isil islem uygulanan KCF caminin XRD diyagramlari..... 74
Sekil 6.6. 640ºC'de 1 saat çekirdeklendirilmis, 720ºC/1s (a), 880ºC/1s (b), 920ºC/1s isil islem uygulanan KCF caminin XRD diyagramlari 76
Sekil 6.7. Dökülmüs durumdaki (a), 670ºC/1s (b), 670ºC/2s (c) çekirdeklendirilmis CF bilesiminin mikro yapisi..... 76

Sekil 6.8. 670ºC'de 1saat çekirdeklendirilmis, 970ºC/1s (a), 970ºC/2s (b), 970ºC/3s (c), 970ºC/4s (d) isil islem uygulanan CF bilesiminin mikro yapisi..... 78
Sekil 6.9. Dökülmüs durumdaki (a), 640ºC/1s (b) çekirdeklendirilmis KCF bilesiminin mikro yapisi..... 79
Sekil 6.10. 640ºC'de 1saat çekirdeklendirilmis, 720ºC/1s (a), 720ºC/2s (b), isil islem uygulanan KCF bilesiminin mikro yapisi..... 79
Sekil 6.11. 640ºC'de 1saat çekirdeklendirilmis, 880ºC/1s (a), 880ºC/2s (b), isil islem uygulanan KCF bilesiminin mikro yapisi..... 79
Sekil 6.12. 640ºC'de 1saat çekirdeklendirilmis, 920ºC/1s (a), 920ºC/3s (b), isil islem uygulanan KCF bilesiminin mikro yapisi..... 80
Sekil 6.13. 640ºC'de 2 saat çekirdeklendirilmis 920ºC/3s (a), 640ºC'de 3 saat çekirdeklendirilmis 920ºC/3s (b), isil islem uygulanan KCF bilesiminin mikro yapisi..... 80

TABLO LISTESI

Sayfa No

Tablo 2.1. Silika faz yapilarinin yogunluk degerleri ve sicaklik araliklari 12
Tablo 3.1. Yüzey Islemlerinin, cam ve cam seramiklerinin kirilma modülüne etkisi 27
Tablo 4.1. Fluoroflogopit bazli islenebilir cam seramik malzemelerin kompozisyon örnekleri 52
Tablo 4.2. Mekanik olarak islenebilir cam seramiklerin fiziko mekanik özellikleri..... 56
Tablo 4.3. Mekanik olarak islenebilir cam seramiklerin isil özellikleri..... 57
Tablo 4.4. Mekanik olarak islenebilir cam seramiklerin elektriksel özellikleri... 57
Tablo 4.5. Mekanik olarak islenebilir cam seramiklerin kimyasal özellikleri… 58
Tablo 4.6. Mikanin özellikleri..... 61
Tablo 4.7. Cam bagli mikanin özellikleri..... 64
Tablo 5.1. Deneysel çalismalarda kullanilan cam bilesimleri 66
Tablo 5.2. Camlara uygulanan isil islemler 67
Tablo 5.3. CF ve KCF bilesimi örneklerinin kuru,suda ve yas agirliklari..... 69
Tablo 6.1. Çalisilan bilesimlere ait DTA analizlerinden elde edilen pik sicakliklari 70
Tablo 6.2. CF bilesimi için uygulanan isil islemlerle sertlik degisimi..... 81
Tablo 6.3. CF bilesimi için uygulanan isil islemlerle sertlik degisimi..... 81
Tablo 6.4. Islenebilirlik testleri sonuçlari 82

% 15 FLUORAPATIT IÇEREN POTASYUM-KALSIYUM MIKA CAM SERAMIKLERININ KRISTALLESME DAVRANISLARI, MIKRO YAPISI VE ISLENEBILIRLIK ÖZELLIKLERI

ÖZET

Islenebilir cam-seramik malzemeler diger tüm cam-seramik malzemeler gibi ergitme ve döküm islemleri sonucunda elde edilen cam malzemeye kontrollü olarak çekirdeklendirme ve kristalizasyon isil islemleri uygulanmasi sonucunda olusturulan malzemelerdir. Islenebilir cam-seramik malzemeleri özel kilan taraf çekirdeklendirme ve kristalizasyon isil islemleri sonucunda malzemenin mekanik sekillendirmeye imkan saglayan uygun bir mikro yapiya sahip hale gelmesidir. Islenebilir cam seramiklerin yapisina flourapatite katilmasiyla malzemenin biyo-uyum özellikleri gelistirilir.

Bu çalismada, CF diye isimlendirdigimiz %15 Flourapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ %85 $Ca.Mg_6Al_2Si_6O_{20}F_4$ Kalsiyum-mikasi ve KCF diye isimlendirdigimiz yine %15 Flourapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ %42.5 $CaMg_6Al_2Si_6O_{20}F_4$ Kalsiyum mikasi %42.5 $KMg_3(Si_3AlO_{10})F_2$ Potasyum mikasi içeren cam seramik malzemenin kristalizasyon davranisi, mikro yapisi ve islenebilirlik özellikleri incelenmistir.

Tartimi yapilan ve homojenlestirilen bilesimler, CF için 1350 ^oC , KCF için 1400^oC de ergitilip granül, disk ve silindirik numuneler döküldü. Camlara, yapilan diferansiyel termal analiz(DTA) deney verilerine göre planlanan degisik isil islemler uygulanmis, Isil islemlerin degisik asamalarinda cam fazindan çökelen kristaller X-isini difraktometresi (XRD) ile belirlenmistir Isil islemlerle gelisen mikro yapilar, taramali elektron mikroskobunda (SEM) incelenmistir.. Mikro sertlik deneyleri ile silindirik numunelerin sertlikleri belirlenmis ve disk numunelere matkap ile delme islemi uygulanarak islenebilirlik özellikleri tespit edilmistir.

Bu incelemeler sonucunda, CF bilesiminde renksiz ve saydam camlar dökülebilirken KCF bilesiminde faz ayrismasindan dolayi camlarda opaklasma meydana geldigi, CF caminin DTA diyagramindaki tek ekzotermik isil etki bu bilesimden beklenen kalsiyum mikasi ve fluorapatitin birlikte kristalizasyonunu temsil ettigi, KCF camindaki DTA diyagramindaki üç isil etkinin sirasiyla potasyum mikasi, fluorapatit ve kalsiyum mikasinin olusumu ile ilgili oldugu, CF bilesimde esas yapiyi olusturan kalsiyum mikasinin üst kristalizasyon sicakliginda 1-2 saatlik sürelerde kararli olup, daha uzun kristalizasyon sürelerinde bu kararliligini kaybederek kompleks silikatlara ayristigi, KCF bilesiminde ise, potasyum mikasinda uzun süreli kristalizasyon islemlerinde bu tür bir ayrisma egilimi gözlenmemistir. Ancak bu bilesimde de, kalsiyum mikasinin çok zayif bir kristallesme özelligi gösterdigi ve uzun sürelerde yine ayristigi, her iki bilesimde de, çok ince taneli mikro yapilar elde edilmis olup, bu ince mikro yapilarin çekirdeklendirme etkisi gösteren MgF_2 ile ilgili oldugu, CF bilesiminin sertligi, kalsiyum mikasinin olustugu ve kararliligini korudugu ilk 1-2 saatlik kristalizasyon sürelerinde düsmekte ve bu durumda iyi bir islenebilirlik özelligi göstermekte, KCF bilesiminde ise, artan kristalizasyon sicakligi ve süresiyle birlikte sertlikte sürekli bir düsme meydana gelmekte ve islenebilirlik özelligini korudugu belirlenmistir.

THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOUR, MICROSTRUCTURE AND MACHINABLITIY PROPERTIES OF POTASSIUM-CALCIUM MICA GLASS-CERAMICS INCLUDING %15 FLUORAPATITE

SUMMARY

The machinable glass-ceramics are special of materials produced by controlled crystallization of sutiable glasses like other all glass-ceramics. The machinable glass-ceramics are mechanically formed because they have a suitable microstructure, for machining. If fluorapatite is added to materials, the bio-compatibility of the material becomes better.

In this study, The aim of this work present, is to investigate the crystallization behavior, micro structure and machinability of the two compositions. One of these two compositions is, %15 fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, %85 calcium mica $Ca.Mg_6Al_2Si_6O_{20}F_4$ which is coded CF and the other is %15 fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, %42.5 calcium mica $Ca.Mg_6Al_2Si_6O_{20}F_4$, %42.5 potassium mica $KMg_3(Si_3AlO_{10})F_2$ which is coded KCF.

The weighed and homogenized mixtures of CF were melted at 1350 ^oC, the and KCF were melted at 1400 ^oC. The melts were poured into graphite mould for obtaining disc, cylindirical and granular samples. The glass transition and crystallization temperatures were measured by differential thermal analyses(DTA). Various heat treatments planned according to the DTA informations, were applied to the glass samples. The crystallizing phases identified by X-ray diffraction. Microstructures developed during various heat treatments were examined by the scanning electron microscopy(SEM). The hardness of the samples were determined by drilling. Experimental result have showed that for CF composition colourless and transparent glass samples were obtained, however for KCF composition the glass samples were opaque because phase seperation. The only one exhothermic peak in the DTA diagram for CF corresponded to crystallization of Ca mica and fluorapatite together. The three exzothermic peak in the DTA diagram for KCF corresponded to K mica, fluorapatite, Ca mica respectively. For CF composition, Ca mica which was the matrix phase was stabl for 1-2 hours at upper crystallization temperature. For the time more than 1-2 hours, this phase became unstabl and complex silicates decomposed. For KCF, there wasn't any decompose like this. However for this composition Ca mica was crystallized weakly and for long periods this phase was decomposed too. For two compositions fine grain microstructure relevan was connected with the nucleation effect of MgF2. For CF composition the hardness of the material decreased in the period of which Ca mica crystallized. Tn this case, the material had a good machinability. For KCF composition, in the case of increasing crystallization temperature and time the hardness of the material decreased and machinability was good.

1.GIRIS ve AMAÇ

Cam-seramikler; özel bilesimlere sahip camlarin kontrollü kristalizasyonu ile üretilen, camlardan çok daha yüksek mekanik mukavemete ve darbe direncine, daha yüksek refrakterlik özelligine ve daha düsük isil genlesme katsayisina sahip olabilen çok kristalli malzemelerdir.

Genel olarak seramik malzemeler metallere oranla yüksek sicakliklarda kimyasallar etkilere ve asinmaya karsi daha dayanikli ve kullanim yerlerine göre metal parçalardan daha düsük yogunluga sahiptir. Bu avantajlarina karsin geleneksel seramik malzemelerin tokluk ve sürekliliklerinin düsük olmasi kullanim amaç ve alanlarini sinirlamaktadir. Bu durumu düzeltmek için, seramik malzemelerde mikro yapinin gelistirilmesi ile mekanik özeliklerin iyilestirilmesi yoluna gidilmektedir. Mekanik özelliklerinin iyilestirilmis ve endüstriyel uygulamada metallerin yerine kullanilmaya yönelik ileri teknoloji seramikleri içerisinde en önemli grup cam-seramik malzemelerdir. Kullanilacagi yerin hizmet sartlarina göre gelistirilen cam-seramikler çogunlukla saf malzemelerin karistirilmasiyla üretilmekle beraber, dogal kayaçlardan ve metalurjik atiklardan da üretilebilmektedir.

Cam-seramikler uygun bilesimdeki camlarin kontrollü kristalizasyonu ile üretilen çok kristalli malzemelerdir. Kontrollü kristalizasyon çekirdeklesme ve kristal büyütme asamalarindan olusur. Cama ilave edilen metal veya oksitler çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek camin kristalizasyonunda etkin bir rol oynarlar. Kristalin fazlar bu çekirdekler üzerinde büyürler. Kristalizasyon isil islemi sonucunda genellikle tamamen kristallesmis bir yapi yerine isil islem kosullarina ve cam bilesimine bagli olarak bir miktar artik camsi faz mevcuttur.

Islenebilir cam seramikler yeni, hizli yayilan bir arastirma konusudur. Bütün cam ve cam-seramikler ile makinelerde çalisilabilmesine ragmen, örnegin parlatma, elmas kesim, vs. gibi, islenebilir cam seramikler daha özellikli parçalarin imalinde kullanilmalari ile karakterize edilebilen yeni bir malzemedir.

Islenebilir cam seramik, metaller gibi delinebilen, tornalanabilen, frezelenebilen veya tel haline getirilebilen cam seramik olarak tanimlanabilir. Bu cam seramikler, metalleri islemekte kullanilan aletler ile islemeye yatkin olmalari açisindan

digerlerinden ayrilirlar Normal cam veya cam-seramik uygulamalarinda makineler çalisilan parça üzerinde çatlama ve kirilmalara neden olur.

Bu camlardaki gelismenin temeli, mika fazinin belirli ana cam fazindan kontrollü çöktürülmesidir. Islenebilir cam seramikler ilk defa Corning' de gelistirilmistir (Patentleri Stoskey, Beall ve Grossman) ve Bell ve Grosmann tarafindan yayinlanmistir. Uluslar arasi ilk ürün Macor adindadir.

Cam yapimi ve seramiklestirme islemi tipik diger cam seramik prosesine benzer. Çökelen kristalin faz potasyum phlogopite ($KMg_3(AlSi_3O_{10}F_2)$ dir. Toplam hacmin 2/3 den fazlasini olusturan mika fazi islenebilirligi saglar.

Bu malzeme çok hizli gelisen, çogu uygulamalarda kullanilan, kismi olarak da metallerin yerini alan bir malzemedir. Bu arada bu cam seramikler dogal olarak metallerin sünekligi ile yarisamaz. Islenebilir cam seramiklerin yapisina flourapatite katilmasiyla malzemenin biyo-uyum özellikleri gelistirilir.

Bu çalismada; %15 Flourapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ içeren %85 $Ca.Mg_6Al_2Si_6O_{20}F_4$ kalsiyum-mikasi ve %42.5 $CaMg_6Al_2Si_6O_{20}F_4$ kalsiyum mikasi %42.5 $KMg_3(Si_3AlO_{10})F_2$ potasyum mikasi cam seramik malzemenin kristalizasyon davranisi, mikro yapisi, mikro sertlikleri ve islenebilirlik özellikleri incelenmistir.

2. CAMLAR

2.1.Camin Tarihçesi

Ilk kez Fenikeliler tarafindan kullanilan ve daha sonralari Misirlilarca gelistirilen cami, Avrupa'ya ilk kez getiren ve yayan Romalilardir. Cami bir rastlanti sonucu Fenikelilerin icat ettikleri öne sürülür. Ancak arastirmalar, Misirlilarin çok daha önce cam yapimini bildiklerini ortaya çikarmistir [1].

Misirlilar, kum(silis), soda ve kireç karisimindan olusan camin yapilis formülünü bulduktan 1500 yil sonra cam üfleme çubugunu da icat etmisler, üfleme çubugu araciligiyla sise ve benzeri esya yapimina da baslamislardir. Romalilar Misir'i isgal ettikten sonra cam yapimini ve üfleme çubugunu ögrenerek Roma'ya götürerek cam yapimina ve cam esya kullanmaya baslamislardir. Cam yapimi Roma'dan Avrupa'ya yayilmistir. MS V. yüzyilda Avrupa'da cam yapim evleri kurulmustur. Fakat camciliktaki asil gelisme ancak XVII. yüzyilda olmus ve camcilik, sanayi haline gelmeye baslamistir[1].

Günlük yasantimizda her an karsilastigimiz cama, Anadolu topraklarinda ilk olarak Hitit tabletlerinde rastlanmistir. Bu tabletler çesitli cam karisimlari hakkinda ayrintili bilgi vermektedir. Ancak Hitit'lere ait hiçbir cam buluntusu ele geçmemistir. Anadolu'daki en eski arkeolojik cam buluntusu MÖ 800 yillarinin sonuna ait bir bardaktir. Ince ve renksiz olan bu bardak Gordion'da bulunur. Iste insanoglunun o yillarda tanistigi cam, günümüze kadar, birçok alanda kullanilan bir madde olarak yasamdaki yerini almistir [1].

2.2.Cam Sanayiinin Türkiye'deki Gelisimi

Türkiye'deki cam sanayiinin temelleri ise cumhuriyet ile birlikte, ulusal yapilanmayi saglamak, ülkenin gereksinimlerini ülkenin kendi içindeki üretimiyle gerçeklestirmek ve disariya para akisinin önüne geçmek amaciyla 1934'te Türkiye Sise ve Cam Fabrikalari A.S adiyla cam endüstrisinin kurulmasiyla atilmistir. Ülkenin o zamanki cam tüketimi yilda 3500 ton iken fabrikanin kapasitesi yillik 3000 ton olarak hedeflenir. 1948 yilina kadar üretim elle yapilir. Ürünler sise ve bardakla sinirlidir. Dünya'da ise o yillarda cam üretiminde önemli degisiklikler görülür. Hizla

mekaniklesen cam endüstrisi, çok daha hizli ve ucuza üretim yapmaya baslar. Türkiye'de mekaniklesme konusunda kimi atilimlar yapildiysa da ilk ciddi makine alimi, 1954'te gerçeklesir. Yeni alinan dört makineyle ile kapasite yillik 5000 tonu bulur [2].

Cam endüstrisindeki degisikliklerin yalnizca üretimle sinirli kalmaz; üretim biçimi konusunda da farklilastigi görülür. Dünyada düzcam üretimi, Fourcoult tekniginden 1929'da Pittsburg teknigine ve 1953'te de Pilkington teknigine dönüsür. Türkiye'deyse düzcam üretimi II. Dünya Savasi sonrasinda bile kurulmamistir. Ülkenin gereksinimleri ithalatla karsilanir. Öte yandan, endüstriyellesmis ülkelerdeki cam üreticileri yogun isteklere karsin lisans vermeyi kabul etmezler. Sonunda 1961 yilinda o zamanki SSCB'nden Fourcoult teknolojisi saglanir ve düzcam üretimi baslar. Daha sonra Pittsburg teknigi, rakip bir üretici tarafindan, Belçika'dan saglanir ve bu üretici tarafindan Mersin'de açilan fabrika üretime baslar. Sisecam ise bu teknigi Ingilizler'den alir, bundaki amaç daha sonra yine Ingilizler'den Pilkington teknolojisini saglamaktir. Gelisen olaylar sonucu Mersin'deki fabrika Sisecam tarafindan satin alinir [2].

Düzcam üretimine böylece baslayan cam endüstrisi, sise ambalaj talebini karsilamak için 1968'de Istanbul Topkapi'da yeni bir sise fabrikasi açar. 1969'da kursun kristal üretimi, 1971'de cam elyaf üretimi, 1980'de el yapimi kristal üretimiyle Sisecam cam üretimini siseden, mutfak esyalarina, düzcamdan teknik camlara kadar genisletir [2].

2.3.Camlarin Yapilari

Camlar yüksek agdaliga (viskoziteye) sahip sivilarin asiri sogutulmasi sonucu olusan yapilardir. Bu nedenle oda sicakliginda kati olduklari halde herhangi bir kristal yapiya sahip degillerdir, yapilari amorftur. Bir cam tanimi yapmak gerekirse su cümle cami tanimlamaya uygun olur: Sivi halden sogumaya baslarken kesinlikle herhangi sicaklikta kristallesme veya birden fazla faza ayrisma gibi bir süreksizlik göstermeyen ve ayni zamanda soguma ile birlikte agdaliginda sürekli bir artis olan amorf kati hale cam denir [3].

Amerikan Deneysel Malzeme Standartlari'nda (ASTM) ise cam tanimi söyle yapilmaktadir: Camlar, inorganik malzemelerin ergitilip ergimis halden sogumaya birakildiginda hiçbir asamada kristallesme göstermeden katilasan dirençli malzemelerdir [4].

Camlarin sivi halden sogumaya basladiginda herhangi bir süreksizlik göstermemesi, bir baska ifadeyle kristallesme ve faz ayrismasina ugramamasi camlarin fiziksel özelliklerinde ani bir degisim olmadigi anlamina gelmektedir. Asiri soguma sirasinda, atomlarin yayinmasi için gerekli zaman olmadigindan sivi atomlari 3 boyutlu kristal yapi olusturmaya vakit bulamadan donmus vaziyette amorf hale geçer ve bunun sonucu olarak süreksizlik yerine fiziksel özelliklerde bir düsüs görülür [3].

Ancak asiri soguma ile birlikte kristallesme göstermeme yalniz camlara özgü bir özellik degildir. Metaller de sivi halden, kristallesmeye firsat verilmeyecek bir hizda sogutuldugunda amorf, camsi bir yapi kazanirlar ve bunu sonucunda metalik cam olusumu gerçeklesir. Ancak metallerin bu yapiya ulasmasi için gereken soguma hizi oksit camlarinin olusmasi için gerekli hizin yaklasik olarak 10^6 katidir. Bu nedenle ASTM' in taniminin eksik oldugu belirtilmelidir [4].

Soguma ile birlikte agdaligin sürekli artmasi olayi ise camin düsen sicaklikla birlikte akiskanliga daha fazla direnç gösterir hale gelmesi anlamindadir. Polimer malzemelere benzer olarak camlarda da agdalik düsen sicakliklarla beraber artar ve cam akiskanliga karsi daha fazla direnç göstermeye baslar[3].

Önceden de bahsedildigi gibi camlar herhangi bir kristal yapiya sahip degildirler. Kristal yapili bir malzemenin x-isini difraksiyon paterni her biri bir kristal düzlemini gösteren piklerden olusurken, camlar amorf yapida olduklarindan x-isini difraksiyon paternlerinde yayvan tepeler yer alir. Camlarin bu amorf yapisini açiklayan birçok model vardir. Bu modellerden en önemlisi gelisigüzel-aglanma (Random-Network Model) modelidir. Bu modele göre camlar, herhangi bir birimi belirli araliklarla tekrar edilmeyen malzemeler olup yapilari, belirli simetrileri ve tekrari olmayan üç boyutlu aglardan ibarettir [3].

Oksit camlar için bu aglar oksijen çokyüzlülerinden olusur. Zachariesen [3], herhangi bir oksit caminin olusmasini su dört kurala baglamistir :

1) Her oksijen iyonu ikiden fazla katyonla bag yapmamalidir.

2) Oksijen iyonlarinin koordinasyon sayisi 4 veya daha düsük olmalidir.

3) Oksijen çokyüzlülerinde kenarlar ve yüzeyler degil köseler paylasilir.

4) Her çokyüzlünün en az 3 kösesi paylasilmalidir [3].

Camlarin sahip olduklari bir çok özellik sahip oldugu yapiya baglidir. Örnegin soguma ile birlikte agdaligin sürekli artmasi olayi camlarin karakteristik özelliklerindendir ve camlar düsen sicaklikla birlikte akiskanliga daha fazla direnç gösterir hale gelmektedir. Camlarin yüksek sicakliklarda yüksek agdalik degerlerine sahip olmasinin nedeni yapilarinin polimer malzemelere benzer olarak yapilarinin zincir seklinde birbirine baglanan çok yüzlülerden olusmasina dayanir. Bu zincirlerin birbirinden koparilmasi çok zor oldugundan camlar yüksek sicakliklarda yüksek agdalik degerlerine sahip olurlar.

Camlarin sahip oldugu bu uzun zincir yapisi yüksek sicakliklarda camlarin viskoelastik davranis göstermesine neden olur, çünkü sicaklik artisiyla zincir seklindeki yapinin hareket kabiliyetinde artis görülür [5].

2.4.Cam Olusumu

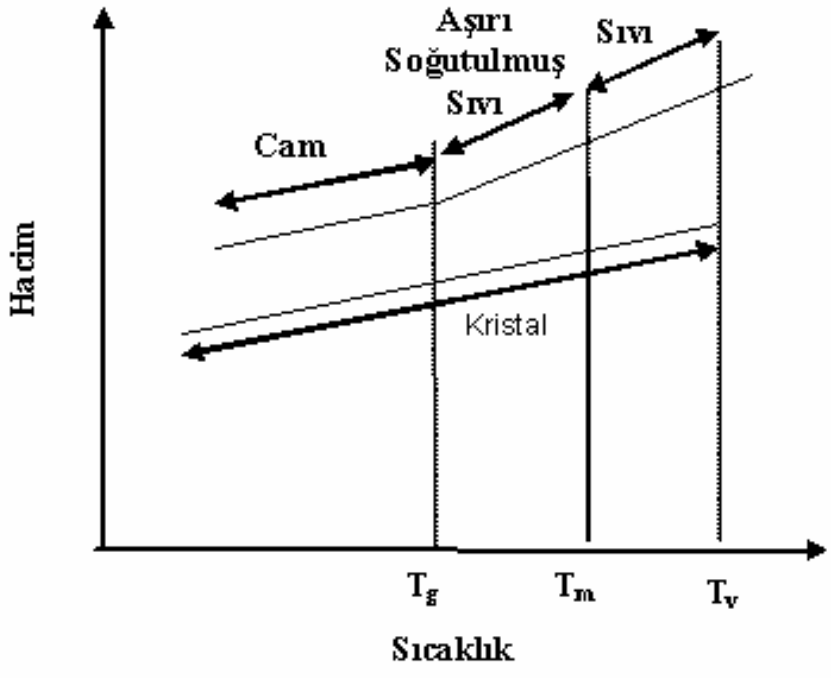
Cam nasil olusur, cam olusumunun gerçeklesmesi için hangi sartlar saglanmalidir? Bu soruya su sekilde cevap vermek mümkündür:

Cam olusumu prensip olarak kinetik bir olaydir. Bir baska deyisle, sivinin soguma hizina bagimlidir. Herhangi bir sivi yeterli hizda sogutuldugunda cama dönüsebilir . Üstün cam yapici özelligi olan malzemelerde bu hiz oldukça yavastir. Bu malzemeler normal bir hiz ile sogutuldugunda bile cam elde etmek mümkün olabilmektedir. Bundan ötürü bu malzemeler üstün cam yapici malzemeler olarak adlandirilmistir [3].

Cam yapici malzemeler ergitilip, ergimis halden sogumaya birakildiklarinda herhangi sicaklikta kristallesme veya birden fazla faza ayrisma gibi bir süreksizlik göstermeksizin katilasirlar. Camlar ergimis halden sogumaya birakildiginda meydana gelen dönüsümün belli bir sicaklik degerinin altinda gerçeklestigi görülür. Bu sicaklik, cam geçis sicakligi olarak adlandirilir ve ergime sicakliginin altinda bir degerdir. Burada bahsedilen ergime sicakligi sivi-kati dönüsümünün gerçeklestigi sicaklik degildir, çünkü camlarda böyle bir dönüsümden bahsedilemez Burada ergime sicakligi olarak tabir edilen deger, camlarin istenen agdalik degerine sahip oldugu sicaklik degeridir [4].

Camlar ergime sicakligindan sogutulduklarinda hacimlerinde sürekli bir azalma görülür, özellikle cam geçis sicakliginda bu degisim çok fazla olur. Kristal yapili malzemelerde ise hacimdeki düsüs daha düzenli olarak gerçeklesmektedir. Bu durum Sekil 1.1’de gösterilmistir. Sicaklik-hacim grafigindeki dogrularin egimi

(∂v/V∂T) sabit basinç ve bilesimdeki malzemenin hacimsel genlesme katsayisi ile dogrudan iliskilidir [4].



Sekil 2.1 Cam ve Kristal Malzemeler Için Hacim-Sicaklik Grafigi [3]

Ergime sicakliginin üzerindeki sicakliklarda sistemde sadece sivi faz yer alir. Ergime sicakligi ile cam geçis sicakligi arasinda bulunan yapiya ise asiri sogutulmus sivi (supercooled liquid) adi verilir. Cam geçis sicakliginin altindaki sicakliklarda yapi kristallesmeye zaman bulamadigindan camsi hale geçer ve cam olusur.

2.5.Cam Olusumunun Atomik Hipotezleri

1926'da Goldschmidt [3] tarafindan ortaya atilan teoriden günümüze kadar geçen süreçte cam olusumu hakkinda birçok teori ortaya konulmustur. Bu teoriler arasinda özellikle Zachariasen ve Lebedev tarafindan ortaya atilan teoriler en çok kabul gören teoriler olmustur. Zachariasen'in ortaya koydugu 3 boyutlu sürekli gelisigüzel aglanma modeli ve Lebedev [4] tarafindan öne sürülen kristalit teorisi cam olusumunu açiklamak için ortaya atilan teorilerden en fazla benimsenenleridir. Bu nedenle cam olusumunu açiklayan modeller 3 grupta incelenebilir [6]:

2.5.1.Goldschmidt Modeli

1926'da Goldschmidt tarafindan ortaya atilan bu teoriye göre, A_mO_n formülü ile ifade edilen basit bir oksidin cam olusturmasi A atomunun yariçapina (R_A) ve oksijen iyonunun yariçapina (R_O) baglidir. Cam yapici oksitlerde bu iki degerin birbirine orani olan R_A / R_O degerinin 0,2-0,4 arasinda oldugu belirlenmistir. Bu iki yariçap arasindaki oran esasen katyonun etrafinda bulunan anyon sayisini ifade eden koordinasyon sayisi ile dogrudan ilgilidir. Cam yapici oksitlerde bu sayi 4'tür ve buna bagli olarak da yapinin dörtyüzlü (tetrahedron) oldugu söylenebilir. Anyon-katyon arasi baglarin iyonik karakterli olmamasi nedeniyle cam olusumunun yalniz bu oranla açiklanabilmesi mümkün olmamaktadir [3,4,7].

2.5.2.Üç Boyutlu Sürekli Gelisigüzel Aglanma Modeli

Bu model, Goldschmidt modelinin eksikliklerinin farkina varan Zachariasen tarafindan hazirlanmistir. Goldschmidt modelinde cam olusumu konusunda belirtilmeyen bazi hususlar bu modelde ifade edilmistir. Iki modelin arasindaki farklardan biri BeO ile ilgilidir. Goldschmidt modeline göre cam yapici olarak adlandirilabilecek olan dörtyüzlü koordinasyona sahip BeO aslinda cam yapici özellik göstermemektedir, cam olusumuna yardimci olan bir maddedir. Bunun farkina varan Zachariasen çalismalari sonucunda su bilgilere ulasmistir [4,8]:

- Atomlar arasi kuvvetlerin birbirine çok yakin oldugu hem camsi hem kristal özellik gösteren malzemelerde mekanik özellikler birbirine çok yakin degerlere sahiptir.

- X-isini difraksiyon paterninden de görülebilecegi gibi cam yapici özellige sahip kristal malzemelerde atomsal kuvvetler üç boyutlu sürekli gelisigüzel ag olusumuna sebep olurlar.

- Ag uzunlugu, anyon ile katyon arasi uzaklik ve bag açisina baglidir. Sicaklik artisi bagin özelliklerinin düsmesine yol açar. Sicaklik artisiyla görülen agdaliktaki düsüs bunun sonucudur. Ancak baglar arasinda tam bir kopma olmadigindan kesin bir ergime sicakligindan bahsetmek mümkün olamamaktadir.

- Bu aglanma camlarin kristal malzemelerden % 10-15 kadar daha yüksek bir iç enerjiye sahip olmalarini saglar [4,8].

Bu bilgileri yaptigi hesaplamalarla birlestiren Zachariasen oksit, sülfür ve florürlü cam sistemleri için geçerli olan 4 kosul ortaya koymustur :

- Oksijen atomu ikiden fazla metal atomu ile bag yapamaz.

- Metallerin koordinasyon sayisi ne kadar düsük olursa cam olusum egilimleri de o kadar fazla olmaktadir.

- $M\text{-}O_X$ çokyüzlüleri birbiri ile yalniz köselerden baglanmali, kenar ve köselerden baglanmamalidir.

- $M\text{-}O_X$ çok yüzlüsünün en az 3 kösesi diger çokyüzlü ile baglanmalidir [4,8].

Bu kosullardan yola çikilarak M_2O ve MO türü oksitlerin cam yapma egilimlerinin olmadigi söylenebilir. Çünkü bu tür oksitlerde çokyüzlüler birbirine yüzeyden baglanmaktadirlar. M_2O_3 tipi oksitlerde ise oksijen atomunun metal atomu etrafinda olusturdugu üçgen yapi cam olusumunu saglamaktadir. MO_3, MO_4 ve M_2O_7 türündeki oksitlerin cam olusturma ihtimali ancak oksijen atomunun sekizyüzlünün (octahedron) çevresinde olmasi durumunda ve sekizyüzlülerin birbirine köselerden baglanmasi durumunda mevcut olmaktadir [8].

Zachariasen tarafindan ortaya konulan kurallar günümüzde gelistirilerek asagidaki biçime getirilmis ve birçok karmasik cam olusum mekanizmasina isik tutmustur [4]:

- Oksit camlar oksijen dörtyüzlülerin ve üçgenlerin etrafinda yüksek oranda katyonla çevrilmesi sonucunda olusmaktadir.

- Dörtyüzlüler ve üçgenler birbirini yalniz köselerden baglamalidir.

- Yapida bulunan bazi oksijen atomlari ancak iki katyonla baglanabilir ki bunlara köprü yapici oksijen denir. Diger oksijen atomlari ise köprü yapmayan oksijen atomu olarak adlandirilmaktadir [4,8].

2.5.3.Kristalit Modeli

Lebedev'in [8] hazirlayicilarindan oldugu bu model 3 boyutlu sürekli gelisigüzel aglanma modeli ile ayni tarihlerde ortaya atilmistir ve ag yapisinin tersini savunur.

Kristalit modeli asagidaki ifadeleri ortaya koymustur :

- Cam yapisinda genis düzensiz bölgeler mevcuttur ve bu bölgeler cam yapisinda bulunan ve nispeten daha düzenli olup kristalit olarak adlandirilan bölgelerden ayridir.

- Kristalitlerin boylari 0,8-1,5 nm civarinda olup optik veya ultraviyole metotlarla görülememektedir.

- Asiri sogumanin azalmasi kristalit boylarinda artisa neden olmaktadir.

- Agdaligin artmasiyla düsen yayinma hizi kristalit boyunun artmasini önlemekte ve bunun sonucunda düzenli bölgelerin olusumu zorlasarak düzensiz cam yapisi olusmaktadir.

Kristalit teorisinin öne sürdügü bu ifadelerden de anlasilabilecegi gibi cam yapisi moleküler seviyede düzenli degildir ve bu düzensizlik malzemenin özelliklerini etkilemektedir [8].

2.6.Bilesenlerine Göre Camlar

2.6.1.Tek Bilesenli Camlar

Bu tür camlar tek oksit fazi içerirler. Örnegin SiO_2, B_2O_3 ve P_2O_5 tek bilesenli cam yapan oksitlerdir. En önemli tek bilesenli cam SiO_2 camidir. SiO_2, köselerde birbirleri ile baglanmis 3 boyutlu silisyum-oksijen dörtyüzlülerinden olusur. Bu yapida, her silisyum atomu 4 oksijen atomu ile bag yapmaktadir. Kuvvetli baglanmadan dolayi SiO_2 camlari yüksek yumusama noktasina, yüksek agdaliga ve düsük genlesme katsayisina sahiptir. B_2O_3 cami ise silika camina nazaran daha zayif bir yapiya sahiptir. Bunun sebebi B^{3+} iyonunun sadece 3 oksijen ile bag yapmasidir. B_2O_3 caminin düsük yumusama noktasina ve yüksek genlesme katsayisina sahip olmasi ve suda kolayca çözünmesi bu yüzdendir. P_2O_5 cami yapi olarak SiO_2 camina benzerdir. Her P^{5+} iyonu için 4 tane oksijen iyonuna gerek oldugundan dörtyüzlülerin yalniz 3 kösesi birlesmistir. Zayif baglanmadan dolayi P_2O_5 cami düsük yumusama noktasina sahiptir ve suda kolayca çözünür [3,9].

2.6.2.Iki Bilesenli Camlar

Iki oksit fazi içeren bu tür camlarin en önemlisi sodyum silikat camlaridir. Kompozisyon araliklari $Na_2O.SiO_2$ ile $Na_2O.3SiO_2$ arasinda degismektedir. SiO_2

miktarinin artmasi devitrifikasyon egilimini azaltmaktadir. Bu tür camlar, yapilarindaki baglarin zayif olmasi nedeniyle düsük yumusama noktasina sahiptir [3].

2.6.3.Çok Bilesenli Camlar

Üç ve daha fazla oksit fazi içeren cam sistemleri bu grupta incelenir. Günlük kullanim için üretilen birçok cam birden fazla oksit fazi içermektedir. Üç bilesenli camlardan en çok bilineni $Na_2O.CaO.SiO_2$ camidir. Ticari amaçla üretilen camlar içerisinde de önemli bir paya sahip olan bu cam sisteminin en önemli kompozisyonu $Na_2O.CaO.6SiO_2$'dir [3,9].

Bu tür camlarda birden çok oksit fazi olmasina ragmen bunun yapinin düzensizligine herhangi bir etkisinin oldugunu söylemek mümkün degildir. Ancak amorflugun sagladigi bu esnek durum sonucu yapida bulunan elektrik yük dengesinin korunmasi gerekmektedir. Bu denge çesitli oksitlerin cam yapisi içerisine girebilmelerinden bagimsizdir [3].

2.7.Silika ve Silikatlar

Silika ve silikatlar, cam yapici oksitler içerisinde en yaygin kullanim alanina sahip maddelerdir. Silika ve silikanin çesitli yapisal varyasyonlari olan silikatlar birçok kayaç, kum ve kil mineralinin bilesenleridir. Ayrica çimento, cam ve çesitli tuglalarindan da yapisinda bulunurlar [3].

Silika (SiO_2) ve silikatlarin temel yapi birimi bir silisyum ve dört oksijen atomunun olusturdugu dörtyüzlüdür. Bu yapida silisyum atomu merkezde bulunurken oksijen atomlari onun çevresinde yer alir. Bu dörtyüzlünün, tek bir birim hücresinin elektrik yükü –4 olup $(SiO_4)^{4-}$ bileseni seklindedir [3].

Silika dörtyüzlüsü ile silikatlar arasindaki fark $(SiO_4)^{4-}$ biriminin birbirleriyle, polimer malzemelerde oldugu gibi zincir olusturacak sekilde baglanmalaridir. Silika dörtyüzlüsünde zincir noktalarinda herhangi bir katyon bulunmazken, silikatlarda bu noktalarda Na^+, Mg^{2+} gibi katyonlar yer almaktadir [3,9].

Silika belli sicaklik degerlerinde, yavas sogumanin yayinmaya olanak sagladigi kosullarda farkli kristal yapilar gösterir. Bu kristal yapilar ve yapilarin yogunluklari asagidaki tabloda gösterilmistir [3,9]:

Tablo 2.1: Silika Faz Yapilarin Yogunluk Degerleri ve Sicaklik Araliklari [3]

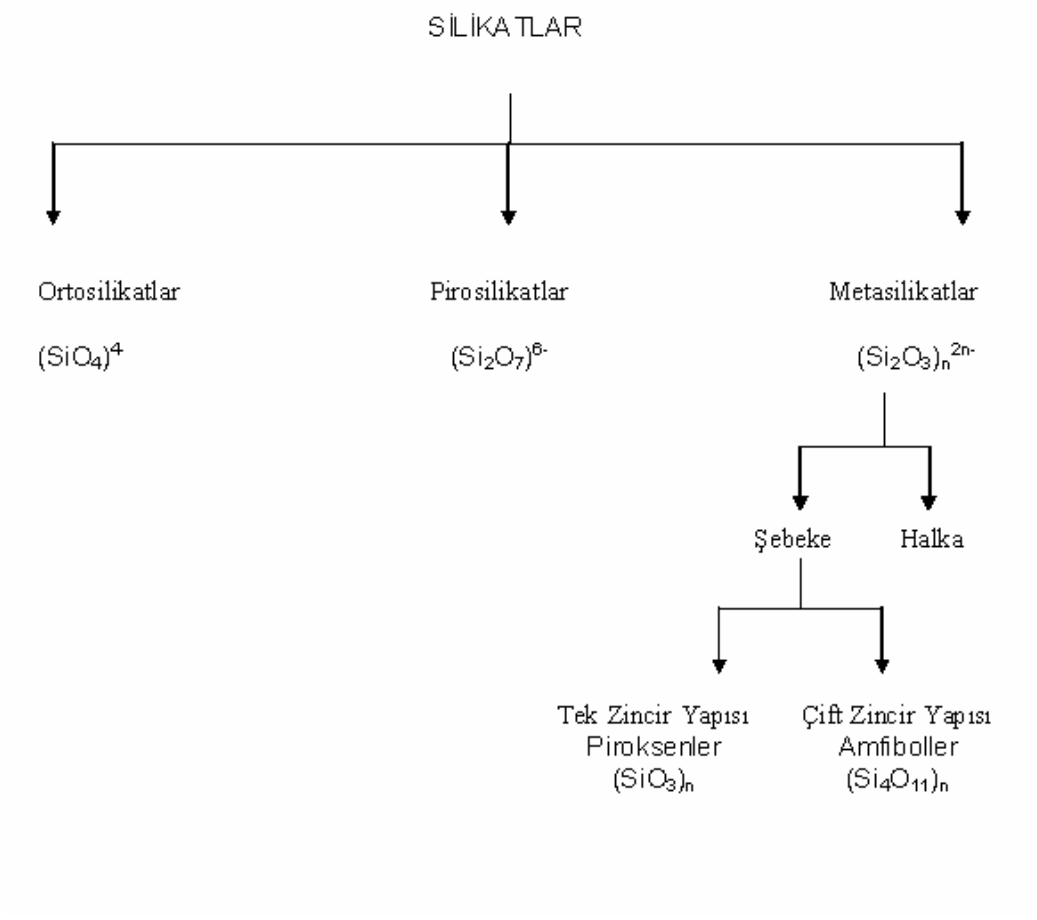
FAZ	YOGUNLUK (g/cm^3)	SICAKLIK (^OC)
Sivi		$T_s > 1710$
Kristobalit	2,3	1470-1710
Tridimit	2,27	870-1470
Kuvars	2,65	$T_s < 870$

Tablo 2.1'dende anlasilacagi gibi 1710^OC'nin üzerindeki sicaklik degerlerinde sistemde sivi faz bulunmaktadir. Kuvars fazi 870^OC'de tridimit fazina, 1470^OC'de tridimit fazi kristobalit fazina, 1710^OC'de ise kristobalit fazi sivi faza dönüsmektedir. Bütün bunlardan baska kuvars fazi 573^OC'de baska bir kuvars fazina dönüsürken, soguma hizina bagli olarak $T=100^OC$'de tridimit fazi p-tridimit fazina, 200^OC'de ise kristobalit fazi p-kristobalit yari kararli fazina dönüsebilmektedir. Bu fazlarin bilinmesi camin isil islemi için önemlidir. Bu fazlar, isil islem sirasinda amorf malzemenin serbest enerji degerlerinin ve entropilerinin belirlenebilmesine yardimcidir [3,9].

Bir anyon grubunda herhangi bir oksijen anyonu ayni anda iki silisyum katyonu arasinda kalip köprü görevini üstleniyorsa bu anyon körü yapici iyon olarak adlandirilir. Böyle bir görev yapmayan anyonlar ise köprü yapmayan iyonlardir. Köprü yapici oksijen iyonlari sadece sebeke yapisini olusturduklarindan bu ayrim son derece önemlidir. Köprü yapmayan iyonlar, diger metal iyonlariyla (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+} v.b.) baglanir ve böylece çok genis bir yapi yelpazesi olusur. Köprü yapmayan iyonlarin metal iyonlariyla baglanmasi sayesinde seramik kristalleri, cam seramikler ve çesitli camlar elde edilebilir duruma gelir [3].

2.8.Silikat Yapilarinin Siniflandirilmasi

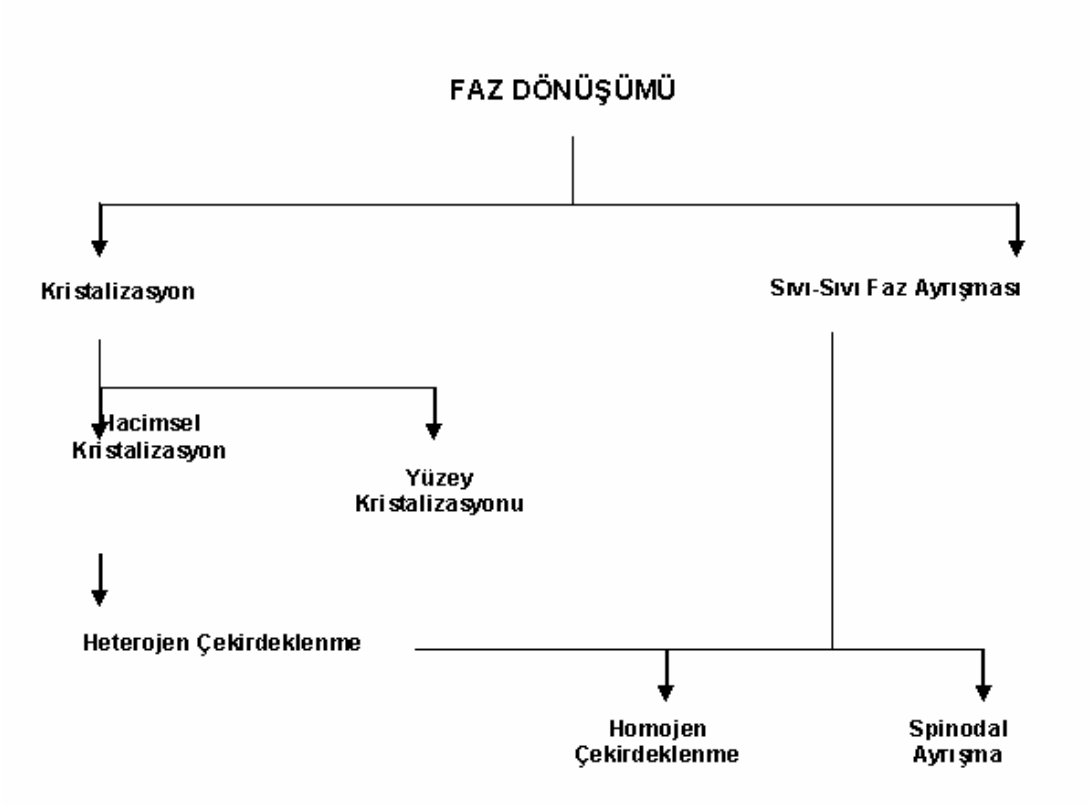
Silikat yapilari ortosilikatlar, pirosilikatlar ve metasilikatlar olmak 3 bölüme ayrilabilir. Bu siniflandirma asagidaki sekilde özetlenmistir [9] :



Sekil 2.2. Silikat Yapilari [9]

2.9.Camlarda Faz Dönüsümü

Camlarda esas olarak iki türlü faz dönüsümünden söz etmek mümkündür. Bu dönüsümlerden bir tanesi kristallenme, digeri ise faz ayrismasidir. Asagidaki tabloda camlarda görülebilecek faz dönüsümleri özetlenmistir [9]:



Sekil 2.3. Camlarda Faz Dönüsümü [9]

2.9.1.Kristallenme

Cam fazindan bir ya da daha fazla sayida kristal fazin çekirdeklenip büyümesi seklinde tanimlanabilecek olan kristallenme tüm kütlede olabilecegi gibi yalniz yüzeyde de gerçeklesebilir [9].

Yüzeyde gerçeklesen kristallenme, yüzey kristalizasyonu adini alir. Bu kristalizasyon türü hemen hemen tüm cam sistemlerinde görülebilmekte ve diger kristallenme türü olan hacimsel kristallenmeye göre daha kolay gerçeklesebilmektedir. Cam-atmosfer ara yüzeyinde çekirdeklenen fazlarin büyümesi sonucu olusur. Bu kristallenme türünde, kristallenen fazlar genellikle ara yüzeye dik yönde büyüme gösterirler. Yüzey kristalizasyonu camin bilesiminden çok camin yüzey özellikleriyle ilgilidir [9,10,11].

Tüm kütlede görülen hacimsel kristallenme ya da kütlesel kristalizasyonda ise kristal büyümesi malzeme içindeki çekirdeklenme merkezlerinde baslar ve bütün hacimde kristallenme meydana gelir. Yüzey kristalizasyonunda sadece yüzeyde meydana gelen ve iç kisimlarda görülmeyen kristallenme hacimsel kristallenmede tüm kütlede görülür. Bu nedenle yüzey kristalizasyonuna göre gerçeklesmesi daha zordur. Tüm

kütlede kristallenme görüldügünden dolayi cam seramiklerin üretiminde önemli olan bu kristallenme türünde çekirdeklenme merkezlerini yabanci atomlar olusturuyor ise çekirdeklenme, heterojen çekirdeklenme olarak adlandirilir. Çekirdeklenme merkezleri cami olusturan bilesenlerden biri olmasi durumunda ise homojen çekirdeklenme olarak adlandirilan çekirdeklenme gerçeklesir [4,10,11].

Camlarda sivi fazdan itibaren meydana gelecek kristallenme, diger malzemelerde oldugu gibi iki asamadan olusur. Ilk asamada çekirdek olusumu gerçeklesirken ikinci asamada bu çekirdekler büyür. Klasik çekirdeklenme-büyüme teorisinden bilindigi gibi homojen çekirdeklenmenin meydana gelebilmesi için çekirdeklerin belirli bir boyuta ulasmasi gerekir. Bu kritik boyuta ulasan çekirdekler kararlilik kazanirlar ve çekirdekler üzerine gerçeklesen yayinma sonucu kristal büyümesi meydana gelir. Eger çekirdekler kritik boyuttan daha küçüklerse kararsiz bir yapiya sahip olurlar ve tekrar çözünürler. Bu kararsiz yapi embriyo olarak adlandirilir. Kritik çekirdek boyutu sicakliga baglidir. Katilasma noktasinda sonsuz olan bu deger sicaklik düsüsüyle azalir. Çekirdeklenme, daha önce de belirtildigi gibi homojen çekirdeklenme ve heterojen çekirdeklenme olmak üzere ikiye ayrilir [11,12].

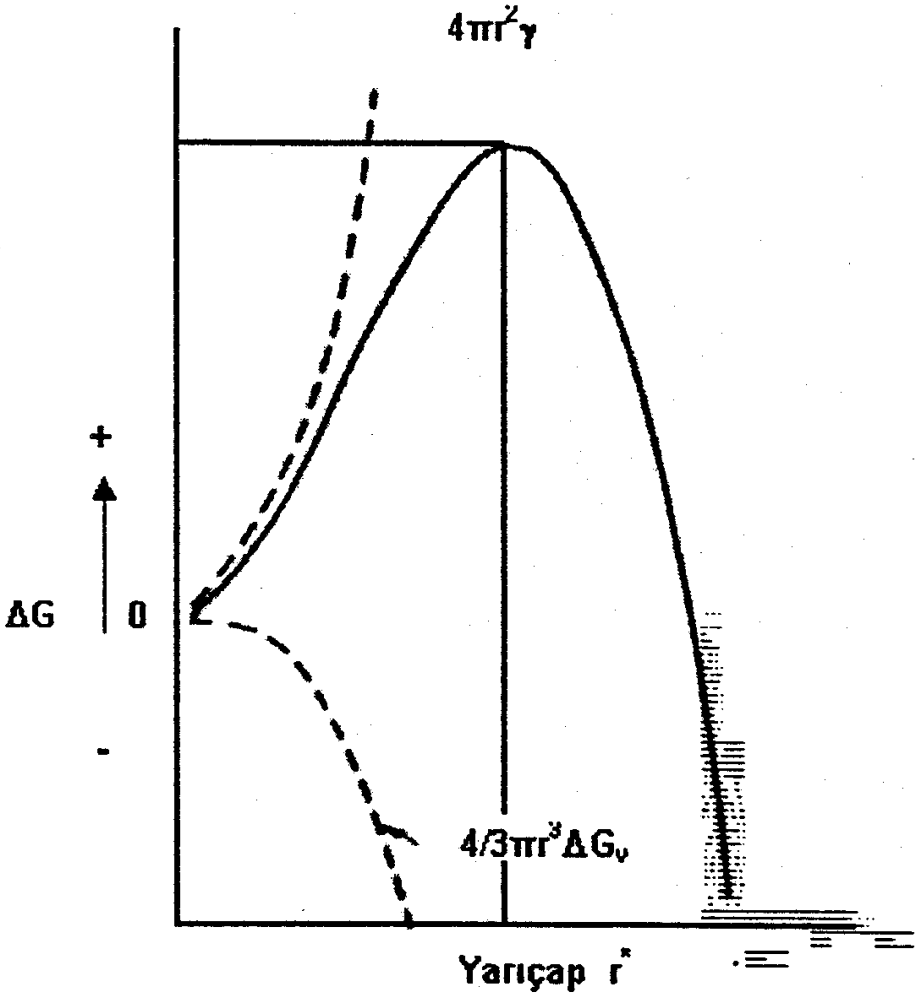
2.9.1.1.Homojen Çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenme, bir sivinin ergime sicakliginin üzerindeki bir sicaklik degerinden yine ayni sivinin ergime sicakliginin altindaki sicaklik degerlerine sogutulmasi sonucunda, tüm hacim içerisinde herhangi bir yerde ilk kati parçalarin olusmasi ile meydana gelen çekirdeklenme olarak tanimlanir. Homojen çekirdeklenme sirasinda ilk olarak sivi-kati dönüsümü gerçeklesir. Bunu sivi-kati ara yüzeyinin olusmasi takip eder. Olusan çekirdeklerin küresel oldugu kabul edilir ve meydana gelen bu degisimler sonucunda serbest enerjide meydana gelen degisim asagidaki formülle belirlenir [4,11] :

$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \gamma_{K\text{-}S} + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta Gv \qquad (2.1)$$

Bu ifadede; r, çekirdeklerin yariçapi, $\gamma_{K\text{-}S}$, kati-sivi arasindaki arayüzey enerjisi ve ΔG_V de birim hacimde sivi kati faz dönüsümünün olmasi sonucu serbest enerjide meydana gelen degisimdir. Sivi kati dönüsümü sirasinda olusan çekirdeklerin yeni yüzeyler olusturmasi, serbest enerjide bir artisa neden olur. Dönüsüm sonucunda meydana gelen hacim düsüsü ise serbest enerjide bir azalma görülür. Bir baska

ifadeyle, serbest enerjinin negatif çikmasi durumunda çekirdeklenme gerçeklesir [11]:



Sekil 2.4. Serbest Enerji-Yariçap Grafigi [4]

Sekildeki grafikten de görülebilecegi gibi baslangiçta yariçapin artmasi serbest enerjiyi arttirmaktadir. Çekirdek boyutunun küçük oldugu durumlarda yüzey hacim oranini fazladir ve dolayisiyla sistemin serbest enerjisini arttiran esas etki arayüzey enerjisidir. Enerjinin artmasi sonucu sistem kararli hale gelmek için bu enerjiyi azaltmak ister. Bunun sonucunda ufak boyutlu çekirdekçik seklindeki kümeler tekrar erir ve sistem dengeye ulasir. Toplam serbest enerji egrisinin azalmaya geçtigi bölgede, serbest enerjideki düsüs sivi-kati dönüsümü sonucu olusan serbest enerji degisimine baglidir. Bu durumda yeterli büyüklüge ulasmis çekirdekler sistemin kararli hale gelmesi için büyümeye baslar. Bu arada yeni çekirdekler olusur. Bu

çekirdeklerin de büyümesiyle sistem kararli hale gelir. Sekilden, egrinin bir tepe noktasina sahip oldugu görülmektedir. Bu nokta, artik çekirdeklerin belli bir büyüklüge ulastigini ve bu degerden sonra çekirdeklerin kararli bir sekilde olusacagini gösterir. Bu noktadaki yariçap degeri kritik yariçap olarak adlandirilir. Bu nokta egrinin tepe noktasi oldugundan egrinin bu noktadaki türevinin degeri sifira esit olur [8,11,13].

$$\frac{?G_r}{dr} = \frac{4\pi r^2 \gamma_{K-S}}{dr} + \frac{\frac{4\pi r^3 \Delta G_v}{3}}{dr} \qquad (2.2)$$

$$8\pi r^* \gamma_{K\text{-}S} + 4\pi (r^*)^2 \Delta G_r = 0 \qquad (2.3)$$

$$r^* = -\frac{2\gamma_{K-S}}{\Delta G_v} \qquad (2.4)$$

kritik yariçap degeri bulmak için kullanilabilecek olan formül bu sekilde elde edilmis olur. Bu formül en yüksek embriyo boyutunun belirlenmesinde yardimcidir [11].

Bulunan kritik yariçap degeri r* , toplam serbest enerji degisimini gösteren formülde yerine kondugunda ise serbest enerjideki en üst degisim degeri elde edilir. Homojen çekirdeklenmede bu deger, serbest enerji engeli olarak adlandirilir [11].

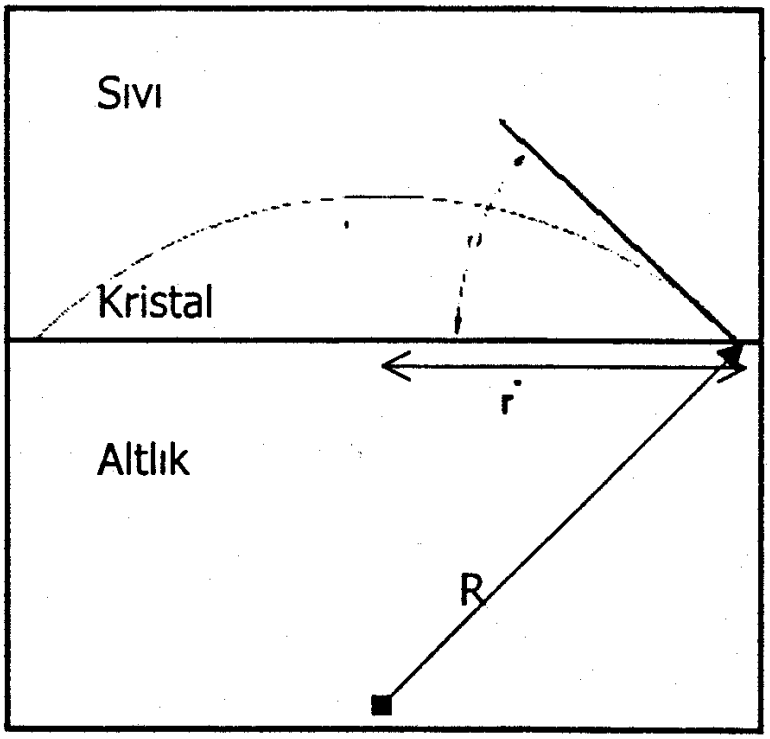
$$\Delta G_r = \frac{16\pi \gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \qquad (2.5)$$

Kritik yariçap degerinde büyüklüklere sahip embriyolara atom eklendiginde embriyo kararli hale gelir, büyür ve çekirdek adini alir. Kritik yariçap degerinden daha düsük boyutlari olan embriyolar ise kararsizdir ve sistemde dengeyi saglamak amaciyla eriyerek siviya katilirlar. [11]

2.9.1.2.Heterojen Çekirdeklenme

Faz dönüsümleri genelde kendilerinden farkli bilesimlere sahip ortamlarda gerçeklesen olaylardir. Tane sinirlari ve kristal hatalarinin bulundugu bölgeler buna örnek olarak verilebilir. Çekirdeklenme olaylarindan olan heterojen çekirdeklenme, homojen çekirdeklenmeye göre daha fazla görülen bir olaydir. Bunun sebebi, dönüsümün gerçeklestigi ortamlarda çekirdeklenme merkezi görevi yapan farkli maddelerin bulunmasi ve bu maddelerin olusturduklari ara yüzeydeki yüzey enerjilerinin kristallesme için gerekli termodinamik engeli degistirmesidir [11].

ΔG_a ve ΔG_V degerlerinin degismeden kaldigi bu çekirdeklenme türünde enerji degisimine etki eden iki ara yüzey olusumu mevcuttur. Bu ara yüzeyler heterojen faz ile embriyo arasindaki ara yüzey ve sivi ile heterojen faz arasindaki ara yüzeydir. Heterojen faz ile embriyo arasindaki ara yüzeydeki gerilim degerinin düsük olmasi çekirdeklenmenin daha düsük sicakliklarda gerçeklesmesine imkan saglar. Damla modeli bu durumun açiklanmasi için kullanilan bir modeldir [11].



Sekil 2.5. Heterojen Çekirdeklenme Için Kullanilan Damla Modelinin Sematik Gösterimi [4]

$$\Delta G_K = \gamma_{K\text{-}E}\, A + \pi r^2(\gamma_{E\text{-}H} - \gamma_{K\text{-}H}) \qquad (2.6)$$

Bu formülde A, sivi ile embriyo arasindaki yüzey alanidir. $\gamma_{K\text{-}E}$, kati ile embriyo arasindaki yüzey gerilimi; $\gamma_{E\text{-}H}$, embriyo ile heterojen faz arasindaki yüzey gerilimi;

$\gamma_{K\text{-}H}$ ise kati ile heterojen faz arasindaki yüzey gerilimidir. Üç ara yüzey geriliminin dengede olacagi θ temas açisi mevcuttur. Bu denge, asagidaki esitligin elde edilmesine imkan saglamistir [11,13].

$$\cos\theta = \frac{g_{S-H} - g_{E-H}}{g_{K-E}} \qquad (2.7)$$

Bu esitlik, heterojen çekirdeklenmenin serbest enerji formülüne yerlestirildiginde su esitlik elde edilir [13]:

$$\Delta G_K = \gamma_{K\text{-}E}\, A + \pi r^2 \gamma_{K\text{-}E} \cos\theta \qquad (2.8)$$

Olusacak embriyolarin küresel sekilli olacagi farz edildiginde, r yariçapina sahip bu embriyolarin hacimlerini asagidaki formülle hesaplamak mümkün olur [13]:

$$V = \pi r^3 \left(\frac{2 - 3\cos q + \cos^3 q}{3} \right) \qquad (2.9)$$

V hacminde embriyo olusumu gerçeklestiginde serbest enerjideki degisim,

$$\Delta G = V \Delta G_V \qquad (2.10)$$

esitligi ile belirtilir. Homojen çekirdeklenme olayinda kritik çekirdek yariçapi degerini hesaplamakta kullanilan formülde gerekli düzenlemeler yapildiginda heterojen çekirdeklenme için kritik yariçap hesaplamasinda kullanilacak denklem elde edilebilir [11,13]:

$$r^* = \frac{-2 g_{K-E} \sin q}{\Delta G_V} \qquad (2.11)$$

Kritik yariçapa sahip olan embriyolarin bulundugu bir sistemde, serbest enerjideki degisim asagidaki esitlik ile gösterilir :

$$\Delta G^*_r = \frac{16 p (g_{H-K})^3}{3(\Delta G_V)^2} \left[\frac{(2 + \cos q)(1 - \cos q)^2}{4} \right] \qquad (2.12)$$

Temas açisinin 0^O olmasi durumunda cos θ degeri 1'e esit olacagindan serbest enerji degisimi 0'a esit olur. Bir baska ifadeyle heterojen faz yüzeyi tamamen islatilmis olur. Bundan dolayi çekirdeklenme olayinin gerçeklesmesi kesindir [11].

Temas açisinin 90^O olmasi durumunda ise cos θ degeri 0'a esit olacagindan çekirdeklenme için gerekli enerji homojen çekirdeklenme için gerekli enerjinin yarisi kadar olur [11,13].

2.9.2.Faz Ayrismasi

Iki sivili faz ayrismasi birçok silikat ve borat eriyiklerinde görülen bir olaydir. Bu sistemlerdeki çözünmezlik, sivilasma egrisinin altinda veya üstünde olusabilir. Eger çözünmezlik durumu sivilastirma egrisinin altinda ise bu durum sivi veya yari kararli çözünmezlik durumu olarak adlandirilir. Sivilasma egrisinin üstünde kararli

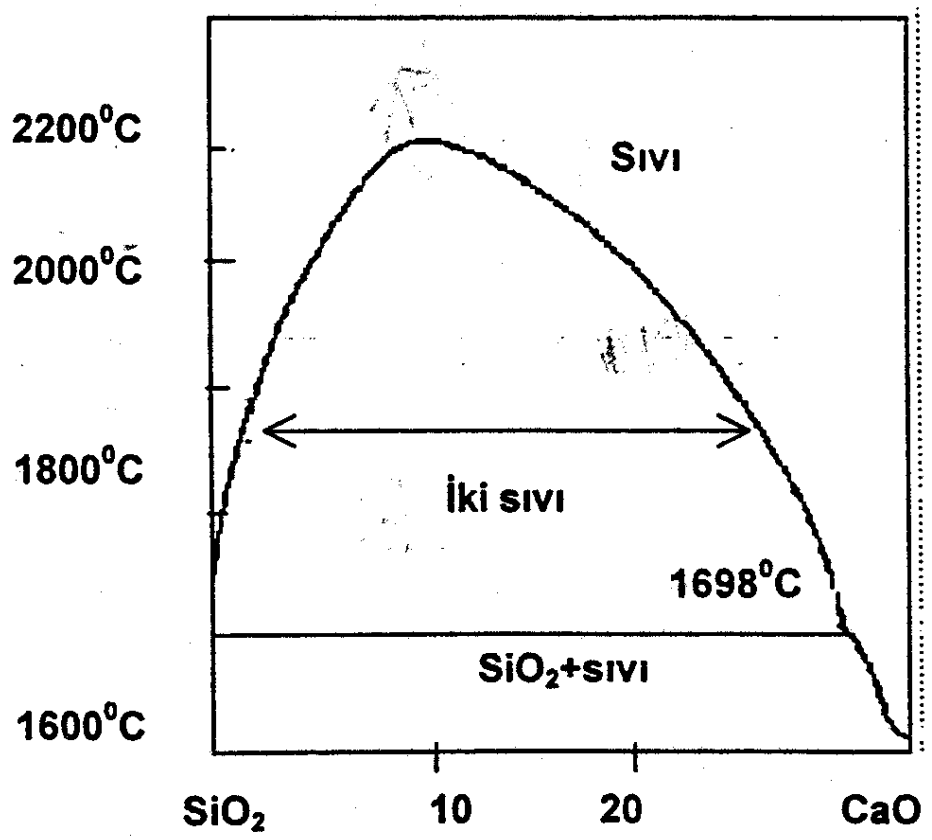
çözünmezlik gösteren ikili silikat sistemleri genellikle iki degerlikli CaO, FeO, ZnO ve MgO gibi metal oksitlerden olusurken, yari kararli çözünmezlik durumuna ise S seklinde egriye sahip Na_2O, Li_2O ve BaO gibi eriyiklerde rastlanir [3].

Cam seramik malzemelerin üretimi için önemli olan sivi-sivi faz ayrismasi iki mekanizma ile meydana gelebilir [10]:

a) Çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasi

b) Spinodal faz ayrismasi

Birinci mekanizma, kristallerin çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasina benzer biçimde gerçeklesen bir mekanizmadir. Ikinci mekanizma olan spinodal faz ayrismasinda ise kristallenme için çekirdeklenmeye ihtiyaç duyulmaz. Faz ayrismasinin meydana geldigi ikili bir sistemin serbest enerji-bilesim ve bilesim-sicaklik grafikleri asagidaki sekilde verilmistir [10] :



Sekil 2.6. CaO-SiO_2 Sisteminde Sivi Faz Karismazligi [4]

Serbest enerji-bilesim diyagraminda U ve V ile temsil edilen iki minimum nokta U-V bilesim araliginda faz ayrismasinin gelecegini göstermektedir. Çünkü bu

noktalardan çizilen ortak teget, serbest enerjide faz ayrismasi sonucu düsmenin görülebilecegini belirtmektedir. Sicaklik bilesim diyagraminda iki kubbe görülmektedir. Bunlardan distaki kubbe, serbest enerjinin sicaklikla degisimi sirasinda U ve V noktalarinin konumlarinin geometrik yerini temsil eder. Sicaklik düstügünde iki minimum nokta birbirinden ayrilirken, sicaklik yükseldikçe bu noktalar yaklasirlar. Böylece U ve V noktalarinin konumlarinin sicakliga bagli olarak degismesi sonucu dis kubbe çizilmis olur [10].

Iki minimum noktanin çakistigi T_c sicakliginda kubbenin tepesi olusur ki bu sicaklik, kritik sicaklik olarak adlandirilir. Serbest enerji egrisinde x ve y ile gösterilen noktalar büküm noktalaridir. x ve y arasindaki bilesim araliginda serbest enerji-bilesim egrisinin ikinci mertebeden diferansiyeli $\partial^2G/\partial C^2$ negatiftir. Bu nedenle, bu bölgede bilesimdeki küçük degisimler serbest enerjide azalmaya neden olur. x-y araligindaki bilesim degisimleri serbest enerjide düsme meydana getirdiginden kararli olup büyüme egilimi gösterirler. Bu bölge içinde meydana gelen faz ayrismasi çekirdeklenmeye ihtiyaç göstermez ve spinodal ayrisma olarak adlandirilir [10].

Denge diyagramindaki içte bulunan kubbe, serbest enerji egrisinde x ve y büküm noktalarinin konumlarinin sicaklikla degisiminin geometrik yerini olusturur. Tc kritik sicakliginda x ve y noktalari çakisir. Içteki kubbenin olusturdugu spinodal faz ayrismasi bölgesindeki çekirdeklenmeye ihtiyaç duyulmadan kristallenme meydana gelir. Iç ve dis kubbeler arasinda yer alan u-x ve u-y bilesim araliginda $\partial^2G/\partial C^2$ pozitif olup, bu aralikta bilesimde meydana gelen degisimler kararsizdir. Bu degisimler serbest enerjide artisa neden olurlar. Bu nedenle u-x ve u-y araliginda bilesim degisimi sonucu olusan çekirdeklerin kararlilik kazanabilmeleri için çekirdeklerin kritik boyut engelini asmalari gerekir. Çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasi ile spinodal faz ayrismasi mekanizmalari arasindaki temel farkliliklar özetlenirse [10] :

- Çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasinda ayrisan iki faz arasinda belirgin bir arayüzeyin bulunmasina karsilik, spinodal faz ayrismasinda arayüzey ancak ayrismanin ileri asamalarinda belirginlesir.

- Spinodal ayrismada, ayrismanin meydana geldigi bölgeler düzgün bir sekilde birbirinden ayrilmis iken, çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasinda fazlar arasi mesafelerde düzensizlikler vardir.

- Faz morfolojisi açisindan çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasi ile kristallenen fazlar genellikle küresel iken, spinodal mekanizmayla büyüyen kristaller temas derecesi yüksek ignesel sekillidirler.

- Spinodal ayrismada ikinci faz bilesiminin ayrisma süresince degismesine karsilik çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasinda ayrisan faz bilesimi çekirdeklerin olusum asamasindan itibaren sabittir [10].

3. CAM SERAMIKLER

Cam-seramikler, kristallenmeye uygun camlarin çekirdeklenme ve kristal büyüme asamalarindan olusan kontrollü kristalizasyonu ile üretilen malzemelerdir. Bilesim ve isil islem kosullarinin uygun olarak seçilmesi ile, amorf olarak üretilen camin mikro yapisinda ince taneli ve düzenli dagilmis kristaller içeren porozitesiz malzemelerin üretimi mümkündür. Degisik mühendislik uygulamalari için gelistirilen birçok cam-seramik sistemi mevcuttur [15].

Camlarda kristallenme ile ilgili ilk bilgiler Fransiz kimyaci Reamur tarafindan 1739 yilinda yapilan bazi deneylere dayansa da, cam-seramiklerin tanimlanabilir ve tekrarlanabilir özelliklere sahip olarak ticari bir ürün seklinde üretilmeleri bu çalismalardan yaklasik 200 yil sonra A.B.D.'nde Corning Glass Works'da yapilan arastirmalar sonucu olmustur [6,16].

Genel olarak seramik malzemeler metallere oranla yüksek sicakliklarda kimyasal etkilere ve asinmaya karsi daha dayanikli ve kullanim yerine göre metal parçalardan daha düsük yogunluga sahiptir. Bu avantajlarina karsin geleneksel seramik malzemelerin tokluk ve sürekliliklerinin düsük olmasi kullanim amaç ve alanlarini sinirlamaktadir. Bu durumu düzeltmek için, seramik malzemelerde mikroyapinin gelistirilmesi ile mekanik özelliklerin iyilestirilmesi yoluna gidilmektedir. Mekanik özellikleri iyilestirilmis ve endüstriyel uygulamada metallerin yerine kullanilmaya yönelik ileri teknoloji seramikleri içerisinde en önemli grup cam-seramik malzemelerdir. Kullanilacagi yerin hizmet sartlarina göre gelistirilen cam-seramikler çogunlukla saf malzemelerin karistirilmasiyla üretilmekle beraber, dogal kayaçlardan (bazalt) ve metalurjik atiklardan da (curuf, uçucu kül) üretilebilmektedir [15].

Mutfaklarda kullanilan ocak , mikrodalga firin, derin dondurucu ve buzdolabi kosullarinin hepsinde herhangi bir deformasyona ugramadan kullanilan, isil soka dirençli kaplarin malzemesi cam seramiktir. Bunun yani sira cam seramikler mürekkep püskürtmeli yazicilarda ve manyetik hafiza disklerinde kullanilmaktadir. Günümüz cam seramik arastirmalari ise daha çok biyoseramikler ve fotoseramikler üzerinedir. Ayrica cam seramik ince kaplamalar (sol-gel dip coating) da arastirmalara yeni alanlar açmistir.

3.1.Cam Seramiklerin Özellikleri

3.1.1.Fiziksel Özellikler

Cam-seramiklerin en belirgin özelliklerinden biri son derece küçük tane boyutuna sahip olmalaridir. Tane boyutunun küçük olmasi cam seramiklerin nihai özelliklerine etki eder. Endüstriyel kullanim alanina sahip cam seramiklerin tane boyutu yaklasik olarak 1 μm'dur. Ancak tane boyutu 200-300 A°'a kadar küçülebilir. Bununla beraber, gerçek anlamda yapisal uygulamalar için kullanilabilir cam seramik malzemelerdeki ortalama tane boyutunun 500-600 A° dolayinda olmasi istenir. Cam seramik malzemelerin bu özelligi, mekanik ve elektriksel özellikler açisindan geleneksel seramiklerden daha üstün olmalarini saglar [3,4,6].

Yapilarinda kristal matriksin yaninda artik cam fazi da bulunur. Bu faz kalinti cam faz olarak adlandirilir ve bilesimi baslangiçtaki cam bilesiminden farklidir. Bunu sebebi isil çevrim sirasindaki farkli yayinma hizlaridir. Cam fazinin, cam seramik içindeki orani arttikça malzemenin özellikleri olumsuz yönde etkilenir [3,6].

Cam seramiklerin yapildigi camlarda herhangi bir gaz kabarciginin olusmamasi, camin kristallesip cam seramik haline dönüsmesi sirasinda bosluk ya da gözenek olusumunun gerçeklesmemesine neden olur. Bunun sonucunda gözeneksiz bir yapiya sahip olurlar. Bu, cam seramiklerin diger bir önemli özelligidir ve bu özellikle geleneksel seramiklerden çok daha avantajli malzemeler olurlar. Gözenek içermemeleri, sizdirmazlik özelliklerinin üst düzeyde olmasini saglar [4,6].

Yogunluklari, eklenen oksitlerin olusturdugu cam ve kristal fazlarin yogunluklari ile degisir. Li_2O yogunlugu azaltici etki yaparken, BaO ve PbO gibi oksitler yogunlugu arttirirlar. Genelde yogunluklari camin yogunlugundan çok farkli degerlerde degildir. Farkliligin az olmasinin nedeni, cam fazindan cam seramik olusumu sirasindaki hacimsel degisimin çok az olmasidir [3,4].

Isil soklara dayanikli malzemeler sinifina dahil edilebilecek malzemelerden olan cam seramikler bu özelliklerini isil genlesmelerinin küçük olmasina borçludurlar. Her cam seramik isil soklara karsi direnç göstermeyebilir. Isil özellikler, özellikle cam seramiklerin kompozit malzeme bileseni olarak kullanildigi durumlarda önemlidir. Malzemenin isil soklardan olumsuz etkilenmemesi için, kullanilan bilesenlerin isil genlesme katsayilari birbirinden çok farkli olmamasi gerekir. Cam seramik malzemelerin isil genlesme katsayilari, kristal fazlarin türü ve miktari ile kalinti cam fazin tür ve miktarina baglidir. Bu, camin bilesiminin çok iyi ayarlanmasini gerektirir.

Düsük genlesmeli, yüksek isil sok dirençli seramikler Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 sisteminden üretilir [6].

3.1.2.Kimyasal Özellikler

Malzemelerin, su veya kimyasal sivilarin yarattigi korozif etkilere karsi dayanikliligi pratik açidan önemli bir husustur. Kimyasal dirençleri kristal faz tarafindan degil kalinti cam faz tarafindan belirlenen cam seramiklerin bazi türleri kimyasal korozyona karsi oldukça dirençlidir. Kimyasal etkilere dirençlerinin yüksek olabilmesi, cam seramigin kalinti cam fazi oraninin çok az olmasi veya hiç kalinti cam faz içermemesine gereklidir [3,13].

Kimyasal çözeltilerle olan etkilesim, iyon degisimi ile meydana gelir. Degisim, cam yapisindaki hareket olanagina sahip katyonlar ile ortamdaki hidrojen ve hidroksil iyonlari arasinda meydana gelir. Katyonlarin hareket kabiliyeti cam içinde daha fazladir. Bu nedenle cam faz, kristal faza oranla daha az kararlidir. Kimyasal direncin kalinti cam fazdaki katyonlara ve bu katyonlarin hareket kabiliyetine bagli olmasi, alkali katyon içeren cam seramiklerin kimyasal dirençlerinin düsük olmasina yol açar. Bu nedenle, cam seramiklerin kimyasal dirençlerinin olumsuz etkilenmemesi için alkali katyon içeren cam fazinda alkali metal iyonlarinin konsantre olmasi önlenmedir [13].

Düsük genlesme katsayisina sahip Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 bazli cam seramikler, kuvvetli asit çözeltilerine karsi B_2O_3-SiO_2 camlarina göre daha az direnç göstermelerine ragmen yüksek alkali ortamlardaki dirençleri bu camlara nazaran daha fazladir. MgO-Al_2O_3-SiO_2 bazli cam seramikler ise asit ve alkali çözeltilerde B_2O_3-SiO_2 camlarina göre daha kötü performans gösterirler [4].

3.1.3.Mekanik Özellikler

Cam seramik malzemeler, oda sicakliginda genelde camlar ve seramikler gibi gevrek ve kirilgan karakterdedirler. Yapilan arastirmalar, cam numunelerin mukavemetinin numunelerin boylarina bagli oldugunu göstermektedir. Fiber olarak üretilmis bir camin çekme mukavemeti 7000 MPa gibi bir deger iken standart bir cam numunenin çekme mukavemeti 70 MPa degerini ancak geçmektedir. Cam içerisindeki mikro çatlaklar ve camin yüzeyindeki pürüzler buna neden olan etmenlerdir. Cam içerisindeki yapinin düzensiz olmasi camin dayanimini düsürmektedir. Yapi ne kadar düzensiz ise cam da o derece gevrek ve kirilgan olur. Camlarda oldugu gibi, cam seramiklerin mekanik mukavemetleri de yapilari

içerisindeki mikro çatlaklarin boyut ve dagilimlarindan etkilenir. Ancak cam seramiklerin mukavemetlerini etkileyen en büyük faktör yapi içerisindeki kalinti cam fazin miktaridir [3,6].

Asagida, cam seramiklerin mukavemetinin, yapi içerisinde bulunan kalinti cam faz miktariyla ne derece degistigini anlamaya yarayan bir esitlik verilmistir [6]:

$$l = \frac{d(1-u)}{u}$$

Bu esitlikte d tane boyutu, λ kalinti cam fazin orani, ν ise kristal fazin fraksiyonudur.

Esitlige göre, tane boyutu (d) küçüldükçe ve kristal fazin fraksiyonu arttikça cam içindeki kalinti cam fazin orani azalacaktir. Bunun sonucunda cam seramikteki çatlak boyutu kristal taneler arasindaki mesafe ile kontrol edilebilir hale gelir ve cam seramigin mukavemeti $\lambda^{-1/2}$ ile orantili olur. Deneyler, $\lambda^{-1/2}$ artisinin mukavemeti arttirdigini göstermistir [6].

Cam seramiklerin mukavemetleri bilesime ve yapilan isil isleme göre degismektedir. Seçilen bilesim ve uygulanan isil islem sonucunda elde edilen cam seramiklerin mekanik dayanimlari, yüzey durumu ve sicakliktan etkilenir. Baslangiçta, cam seramik malzemeler üzerinde yapilan arastirmalarda, mekanik mukavemetin arttirilmasi için kimyasal bilesimin degistirilmesi yolu seçilmistir. Ancak sonradan, ayni bilesimdeki malzemeye farkli isil islemler uygulanmasi sonucu malzemenin farkli mukavemet degerleri gösterdiginin belirlenmesi sonucu isil islemin de mukavemet üzerinde etkili oldugu ortaya çikmistir [4,6].

Bunun yaninda, yüzey durumlari, özellikle cam ve cam seramik malzemelerin mukavemetlerinde etkilidir. Yüzey hasarlarina karsi camlar, cam seramiklere nazaran daha duyarli malzemelerdir. Yüzeyi bozuk, pürüzlü bir cam seramigin kirilma modülü ile yüzeyi temizlenmis cam seramigin kirilma modülü degerleri arasinda çok büyük fark vardir. Asagidaki tabloda çesitli cam ve cam seramiklerin kirilma modülü degerleri verilmistir [6,14]:

Tablo 3.1. Yüzey islemlerinin, cam ve cam seramiklerin kirilma modülüne etkisi [14]

Malzeme	Kirilma Modülü (MPa)
Cam	100
Cam Seramik	400
Yüzeyi Hazirlanmis Cam	900
Yüzeyi Hazirlanmis Cam Seramik	1500

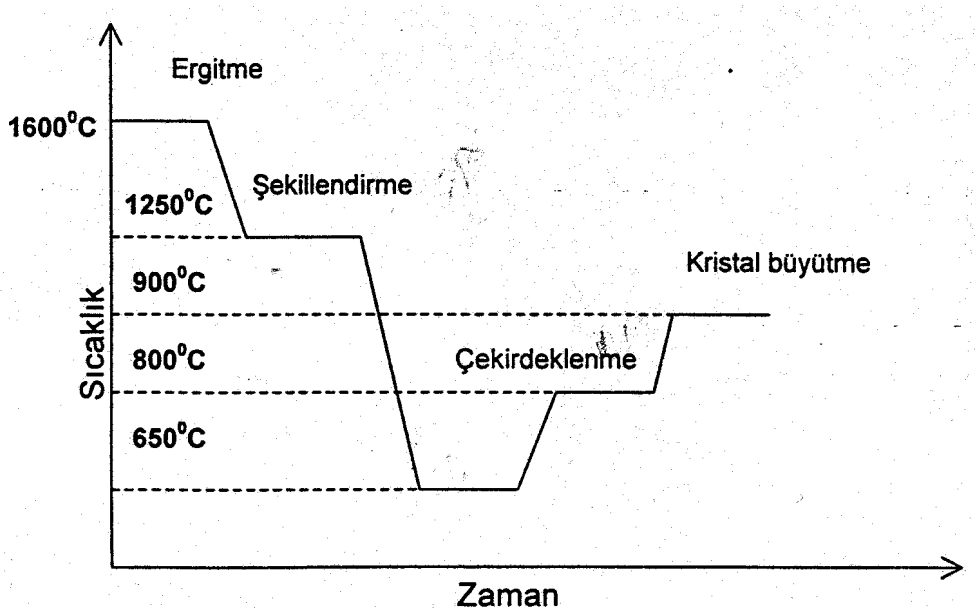
Kirilma toklugu üzerinde etkili olan diger bir husus ise malzemenin kristal yapisidir. Ince kristalli yapilar yüksek çekme dayanimi göstermelerine karsin, kirilma toklugu ve darbe dirençleri düsüktür. Darbe direnci ve kirilma toklugu, malzemenin içindeki çatlagin izledigi yola baglidir. Eger çatlak, malzeme içerisinde dolambaçli bir yol izliyorsa darbe direnci daha yüksektir. Çünkü bu durumda çatlak taneler arasinda ilerler, bir baska deyisle kirilma karakteristigi intergranülerdir [6].

Cam seramikler sertlik bakimindan da camlardan üstündür. Özellikle Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 tipi cam seramikler oldukça iyi sertlik degerlerine sahiptir. Bu tür cam seramiklerin sertlikleri, SiC ve Al_2O_3 gibi sert seramiklerin sertlik degerlerine yakindir. Cam seramiklerin, çizilme sertligi olarak bilinen Moh sertlikleri 5 ile 7,5 arasinda degismektedir [6].

3.2.Cam-Seramiklerin Üretim Yöntemleri

3.2.1. Klasik Cam-Seramik Üretim Yöntemi

Klasik cam-seramik üretimi; homojen bir camin hazirlanmasi, istenilen sekilde sekillendirilmesi ve cam-seramige dönüstürülmesi için kontrollü isil islem prosesinin uygulanarak kristalizasyonu asamalarindan olusur. Bu isil islem asagidaki sekilde sematik olarak gösterilmistir [6]:



Sekil 3.1. Li_2O-Al_2O_3 -SiO_2 Tipi Bir Cam-Seramigin Genel Isil Islem Diyagrami [3]

3.2.1.1.Hammaddelerin Hazirlanmasi

Cam-seramik üretimi uygun özelliklere sahip camlarin üretimi ile baslar. Cam üretiminde kullanilan birçok hammadde vardir. Hammaddeler ve cam yapimindaki görevleri söyledir [6]:

Silika Esasli Kum: Ticari camlarda kullanilan ana cam yapici maddedir. Dogada en çok bulunan minerallerden biri olan SiO_2'nin cam endüstrisi için en önemli olan türü kuvars'dir. Yer üstü madencilik yöntemleriyle çikarilir. Silika esasli kum, cam yapimina uygun olmasi için en az % 99 SiO_2 içermelidir. Bunu saglamak için kum birkaç asamali zenginlestirme isleminden geçirilir [3].

Kireçtasi (Kalker): Genel ismi kireçtasi, cam endüstrisinde kullanilan ismi kalker olan bu hammadde, yüksek kalsiyum içeren $CaCO_3$ veya $CaCO_3.MgCO_3$ (dolomit) mineralinden elde edilir. Cam endüstrisinde özellikle magnezyumun istenmedigi cam harmanlari için saf $CaCO_3$ kullanilmaktadir. Gerçeklesen kalsinasyon sonucunda olusan CaO ve MgO harmandaki kumun yani silikanin erimesini kolaylastirir. Ayrica MgO ve camlasma araligini genisletir ve vitrifikasyon egilimini azaltir [3].

Na_2CO_3 : Sodyum karbonat, soda-kireç-silika camlarinin önem sirasina göre üçüncü minerali olup soda içeren tüm camlarin ana kaynagidir. Nem ve suya karsi oldukça duyarlidir [3].

Feldspat: Cam harmanina SiO_2 ile beraber Al_2O_3 de kattigindan önemli bir hammaddedir. Cam harmanina katilan Al_2O_3 isil genlesme katsayisini düsürür, çekme mukavemetini arttirir. Cami asinma ve korozyona karsi dayanikli kilar [3].

Na_2SO_4 : Cam endüstrisinde sodyum sülfat ergimeyi kolaylastirici hammadde olarak kullanilmaktadir. Cam eriyigi içinde bir ötektik olusturan Na_2CO_3 ve Na_2SO_4 ergime sicakligini düsürür [3].

Gips : Gips minerali ($Ca_2SO_4.2H_2O$) bazi durumlarda Na_2SO_4 yerine kullanilan bir hammaddedir [3].

$NaNO_3$: Cam endüstrisinde kullanilan $NaNO_3$ temel oksitleyicilerden biridir. Temel görevi cam ürününün rengini kararli kilmaktir. Ayrica harmanin ergimesini de hizlandirici etki yapar [3].

Cam Kiriklari : Cam endüstrisinde tüm isletmelerde defolu ürün sonucu cam kiriklari veya atiklari ortaya çikar. Bu atiklar kimyasal olarak son ürün ile ayni bilesime sahip olduklarindan yerine cam harmanina katilabilirler. Cam harmaninin homojenlesmesine katkida bulunurlar [3].

Hammadde seçiminde dikkat edilmesi gereken en önemli noktalar; saflik, fiyat ve basit bilesimdir. Ayrica hammaddelerin hazirlanmasi, karistirilmasi ve ergime dereceleri de göz önünde bulundurulmasi gereken faktörlerdir. Camin ergime ve islenme özellikleri ile cam-seramigin fiziksel ve mekanik özellikleri cam bilesimi ile kontrol edilir. Küçük miktarlardaki empüriteler bile camlarin ve cam-seramiklerin özelliklerini etkileyebilir. Bu nedenle cam üretiminde kullanilan baslangiç malzemelerinin mutlaka yüksek saflikta olmasi gerekir [6].

3.2.1.2.Ergitme

Hammaddelerin hazirlanmasini takip eden asama, ergitme asamasidir. Hammaddeler tartilip karistirildiktan sonra cam firininda ergitilirler. Ergitme küçük çapli üretimlerde potalarda, büyük miktardaki üretim için tank firinlarinda cam bilesimine bagli olarak 1250-1600°C sicakliklari arasinda yapilir. Refrakter olarak yüksek kaliteli mullit esasli refrakterler, mullit zirkon refrakterleri ve bazi bilesimler için platin kapli potalar kullanilir [6].

Cam harmaninin ergitilmesi sirasinda tüm hammaddelerin ergiyebilmesi ancak kimyasal tepkimelerin hizlandigi harman sicakligina ulasildigi anda meydana gelir. Harmanin ergimesi sürecini etkileyen parametrelerden en önemlisi isi iletimidir.

Ancak cam harmani oksit esasli oldugundan harmanin isi iletim katsayisi düsüktür. Cam ergitme firini içinde isi iletimi radyasyonla gerçeklesmektedir. Isi iletiminin zayif olmasi nedeniyle harman yüzeyinde çok az bir kalinlikta ergime olur. Ancak ergiyen hammadde yogunluk kazanir ve akiskan olmasi nedeniyle asagiya inerken soguk hammaddelerin firin içindeki radyasyonla temasina imkan saglar. Bu olayin meydana gelebilmesi için, firin içi sicakligi ve tutma süresinin çok iyi ayarlanmasi gereklidir [3]

3.2.1.3.Sekillendirme

Camlara sekil vermede kullanilan teknikler, cam-seramik üretiminde kullanilacak camlarin sekillendirilmesinde de kullanilmaktadir. En basit teknik döküm olup bunun yani sira; haddeleme, çekme, üfleme, presleme gibi tekniklerle levha, serit, boru, tüp veya çubuklarin üretimi mümkün olmaktadir. Et kalinligi fazla olan parçalari (tabak, kase) sekillendirmede presleme yöntemi uygun iken, derinligi fazla olan parçalarin (bardak, kavanoz) sekillendirilmesinde üfleme yöntemi kullanilir. Çekme yöntemi ise tabaka cam üretiminde kullanilan bir yöntemdir [3,6].

Üretilen camlarda soguma sirasinda meydana gelen gerilmeleri gidermek için kristalizasyon isil isleminde önce gerilme giderme tavlamasi yapilir. Tavlama sicakliginda camin viskozitesi 10^{12}-10^{14} poise'dir [6].

3.2.1.4.Camin Kontrollü Kristalizasyon Isil Islemi

Cam-seramik üretiminde isil islem prosesinin amaci, cami orijinal cam özelliklerinden çok daha iyi özelliklere sahip mikro kristalli seramige dönüstürmektedir. Burada gelistirilmek istenen en önemli özellik, mukavemet ve asinma özellikleridir. Mukavemetin arttirilmasi, ince taneli bir mikro yapinin olusturulmasi ile saglanir [6].

Daha az ve daha kaba kristaller üretmek yerine, daha sik ve daha ince kristaller üretme hedefi isil islemin çekirdeklenme kademesinde daha dikkatli ve daha kontrollü olunmasini da beraberinde getirir. Isitma kademesi boyunca camin bilesimi çökelen degisik kristallere bagli olarak degismekte ve pek çok durumda kristalizasyon, kalinti cam fazinin refrakterlik özelligini arttirmaktadir. Isil islem sirasindaki isitma ve sogutma hizi çok önemlidir ve dikkatli bir sekilde kontrol edilmelidir. Isil islem sirasinda olusan bazi kristal fazlarin yogunlugunun orijinal cam faza göre degisebilmesinden dolayi, cam ile kristal fazlar arasinda olusan gerilmelerin cam-seramiklerde çatlama ve kirilmalara yol açmasini önlemek için hizli

isitmadan kaçinilmalidir. Yavas isitma sayesinde bu gerilmeler cam fazin viskoz akiskanligi ile önlenir [6].

3.2.2.Toz Yöntemleri ile Cam-Seramik Üretimi

Klasik cam ve cam-seramik hazirlamaya alternatif bir üretim yöntemi toz teknigidir ve tozlarin preslenip sinterlenmesi ile gerçeklesmektedir. Bu yöntemin geleneksel seramiklere göre farki baslangiçtaki tozlarin amorf olmasidir. Bu yöntemde firinlarda ergitilmis olan sivi cam su içerisine dökülerek hizli bir sekilde sogutulur. Küçük taneler halinde elde edilen camlar ögütülerek toz haline getirilir. Bu sekilde cam-seramik üretiminde kullanilan tozlar genellikle 1-30 µm arasinda degisen tane boyut dagilimina sahiptirler.

Preslenen cam tozlarinin sinterlenmesiyle cam-seramik üretiminde iki yol izlenir. Birinci yöntemde preslenen komplakt cam malzeme camsi bir yapi olacak sekilde sinterlenir ve daha sonra isil islem uygulanir. Diger yöntemde ise, sinterleme adimi için kullanilan ayni pisirme süreci boyunca kontrollü çekirdeklenme ve kristallenme meydana gelir. Tozlarin direk sicak preslenmesiyle de bir safhada cam-seramik üretmek mümkündür. Bu, camlarin akiskanligi ile gerçeklesir ve sinterleme sicakligi camlarin yumusama ve olusum sicakliklari arasindadir. Kristallerin olusumu, cam tanelerinin kirilma yüzeyinde tüm numune boyunca homojen bir sekilde gerçeklesir. Fakat burada, presleme sirasinda sinterleme ve kristalizasyonun birlikte gerçeklestirilebilmesi için sartlarin çok iyi ayarlanmasi ve kontrol edilmesi gereklidir [17].

Camlarin ve cam-seramiklerin diger bir üretim yöntemi ise sol-jel teknigidir. Bu yöntemin geleneksel cam üretiminden farki; yüksek sicakliklarda eriyikten degil, oda sicakliginda çözeltilerden yola çikilmasidir. Bu yüzden, bu yöntem soguk metot olarak da tanimlanmaktadir. Baslangiç malzemeleri genelde alkoksitler ve metal tuzlaridir. Su, asit veya alkol ile karistirilarak hazirlanan çözeltiler hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlari sonucu jel haline dönüsür. Daha sonra jeller isil isleme tabi tutularak cam haline dönüstürülür. Bu yöntem ile büyük boyutlu camlarin elde edilmesinde zorluklar vardir. Hidroliz ürünlerinin ve organik kalintilarin kurutma ile uzaklastirilmasi sirasinda numunede çatlaklar olusabilir. Sol-jel yöntemiyle elde edilen amorf tozlarin preslenip sinterlenmesiyle cam-seramik üretilir. Sol-jel ile üretilen cam tozlarindan cam-seramik üretiminde, yukarida bahsedilen presleme+sinterleme+isil islem, presleme + sinterleme veya sicak presleme yollarindan birisi izlenir. Sol-jel tekniginin geleneksel klasik cam üretimine karsi en

önemli avantajlari; baslangiç malzemelerinin çok temiz olmasinin yani sira molekül bazinda karistirilmasindan dolayi çok saf ve temiz camlarin elde edilebilmesiyle, çok daha düsük sicakliklarda camlarin üretilebilmesidir. Ayrica, sol-jel teknigi kullanilarak fiber takviyeli cam-seramiklerin üretimi de mümkündür [17,18].

3.3.Cam-Seramik Üretimi Için Cam Seçimi

Cam seramik üretimi için camin belirli bazi özelliklere sahip olmasi gerekir. Bu özellikler

1-Ergitme ve islenme özellikleri

2-Camin kimyasal kararliligi

3-Camin kristalizasyon özelligi

Ergitme özellikleri açisindan kullanilan camin ekonomik olarak ergitmeye ve döküme uygun olmasi gerekir. Genel olarak ergime sicakliginin üst sinirinin 1600 ^{o}C yi geçmemesi gerekir. Ergime sicakliginin yüksek olmasi uçucu oksit bilesenlerinin kaybina ve cam firini reaktifleriyle ergimis cam arasinda reaksiyon sonucu refrakterlerin asinmasina ve cam bilesiminin degismesine neden olur. Camin ergime sicakligini ve vizkositesini düsürmek için belli oranlarda alkali ilavesi yapilir. Ancak alkali ve toprak alkali oksitlerin refrakterlerle olan reaksiyonlari hizlidir. Bazi çekirdeklenme elemanlari da firin atmosferine karsi duyarli olup redüklenme egilimi gösterebilir. Bu nedenle camin kontrollü kosullarda ergitilmesi gerekir.

Cam seramik üretiminde kullanilan camlar belirli sicaklik araliginda islenip sekillendirilirler. Genel olarak bu sicaklik araliginin genis olmasi arzu edilir. Camin sogutulmasi sirasinda devitrifikasyon (kristallesme) egilimi göstermemesi gerekir. Kontrolsüz kristalizasyon iri kristallerin olusumuna neden olarak cam seramiklerin mekanik özelliklerini düsürür. Bunun yani sira kristallerin olusmasi vizkoziteyi arttirdigindan camin islenme özelligini bozar. Alkali metal oksitleri yüksek oranlarda bulunduklarinda devitrifikasyon egilimi artar. Bazi oksitler çok küçük miktarlarda bile bu egilimi bastirirlar. Al_2O_3, ZnO, borik oksit bu amaçla kullanilirlar.

Cam seramigin degisik ortamlarda kullaniminda kimyasal kararliligi önem tasir. Kimyasal kararliligi belirleyen; cam seramikteki kristalin fazlarin türleri ile kalinti cam fazinin hacim orani ve bilesimidir. Kristalin ve cam fazin su ve diger kimyasal maddelere karsi davranisi cam seramigin kimyasal kararliligin belirler. Eger cam seramigin üretildigi camin kimyasal kararliligi yüksekse cam seramigin de kimyasal

kararliligi yüksektir. Bu nedenle sodyum ve potasyum oksit gibi cam kararliligini düsüren oksitlerin yüksek oranda olmasi istenmez. MgO ve CaO gibi alkali toprak oksitleri camin ve cam seramigin kimyasal kararliligini arttirir. Benzer etkiyi bor oksit de gösterir. Ancak cam seramigin refrakterligini düsürdügünden %2-3 den fazla ilave edilmez.

Belirli bazi uygulamalarda yüksek sicakliklarda redükleyici gazlarla temas eden cam seramigin kararliligini korumasi istenir. Bu tür uygulamalar için PbO gibi kolayca metale redüklenen oksitlerin yapida bulunmamasi gerekir. Ayrica redükleyici ve nötr atmosferde stokiometrik bilesimde olmayan bilesiklerin olusumundan da kaçinilmalidir. Örnegin stokiometrik bilesimden sapma gösteren titanyum oksit ve titanat kristalleri cam seramigin elektriksel yalitim özelliginin bozulmasina neden olur.

Camdan beklenen en önemli özellik uzun kristalizasyon sürelerine ihtiyaç göstermeden uygun özelliklere sahip kristalleri verebilmesidir. Bazi camlarin kristallesmeleri çok zordur uzun sürelere gerek duyulur. Örnegin potasyum alümino silikat camlarinda $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ fazinin kristallesmesi çok zor oldugundan cam seramik üretimi için uygun degildir.

Camin sebeke yapisini modifiye eden oksitler yüksek oranlarda bulunduklarinda kristalizasyon kolaylasir. Bu oksitler sebeke yapisinda köprü yapici oksijenleri çikararak köprü yapmayan oksijenleri sokar böylece sebeke yapisini zayiflatirlar. Köprü yapmayan oksijenlerin miktari arttikça zayiflamis sebeke yapisinda atomik yeniden düzenlenmeler ve bunun sonucunda kristalizasyon kolaylasir. Ancak modifiye edici oksitlerin miktarlari camin sogutulmasi sirasinda kontrolsüz kristalizasyona yol açacak kadar olmamalidir. Lityum oksit, çinko oksit, kalsiyum ve baryum oksit, sodyum ve potasyum oksit modifiye edici olarak kullanilirlar. [6]

3.3.1 Cam Seramik Üretimi

Cam seramiklerin üretimi üç asamadan olusur

1- Cam üretimi

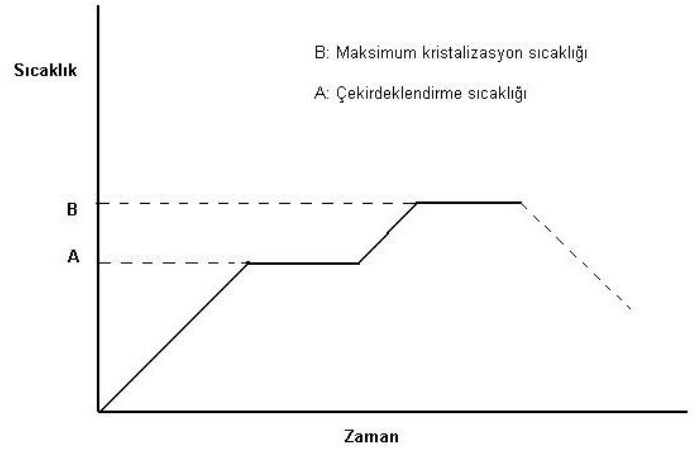
2- Camin sekillendirilmesi

3- Camin kontrollü kristalizasyonu

Cam seramiklerin üretimi uygun özelliklere sahip camlarin üretimi ile baslar. Camin ergime ve islenme özellikleri, cam seramigin fiziksel ve mekaniksel özellikleri cam bilesimi ile kontrol edilir. Küçük miktarlardaki empüriteler bile camlarin ve cam seramiklerin özelliklerini etkileyebilirler bu nedenle cam üretiminde kullanilan baslangiç malzemelerinin yüksek saflikta olmasi gerekir. Temel bilesen olan SiO_2 %99.5 veya daha yüksek safliktaki kuvars kumundan saglanilir. CaO, MgO, Na_2O, K_2O, BaO gibi diger bilesenler genellikle karbonat minerali seklinde ilave edilirler. Al_2O_3 ilavesi hidrate alümina ($Al_2O_3.3H_2O$) veya kalsine alümina, borik oksit ise borik asit ($B_2O_3.3H_2O$) veya boraks ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) seklinde ilave edilirler. Baslangiç malzemeleri tartilip karistirildiktan sonra cam firininda ergitilirler. Ergitme küçük çapli üretimlerde potalarda, büyük miktarlarda üretim için tank firinlarinda 1250-1600 ^oC sicakliklari arasinda yapilir. Firin refrakteri olarak yüksek kaliteli müllit esasli refrakterler, müllit zirkon refrakterleri ve bazi bilesimler için platin kapli potalar kullanilir.

Camlara sekil vermede kullanilan teknikler cam seramik teknikler cam seramik üretiminde kullanilacak camlarin sekillendirilmesinde de kullanilir. En basit teknik dökümdür. Bunun yani sira haddeleme, çekme, üfleme, presleme gibi tekniklerle: levha, serit, boru, tüp ve çubuklarin üretimi mümkündür. Üretilen camlarda soguma sirasinda meydana gelen gerilmeleri gidermek için, kristalizasyon isil isleminden önce gerilme giderme tavlamasi yapilir.

Çekirdeklenme ve kristal büyütme isil islemlerinden olusan kristalizasyon asamasinda homojen yapili cam, kristalin yapiya dönüstürülür. Bu amaçla uygulanan isil islemlerin genel karakteri asagidaki sekilde verilmistir.



Sekil 3.2 Sicaklik ile isil islem süresi arasindaki iliski [6]

Kristalizasyonun ilk asamasi camin, çekirdeklenme sicakligina kadar isitilmasidir. Normal olarak 2-10 ^{o}C/dk. lik isitma hizlari kullanilir. Optimum çekirdeklenme sicakligi vizkozitenin 10^{11}-10^{12} poise oldugu sicakliklara karsi gelir ve deneysel olarak belirlenir. Yaklasik olarak cam geçis sicakligini 50 ^{o}C üzerindeki sicakliklar, çekirdeklenme için uygundur. Çekirdeklenme sicakliginda tutma süresi cam bilesimine bagli olarak 30dk-2 saat arasinda degisebilir.

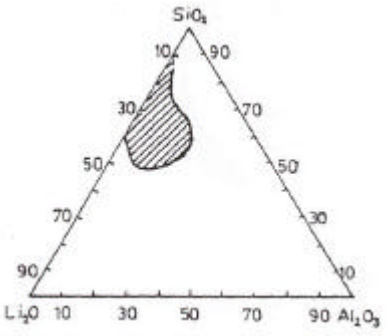
Çekirdeklenme isil isleminden sonra kristallerin büyümesi için, cam kontrollü bir hizla daha yüksek bir sicakliga isitilip belirli bir süre bu sicaklikta tutulur. Kristal büyütme sicakligi, numunede önemli ölçüde distorsiyon meydana getirmeyen, maksimum düzeyde kristalizasyonu saglamaya uygun bir sicaklik olmalidir. Kullanilabilen maksimum sicaklik, esas kristalin fazlarin yeniden çözündügü sicakligin 25-50 ^{o}C altinda olup deneysel olarak belirlenir. Kristalin fazlarin isil islem sirasinda olusumu X isinlari analizi, mikroskobik analizler ve DTA ile belirlenir. [6]

3.4.Cam Seramik Sistemleri

Endüstriyel olarak üretilen cam-seramikleri asagidaki gibi gruplandirmak mümkündür.

3.4.1. Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 Sistemi (LAS Sistemi)

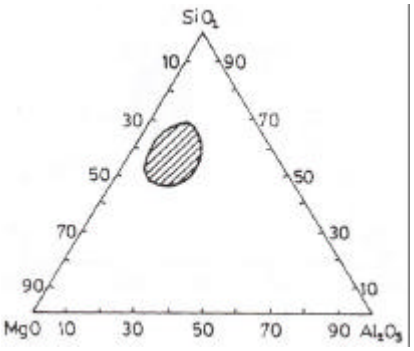
Çok düsük isil isil genlesmeli cam-seramikler bu gruptadir. Çekirdeklendirici olarak metal, titanyum oksit, metalik fosfat veya diger bazi oksitler kullanilabilir. Camin ergime, islenme ve kristalizasyon özelliklerini modifiye etmek için alkali metal oksitleri ile alkali toprak oksitleri ilave edilir.



Sekil 3.3 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 Sisteminde (%mol) cam olusum bölgesi [2]

3.4.2. MgO - Al_2O_3- SiO_2 Sistemi (MAS Sistemi)

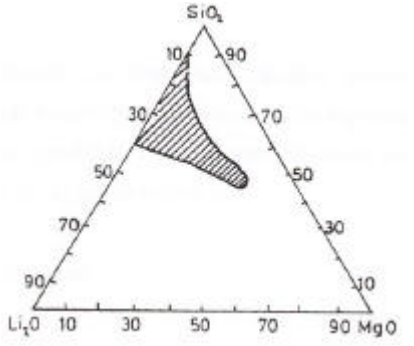
Bu gruptaki cam-seramikler alkali metal iyonlarini içermezler. Bu nedenle elektrik dirençleri yüksek, dielektrik kayiplari düsüktür. Yüksek mekanik mukavemet kristalin yapili ß-kordiyerit (2MgO-2 Al_2O_3-5 SiO_2) fazinin varligindan ileri gelir. Cam karakteristiklerini modifiye etmek için bazen az miktarda alkali ilavesi yapilir. Çekirdeklendirici olarak Ti_2O (% 7-15) veya Pb_2O_5 (%0.5-6) kullanilir.



Sekil 3.4 MgO-Al_2O_3-SiO_2 Sisteminde (%mol) cam olusum bölgesi [2]

3.4.3. Li_2O- MgO- SiO_2 Sistemi

Bu gruptaki cam-seramiklerinin, bazi bilesimlerin isil genlesme katsayilari çok yüksek olup 140.10^{-7} ye kadar çikabilmektedir. Metalik fosfatlarin kristalizasyon katalisti olarak kullanildigi cam bilesimi; SiO_2(51-88), MgO(2-27), Li_2O(9-27),P_2O_5(0.5-6) agirlik yüzdesi arasinda degisir.



Sekil 3.5 Li_2O-MgO-SiO_2 Sisteminde (%mol) cam olusum bölgesi [2]

3.4.4.Alkali Içermeyen Yüksek ZnO'li Sistemler

ZnO- Al_2O_3- SiO_2 sistemlerinde alkali oksitleri içermeyen cam-seramiklerin bilesiminde SiO_2, Al_2O_3, ZnO ve TiO_2 yer alirken, SiO_2'nin B_2O_3 ile kismen yer degistirdigi bilesim akma özelliklerinin uygun olmalari nedeniyle özel kaplamalarda kullanilirlar.

3.4.5.Degisik Alümina Silikat Sistemlerden Türetilen Cam-Seramikler

Yukarida açiklanmis bilesimlere ilave olarak bu gruptaki cam-seramik bilesiminde SiO_2-Al_2O_3 oksitleri yani sira CaO,BaO,PbO,CdO gibi toprak alkali oksitler ve çekirdeklendirici olarakta TiO_2 mevcuttur.

3.4.6. LiO_2-ZnO- SiO_2 Sistemi

LiO_2-ZnO- SiO_2 Sistemi içinde yer alan cam-seramikler yüksek mekaniksel mukavemet ile beraber genis bir aralikta degisebilen isil genlesme özelliklerine sahiptir. Cu, Ag, Au gibi metaller veya metalik fosfatlar kristalizasyon katalisti olarak kullanilir. Esas yapi bilesenlerinin agirlik yüzdeleri; SiO_2=34-81, ZnO=10-59, LiO_2=2-27 arasinda degisir [6].

4. ISLENEBILIR CAM SERAMIKLER

Islenebilir cam-seramik malzemeler diger tüm cam-seramik malzemeler gibi ergitme ve döküm islemleri sonucunda elde edilen cam malzemeye kontrollü olarak çekirdeklendirme ve kristalizasyon isil islemleri uygulanmasi sonucunda olusturulan malzemelerdir. Islenebilir cam-seramik malzemeleri özel kilan taraf çekirdeklendirme ve kristalizasyon isil islemleri sonucunda malzemenin mekanik sekillendirmeye imkan saglayan uygun bir mikroyapiya sahip hale gelmesidir [19].

Cam-seramik malzemelerin bu grubu; mekanik sekillendirmenin yaninda iyi elektriksel ve mekanik özellikleri birlestiren cam-seramik malzemeleri kapsar. Bu malzemeler, kristal faza dönüsüm sonrasinda, çeligin hizli-sekillendirilmesi ve metallerin islenmesinde yararlanilan aletler kullanilarak sekillendirilebilir. Bahsedilen sekillendirme islemleri; kesme, ezme, delme ve ögütme proseslerini içerir [19].

4.1. MIKA

Iyi fiziksel özelliklerini yaklasik olarak metal isleme prosesleri kadar uygun olan islenebilme kabiliyetleri ile birlestirebilen islenebilir cam-seramikler, malzeme teknolojisinde büyük önem tasir. Beall (1971) ve Chyung (1974), içinde temel kristal fazin fluoroflogopit mika ($KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$) oldugu islenebilir bir cam-seramik ailesini tanimlamislardir. Bu tanimlama, içerisinde agirlikça %30-50 SiO_2, %3-20 B_2O_3 , %10-20 Al_2O_3 , %4-12 K_2O , %15-25 MgO , %4-10 F içeren camlarin isil islemi sonucunda gerçeklestirilmistir.

4.2 Mika Ailesi

Mika ipeksi, parlak, tabakali bir yapidan olusan ve ince elastik plakalara ayrilabilen bir mineraldir. Mükemmel kayma düzlemlerinin varligi mikanin tabakali atomik yapisinin temel nedenidir.

Mika yapisi hekzagonal sisteme benzer, fakat bütün mika tipleri monoklinik sistemde kristallesir. Kayma düzlemleri Si_4O_{10} tabakalarina paraleldir.Mikanin spesifik özgül agirligi 2,7 ile 3,1 arasinda, ortalama Mohs sertlik degeri 2,5 civarindadir. Mikanin kimyasal kompozisyonunda alüminyum silikatlar ve potasyum yer almaktadir. Bunlarin yani sira mikanin daha koyu türlerinde magnezyum ve demir de yer

alabilmektedir. Hatta bazi mika türler sodyum, lityum ve titanyum bile içerebilmektedir. Yapida, kismen fluorla yer degistirmesine ragmen genelde hidroksil de bulunur. Mikanin atomik yapisi X isinlari araciligiyla yeterli bir sekilde analiz edilebilmistir. Silisyum atomlari oksijenlerin olusturdugu tetrahedrlerin ortasina yerlesmistir. Bu tetrahedral gruplar tabaka olusturmak üzere birbirlerine düzlemsel olarak baglanmislardir. Bu tabakalar da mikanin kayma düzlemlerini olusturmaktadir [20].

Dogada bir çok mikamsi mineral yer almaktadir, fakat mika alkali içerigi, kayma tabakalarinin elastisitesi ve optik özellikleriyle bu minerallerden ayrilmaktadir [6].

Mika 7 kategoriye ayrilabilir:

Muskovit	Potasyum Mikasi
Paragonit	Sodyum Mikasi
Lepidolit	Lityum Mikasi
Zinnwaldit	Lityum-Demir Mikasi
Biotit	Magnezyum-Demir Mikasi
Flogopit	Magnezyum Mikasi (Genelde fluor içerir, yapisinda demir hemen hemen yok gibidir.)
Lepidomelan	Demir Mikasi (Yapisinda büyük miktarda Ferritik Demir yer almaktadir.)

4.2.1. Muskovit (Potasyum mikasi)

Muskovit, mikanin en yaygin çesididir ve diger ismi de Muscovy camidir. Bu minerale yeryüzünde oldukça genis alanlarda rastlamak mümkündür. Bu minerali endüstriyel olarak degerli kilan belli basli özellikleri elektriksel ve termal yalitkanlik özellikleridir. Ayrica mükemmel tabakali kayma düzlemlerine sahip olmasi ve bu düzlemlerin sahip olduklari mekanik mukavemetler de bu mineralin önemi daha da artirmaktadir. Muskovit ve Paragonitin sahip oldugu nispeten düsük demir içerigi bu minerallere elektriksel yalitkanlik özelligi kazandirmaktadir. Bu iki mineral, mika mineralleri içinde en saydam olanlari ve dogada büyük kütleler halinde en fazla bulunabilenleri olduklari için ekonomik açidan digerlerine nazaran daha degerlidirler. Muskovit, yapisinda inklüzyon bulunmamasi -özellikle demir oksit- ve yapisinda

diger düzensizliklerin yer almamasi nedeniyle de ekonomik olarak degerli bir mika mineralidir [20].

4.2.1.1.Bilesimi

Bilesiminin en önemli kismini alüminyum ortosilikat ve potasyum olusturmaktadir. Muskovit kimyasal bilesiminde $2H_2O.K_2O.3Al_2O_3.6SiO_2$ = %45,2 Silikat , %38,5 Alümina, %11,8 Potasyum oksit ve %4,5 Su yer almaktadir. Demir çok düsük oranlarda yer almakta ve krom da yine çok miktarda fuchsit içinde yer almaktadir [20].

4.2.1.2.Fiziksel Özellikleri

Kristal Sistem	Monoklinik, Pseudohekzagonal
Sekil	6 kenarli tabular kristal, büyük plakali ve iri, dagilmamis pullardan olusur.
Kayma	Tabana paralel büyük ve çok ince ayrilabilir tabakalardan olusur. Bu tabakalar oldukça esnek ve elastik bir yapiya sahiptir. Parlak bir isiga maruz birakildiginda yildiz seklinde isinim vermesi bu tabakali yapisinin bir sonucudur.
Renk	Beyaz, renksiz, gri, kahverengi, soluk yesil, menekse rengi, sari, koyu zeytin yesili ve çok nadiren de gül kirmizisi renklerinde bulunabilir.
Sertlik (Mohs)	2-2,5
Özgül Agirlik	2,76-3
Yogunluk	160-200 ib/ft^3
Elastisite Modülü	25x10^6 ib/in^2
Spesifik Isi (25 ^{o}C de)	0.206-0.209

4.2.1.3.Türleri

Siradan Muskovit: Taban düzlemleri kaymaya ugramadigi sürece genelde kaba bir yapiya sahiptir. Muskovit kristalleri genelde düz bir yapiya sahiptir ve düsey düzlemde ince ve damarlidirlar.

Damourit: Bu yapi genelde margarodit, gilberit, hidromuskovit ve çogu zamanda hidromika içerir.

Margarodit: Talk benzeri mika, dogada granüllerden pullu yapiya kadar degisir. Gri ve beyaz parlak renklidir.

Fuchsit: Krom bazli muskovit mika. Dogada fuchsit kuvartzit oldukça yaygindir.

Roscocllit: Alüminyumun vanadyum la yer degistirdigi bir mika tipidir. Bilesimi $K_2V_4(Al_2Si_6O_{20})(OH)_4$. Yapisinda az miktarda mika bulunur. Sertligi 2.5 öz agirligi 2.97.dir. Kahverengi ve yesil-kahverengi karisimi arasinda bir rengi vardir [20].

4.2.1.4.Ayirt Edici Özellikleri

Megaskopik: Çogu bilinen karamikalardan soluk renkleri ile ayrilirlar. Flogopit , muskovitden daha elastiktir. Diger mika çesitleri ve kloritler daha az esnektirler.

Mikroskopik: Muskovitler yansimali isik altinda kendilerine özgü benekli yüzeylerinde saten bezeri bir parlakliga sahiptirler. Muskovit genelde flogopit, karamika ve talkdan daha yüksek 2V ya sahiptir. Bu özelligi muskovitleri, kolinitlerden, kloritlerden, diger düzlemsel silikatlardan ve hatta fyrofyllitlerden ayirir. Lepidolitlerden sahip olduklari yüksek kirilma indisleri ile ayrilirlar.

Kimyasal: Muskovitler asitte çözünmez. Kapali bir tüpte isitildiklarinda su açiga çikarirlar. Flaksla beraber demir magnezyumla reaksiyona girerler. Bazen de kromla reaksiyona girebilirler. Alkalin karbonatlari ile ergitildiginde çözünürler [20].

4.2.1.5.Olusumu

Muskovit volkanik asit kayaçlarinda genellikle de pegmatit ve granitlerde bulunur. Ayni zamanda bazi syenit, nefelin syenit ve bunlarin pegmatit fasiyeslerinde de bulunurlar. Kara mikalara volkanik asit kayaçlarinda muskovitlerden daha fazla rastlanir. Çogu muskovit içeren granitler oligoklas ve potasyum feldspar içerirler ve kuvarsça zengirdirler. Hindistan, Rusya, Amerika ve Kanada'da büyük pegmatit tabakalarinda isletilebilir miktarda muskovit bulunmaktadir [20].

Volkanik ve metamorfik kayaçlardaki ikincil mika feldspar, topaz, kyanite(damourite) ve alusitin dönüsümlerinden olusmaktadir. Muskovit ile albite minerallerinin bilesimi cymatolite olarak adlandirilir. Düsük tenörlü ortamlarda Muskovit, albite klorür-sericite schists veya sericite phyllites ile birlikte bulunur. Orijinal çökelti alüminyumca zengin ise genellikle klorit ve kloritoid ile beraberdir. Diger yandan yüksek tenörlü metamorfik Muskovit potasyum feldspar ve sillimanite formuna dönüsür.Feldspar, andalusite ve cordierite den beyaz mika olusumu tersinir bir reaksiyondur ve bu mineraller termal metamorfizm ile olusurlar. Muskovit döküntülü tortul kayaçlarin en yaygin bilesenidir(mikali kumtasi , kil v.b.) [20].

4.2.2. Paragonit

4.2.2.1.Bilesimi

Paragonit kompozisyon olarak muskovite benzeyen bir Sodyum Mikasidir. Kimyasal formülü $H_2NaAl_3(SiO_4)_3$ seklindedir [20].

4.2.2.2.Fiziksel Özellikleri

Kristal Sistem	Monoklinik
Yapi (Sekil)	Ince yapili ve yogun
Kayma	Mükemmel basal
Renk	Sarimsi, Grimsi ve Yesilimsi
Cevheri	Renksiz
Sertlik (Mohs)	2-2,5

4.2.2.3.Ayirt Edici Özellikleri

Kimyasal analiz (alkali)ve X-isini difraksiyon yöntemi yardimiyla bu iki mineral birbirinden ayirt edilebilir. Paragonite genelde büyük tabakali parçalarda rastlanir [20].

4.2.2.4.Olusumu

Garnet, Kyanit ve Staurolit ile birlikte metamorfik kayalardan olusur [20].

4.2.3. Lepidolit

Lepidolite lityum bilesiklerinin önemli bir kaynagidir [20].

4.2.3.1.Bilesimi

En çok $(OH,F)_2KLiOAl_2Si_3O_{10}$ formundadir. Winchell diger izomorfoz moleküllerin yukaridaki formülün varyasyonu olarak olustugunu varsaymistir [20].

Lepidolite $(OH,F)_2KLi, Al_2Si_3O_{10}$

Polylithionite $H_8K_2Li_4Al_2Si_6O_{22}$

Protolithionite $H_4K_2Fe_3Al_4Si_5O_{22}$

Winchell'e göre lepidolite genelde degisik miktarlarda polylithionite içermektedir. Ayrica Zinnwaldit mikanin lepidolit ile protolithionit arasinda bir faz oldugu düsünülmektedir. Dana'ya göre lepidollitin yukaridaki içeriginin yine de kesin olmadigi kabul edilmelidir [20].

4.2.3.2.Fiziksel Özellikleri

Kristal Sistemi	Monoklinik
Yapi	Kisa prizmalarin topaklasmasi ile olusur. Genelde kütlesel, pullu, granüler ince veya kaba yapili olarak bulunur.
Kayma	Yüksek oranda basal
Renk	Kirmizi, mor-gri, leylak rengi, sarimsi, beyaz-gri ve beyaz
Parlaklik	Yarisaydam
Sertlik (Mohs)	2,54
Özgül Agirlik	2,8-3,33
Eriyebilirlik	1,5-2,5 (Asit miktarina göre degisir)

4.2.3.3.Ayirt Edici Özellikleri

Lepidolite mika muskovit mikadan daha düsük kirilma indisi degerine sahiptir. Bu özelliginin yanisira rengi ve lityum ates testi yardimiyla da muskovit mikadan ayirt

edilebilir. Ayrica lepidolit pembemsi rengine ragmen kirmizi muskovit ile karistirilmaktadir. X-isini toz fotograflari bu iki yapiyi birbirinden ayirmada yardimci olur. Bu metot lepidolite ile lityum muskoviti ayirma için de kullanilmaktadir [20].

4.2.3.4.Olusumu

Lepidolite mika en çok bilinen lityum yatagi mineralidir ve en çok granit pegmatitleri ile olusur. Bunun yaninda amblygonit, spodumen, zinnwaldit gibi diger lityum mineralleri ile de bulunur. Lepidolit olusumu muskovitinkine benzer [20].

4.2.4. Zinnwaldit

4.2.4.1.Bilesimi

Sekil olarak biotite benzeyen lityum-demir mikasidir. Lepidolite [$(OH,F)_2KLi,Al_2Si_3O_{10}$] ile protolithionite [$H_4K_2Fe_3Al_4Si_5O_{22}$] arasinda bir arafaz olarak görülmektedir. Lityum oraninin yani sira yüksek Si:Al orani ile de lepidoliti andirmaktadir [20].

4.2.4.2.Fiziksel Özellikleri

Kristal sistem	Monoklinik
Yapi	Biotite benzer
Kayma	Mükemmel Basal
Renk	Soluk menekse rengi, sari-kahverengi, koyu gri
Sertlik (Mohs)	2,5-4
Özgül Agirlik	2,90 – 3,02

4.2.4.3.Olusumu

Temelde granit pegmatitleri ile cassiterite yatak damarlarinda olusur. Ayrica lityum yatak minerali ile de bulunur.(Lepidolite ve Spodumene gibi) Sik sik topaz, cleavelandite, beryl, tourmaline, monazite ve fluorite ile birlikte bulunur [20].

4.2.5 Biotit

4.2.5.1.Bilesimi

Biotit $H_2K(Mg,Fe)_3Al(SiO_4)_3$ den olusan bir magnezyum demir mikasidir. Kunitz'e göre biotit, flogopit ve lipodomelane moleküllerinin bir karisimidir [20].

4.2.5.2.Fiziksel Özellikleri

Kristal Yapi	Monoklinik
Yapi	Tabular veya kisa prizmalar
Kayma	Mükemmel basal
Renk	Genelde yesil-siyah, ince kristallerde siyah renkte
Parlaklik	Saydamdan opaga dogru
Cevher	Renksiz
Sertlik (Mohs)	2,5-3
Özgül Agirlik	2,7-3,1

4.2.5.3.Ayirt Edici Özellikleri

Megaskopik:

Biotitler koyu yesil, kahverengi ve siyah renkleriyle ayrilirlar. Mikali bir yapiya sahiptirler ve genelde çok eksenlidirler.

Mikroskopik:

Biotitler yapilarindaki kahverengi (bazen yesil) renkleri, kuvvetli pleochroismleri ve uzama eksenine paralel kuvvetli absorpsiyonlariyla farkedilirler. Karakteristik özellikleri kendilerine özgü benekli, parlak ve hareli yapilaridir. Muskovitlerden sahip olduklari düsük 2V degerleriyle ayrilirlar. Vermiculite biotitten düsük kirilma indisine ve çiftkirilim degerine sahiptir. Diger taraftan

kloritin çiftkirilim degeri biotitten çok daha yüksektir.

Kimyasal: Biotit güçlü bir sülfürik asit içerisinde çözünebilir.Fluxla birlikte isitildiginda kuvvetli bir demir reaksiyonu verir [20].

4.2.5.4.Olusumu

Biotit volkanik kayaçlarin önemli bir bilesenidir.Bu kayaçlar özelliklmagmadan gelen ve yararli potasyum ve magnezyum içeren kayaçlardir. Ayrica granit, granodiorit, tonnalit, syenit, norit ve diorit içinde de bulunurlar. Biotitin varligi minerallesme buharlasmasina isarettir (özellikle de fluor içeriyorlarsa) [20].

4.2.6. Flogopit

Renginin ates benzeri bir görünüme sahip olmasindan bu isim verilmistir [20].

4.2.6.1.Bilesimi

Bir Magnezyum mikasidir. Biotite benzer fakat yapisinda bir miktar demir vardir. Çogu zaman fluor içerirler. Kimyasal bilesimi $KMg_3(AlSiO_3)O_{10}(OH,F)_2$ dir [20].

4.2.6.2.Fiziksel Özellikleri

Kristal Yapisi	Monoklinik
Yapisi	Prizmatik
Kayma	Yüksek oranda basal
Renk	Beyaz, renksiz, kahverengi, bakir kirmizisi, yesilimsi kahverengi, kahverengimsi kirmizi, yesil.
Parlaklik	Incimsi bir parlakliga sahiptir
Sertlik (Mohs)	2,5-3
Özgül Agirlik	2,78-2,85

4.2.6.3.Ayirt Edici Özellikleri

Flogopit, muskovitten sahip oldugu 2V degerleriyle ayrilir. Kirilma indisi biotitten daha düsüktür. Lepidolit ile optik özellikleri çok benzerdir. Ancak lityum ates testi veya X isini toz fotograflari ile birbirlerinden ayrilabilirler [20].

4.2.6.4.Olusumu

Flogopit mika, dolomite ve kristalin kireçtasi karakteristigine sahiptir. Serpentin içinde bulunur. Volkanik kayaçlarda çok fazla rastlanmaz fakat genellikle magnezyum ve az miktarda demir içeren volkanik kayaçlarda düsük oranlarda flogopite rastlamak mümkün olabilmektedir [20].

4.2.7.Lepidomelan

Zengin oranda demir içeren bir biotite olarak ta tanimlanabilir. Karakteristigi ve bulunabilirligi biotit ile aynidir [20].

4.3. Mika Esasli Islenebilir Cam Seramikler

4.3.1. Kalsiyum Mika Esasli Islenebilir Cam Seramikler

Kalsiyum-mikasinin özelliklerinden biri ergimis haldeki üstün cam kararliligidir. Buna karsin, kalsiyum-mika cam-seramikleri havada kendiliginden parçalanir. Eger bu parçalanma diger malzemelerin ayrismasi ile engellenirse, kalsiyum-mika içeren bu cam-seramikler kullanilabilir hale gelir[21].

Kalsiyum-mikasi üzerine yapilan çalismalarda farkli fluoroapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$) / kalsiyum-mika ($Ca_{0,5}Mg_3(AlSi_3O_{10})F_2$) oranlarinda mika-apatit cam-seramikleri hazirlanmis ve kristalizasyon prosesi, mikroyapi gelisimi ve bazi özellikleri incelenmistir. Bu çalismalarda ortaya çikan en önemli sonuç, ilk önce mika kristalleri daha sonra apatit kristalleri ortaya çikmistir. Kristalizasyon süreci Bioverit I ve diger mika-apatit cam-seramiklerinin kristalizasyon sürecinden farklidir. Birbirine bagli mika kristalleri ile bu mika kristallerinin yüzeyinde dagilmis ince apatit kristallerinin bulundugu numuneler, iyi islenebilme özelligi göstermis, ancak havada ve damitik suda parçalanmistir. Diger taraftan, ince mika ve apatit kristalleri içeren numuneler Macor'dan daha yüksek egme dayanimi ile sertlik degerlerine ve damitik suda yüksek kimyasal kararlilik özelliklerine sahiptirler. Ancak, islenebilirlikleri daha kötüdür. Bunun nedeni, bu malzemenin mikroyapisinin birbirine bagli olmayan mika kristallerinden olusmasidir[21].

Macor çok bilinen bir mika cam-seramiktir. Kimyasal kompozisyonu K_2O-MgO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-F sistemindedir. Baslangiç malzemesi olan cam, MgO ve Al_2O_3 'ca zengin matriks ile SiO_2 ve F'ca zengin droplet fazini içeren iki ayri sivi faza ayrismaktadir. Mikanin (fluoroflogopit: KMg3(AlSi3O10)F2) kristalizasyon prosesi camin baslangiç bilesimine baglidir ve genelde su sekildedir. Mika kristalinin çekirdegi olan sellait (MgF_2), tavlama sicakligindan daha yüksek sicakliklarda droplet fazindan ayrisirken, mika kristaline dönüsen diger bir faz olan kondrodit ($Mg_4(SiO_4).MgF_2$) matriks fazi ile droplet fazi arayüzeyinde olusur. Daha yüksek sicakliklara çikildiginda, norbergit ($Mg_2SiO_4.MgF_2$) fazindan mika kristalleri olusmaya baslar. Çok bilinen bir cam-seramik olan Bioverit I sadece mükemmel islenebilme özelligine degil ayni zamanda yüksek biyoaktiviteye de sahiptir. Bioverit I, agirlikça % 5,5-9,5 Na_2O ve/veya K_2O, %6-28 MgO, % 13-28 CaO, % 0-19,5 Al_2O_3, %9,5-50 SiO_2, % 8-18 P_2O_5 ve % 2,5-7 F içeren mika apatit cam-seramiktir. Bu malzemeler yapay kemik olarak kullanilmaktadir. Kristalizasyon süreci su sekildedir. Baslangiç malzemesi olan cam; biri matriks, diger ikisi droplet olan 3 faza ayrisir. Droplet fazlarindan biri büyük ve fosfat esasli, digeri küçük ve silikat esaslidir. Matriks fazi ise daha fazla silikat içerir. Bu camin isitilmasiyla, ilk önce büyük ve fosfat esasli olan droplet fazindan apatit kristalleri, daha sonra küçük ve silikat esasli olan ve matriks ile tepkimede bulunan droplet fazindan mika kristalleri elde edilir[21].

Zhang ve Chen , Bioverit I'den daha farkli bir bilesime sahip olan K_2O-MgO-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-P_2O_5-F bazli mika apatit cam-seramiklerinin kristalizasyonundan bahsetmislerdir. Faz ayrismasi Bioverit I'inkinden farkli olmasina karsin ilk önce apatit, daha sonra mika fazlari ayrisir. Bu, Bioverit I'in kristalizasyon prosesiyle aynidir. Muskovit ve fluoroapatit içeren cam-seramikler Bioverit I ile ayni faz ayrismasini ve kristalizasyon davranisi gösterirler. Tabakalar arasi iyonun Ca2+ oldugu kalsiyum-mika, fluoroflogopit mikasi olarak bilinir. Bu tabakalar arasi iyon, Bioverit I'deki ve diger mika-apatit cam-seramiklerdeki tabakalar arasi iyondan farklidir. Tabakalar arasi iyonlarin Li+, Na+, K+ veya Ba2+ oldugu mikadan farkli olarak bu tipteki mikanin özelligi, ergimis haldeki üstün cam kararliligidir. Ayrica kalsiyum-mika bilesimindeki camin ergitme metodu ile hazirlanmasi kolaydir. Bu nedenle, kalsiyum-mika ve diger kristalleri içeren cam-seramiklerle çalisildiginda istenen özellikte cam elde etmek ve bu camlardan üretilen cam-seramiklerin bilesiminin kontrol etmek daha kolaydir. Buna karsin, kalsiyum-mikasinda tabakalar-arasi yapinin sismesi malzemenin parçalanmasina neden olarak kullanimini engeller. Yapidaki bu sisme mekanizmasi diger fazlarin ayrismasiyla engellenirse,

kalsiyum-mika malzemesi kullanilabilir hale gelir. Bu çalismada malzeme olarak apatit, kalsiyum-mika ile beraber seçilmistir, çünkü yukarida açiklandigi gibi mika-apatit cam-seramikleri iyi bir biçimde arastirilmistir [21].

4.3.2. Potasyum Mika Esasli Islenebilir Cam Seramikler

Cam seramikler bilindigi gibi bir camsi veya bir kristalin fazdan olusurlar. Bir cam seramik üretme islemi temel-ana camin olusumu ve bu camin ilave bir isil islemi ile karakterize edilebilirler. Bu isil islem sirasinda çekirdeklenme ve kristallesme ana metal üzerinde olusturulacak sekilde kontrol altinda tutulmalidir[22].

Kemik yerine kullanilacak biomalzemeler, kemikle güçlü bir bag olusturmasi durumunda bioaktif adini alirlar. Biocam ve kemik arayüzeyindeki, reaksiyonlar, farkli Ca-P, ve SiO_2'ce zengin tabakaliarin olusumu, implantin bilesimine bagli olan özellikler, ortam ve reaksiyon süreleri incelenmistir. Biomalzemenin temel malzemede apatit kristalleri içermesi veya apatit tabakasi gelistirmesi durumunda, kemik ve biomalzeme arasinda istenilen bagin saglanabildigi belirlenmistir. Yapidaki mika kristalleride islenebilirligi saglamaktadir[22].

Bir malzemenin hem islenebilir hem de biyo aktif olabilmesi için hem mika hemde apatit kristalleri içermesi gerekmektedir. Tip için degisik camlardan türetilmis biocamlar üretilmistir[22].

Bioverit I, SiO_2-Al_2O_3-MgO-Na_2O-K_2O-CaO-P_2O_5 kimyasal bilesimine sahip bir mika-apatit cam seramik sistemidir. Bu camlar siliko-fosfat türündendir. Bioverit I olusturmak için üç camsi fazdan olusan ayrilmis ana cam fazi olusturmak ve camin isil islemi ile çekirdeklenmeyi ve kristallesmeyi kontrol etmektir. Bioverit II cam seramik malzemesi ana kristal faz olarak mika ve ikincil faz olrakata cordierit kristalleri içermektedir. SiO_2-Al_2O_3-MgO-Na_2O-K_2O-F sisteminden türetilmistir. Ana cam iki camsi faza ayrismistir ve camin isil islemi sirasinda mikalar olusturulmustur. Yüksek mika içerigi nedeni ile Bioverit I ve II islenebilir cam seramiklerdir[22].

Bioverit III cam seramigin kimyasal bilesimi CaO-Al_2O_3- P_2O_5-Na_2O(ZrO_2-FeO/Fe_2O_3) sistemi ile karakterize edilir. Fosfat tipi invert cam adini alirlar. Bu sistemde faz ayrismasi görülür. Apatit, $AlPO_4$ kristalleri ve fosfat kristalleri isil islem sirasinda ana cam üzerinde özel bir isilla gelisirler[22].

Islenebilir cam seramiklerde görülen faz ayrismasi degisik karismazlik mekanizmalarindan ileri gelmektedir. Cam seramikler içersinde P_2O_5+CaO orani

düsük olursa, ya binodal dekompozisyon yada çekirdeklenme mekanizmasi ile birincil faz ayrismasi meydana gelir. P_2O_5+CaO içerigi yüksek olursa spidonal dekomposizyon ile birincil faz ayrismasi olusur. Bu iki mekanizmada camlarin mikro morfolojisinde degisikliklere neden olur. Ikincil faz ayrismasi ise fluoragopit ve fluorapatit mikro kristallerinin çekirdeklenmesi ile olusur. Cam faz ile kristalin faz arasindaki yapi ve kompozisyon benzerligi ile ikincil faz ayrismasina neden olabilir. Lamelli yapidaki fluoragopit kristalleri matriste silikatça zengin bölgelerde, fluorapatit ise fosfatça zengin bölgelerde çöker[23].

Apatit;

1-Genellikle florapatit, klorapatit ve hidroksiapatiti temsil eder
2-F, Cl, OH iyonlari kristal latisin içinde yer degistir ve içinde bulunduklari diger bilesimlerin yerini alirlar
3-Hekzagonal yapidadir[22].

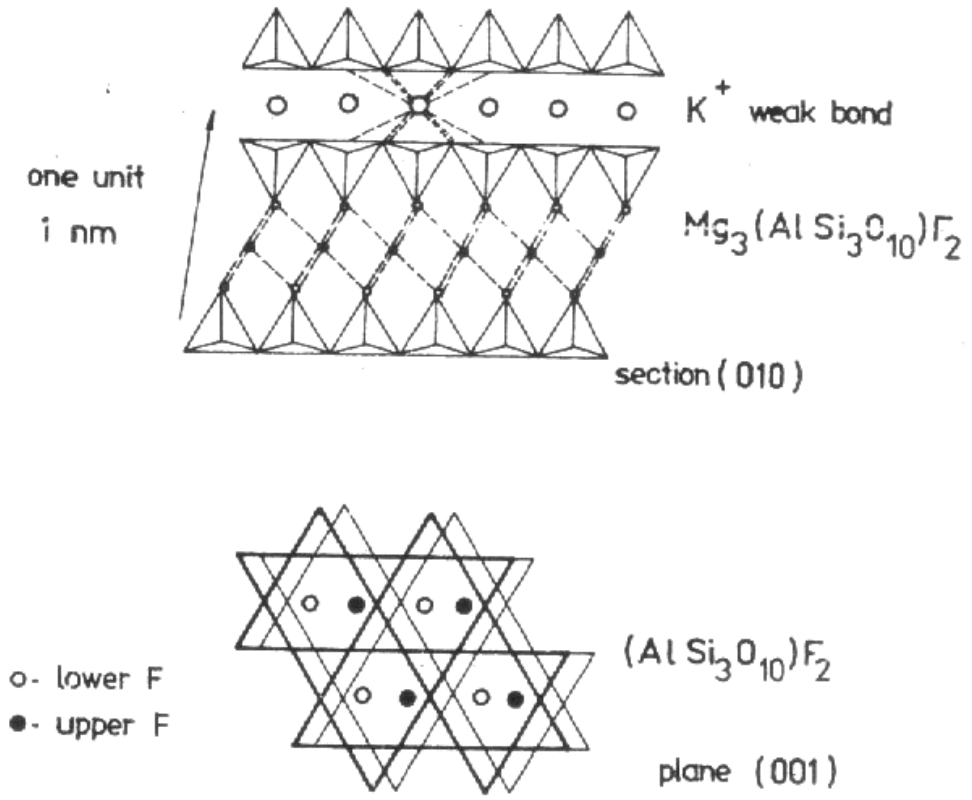
4.3.3. Bilesim ve Içyapi

Islenebilir cam-seramik malzemelerin üretimi için ergitme ve döküm islemlerinin ardindan elde edilen cam malzemeye kontrollü isil islemler uygulanir. Çekirdeklendirme ve kristalizasyondan ibaret olan bu isil islemlerin sonucunda yapida olusmasi beklenen faz sentetik mika fazi olarak bilinen fluoroflogopittir [24].

Fluoroflogopit ; $KMg_3(Si_3AlO_{10})F_2$,

B-fluoroflogopit ; $KMg_3(Si_3BO_{10})F_2$

Na- fluoroflogopit ; $NaMg_3(Si_3AlO_{10})F_2$.



Sekil 4.1 Fluoroflogopit yapisinin sematik gösterimi [24]

Bu tür silikatlardaki $Mg(SiAlO_{10})F_2$ yapisinin oktahedral pozisyonundaki Mg iyonlari ile kuvvetli baglara ve 12 koordinasyon sayisina sahip olacak sekilde K^+ iyonlari ile zayif baglara sahip çift-katmanli tetrahedrler ; bu yapilarda düzlemsi ag yapilarinin olusmasini saglar. Mika kristallerinin katmanli yapilari genel olarak bu ag yapisini olusturan düzlemler boyunca ayrilmalarin olusmasini kolaylastirir [24].

Tablo 4.1 Fluoroflogopit bazli islenebilir cam-seramik malzemelerin kompozisyon örnekleri

Kompozisyon (% agirlikça)	1	2	3	4	5	6	7	Corning (Kod 9658)
SiO_2	45.4	37.1	37.8	40.0	42.3	44.8	38.9	47.2
B_2O_3	8.3	12.6	11.1	-	-	-	-	8.5
Al_2O_3	16.4	14.2	16.1	11.3	12.0	12.7	13.7	16.7
MgO	16.9	14.4	21.3	17.0	18.0	19.1	11.0	14.5
K_2O	5.4	11.2	5.4	-	-	-	-	9.5
F’	7.4	10.5	8.1	-	-	-	-	6.3
BaO	-	-	-	-	17.0	14.0	14.0	-
CaO	0.1	-	0.1	7.0	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-	10.1	10.1	-
MgF_2	-	-	-	15.2	16.0	12.6	12.6	-
Isil islem ^oC (saat)	800 (4) 1600 (4)	800 (2) 975 (2)	800 (4) 1030 (4)	-	-	-	700 (2) 1100 (6)	800-1050

Diger yandan , ayrilan düzlemlerdeki kayma ve egilme/kivrilma olasiligi nedeniyle düzlemsi-kristal ag yapisi boyunca ayrilmalarin meydana gelmesi zordur. Bu nedenle, bu tür bir polikristal malzemedeki bir çatlak; kristal düzlemlerdeki ayrilmalar boyunca yada kristal-cam faz sinirlari boyunca daha kolayca yayilacaktir. Bununla birlikte çatlagin yönü, cam-seramik malzemedeki kristallerin rasgele dagilimi nedeniyle degisecek, hatta çatlak ilerlemesi çatallanacak yada tamamen yok

olacaktir. Tüm bu özellikler, malzemenin iyi islenebilir olmasini ve isil-genlesme sabitinin bagil olarak yüksek oldugu durumlarda bile isil soklara karsi yüksek dayanima sahip olmasini saglayacaktir [24].

Bu tür cam-seramik malzemeler; kristal faz miktari %30-%40 civarlarindayken dahi geleneksel aletler kullanilarak tolerans degerleri içinde kalacak sekilde iyi islenebilirlige sahiplerdir. Islenebilir cam-seramik malzemelerin hazirlanmasinda kullanilan camlar yüksek oranlarda fluor içerirler (Tablo 4.1).

Böylece orijinal camlar, soguma sonrasinda iki ayri faza ayrilmis hale gelirler. K_2O, B_2O_3, Al_2O_3, MgO ve SiO_2 içeren matriks faz MgO ve Al_2O_3'ce zenginlesir, bunun yaninda K_2O, B_2O_3, SiO_2 ve F içeren damlaciklar halindeki diger faz ise SiO_2 ve F açisindan yüksek konsantrasyonlara sahip olur [24].

4.3.4. Olusum Mekanizmasi

650-750 ^oC araliginda yapilan isil islemler; kondrodit fazinin kabaca $2Mg_{2-x}(Al,B)_{2x}Si_{1-x}O_4.MgF_2$ ($x\sim0.15$) kompozisyonuna sahip kati-çözelti seklinde iki-sivi faz arasindaki arayüzeyde kristallenmesini saglar. Kristallenme; MgO veAl_2O_3'ce zengin olan fazda gerçeklesir, bu sirada diger sivi faz camsi olarak kalir. Yeniden-kristallenme 750-900 ^oC araliginda norbergit ($Mg_2.SiO_4.MgF_2$) kristal fazinin olusmasiyla gerçeklesir. Norbergit fazi, yaklasik kompozisyonu $K_{1-x}Mg_{3-x}Al_y\{(B,Al)_{1\pm2}Si_{3\pm2}O_{10+w}\}F_{2-w}$ olan fluoroflogopit mika ana kristal-fazinin epitaksiyal büyümesi için kullanilir. Orijinal kompozisyon yeterli miktarda K_2O içermediginden mika ayrilmaz; devaminda MgO ve Al_2O_3'ca zengin faz içinde norbergit olusur. Böylece bu faz Al_2O_3'ca zenginlesir ve sivi faz içinde yeni ayrismalarin olusmasini ve $3Al_2O_3.2SiO_2$-$9Al_2O_3.2B_2O_3$ kati çözeltilerinin veya müllitin kristallenmesini saglar [24].

Bu alisilmamis mekanik özelliklerine ek olarak, islenebilir cam-seramik malzemeler, isil soklara ve direk elektrik akimina karsi yüksek direnç, yüksek dielektrik dayanim ve küçük dielektrik kayiplara sahiptir. Bununla birlikte bagil olarak özellikle asitlere karsi düsük kimyasal dayanima sahiptirler [24].

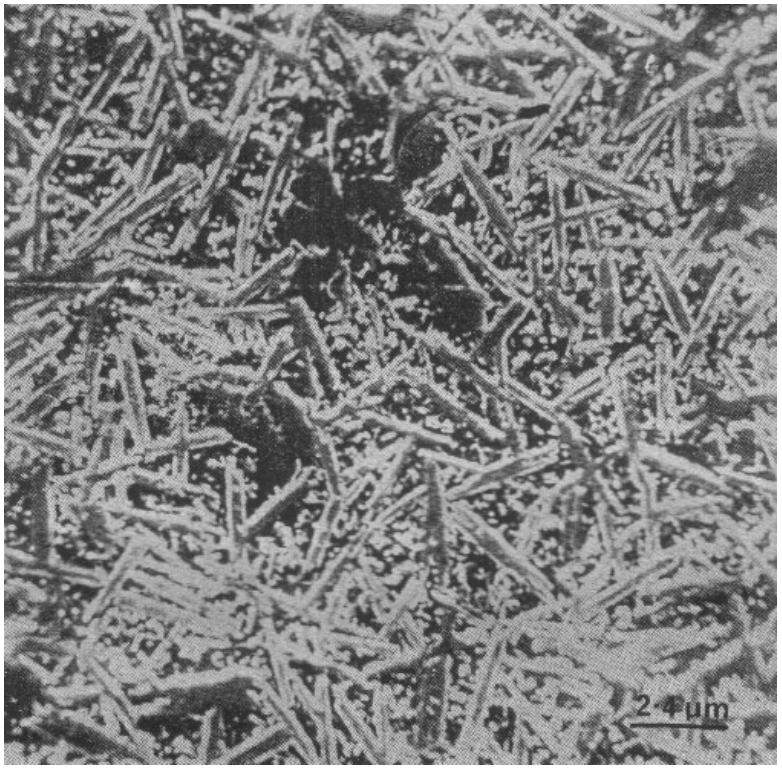
Alkali olmayan mika cam-seramik malzemeleri; Ca-,Sr- ve Ba-fluoroflogopitin ana kristal fazlar olarak kristallestigi SiO_2-Al_2O_3-MgO-RO-F sistemlerinde hazirlanabilir. Kristallenme , sirasiyla sivi-sivi faz ayrismasi ve MgF_2 fazinin ilk kristallenen faz olarak çökelmesini içerir ki ince yapili toprak alkali mika bu faz üzerinde kristallenir [24].

Toprak-alkali mika bazli cam-seramik malzemelere ait örnek kompozisyonlar Tablo 4.1'de görülmektedir (4,5,6,7). Bu tür islenebilir cam-seramik yapilari; çok iyi dielektrik özellikleri, yüksek mekanik mukavemetleri ve refrakterlik dereceleri ile karakterize edilirler [24].

Islenebilirlik, isil soklara karsi yüksek dayanim ve düsük isil genlesme katsayisi; ana kristal fazlarin Na-fluoroflogopit ve β-spodumen oldugu SiO_2-Al_2O_3-MgO-Na_2O-Li_2O sistemi bazli cam-seramik malzemelerde de elde edilir. Çekirdeklendirici olarak kullanilan katalist ise genelde TiO_2 ve MgF_2 dir [24].

4.3.5. Mikroyapi

950-1050 °C arasindaki kristalizasyon isil islemi sonrasinda yapida aralara girmis olan mika kristallerinin mikroyapisi tespit edilmistir (Sekil 4. 2) [19].



Sekil 4.2 Islenebilir bir cam-seramik malzemenin elektron mikroskop görüntüsü [19]

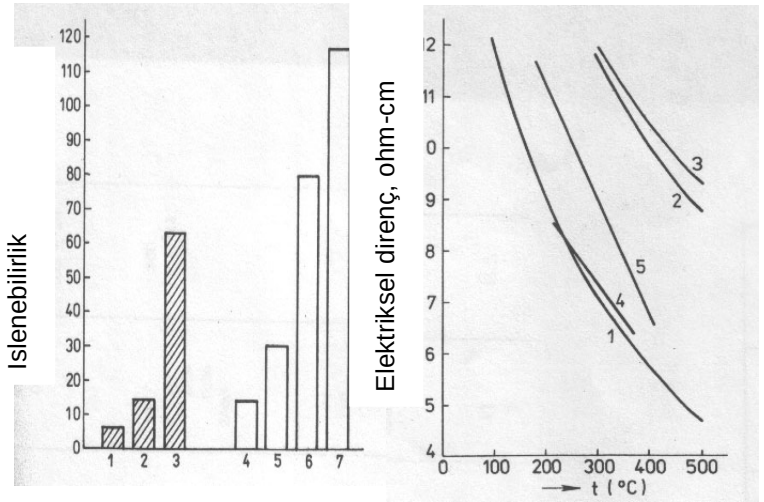
Mika cam-seramiginin bu özel mikroyapisi torna,kesme ve delme yoluyla sekillendirilmesine olanak saglar. Islenebilirligi saglayan ; mika tabakalarinin ayrilmasi ve çatlagin yönünün degismesi , ilerlemesinin engellenmesi gibi mekanizmalarin birlesimidir [19].

4.3.6.Özellikleri

Cam-seramikler yüksek isil genlesme katsayilarina ragmen iyi isil-sok dayanimi gösterirler (α = 50 - 115. 10^{-7} °C^{-1}). Ayrica bu yapilar 700 °C'ye kadar kararlidirlar, ancak yüksek sicakliklarda F yapisal asinmaya sebep olarak kaybolabilir. Mukavemet degerleri 14 ile 140 MNm^{-2} 'dir (2000-20000 $lb.in.m^{-2}$) ve bunlar mika tabakasinin çapi ile ters orantilidir. Kirilma yüzey enerjileri yüksektir, çünkü mika kristallerinin yapi içinde rastgele yerlesimi çatlagin yönünü degistirir ve ilerlemesine engel olur [24].

Islenebilirlik; islenme derecesi ile degerlendirilir. Islenme derecesi; kullanilan aletlerin asinma faktörüne, malzeme kaybina ve son-ürün kalitesine bagli olarak belirlenen nispi bir degerdir. Üç ayri, mekanik olarak islenebilir cam-seramik malzemenin (Kod 9650,9652,9656) islenebilirligi metallerle karsilastirmali olarak Sekil 4.3A'da verilmistir [24].

Bu malzemeler düsük dielektrik kayiplara ve dielektrik sabitlere sahiptirler. Sekil 4.3B'de sicakliga bagli olarak Kod 9650,9652 ve 9656'in Pyroceram Kod 9606 ve cam içinde mika sinirlarinin karsilastirmali olarak elektriksel direnç degerlerinin degisimi gösterilmektedir [24].



(A) (B)

Sekil 4.3A Cam-seramik malzemelerin ve metallerin karsilastirmali islenebilirlik grafigi (1-Kod 9656, 2-Kod 9652, 3-Kod 9650, 4-Prrinç, 5-Alüminyum, 6-Çelik, 7- paslanmaz çelik) **3B** Islenebilir cam-seramiklerin elektriksel dirençlerinin sicaklikla degisim grafigi (1-Kod 9640, 2-Kod 9652, 3-Kod 9656, 4-Pyroceram Kod 9606, 5-Cam içinde mika siniri) [24]

Mekanik olarak islenebilir cam-seramiklerin fiziko-mekanik özellikleri Tablo 4.2'de, isil özellikleri Tablo 4.3'te, elektriksel özellikleri Tablo 4.4'te, kimyasal özellikleri Tablo 4.5'te verilmistir [23].

Tablo 4. 2 Mekanik olarak islenebilir cam-seramiklerin fiziko-mekanik özellikleri [22]

Fiziko-Mekanik Özellikler	Birim	Kod 9650	Kod 9652	Kod 9656	Kod 9658	VKB-MgO
Yogunluk	$Kg.m^{-3}$		2630		2520	2500
Egme Mukavemeti	MPa					100±20
Çekme Mukavemeti						
25 °C		86,4	92,2	59,8	103	
400 °C		59,8	77,5	47,2		
600 °C	MPa		70,6	45,2		
Basma Dayanimi	$MPa.10^{-4}$	255	343	196	343	500
Elastik Modül	$MPa.10^{-4}$	6,08	6,38	5,88	6,4	5±0,1
Kayma Modülü		2,45	2,55	2,36	2,54	
Poison Orani	MPa	0,26	0,24	0,24	0,26	
Islenebilirlik Derecesi		63	14	6		

Tablo 4. 3 Mekanik olarak islenebilir cam-seramiklerin isil özellikleri [24]

Isil Özellikler	Birim	Kod 9650	Kod 9652	Kod 9656	Kod 9658	VKB-MgO
Isil Genlesme Katsayisi	$K^{-1}.10^{7}$					
25-400 °C		97	74	63	94	68
25-600 °C		129	78	85	110	
25-800 °C		141	92		123	
Isil Iletkenlik	$W.m^{-1}.K^{-1}$	1,6	2,1	1,3	1,7	
Maksimum Islenebilirlik Sicakligi	°C	800	800	800	1000	700

Tablo 4.4 Mekanik olarak islenebilir cam-seramiklerin elektriksel özellikleri [24]

Elektriksel Özellikler	Birim	Kod 9650	Kod 9652	Kod 9656	Kod 9658	VKB-MgO
Hacimsel Direnç	log Ω.m					
25 °C					12	11,5
500 °C		4,7	9,3	8,8	5	
Dielektrik Sabiti						
25 °C,10 KHz		6,06	5,56	5,69	5,92	7,1
Güç Faktörü						
25 °C,10 KHz		0,0032	0,0021	0,0006	0,0030	
dielektrik dayanim	$kV.mm^{-1}$					
25 °C		74	87	43	120	10,1

Tablo 4.5 Mekanik olarak islenebilir cam-seramiklerin kimyasal özellikleri [24]

Kimyasal Özellikler	Birim	Kod 9650	Kod 9652	Kod 9656	Kod 9658	VKB-MgO
Kimyasal						
Asitlere dayanim 1	asit sinifi					II
2	$mg.cm^2$	128	92	56	87	
3	$mg.cm^2$				15	
alkalilere dayanim 1	alkali sinifi	4,2	7,0	3,6	8,5	
2	$mg.cm^2$					II
3	$mg.cm^2$	0,15	1,5	0,11	0,12	
suya dayanim	hidrolitik sinifi					I-II

Asitlere Dayanim Alkalilere Dayanim Suya Dayanim – TGL 14809

1. TGL 14801 1. 5% NaOH, 95 °C, 6 h
2. 5% HCl, 95 °C,24 h 2. TGL 14802
3. 5% HF , 95 °C,24 h 3. 0.02N Na2CO3,95 °C,6 h

4.3.7.Uygulama Alanlari

Islenebilir cam-seramikler; elektro-teknoloji ve uzay-arastirmalari için kullanilmaktadir. Cam-seramikler ; bu uygulama alanlarinda, sifir-porozite ve gazlara karsi geçirmezlik ile yüksek spesifik direnç gerektiren ultra-yüksek vakum kosullari altinda kullanilmaktadir. Örnegin, Kod 9658 (Macor) cam-seramik malzemesi, hava-sizdirmaz baglantilarda ve mikrodalga tüplerindeki camlar veya iyon mikroskoplarindaki tasiyicilar gibi vakum kosullarinda kullanilir. Bu tür malzemeler, radyasyondan etkilenmedikleri ve radyasyonla yapilarinda degisme olmadigindan nükleer teknolojisinde, radyasyonun etkilerini incelemede referans malzeme olarak kullanilir. Ayrica oksijen-asetilen alevinden etkilenmediklerinden dolayi kaynak tutuculari ve baglantilarinin üretiminde de kullanilirlar [25].

Mika, elektronik endüstrisinde dielektrik kapasitör , motorlarda ve tost makinelerinde, transistörlerde , elektron tüplerinde elektriksel yalitkan olarak kullanilir. Ticari öneme

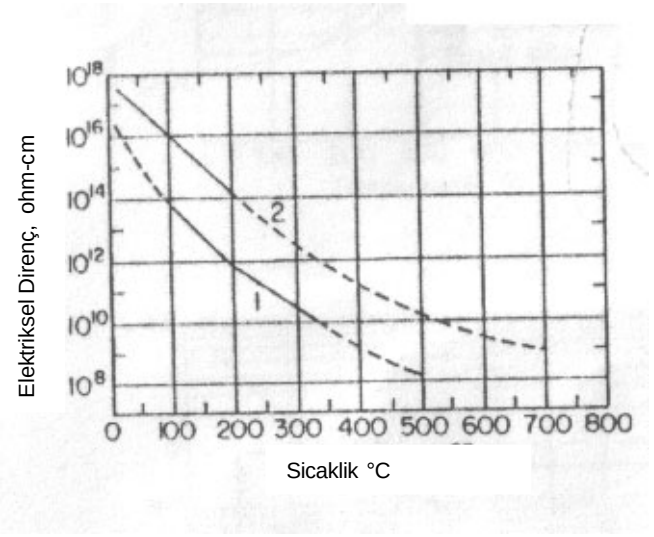
sahip olan mika ; potasyum-alümina-silikat mineralinin dogal olusan formudur. Muskovit veya rubi-mika [$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$] düsük kayip faktörü ve yüksek dielektrik mukavemeti sebebiyle en çok tercih edilen kapasitör malzemedir. Flogopit veya amber-mika ($KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$) yüksek sicakliklarda muskovitten daha iyi dirence sahiptir , ancak elektriksel özellikleri kapasitör dielektrigi olarak kullanim açisindan pek uygun degildir. Flogopit mika , motor ve jeneratör komuta parçalarinin yalitilmasinda ve isi elemanlarinda kullanilir [25].

Fluoroflogopit, mikanin sentetik formudur ($KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$). Hidroksil iyonlari yapida fluor iyonlari ile yer degistirmistir. Sentetik kompozisyonda suyun olmamasi bu mika yapisinin yüksek sicakliklarda daha kararli olmasini saglar. Ticari mikalarin diger tipleri cam bagli mika, seramoplastik ve yeniden üretilen mikadir [25].

Mika , diger malzemeler için uygun olmayan kendine özgü bir elektriksel özellikler kombinasyonuna sahiptir. Oldukça kararli bir dielektrik sabiti , düsük kayip tanjanti ve yüksek dielektrik direnci mikanin kritik devre uygulamalarinda kararli ve güvenilebilir kapasitör üretiminde kullanilmasina olanak tanir. Mikanin dezavantajlari düsük kapasitans-hacim orani ve yüksek maliyetidir [25].

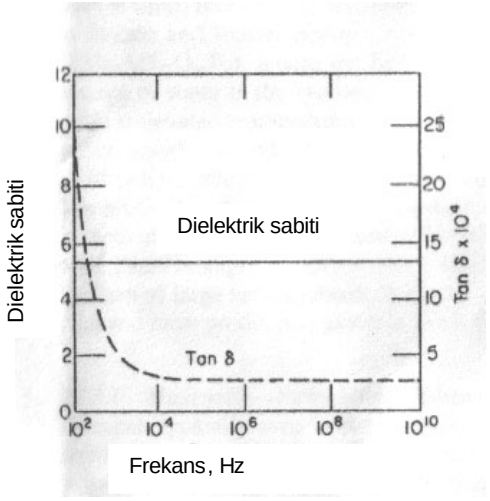
4.3.7.1. Muskovit (Rubi Mika) Uygulama Alanlari

Muskovit elektrik yalitiminda kullanilan kimyasallarla temas ettiginde inert bir özellik gösterir. HF ve H_2SO_4 disindaki asit , çözücü ve alkalilere karsi dirençlidir. Önlemler alinmadigi takdirde su ve yag gibi sivilar kapiler hareket yolu ile mika tabakalari arasinda yer bulabilir. Hidroksil ve potasyum iyon degisimi yolu ile su, mika tabakalari arasindaki elektrostatik çekim kuvvetini düsürür. Uzun süren etki sonrasinda yüksek sicakliklarda su , ileri düzeyde ayrilir ve mikanin dekompoze olmasina neden olur. Bu sebepten ötürü düzlemsel klivajlanma egiliminden ötürü muskovit kolayca düzenli parçalara ayrilabilir. Muskovitin elektriksel direnci artan sicaklikla düser (Sekil 4.4) [25].



Sekil 4.4 Muskovit mikanin elektriksel direncinin sicakliga bagli degisim grafigi [24]

Nemin tabakalardan uzaklasmasi yüzeyden de uzaklasmasi sebebiyle gaz bosalma islemi tamamlanmis olan mikanin elektriksel direnci , islenmemis mikaya oranla daha büyüktür. Muskovit 3,000 ve 6,000 volt/mil'e ulasan yüksek dielektrik mukavemetine sahiptir (60Hz , 1-3 mil. kalinliginda numune için). Muskovit oldukça kararli bir dielektrik sabitine sahiptir ve kayip faktörü frekansla düsüs gösterir (Sekil 4.5). Bu durum rubi-mikayi özellikle yüksek frekans uygulamalari için iyi bir dielektrik yapar [24].



Sekil 4.5 Muskovit mikanin genis bir frekans araliginda dielektrik sabitinin ve tan δ degerinin degisimi [25]

4.3.7.2 Flogopit (Amber Mika) Uygulama Alanlari

Muskovite göre yüksek sicakliklarda (850-1000 °C) çok daha kararlidir. Yüksek kayip faktörü ve düsük dielektrik mukavemeti sebebiyle flogopit kapasitör uygulamalarinda kullanilamaz. Flogopit transformatörlerde, motorlarda, yalitkan disklerde yalitim amaciyla kullanilir. Muskovit ve flogopitin isil iletkenlikleri yaklasik olarak aynidir [25].

4.3.7.3. Fluoroflogopit (Sentetik Mika) Uygulama Alanlari

Mikanin bir sentetik formudur. SiO_2-Al_2O_3-MgO-MgF_2 bilesiklerinin isil islemi sonucunda elde edilir. Yapisi su içermediginden muskovite göre daha iyi sicaklik dayanimi gösterir (Tablo 4.6) [25].

Klivajlanmasi dogal mika ile benzerdir. Sentetik mika, dogal muskovitten daha düsük dielektrik mukavemete sahiptir ve muskovite göre çok daha yüksek isletim sicakliklarinda kullanilir [25].

Tablo 4.6 Mikanin özellikleri [25]

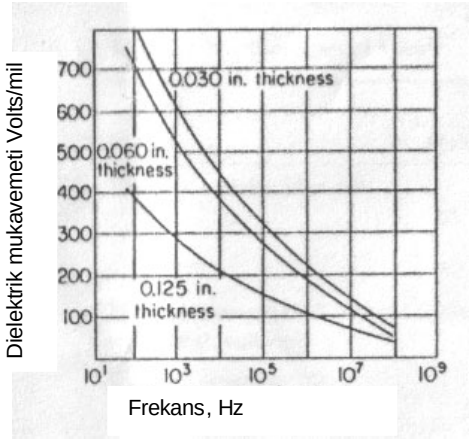
Özellik	Muskovit	Flogopit	Fluoroflogopit
Hacimsel elektrik direnci (ohm-cm)			
20 °C	10^{16}-10^{14}	Muskovitten düsük	10^{16}-10^{17}
500 °C	10^{8}-10^{10}	Yüksek sicakliklarda yüksek	
Dielektrik mukavemeti (1-3 mil numune, volt / mil)	3,000-6,000	3,000-4,000	2,000-3,000
Dielektrik sabiti			
100 Hz	5.4		
1 MHz	5.4	6	
100 MHz	5.4		5-6
Güvenli kullanim sicakligi – vakumda (°C)	350-450	-	1000
Su absorbsiyonu	pratik olarak 0	pratik olarak 0	pratik olarak 0
Basma mukavemeti (psi)	25,000	15,000	

4.3.7.4.Yeniden-Üretilen Mika Uygulama Alanlari

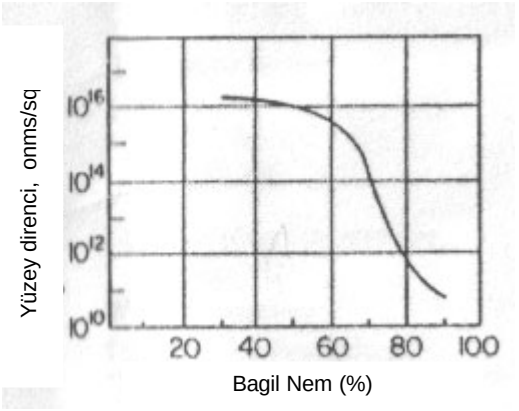
Yeniden üretilen mika, dogal veya sentetik mika tabakalarinin yeraltindan çikarilarak tabaka formunda preslenmesi ve basinç altinda tabakalarin birbirine baglanmasi yolu ile üretilen katmanli bir malzemedir. Yeniden üretilen dogal mika, dogal mikaya oranla daha fazla gaz içerir (500 °C'ye kadar). 800 °C'de dogal mika, yeniden üretilen mikaya oranla daha gazlidir. Yeniden üretilen mika, tape ve tabaka yapili olabilir ve motorlar, jeneratörler ve transformatörler için yalitici malzeme olarak kullanilir. Sentetik malzeme için yaklasik olarak 450-900 V/mil olan dielektrik mukavemet, dogal mikadan bir parça daha düsüktür [25].

4.3.7.5. Cam-Bagli Mika (Seramoplastik) Uygulama Alanlari

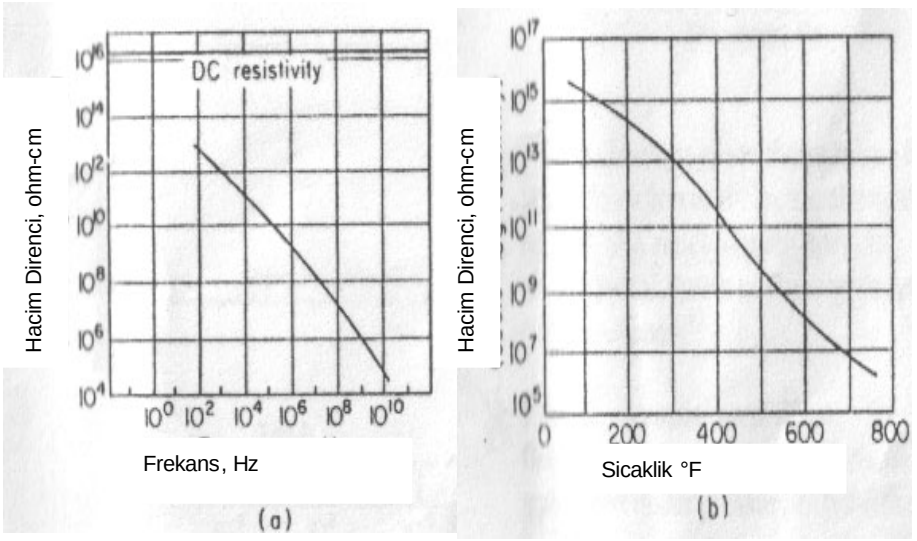
Cam bagli mika dogal veya sentetik mika parçaciklarinin düsük erime sicakligina sahip cam tozu ile karisimini içerir. Cam , mikanin dekompozisyon sicakligi altindaki sicakliklarda plastik olmalidir. Bu malzemenin bir avantaji ; basma veya enjeksiyon kaliplama yöntemleriyle çok çesitli sekillerde üretilebilmesidir. Çok yakin toleranslarla kaliplanabilir veya islenebilir. Bu özelligi sebebiyle de elektronik tüplerin taban ve soketlerinde , firça tutucularda , kontrol panellerinde kullanimi yaygindir. Cam bagli mikanin isil genlesme hizi yumusak çelikle aynidir ve metal parçalar direk olarak bu yapiya tutunabilir. Cam bagli mikada kolaylikla gaz çikisi olacagindan bu yapi özellikle vakum tüpleri ve yüksek sicaklik siki-vakum pencereleri için uygundur. Günümüzde cam bagli mika malzemelere, metal kaynak kapaklarinin baglanmasi için yeni teknikler bulunmaktadir. Sekil 4.6 ve Sekil 4.8'de ticari olarak uygun olan cam bagli mikanin elektriksel özelliklerinin degisimi gösterilmistir [25].



Sekil 4.6 Üç farkli kalinliktaki Mycalex 400'ün dielektrik mukavemet degerlerinin frekans ile degisimi [25]



Sekil 4.7 Mycalex 400'ün yüzey direncinin bagil nemle degisimi [25]



Sekil 4.8 Mycalex 400'ün hacim direncinin (a) frekans ile , (b) sicaklikla degisimi [25]

Tablo 4.7 Cam bagli mikanin özellikleri [25]

Özellik	Kaliplanabilir(Enjeksiyon Kaliplama)	Islenebilir(Basinçli kaliplama)
Hacimsel elektrik direnci (ohm-cm)		
20 C	10^{14}-10^{16}	10^{17}-10^{18}
500 C	10^{8}	10^{7}
Dielektrik mukavemeti (volt/mil)	270-400	250-500
Dielektrk sabiti (1 MHz)	6.7-8.8	6.8-6.9
Isil genlesme Katsayisi		
20-300 C (10^{-7} C^{-1})	94-114	112-120
BasmaMukavemeti psi	25,000-40,000	35,000-40,000

Cam bagli mikanin mühendislik özellikleri Tablo 4.7'de gösterilmistir.

5. DENEYSEL ÇALISMALAR

Deneysel çalismalarda, agirlikça % 15 Fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (3 $Ca_3(PO_4)_2.CaF_2$ % 85 Kalsiyum Mikasi $Ca_{0.5}Mg_3AlSi_3O_{10}F_2$ [(0.5)CaO.2MgO .(0.5)Al_2O_3. 3SiO_2.MgF_2] ile yine agrilikça % 15 Fluorapatite % 42.5 Kalsiyum Mikasi + % 42.5 Potasyum Mikasi $KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$ [(0.5) K_2O.2MgO.(0.5)Al_2O_3.3SiO_2.MgF_2] içeren mika esasli cam seramik malzemelerin kristalizasyon davranislari, mikro yapi özellikleri, mikro sertlikleri ve islenebilirlik özelliklerini incelenmistir. Bu amaçla yapilan deneysel çalismalar asagidaki asamalardan olusmaktadir;

-Camlarin hazirlanmasi ve dökümü

-Camlarin Diferansiyel Termal Analizleri (DTA)

-Camlara isil islemlerin uygulanmasi

-Isil islem uygulanan camlarin X-isini difraksiyonu ile analizleri

-Cam-seramiklerin Taramali elektron mikroskobu(SEM) ile mikroyapi analizleri

-Cam-seramiklerin mikro sertliklerinin ölçülmesi

-Isil islem uygulanmis disk numunelerine matkapla delinmesi ile islenebilirliginin test edilmesi

-Yogunluk Testleri

5.1 Camlarin Hazirlanmasi

Deneylerde bilesimleri Tablo 5.1'de verilen iki farkli cam hazirlanmistir. Birincisi, %15 Florapatit içeren % 85 Kalsiyum Mikasi, digeri ise yine %15 Florapatit içeren %42.5 Potasyum Mikasi + %42.5 Kalsiyum Mikasi camlari, yüksek safliktaki (merck kalitesi) toz halindeki baslangiç malzemelerinden üretilmistir. Cam bilesimini olusturan tozlar, elektronik tartim cihazinda ±0.01 g hassasiyetle tartildiktan sonra agat/porselen havanlarda 1-2 saatlik sürelerle kuru olarak karistirilarak homojen karisimlari saglanmistir. Karistirma isleminden sonra tozlar, platin kroze içersinde silisyum karbür dirençli elektrik firininda ergitilmistir. 1350-1400$^{?}$C sicakliklarda

yapilan ergitme isleminden sonra homojenizasyonu saglamak için damitik suya döküm yapilarak granüler hale getirilen cam, kurutma ve ögütme islemlerinden sonra tekrar ergitilmislerdir. Bu islemler en az üç defa tekrarlandiktan sonra ön isitilmis grafit kaliplara silindirik numune ve disk dökümleri yapilmistir. Üretilen tüm örnekler mikroyapi ve sertlik deneylerinde kullanilmistir. Bunun yani sira kristalizasyon davranisini belirlemek ve diferansiyel termal analizlerde kullanmak amaciyla suya dökülen camlar kurutulup ögütüldükten sonra elenmis ve –1.6+1mm. boyut dagilimina sahip granüler malzemeler elde edilmistir. Elde edilen silindirik cam örnekleri ile granüler cam malzemelerine gerilme giderme tavlamasi uygulanmis ve firinda 5^0C/dak. hizla sogutulmuslardir.

Tablo 5.1 Deneysel çalismalarda kullanilan cam bilesimleri(% agirlik)

	Bilesenler	Baslangiç Malzemesi	CF	KCF
1	SiO_2	SiO_2	38,088	37,220
2	Al_2O_3	Al_2O_3	10,768	10,520
3	MgO	MgO	17,034	16,650
4	MgF_2	MgF_2	13,166	12,860
5	CaO	$CaCO_3$	5,916	2,950
6	CaF_2	CaF_2	1,160	1,160
7	$Ca_3(PO4)_2$	$Ca_3(PO4)_2$	13,838	13,837
8	K_2O	K_2CO_3	--------	4,750

5.2 Camlarin Diferansiyel Termal Analizleri (DTA)

Camlarin cam-geçis sicakliklarini, yapida olusan kristallesme sicakliklarini ve kristallesme egilimlerini belirlemek amaciyla cam örneklerinin diferansiyel termal analizleri (DTA) yapilmistir. Çalisilan bilesimlerde, -1,6 + 1mm boyutuna sahip olan isil islem görmemis döküm halindeki camlarin, 10ºC /dak isitma hizi ile diferansiyel termal analizleri yapilmis ve her bir bilesimin cam-geçis ve kristalizasyon sicakliklari belirlenmistir. Camlarda uygulanan kristalizasyon isil islemleri bu DTA verilerine göre planlanmistir.

5.3 Camlara Uygulanan Isil Islemler

Isil islemler, numunelerin altina özel refrakter yerlestirilerek silisyum karbür dirençli elektrik firininda 5-10ºC/dak isitma hizi ile normal atmosfer kosullarinda yapilmistir. Her bir numunede camlarin diferansiyel termal analiz sonuçlari dikkate alinarak, degisik kristalizasyon isil islemleri uygulanmistir. Uygulanan isil islemler Tablo 5.2'de özetlenmistir.

Tablo 5.2. Camlara Uygulanan Isil Islemler

Numune	***Isil Islem***
KCF	640/1s
	640/3s
	640/1s+ 720/30dk
	640/1s+ 720/1s
	640/1s+ 720/2s
	640/1s+ 880/1s
	640/1s+ 920/30dk
	640/1s+ 920/1s
	640/1s+ 920/3s
	640/3s+ 720/30dk
	640/3s+ 720/1s
	640/3s+ 880/30dk
	640/3s+ 880/1s
	640/3s+ 920/30dk
	640/3s+ 920/1s
	640/3s+ 920/2s
	640/3s+ 920/3s
	720/1s
	880/1s
	920/1s
CF	670/1s
	670/3s
	670/1+ 970/30dk
	670/1+ 970/1s
	670/1+ 970/3s
	670/1+ 970/6s
	670/1+970/21s
	670/3s+ 970/30dk
	670/3s+ 970/1s
	670/3s+ 970/3s
	970/1s

5.4 Cam-Seramiklerin X-Isinlari Analizleri

Cam örneklere uygulanan islemler sonucunda olusan fazlar X-Isinlari difraksiyonu ile belirlenmistir(Philips PW1820, Cu anod). DTA diyagramlarinda belirlenen ekzotermik karakterli isil etkilerin hangi fazlarin kristalizasyonu ile ilgili oldugunun ve bu fazlarin hangi sirayla çökeldiklerinin belirlenmesi amaciyla, granüler cam tozlari

yaklasik 10ºC/dak' lik isitma hizlari ile isil etkilerin görüldügü sicakliklarda isitilip degisik sürelerde tutulduktan sonra havada sogutulmus ve X-isinlari analizleri yapilmistir. Yapilan analizlerde CuKa(?=1.54Å) radyasyonu kullanilarak 2?=8-70º' lik difraksiyon açi araliginda karakterizasyon yapilmistir.

5.5 Mikroyapi Analizleri

Degisik kristalizasyon isil islemleri sonucu gelisen mikroyapilar taramali elektron mikroskobunda(SEM) incelenmistir(Jeol JSM-840). SEM çalismalarinda, parlatildiktan sonra HF çözeltisi ile daglanan numuneler yaklasik 30µm kalinliginda altin ile kaplanmistir.

5.6 Cam Seramiklerin Sertlik Testleri

Her bir cam ve cam-seramiklerin Vickers sertlikleri (D.P.H), 136º lik elmas piramit uç kullanilarak Vickers sertlik ölçme cihazinda belirlenmistir("Tukon-Tester Model LL). Sertlik ölçümleri 1000 g yük altinda yapilmistir.

5.7 Islenebilirlik Testi

Çalisilan CF ve KCF bilesimlerine ait 35mm çapinda, 10mm yüksekliginde dökülen disk numunelere gerekli isil islemler uygulanarak matkapla islenebilirlik testi gerçeklestirilmistir. Matkap ucu olarak ø 5 mm'lik çelik uç kullanilmistir. Islenebilirlik testleri, sadece 1 ve 3 saat kristalize edilmis örneklere uygulanmistir.

8.Yogunluk Ölçümleri

Çalisilan CF ve KCF bilesimlerine ait 10mm çapinda ve 15 mm yüksekliginde dökülen silindirik cam örneklerine üst kristalizasyon sicakliginda 3 saat tutulduktan sonra yogunluklari ölçülmüstür(Metter Toledo PG-503-s). Çalisilan her iki bilesimin örneklerinin; kuru,suda ve yas agirliklari ölçülen degerlerin $M_{KURU} / (M_{YAS}-M_{SUDA}) x ?_{su}$ formülünde yerine konmasiyla yogunluk degerleri hesaplanmistir. 26.5ºC'deki suyun yogunlugu 0.99668 g/cm^3'tür.

6.DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN IRDELENMESI

6.1 Camlasma ve Döküm Özellikleri

Çalisilan CF bilesimi, yaklasik olarak 1350ºC sicaklikta döküm için uygun akiskanlik özelligine sahiptir. Isitilmis veya isitilmamis kaliplara dökülüp sogutulmalari sonucu saydam, renksiz, homojen camlar elde edilmistir. Kalipta soguma ve tavlama sicakliklarinda tutma sirasinda kontrolsüz bir kristallesme egilimi gözlenmemistir.

KCF bilesiminde döküm için uygun sicaklik 1400ºC oldugu belirlenmistir. Bu bilesimde kalipta soguyan örneklerin opaklastigi gözlenmistir. Bu opaklasma muhtemelen sivi-sivi faz ayrismasi ve yüzey kristalizasyonu sonrasi olabilir.

6.2 Camlarin Diferansiyel Termal Analizleri

Çalisilan iki bilesimin diferansiyel termal analizlerinin sonuçlari Tablo 6.1'de verilmistir. CF bilesiminin bir endotermik ve bir ekzotermik isil etki göstermesine karsilik, KCF bilesiminde bir endotermik isil etkiyi izleyen üç ekzotermik isil etkinin mevcut oldugu Tablo 6.1'den anlasilmaktadir.

Tablo 6.1 Çalisilan bilesimlere ait DTA analizlerinden elde edilen pik sicakliklari

	Bilesim	
	CF	**KCF**
T_g	646ºC	627ºC
T_{p1}	956ºC	707ºC
T_{p2}	-	869ºC
T_{p3}	-	909ºC

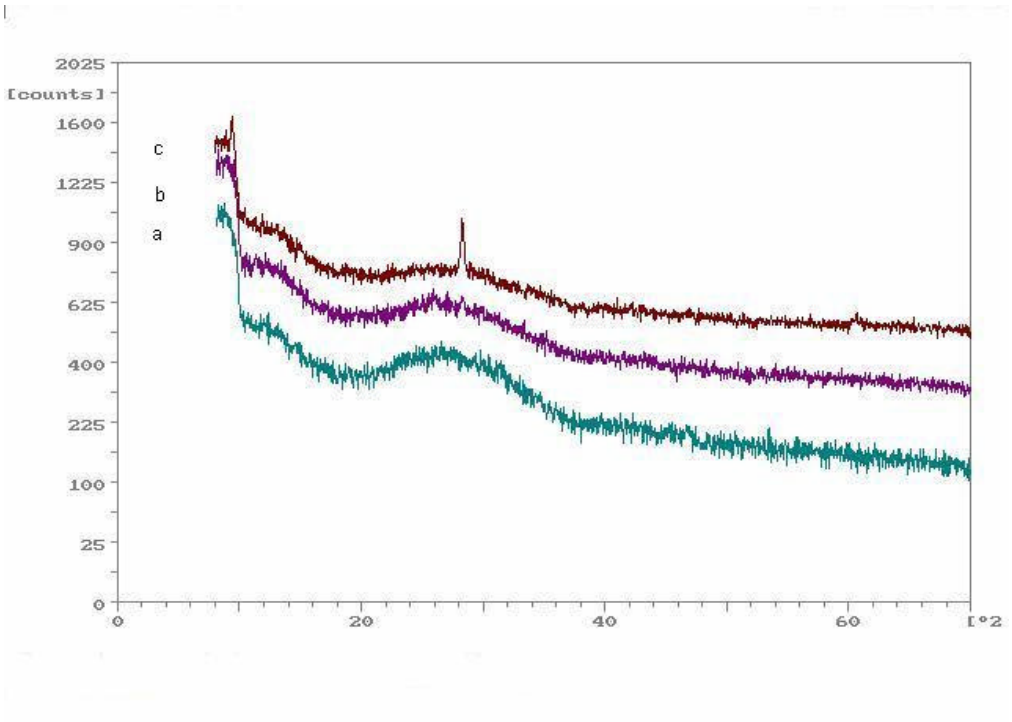
Endotermik isil etki, Tg, cam-geçis sicakligini, Tp ile gösterilen ekzotermik isil etkiler ise kristalizasyon sicakliklarini temsil etmektedir. Bu isil etkilerin, hangi fazlarin olusumu ile ilgili olduklari, bu sicakliklara isitilan örneklerin x-isinlari analizleriyle belirlenmis olup asagidaki bölümde açiklanmistir.

6.3 Isil islemler ve X-Isinlari Analizleri:

CF caminin, dökülmüs durumdaki XRD diyagramlari ile, 670ºC'de uygulanan 1 saat ve 3 saat çekirdeklendirme isil islemlerinden sonra alinan X- isinlari difraksiyon

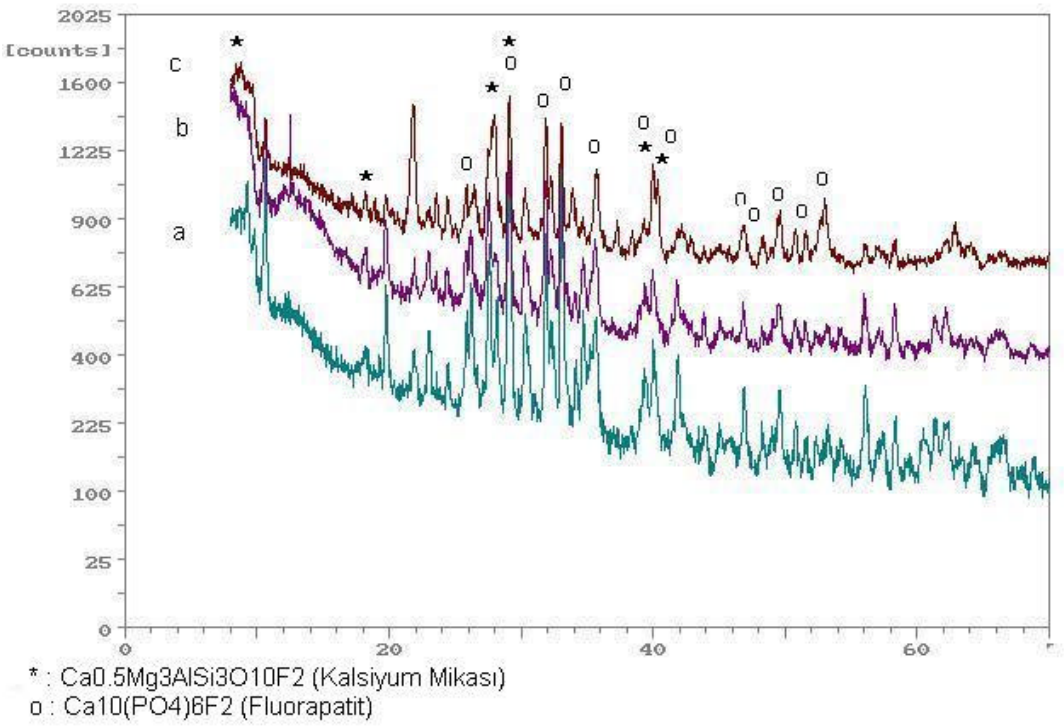
diyagramlari Sekil 6.1'de görülmektedir. Dökülmüs ve 1 saat çekirdeklenmis örneklerde Kalsiyum mikasinin 100 siddetindeki pikinin mevcut oldugu görülmektedir. 3 saatlik çekirdeklenmis örnekte ise 3,16 A^o degerindeki difraksiyon çizginin hangi faza ait oldugu belirlenememekle birlikte, Kalsiyum mikasinin 70 siddetindeki ve 3,23 A^o degerindeki II. Kuvvetli pikine yakin oldugu görülmektedir.

Elde edilen bu X–isinlari analizlerinde dökülmüs ve çekirdeklendirme isil islemi uygulanmis örneklerin esas olarak camsi yapida olduklarini ancak, Kalsiyum mikasinin kristallesme egiliminin yüksek oldugunu göstermektedir. Kalsiyum mikasina ait en kuvvetli pik muhtemelen yüzey kristalizasyonu sonucu ortaya çikarmaktadir.



Sekil 6.1 Dökülmüs durumda (a), 670ºC/1s çekirdeklendirilmis (b), 670ºC/3s çekirdeklendirilmis (c) CF caminin XRD diyagramlari

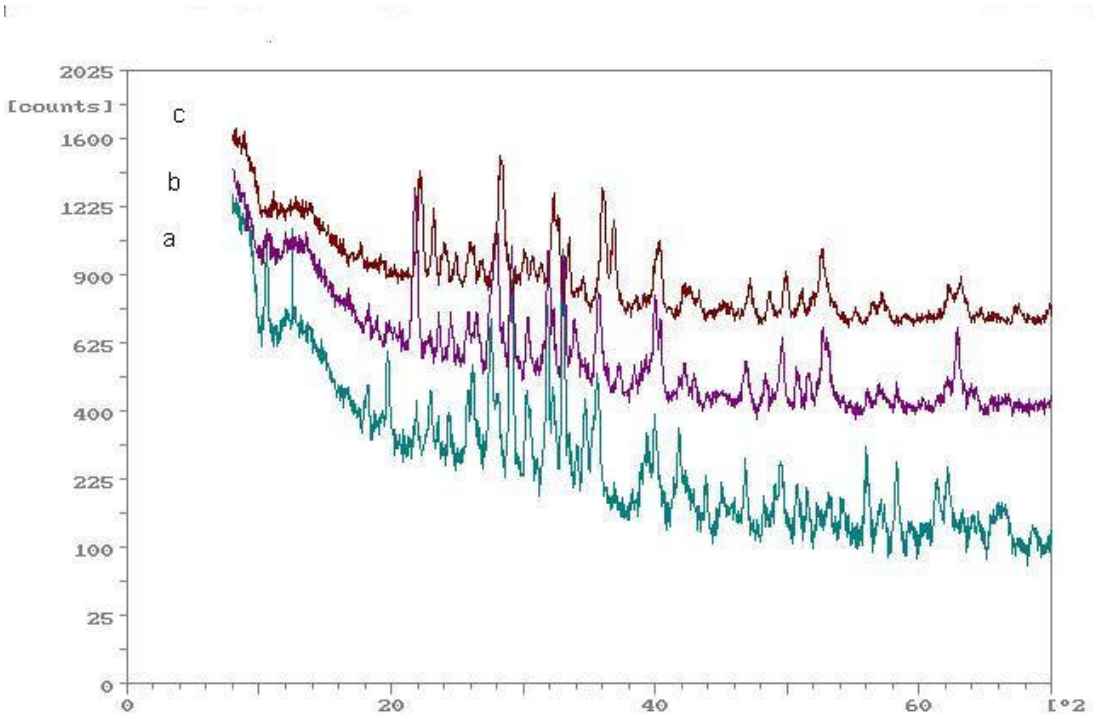
970ºC de ½, 1 ve 3 saat süreyle kristallestirilmis örneklerin XRD diyagramlari Sekil 6.2'de görülmektedir. Ilk yarim saatte kalsiyum mikasi ve fluorapatitin kristallestigi ve DTA diyagramindaki kuvvetli ekzotermik isil etkinin bu iki fazin birlikte kristalizasyonu ile ilgili oldugu anlasilmistir(Kalsiyum mikasi JCPDS kart no:25-155, Fluorapatit JCPDS kart no:15-876). 1 saatten daha fazla kristalizasyon sürelerinde mikanin XRD çizgilerinde düsme, açisal konumlarinda degisimlerle birlikte tanimlanamayan yabanci çizgiler XRD diyagramlarinda belirlenmistir.



Sekil 6.2. 670ºC'de 1 saat çekirdeklendirilmis, 970ºC/30dk (a), 970ºC/1s (b), 970ºC/3s (c) isil islemi uygulanan CF caminin XRD diyagramlari

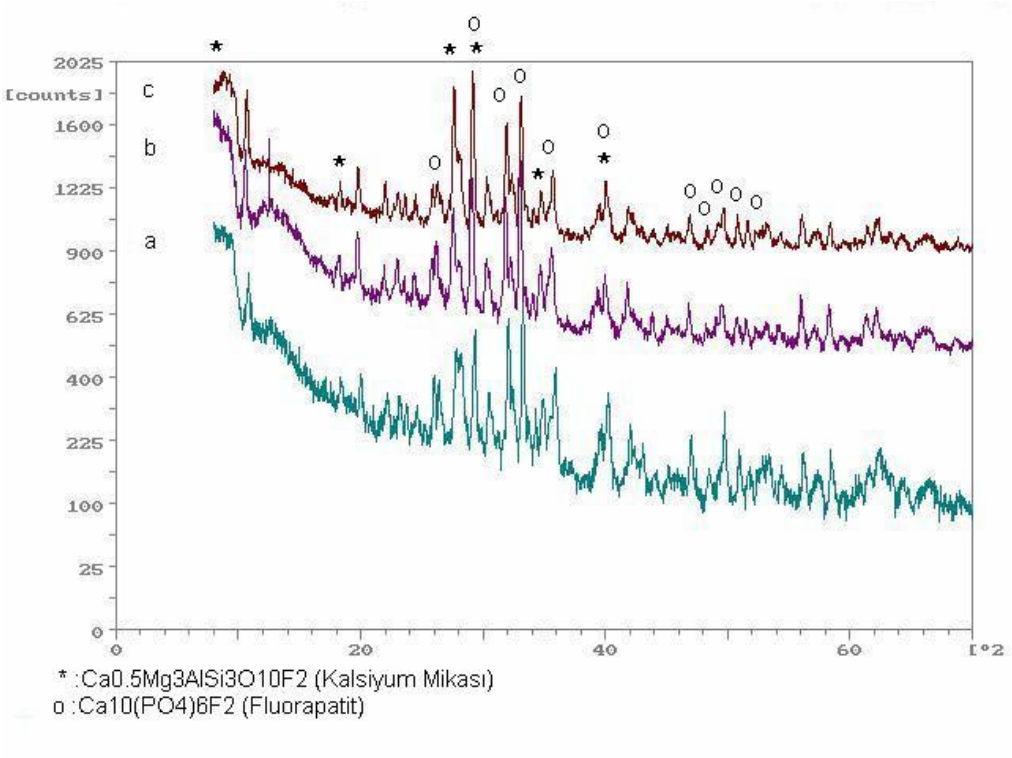
Bu durum Sekil 6.3'de gösterilen 6 ve 21 saatlik isil islem görmüs örneklerin XRD diyagramlarinda çok daha açik olarak belirlenmis olup, bu iki isil isleme ait XRD diyagramlari 1 saatlik diyagram ile karsilastirilmistir.

Elde edilen bu sonuçlar kalsiyum mikasinin 1-3 saatten daha uzun sürelerde kristalize edilmesi durumunda ayrisma egilimi gösterdigini açikça göstermektedir. Ayrisma ürünlerinin tam ve pozitif olarak karakterize edilememesine ragmen degisik kalsiyum silikat, magnezyum silikat ve magnezyum alümina silikat fazlarin XRD verilerine oldukça yakin oldugu gözlenmistir. Diger taraftan, fluorapatit fazinin XRD çizgilerinin 6 saatlik kristalizasyon sürecinde bile siddet ve açisal konumlarini büyük ölçüde korudugu belirlenmistir. Bu durum fluorapatitin 970ºC deki kararliliginin mikadan daha yüksek oldugunu gösterir. Kalsiyum mikasinin kararsiz oldugu ve havada ayrisma egilimi gösterdigi literatürde yer almaktadir[21]. Ancak bu çalismada kalsiyum mikasinin normal atmosferde bekletme sirasinda degil, uzun süreli kristalizasyon sirasinda ayristigi belirlenmis olup, normal atmosfer kosullarinda da benzer bir davranis göstermesi beklenebilir.

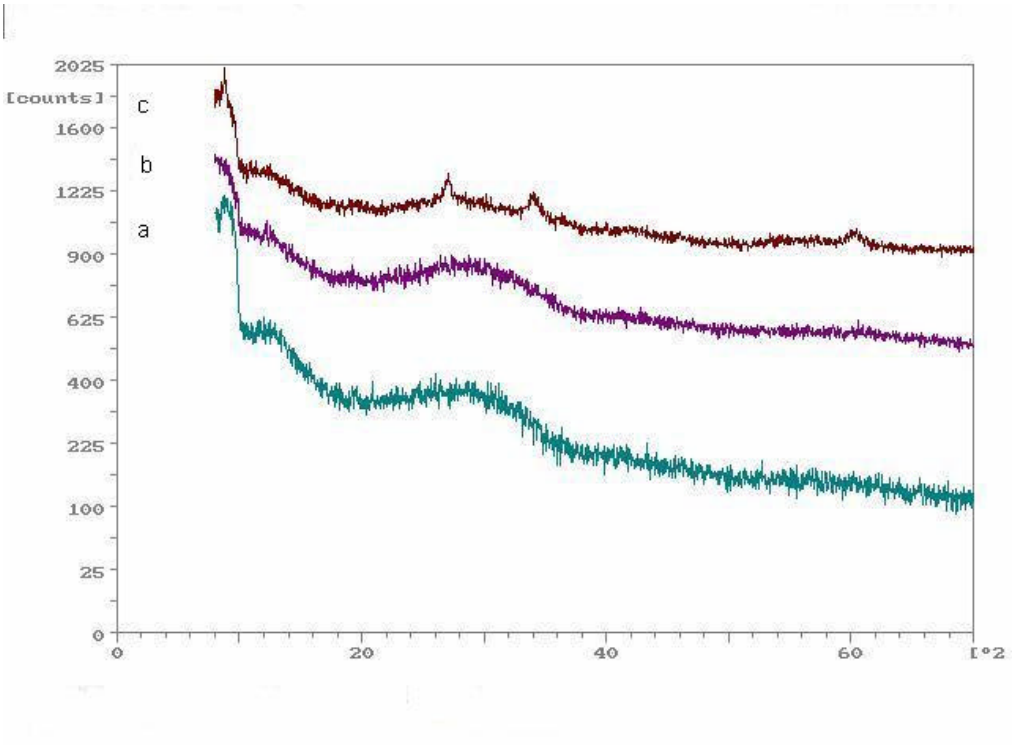


Sekil 6.3. 670ºC'de 1 saat çekirdeklendirilmis, 970ºC/1s (a), 970ºC/6s (b), 970ºC/21s isil islemi uygulanan CF caminin XRD diyagramlari

Çekirdeklenme isil islemi uygulamadan 970ºC'de 1 saat kristallestirilmis örnekle, 670ºC'de 1 ve 3 saatlik çekirdeklendirme sürelerinin ayni sicaklikta ve ayni sürede kristallestirilmis örneklerinin XRD paternleri üzerinde fark edilir bir degisim meydana getirmedigi belirlenmistir. Bu özellik Sekil 6.4'de verilen XRD diyagramlarindan anlasilmaktadir.



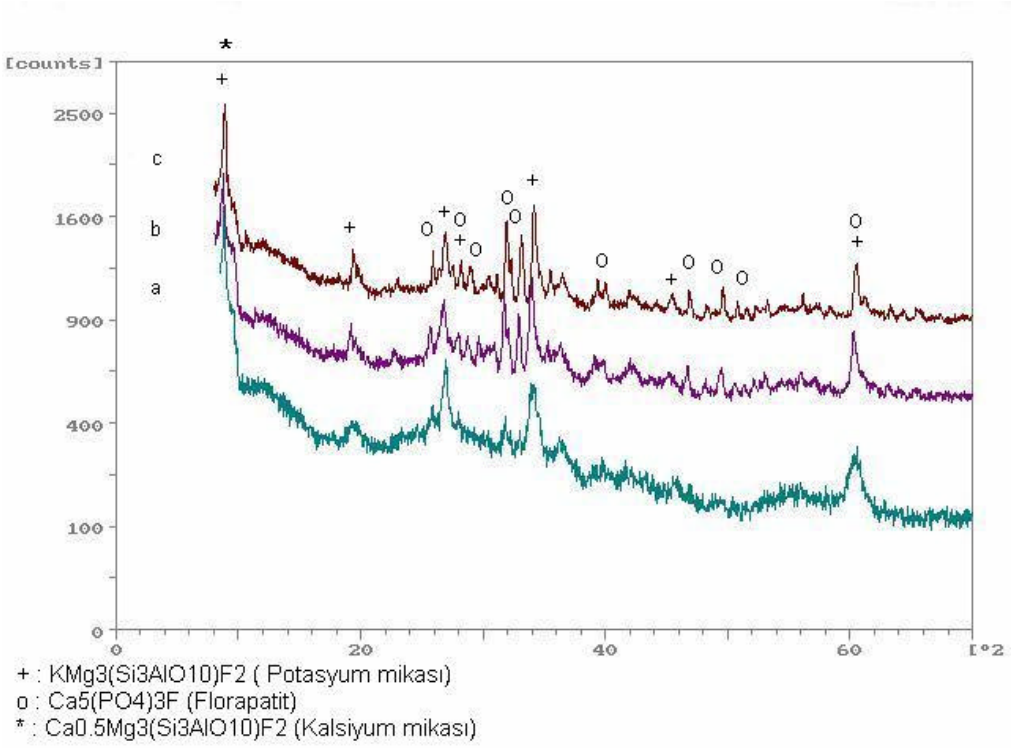
Sekil 6.4. Çekirdeklendirme isil islemi uygulamadan 970ºC'de 1s (a), 670ºC'de 1saat çekirdeklendirilmis ve 970ºC/1s (b), 670ºC'de 3 saat çekirdeklendirilmis ve 970ºC/1s (c) isil islemi uygulanan CF caminin XRD diyagramlari



Sekil 6.5. Dökülmüs durumda (a), 640ºC /1s (b), 640ºC /3s (c) isil islem uygulanan KCF caminin XRD diyagramlari

KCF caminin döküm hali ile, çekirdeklendirme sicakligi olan 640ºC'de 1s ve 3s tutulduktan sonra alinan XRD diyagramlari Sekil 6.5'de verilmistir. Her üç diyagramda da yapinin esas olarak amorf oldugu ancak potasyum mikasinin 100 siddetindeki çizgisinin mevcut oldugu, çekirdeklenme süresinin 3 saate çikarilmasiyla kristallesme egiliminin arttigi XRD diyagramlarindan anlasilmaktadir. Bu bilesimdeki camin DTA diyagraminda ortaya çikan ekzotermik isil etkilerin görüldügü sicakliklarda 1 er saat tutulmus örneklerin XRD diyagramlari Sekil 6.6'da verilmistir. Dökülmüs ve çekirdeklenme isil islemi uygulanan örneklerin esas olarak camsi yapida olduklari, fakat potasyum mikasinin kristallesme egiliminin yüksek oldugu görülmektedir. 720ºC'deki ilk kristalizasyon sicakliginda potasyum mikasinin hemen tüm karakteristik çizgileri belirlenmistir(Potasyum mikasi JCPDS kart no:16-344 / 16-352). Bu çizgilerin yani sira fluorapatitin kuvvetli çizgileri de zayif siddetlerde gözlenmistir. Buna göre DTA diyagramindaki ilk ekzotermik isil etki potasyum mikasinin olusumunu temsil etmektedir. Ikinci kristalizasyon sicakliginda 1 saat tutulan örnegin XRD diyagraminda potasyum mikasinin yani sira fluorapatitin XRD çizgileri belirlenmistir(Fluorapatit JCPDS kart no:15-876). Bu sonuç ikinci kristalizasyon pikinin fluorapatitin kristalizasyonu ile ilgili oldugu ancak ilk kristalizasyon sicakliginda uzun süre tutma durumunda potasyum mikasi ve fluorapatitin birlikte kristallesme egiliminde oldugunu göstermektedir.

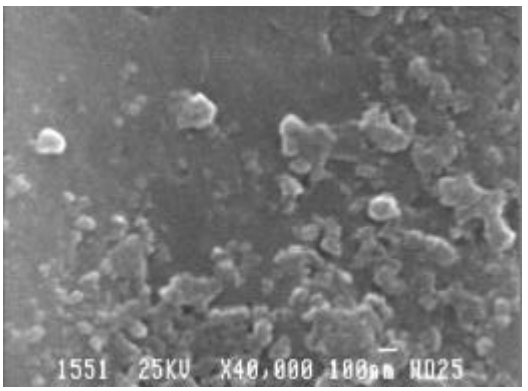
DTA diyagraminda son kristalizasyon sicakliginda 1 saat tutulan örneklerin XRD diyagraminda ise kalsiyum mikasinin kuvvetli pikleri nispeten zayif siddetlerde gözlenmis ve DTA diyagraminda üçüncü isil etkinin bu fazin kristalizasyonunu temsil ettigi anlasilmaktadir(Kalsiyum mikasi JCPDS kart no:25-155). Kristalizasyon süresinin 1 saatten 3 saate çikarilmasiyla kalsiyum mikasinin bu zayif çizgileri de kaybolmustur. Ilk bilesim olan CF sisteminde oldugu gibi bu bilesimde de kalsiyum mikasinin 1-2 saatten uzun sürelerde kararliligini kaybederek ayristigi belirlenmistir.



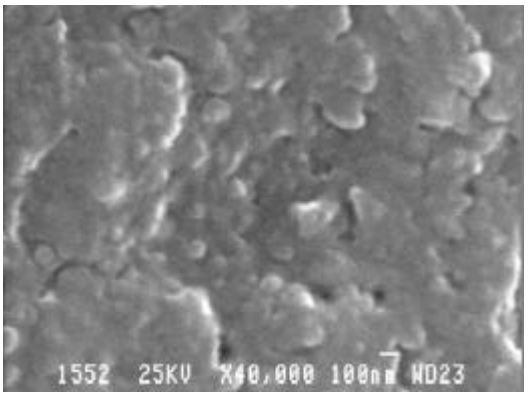
Sekil 6.6 640ºC'de 1 saat çekirdeklendirilmis, 720ºC/1s (a), 880ºC/1s (b), 920ºC/1s isil islem uygulanan KCF caminin XRD diyagramlari

6.4.Mikroyapi Analizleri

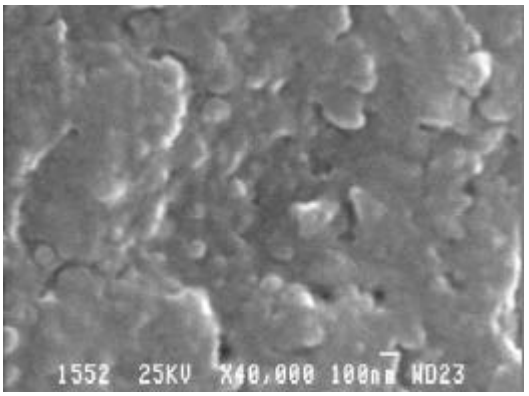
CF bilesiminin, dökülmüs durumdaki mikro yapisi ile 670ºC'de 1 ve 2 saat çekirdeklendirilmis örneklerin mikro yapilari Sekil 6.7'de verilmistir. Dökülmüs durumdaki bazi çökeltilerin çekirdeklendirme isil islemi sonrasinda büyüdükleri mikrograflardan belli olmaktadir.



(a)



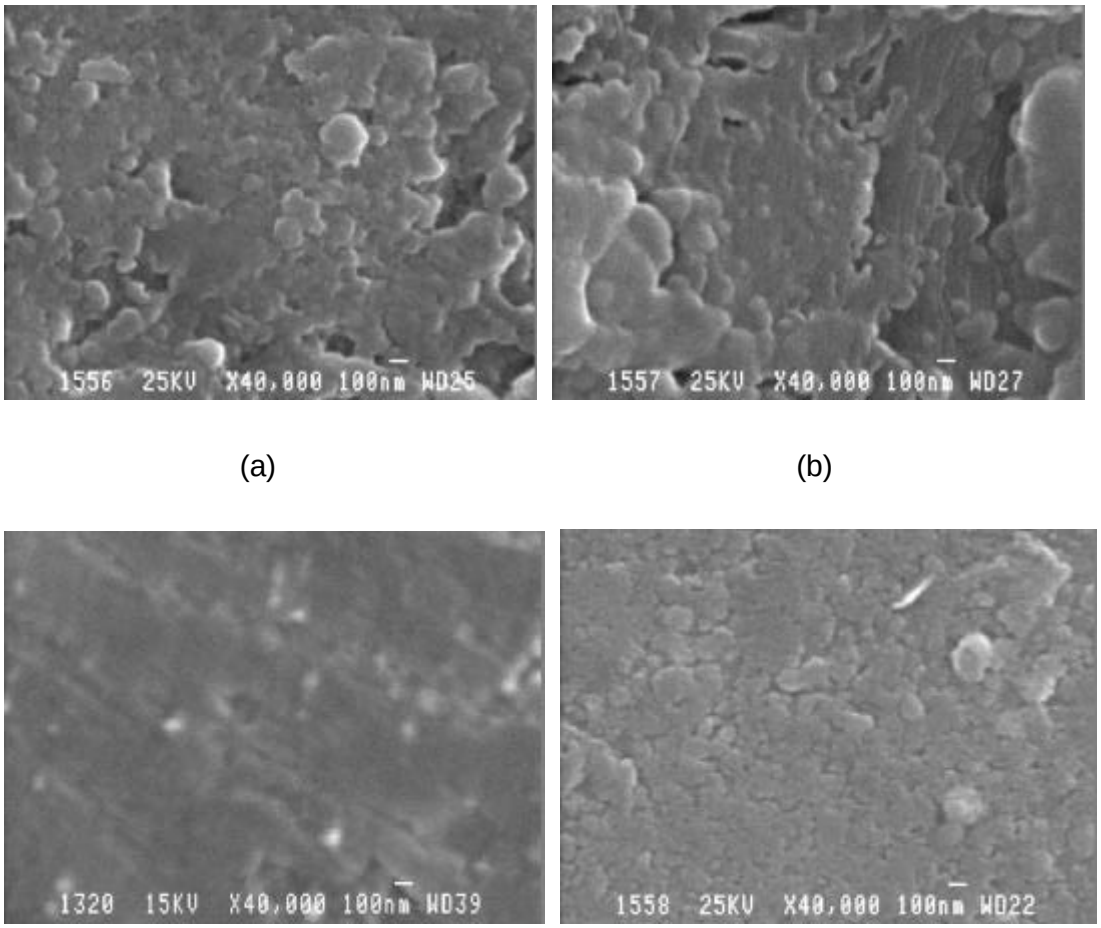
(b)



(c)

Sekil 6.7. Dökülmüs durumdaki (a), 670ºC/1s (b), 670ºC/2s (c) çekirdeklendirilmis CF bilesiminin mikro yapisi

670ºC'de çekirdeklendirdikten sonra kristalizasyon sicakligi olan 970ºC'de 1-2-3-4 saat tutulan örneklerin mikro yapilari sekil 6.8'de verilmistir. Ilk 1 ve 2 saat sürelerde tabaka yapili kristallerin olustugu 3 ve 4 saat sürelerde bu yapilarin önemli derecede modifiye olarak masiflestigi görülmektedir. 1 ve 2 saat isil islemle elde edilen mikro yapilar mika esasli islenebilir cam seramiklerin literatürde verilen mikro yapilarina benzemektedir. Uygulanan isil islemlerin çok ince bir mikro yapi olusturduklari mikrograflardan anlasilmaktadir.

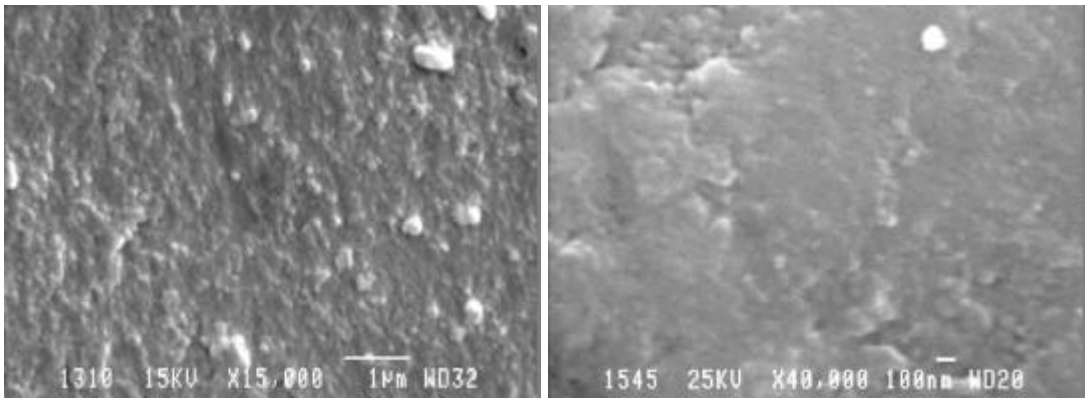


(a) (b)

(c) (d)

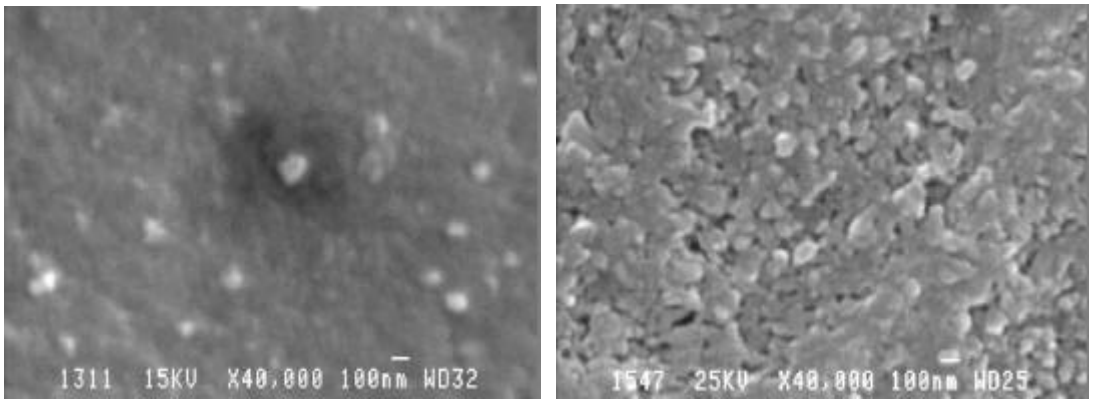
Sekil 6.8. 670ºC'de 1saat çekirdeklendirilmis, 970ºC/1s (a), 970ºC/2s (b), 970ºC/3s (c), 970ºC/4s (d) isil islem uygulanan CF bilesiminin mikro yapisi

Dökülmüs ve 640ºC'de 1 saat çekirdeklendirilmis KCF caminin mikro yapilari sekil 6.9'da verilmistir. CF bilesimine benzer sekilde, döküm halinde bazi çökeltilerin oldugu dikkati çekmektedir. Ilk kristalizasyon sicakligi olan 720ºC'de 1 saat tutulmus örnegin mikro yapisinda bu çökeltiler daha açik olarak görülmektedir(sekil 6.10). Bu çökeltilerin XRD diyagraminda belirlenen potasyum mikasi olmasi muhtemeldir. Ayni sicaklikta 2 saat sürede meydana gelen mikro yapisal degisim yine sekil 6.10'da görülmektedir..



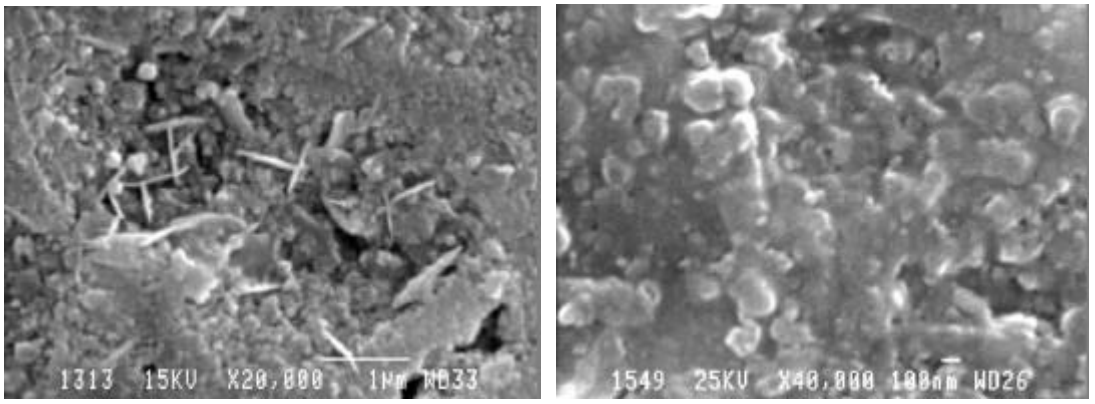
(a) (b)

Sekil 6.9. Dökülmüs durumdaki (a), 640ºC/1s (b) çekirdeklendirilmis KCF bilesiminin mikro yapisi



(a) (b)

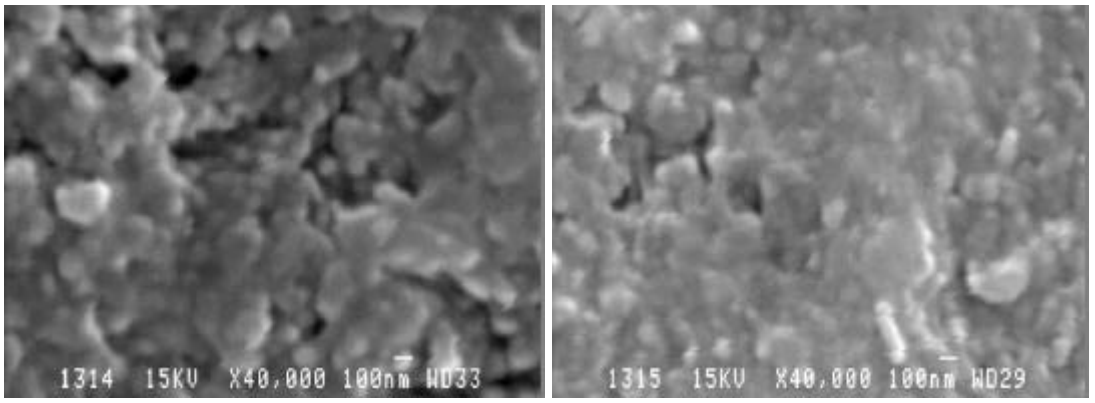
Sekil 6.10. 640ºC'de 1saat çekirdeklendirilmis, 720ºC/1s (a), 720ºC/2s (b), isil islem uygulanan KCF bilesiminin mikro yapisi



(a) (b)

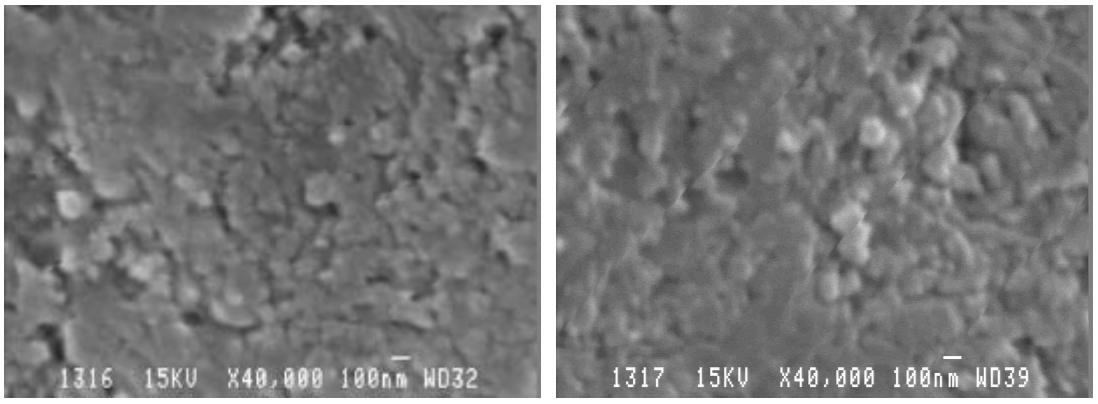
Sekil 6.11. 640ºC'de 1saat çekirdeklendirilmis, 880ºC/1s (a), 880ºC/2s (b), isil islem uygulanan KCF bilesiminin mikro yapisi

Ikinci kristalizasyon sicakligi olan 880ºC'de 1 ve 2 saat tutulmus örneklerin elektron mikrograflari sekil 6.11'de gösterilmistir. Bu mikrograflarda farkli yapidaki tanelerin oldukça ince boyutlarda olustugu görülmektedir. EDS analizi yapilmamakla beraber bu tanelerin XRD diyagramlarinda belirlenen potasyum mikasi ve fluorapatite ait olduklari söylenebilir. Üst kristalizasyon sicakligi olan 920ºC'de 1 ve 3 saat tutulmus örneklerin mikro yapilari sekil 6.12'de verilmistir. 1 saatlik sürede plaka yapili çok ince kristallerin mevcut oldugu 3 saatlik sürede ise bazi çok ince boyutlu çökeltilerin olustugu gözlemlenmektedir. CF bilesiminde oldugu gibi bu bilesimde de ilk 1 saatlik sürede bir çok mika sistemi için literatürde tanimlanan tipik mika kristalleri olusmaktadir.



(a) (b)

Sekil 612. 640ºC'de 1saat çekirdeklendirilmis, 920ºC/1s (a), 920ºC/3s (b), isil islem uygulanan KCF bilesiminin mikro yapisi



(a) (b)

Sekil 613. 640ºC'de 2 saat çekirdeklendirilmis 920ºC/3s (a), 640ºC'de 3 saat çekirdeklendirilmis 920ºC/3s (b), isil islem uygulanan KCF bilesiminin mikro yapisi

2 ve 3 saat çekirdeklenme sürelerinden sonra 920ºC'de 3 saat süre ile kristallestirilmis örneklerin elektron mikrograflari sekil 6.13'de verilmistir. Uzun çekirdeklendirme süresinin mikro yapida önemli bir degisime neden olmadigi anlasilmaktadir.

6.5. Cam Seramiklerin Sertlik Testleri :

Çalisilan her iki bilesim için hazirlanan numunelere 1000g yük altinda, her numune için 3 farkli bölgeden ölçülen Vickers sertlik degerleri Tablo 6.2 ve 6.3'de verilmistir.

Tablo 6.2 CF bilesimi için uygulanan isil islemlerle sertlik degisimi

Isil Islem (ºC/saat)	***Ortalama Sertlik***
Cam	726 H_V ± 35.72
670°C/1s	725 H_V ± 27.30
670°C/2s	750 H_V ± 34.26
670°C/1s + 970°C /1s	565 H_V ± 41.96
670°C/1s + 970°C/2s	635 H_V ± 32.88
670°C/1s + 970°C/3s	744 H_V ± 25.86
670°C/1s + 970°C/4s	775 H_V ± 28.61
620°C/1s + 970°C/3s	805 H_V ± 32.80
670°C/2s + 970°C/3s	839 H_V ± 37.00

Tablo 6.3 KCF bilesimi için uygulanan isil islemlerle sertlik degisimi

Isil Islem (ºC/saat)	***Ortalama Sertlik***
Cam	998 H_V ± 72.02
640°C/1s	902 H_V ± 11.54
640°C/1s + 720°C /1s	490 H_V ± 28.43
640°C/1s + 720°C /2s	483 H_V ± 38.74
640°C/1s + 880°C/1s	505 H_V ± 29.09
640°C/1s + 920°C/1s	526 H_V ± 21.38
640°C/1s + 920°C/2s	494 H_V ± 17.24
640°C/1s + 920°C/3s	446 H_V ± 7.09
640°C/1s + 920°C/4s	422 H_V ± 18.33
640°C/1s + 920°C/5s	371 H_V ± 17.34
640°C/1s + 920°C/6s	346 H_V ± 17.05
640°C/2s + 920°C/3s	460 H_V ± 27.39
640°C/3s + 920°C/3s	487 H_V ± 86.31

Tablo 6.2'de görüldügü gibi dökülmüs ve 670ºC'de 1 ve 2 saat çekirdeklendirilmis CF cami 725-750 Hv mertebesinde bir sertlige sahiptir. Kalsiyum mikasi ve fluorapatitin 970ºC'de olusumuyla birlikte sertlikte önemli degisimler meydana gelmektedir. 970ºC'de ilk 1 saatlik sürede sertlik 565 Hv'e düserken, kristalizasyon süresinin artmasiyla sertlik degerinin hizla arttigi dikkati çekmektedir. Bu sertlik

degisimleri XRD analizleriyle tam bir uyum içersindedir. Kalsiyum mikasinin XRD çizgilerinin en kuvvetli oldugu isil islem 970ºC'de 1 saatlik kristalizasyon isil islemidir. Yumusak mika fazinin bu olusumuna, sertlikteki ani düsüs eslik etmektedir. Kristalizasyon süresinin artmasiyla mika fazinin ayrismaya baslamasi ve XRD analizlerinde tam olarak karakterize edilemeyen komplex silikatlarin olusumu sertlikteki gözlenen artisin muhtemel nedenidir.

Tablo 6.3'de görüldügü gibi dökülmüs ve 640ºC'de 1 saat çekirdeklendirilmis KCF caminin 998 Hv olan sertligi, potasyum mikasinin olusumu ile birlikte hemen hemen yari degerine düsmekte daha sonra fluorapatitin olusumu ile hafifçe yükselmekte ve üst kristalizasyon sicakliginda 6 saate kadar sertlikte düsme gözlenmektedir. Elde edilen bu sertlik degerleri Macor ve Bioverit I cam seramikleri için elde edilen degerlere oldukça yakindir. CF bilesiminden farkli olarak bu bilesimde sertlikte isil islem süresiyle birlikte artisin olmadigi görülmektedir. Bu durum potasyum mikasinin 920ºC'de uzun süreli isil islem sirasinda kararliligini korumasinin sonucu olup, XRD diyagramlari bu sonucu desteklemektedir

6.7 Islenebilirlik Testi

1 saat çekirdeklendirme isil islemi sonrasinda üst kristalizasyon sicakliginda 1'er saat tutulmus CF ve KCF bilesimlerine ait diskler, 5 mm'lik çelik uçla, 720 dev/dk hizla ve kontrolsüz olarak uygulanan yük altinda yaklasik olarak 15dk'da delinmislerdir. Kristalizasyon süresinin 3 saate çikartilmasiyla disklerde önemli bir derinlige inilmesine ragmen kirilma meydana gelmistir. Bu kirilmalarda malzemenin yapi ve özelliginin yani sira isleme kosullarinin da etkili oldugu kanaatine varilmistir. Yükün kontrolsüz uygulanmasi ve delme islemi sirasinda titresimlerin önlenememesi kirilmalarda etkili olmasi mümkündür. Bunun yani sira CF bilesiminde 3 saat kristalizasyon sürecinde islenebilirligi saglayan temel bilesen olan mika fazinin azalmasinin islenebilirligi olumsuz etkilemesi beklenebilir. KCF bilesiminde ise 3 saatlik kristalizasyon isil islemi uygulanan diskte meydana gelen kirilmanin dogrudan dogruya bu malzemede kristalizasyon sirasinda olusan mikro çatlaklar ve isleme kosullarindan kaynaklandigi düsünülmektedir.

Tablo 6.5'de islenebilirlik sonuçlari verilmistir.

Tablo 6.5. Islenebilirlik testleri sonuçlari

Isil Islem	CF	KCF
1 saat	15 dk 'da delindi	14 dk' da delindi
3 saat	11dk'da kirildi	8 dk'da kirildi

6.7. Yogunluk Ölçümleri

Cam seramiklerin deneysel çalismalar bölümünde tanimlanan yöntemle yapilan yogunluk ölçümlerinde, üst kristalizasyon sicakliginda 3 saat tutulmus CF cam seramiginin yogunlugunun 2.778 g/cm^3, KCF cam seramiginin yogunlugunun 2.952 g/cm^3 oldugu belirlenmistir.

Yogunluktaki bu artisi, kalsiyum mikasina göre daha yüksek yogunluga sahip olan potasyum mikasinin, kalsiyum mikasi mikasinin kismen yerine geçmesi sonucudur

6.8. Sonuçlar

1. CF bilesiminde; renksiz, saydam ve homojen camlar elde edilmistir. Bu bilesim için uygun döküm sicakligi 1350ºC'dir. KCF bilesimi için uygun döküm sicakligi yaklasik olarak 1400ºC'dir Elde edilen camlar opak yapidadir. Bu opaklasma literatürde belirtildigi gibi potasyum mikalarinda görülen faz ayrismasininin sonucudur.

2. CF bilesiminde, DTA diyagramindaki tek ekzotermik isil etki bu bilesimden beklenilen kalsiyum mikasi ve fluorapatitin birlikte kristalizasyonunu temsil etmektedir. KCF bilesiminde ise, DTA diyagramindaki I, II, III. Isil etkiler sirasiyla potasyum, fluorapatit ve kalsiyum mikasinin olusumu ile ilgilidir.

3. CF bilesiminde esas yapiyi olusturan kalsiyum mikasi üst kristalizasyon sicakliginda 1-2 saatlik sürelerde kararli olup, daha uzun kristalizasyon sürelerinde bu kararliligini kaybederek kompleks silikatlara ayrismaktadir. KCF bilesiminde ise, potasyum mikasinda uzun süreli kristalizasyon islemlerinde bu tür bir ayrisma egilimi gözlenmemistir. Ancak bu bilesimde de, kalsiyum mikasinin çok zayif bir kristallesme özelligi gösterdigi ve uzun sürelerde yine ayristigi belirlenmistir.

4. Her iki bilesimde de, çok ince taneli mikro yapilar elde edilmistir. Bu ince mikro yapilarin çekirdeklendirme etkisi gösteren MgF_2 ile ilgili oldugu beklenebilir.

5. CF bilesiminin sertligi, kalsiyum mikasinin olustugu ve kararliligini korudugu ilk 1-2 saatlik kristalizasyon sürelerinde düsmekte ve bu durumda iyi bir islenebilirlik özelligi göstermektedir. KCF bilesiminde ise, artan kristalizasyon sicakligi ve süresiyle birlikte setlikte sertlikte sürekli bir düsme meydana gelmekte ve islenebilirlik özelligini korumaktadir.

KAYNAKLAR

[1] **Bilim ve Teknoloji Ansiklopedisi**, 1991.

[2] **Bilim ve Teknik Dergisi,** Aralik 1997.

[3] **Demirkesen, E.**, "Metaldisi Mühendislik Malzemeleri Ders Notlari", I.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi.

[**4**] **Yücelen, E.**, 1999."Uçucu Küllerden Cam-Seramik Malzemelerin Üretimi", I.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Bitirme Ödevi.

[5] **Chaing, Y.M.; Birnie, D.P.; Kingery, W.D.**, 1997. "Physical Ceramics", John Wiley & Sons Inc, New York.

[6] **McMillan, P.W.**, 1969. "Glass-Ceramics", Academic Press, London.

[7] **Fanderlik, I.**, 1991. "Silica Glass and its Applications", Amsterdam.

[8] **VogelL, W.**, 1994. "Glass Chemistry", Springer-Verlag, Berlin.

[9] **Ertug, B**., 1999. "Cam ve Cam-Seramik Malzemelerin Yapilari ve Özellikleri, Cüruf Esasli Cam-Seramik Malzemeler", I.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi,Bitirme Ödevi.

[10] **Erdogan, A.**, 1993. "Li_2O-ZnO-SiO_2 Esasli Cam-Seramiklerin Kontrollü Kristalizasyonu ve Mekanik Özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, Eylül.

[11] **Pye, L.D.; Stevens, H.J.; Lacourse, W.C.**, 1993. "Introduction to Glass Science", Mc-Graw Hill, London.

[12] **Tanoglu, M.**, 1992. "Atik Kromit Cevheri Katkili Yüksek Firin Cüruflarindan Üretilen Cam-Seramiklerin Mikroyapisal ve Mekaniksel Karakterizasyonu", Bitirme Ödevi.

[13] **McColm, I.J.,** 1983. "Ceramic Science for Materials Technologist", Leonard Hill, Cambridge.

[14] **Donald, I.W.,** 1989. "Methods for Improving the Mechanical Properties of Oxide Glasses", Journal of Materials Science (24), 4177-4208.

[15] **Yilmaz, S.; Günay, V.**, 1999. "Cam-Seramik Malzemeler", Metalurji Dergisi, (23), 12-17.

[16] **Partridge, G.**, 1994. "An Overview of Glass-Ceramics. Part 1. Development and Principal Bulk Applications", Glass Techonology, (35), 116-127.

[17] **Göktas, A.A.**, 1993. "Cam-Seramikler", TÜBITAK Marmara Arastirma Merkezi Malzeme Arastirma Bölümü, 1993 Dizi Seminerleri, 1-7, Kocaeli.

[18] **Günay, V.**, 1990. "Sol-Gel Processing of Fibre Reinforced Glass and Glass-Ceramic Matrix Composites", PhD Thesis, The University of Sheffield, England.

[19] **McMillan, P.W.**, 1979. "Glass Ceramics" , 2nd Edition ,., Academic Press, , Syf. 149-150.

[20] **Madhukar, B.B.L**., 1995. "Mica and Mica Industry", S.N.P. Srivastava, Rotterdam: A.A. Balkema.

[21] **Taruta, S., Mukayama, K., Suziki, S.S., Kitajima, K., Takusagawa, N.**, 2001. ''Crystalization process and some properties of calsium mica-apatite glass ceramics'', Nagano, Japan.

[22] **Strnad, Z.**, 1986. "Glass-Ceramic Materials", Glass-Science and Technology-8, Elsevier Science, Syf. 108-110.

[23] **Chen, X., Hench, L. L., Greenspan, D., Zhong, J., X.,** 1997. ''Investigation on phase separation, nucletion and crystalization in bioactive glass ceramics containing fluorohlogopite and fluorapatite'' Ceramic International.

[24] **Harper, C.A.**, 1976. "Handbook of Ceramics, Glasses and Diamonds", Technology Seminars, Inc. Maryland.

[25] **Henchch, L.L., Wilson, J**., 1983. ''An Introduction to Bioceramics'', Singapore, Word Scientific.

ÖZGEÇMIS

1977 yilinda Kütahya'nin Altintas ilçesinde dogdu. Ilk ögrenimini Altintas Zafer Ilkokulu'nda tamamladi. Orta ögrenimini Kütahya Lisesi (orta kismi) ve lise ögrenimini Kütahya Teknik Lisesi'nde tamamladiktan sonra, 1996 yilinda girdigi Dumlupinar Üniversitesi Seramik Mühendisligi Bölümünden 2000 yilinda mezun oldu ve ayni yil I.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisligi Anabilim Dali Seramik Programi'nda Yüksek Lisans ögrenimine basladi.