İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 CAMLARININ KONTROLLÜ KRİSTALİZASYONU VE KİMYASAL KARARLILIKLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Ahmet ÇINAR

Anabilim Dalı :METALURJİ MÜHENDİSLİĞİ
Programı :MALZEME

Tez Danışmanı :Doç.Dr.Erdem DEMİRKESEN

TEMMUZ 2003

ÖNSÖZ

Cam-seramikler, uygun bileşimdeki camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen malzemelerdir.Bu malzemeler yapı ve özellikler açısından sağladıkları üstünlükler nedeniyle teknolojinin değişik dallarında önemli bir ekonomik uygulanabilirlik kazanmışlardır. Kompozit malzeme şeklinde de dizayn edilebilen cam-seramikler, gösterdikleri yüksek performans nedeniyle, yoğun araştırmaların yapıldığı bir alan olmuştur.

Cam-seramikler üzerine yapmış olduğum bu tez çalışmasında, bana her konuda yardımcı olan ve yönlendiren, Sayın Hocam Doç.Dr.Erdem Demirkesen'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam sırasında, bana olan desteklerinden dolayı Mehmet Özdoğan, Özgür Akkanat, M.Barış Ulutaş ve Ar.Gör.Cüneyt Gürcan'a teşekkür ederim. Yapmış olduğum deneysel çalışmalarda yardımlarını esirgemeyen teknisyen Nurten Dinçer ve teknisyen Hüseyin Sezer'e teşekkür ederim.

Ayrıca laboratuvarda bana mesai arkadaşlığı yapan Kadir Yalavaç'a göstermiş olduğu ilgi ve destek için teşekkür ederim

Bugünlere gelmemde bana her türlü desteği veren ailemin tüm fertlerine teşekkürlerimi sunarım.

TEMMUZ, 2003 **AHMET ÇINAR**

İÇİNDEKİLER

SEMBOL LİSTESİ **v**

TABLO LİSTESİ **vi**

ŞEKİL LİSTESİ **vii**

ÖZET **ix**

SUMMARY **x**

1.GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2.CAMLAR **3**

2.1.Camların Yapıları 3

2.2.Bağlanma Kriteri 6

2.3.Cam Oluşum Koşulları 7

3.CAM-SERAMİKLER 10

3.1.Cam-Seramiklerin Genel Özellikleri 10

3.2.Cam-Seramiklerin Teknolojik Önemi 11

3.3.Aşırı Soğumuş Sıvıların Çekirdeklenme ve Kristalizasyonu 13

3.3.1.Camların Kristalizasyonu 15

3.4.Cam-Cam Faz Ayrışması 16

3.4.1.Cam-cam Faz Ayrışmasının Kristal Çekirdeklenmesine ve Büyümesine Etkileri 18

3.5.Cam-Seramiklerin Özelliklerini Etkileyen Faktörler 19

3.5.1.Cam-Seramik Üretimi İçin Cam Seçimi 21

3.6.Cam-Seramiklerin Üretimi 23

3.7.Isıl İşlem Prosesiyle Cam-Seramiklerin Fiziksel Özelliklerinde Meydana Gelen Değişimler 25

3.8.Cam-Seramiklerin Mukavemeti 26

3.9.Cam-Seramiklerin Kimyasal Kararlılığı 29

3.10.Cam-Seramik Sistemleri 35

3.10.1.$Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ Sistemi 37

3.10.2. $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ Sisteminden Geliştirilen Cam-Seramikler 38

4.DENEYSEL ÇALIŞMALAR 44

4.1.Cam Hazırlama 44

4.2.Diferansiyel Termal Analizler 45

4.3.X-Işınları Faz Analizleri 45

4.4.Kristalizasyon Isıl İşlemleri 45

4.5.Mikroyapı Analizleri 46

4.6.Sertlik Testleri 46

4.7. Cam ve Cam-Seramiklerinin Kimyasal Kararlılıklarının Belirlenmesi 46

5.DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ 48

5.1.Çalışılan Bileşimlerin Camlaşma Özellikleri ve DTA Sonuçlar 48

5.2.Camların Kristalleşme Davranışları ve X-Işınları Analizleri 50

5.3.Cam-Seramiklerin Mikroyapıları 57

5.4.Cam ve Cam-Seramiklerin Sertlikleri 62

5.5.Cam ve Cam-Seramiklerin Kimyasal Kararlılıkları 64

5.6.Genel Sonuçlar 66

5.7.Öneriler 66

KAYNAKLAR 67

ÖZGEÇMİŞ 68

SEMBOL LİSTESİ

Z	:Valans değeri
R	:İyonik yarıçap
Q	:Aktivasyon enerjisi
ΔF	:Serbest enerji
σ	:Mukavemet
D	:Tane boyutu
λ	:Kalıntı cam fazda ortalama serbest yol
Tg	:Cam geçiş sıcaklığı
Tp_1	:Kristalizasyon pik sıcaklığı

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Camda bulunan katyonların iyonik alan mukavemetleri..... 6
Tablo 2.2. Bazı oksitlerin ergime sıcaklığı, ergime sıcaklığındaki viskoziteleri, tek bağ mukavemeti ve katyonun koordinasyon sayısı arasındaki ilişki..... 9
Tablo 3.1. Cam-seramik sistemleri ve uygulama alanları 12
Tablo 3.2. Li_2O-SiO_2-P_2O_5 cam-seramik malzemesinin ortalama kristal boyutları ve SiO_2'ce zengin fazın tahmini hacimsel oranları..... 18
Tablo 3.3. Çeşitli sistemlerdeki cam-seramik malzemelerin yoğunlukları 21
Tablo 3.4 Cam-seramikler ve diğer malzemeler için kırılma modülü değerleri..... 27
Tablo 3.5. Çeşitli cam-seramik sistemleri için kırılma modülleri 27
Tablo 3.6. pH değerlerini kontrol etmek için kullanılan çözelti bileşimleri 31
Tablo 3.7. Cam-seramik bileşimlerine örnekler..... 36
Tablo 3.8. Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 cam-seramiklerinin uygulama alanları ve özellikleri..... 43
Tablo 4.1. Deneysel çalışmalarda hazırlanan cam bileşimleri..... 45
Tablo 4.2. Cam örneklerine uygulanan ısıl işlemler..... 46
Tablo 5.1. Cam bileşimlerinin DTA verileri..... 48
Tablo 5.2. Cam ve cam-seramiklerin mikrosertlikleri..... 63
Tablo 5.3. 3P10 bileşiminin kimyasal kararlılığı..... 65
Tablo 5.4. 3P20 bileşiminin kimyasal kararlılığı..... 65
Tablo 5.5. 3P30 bileşiminin kimyasal kararlılığı..... 65
Tablo 5.6. 3P40 bileşiminin kimyasal kararlılığı..... 65

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 2.1	:SiO_2 ile Na_2O arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon sonucu oluşan camın yapısı.....	5
Şekil 3.1	:Camlarda faz ayrışmasının görüldüğü bileşim-sıcaklık-serbest enerji diyagramı.....	16
Şekil 3.2	:Sıcaklık ile ısıl işlem süresi arasındaki ilişki	24
Şekil 3.3.	:$15K_2O.85SiO_2$ camında pH değişiminin alkali kaybına etkisi.....	31
Şekil 3.4	:$15K_2O.85SiO_2$ camında pH değişiminin silika kaybına etkisi.....	32
Şekil 3.5	**:**Li_2O/Al_2O_3 oranının değişiminin farklı sürelerde tutulan numunelerin çözünürlüklerine etkileri.....	34
Şekil 3.6	:$Li_2O.SiO_2$- $Li_2O.Al_2O_3.4\ SiO_2$- SiO_2 sisteminin denge diyagramı	38
Şekil 3.7	:Sıfıra yakın termal genleşme katsayılı, saydam $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ cam-seramik malzemesinin geçirimliliği(Numune kalınlığı:4 mm.).....	41
Şekil 3.8	:Düşük termal genleşme katsayılı, saydam cam-seramik malzemenin geçirimlilik spektrumuna Co_3O_4 ve NiO'in etkisi(Numune kalınlığı:4 mm.).....	41
Şekil 3.9	:Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 sisteminin sıcaklık-zaman diyagramı.....	43
Şekil 5.1	:3P10 camının DTA diyagramı.....	49
Şekil 5.2	:3P20 camının DTA diyagramı.....	49
Şekil 5.3	:3P30 camının DTA diyagramı.....	49
Şekil 5.4	:3P40 camının DTA diyagramı.....	49
Şekil 5.5	:475^oC de 1 saat çekirdeklendirilmiş 3P10 camının XRD diyagramı.....	51
Şekil 5.6	:650^oC de 3 saat kristalleştirilmiş 3P10 camının XRD diyagramı.....	51
Şekil 5.7.	:870^oC de 3 saat kristalleştirilmiş 3P10 camının XRD diyagramı.....	52
Şekil 5.8	:Çekirdeklendirilmiş (a), 650^o C de 3 saat (b), 870^o C de 3 saat kristalleştirilmiş(c) 3P10 camının XRD diyagramları.....	52
Şekil 5.9	:450^oC de 2 saat tavlanmış 3P20 camının XRD diyagramı...	53
Şekil 5.10	:640^oC de 15 dakika tutulmuş 3P20 camının XRD diyagramı.....	54
Şekil 5.11	:730^oC de 15 dakika tutulmuş 3P20 camının XRD	

diyagramı..... 54

Şekil 5.12 :770 ^{o}C de 3 saat tutulmuş 3P20 camının XRD diyagramı..... 55

Şekil 5.13 :640 ^{o}C de 15 dakika (a), 730 ^{o}C de 15 dakika (b), 770 ^{o}C de 3 saat kristalleştirilmiş (c) 3P20 camlarının XRD diyagramları..... 55

Şekil 5.14 :3P30 camında kristalleşme sırasını gösteren XRD diyagramları. (a) 460 ^{o}C/2 saat (b), 590 ^{o}C /1 saat (c), 690 ^{o}C /1 saat, (d) 835^{o}C/3 saat..... 56

Şekil 5.15 :3P40 bileşiminde kristalizasyon sırasını gösteren XRD diyagramları. (a) 610^{o}C/1 saat, (b) 650^{o} C/ 1 saat, (c) 850^{o}C/1 saat..... 57

Şekil 5.16 :490/1 + 650/1 ısıl işlemi uygulanmış 3P10 bileşiminin mikroyapısı 58

Şekil 5.17 :490/1 + 650/3 ısıl işlemi uygulanmış 3P10 bileşiminin mikroyapısı 58

Şekil 5.18 :490/1 + 870/3 ısıl işlemi uygulanmış 3P10 bileşiminin mikroyapısı..... 59

Şekil 5.19 :495/1 + 615/3 ısıl işlemi uygulanmış 3P20 bileşiminin mikroyapısı..... 59

Şekil 5.20 :495/1 + 770/3 ısıl işlemi uygulanmış 3P20 bileşiminin mikroyapısı..... 60

Şekil 5.21 :460/2 + 590/1 ısıl işlemi uygulanmış 3P30 bileşiminin mikroyapısı..... 61

Şekil 5.22 :460/2 + 835/3 ısıl işlemi uygulanmış 3P30 bileşiminin mikroyapısı..... 61

Şekil 5.23 :510/1 + 610/1 ısıl işlemi uygulanmış 3P40 bileşiminin mikroyapısı (*40000)..... 62

Şekil 5.24 :510/1 + 850/3 ısıl işlemi uygulanmış 3P40 bileşiminin mikroyapısı..... 62

Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 CAMLARININ KONTROLLU KRİSTALİZASYONU VE KİMYASAL KARARLILIĞI

ÖZET

Cam-seramikler, uygun bileşimdeki camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen ve endüstrinin birçok dalında önemli uygulama potansiyeli kazanmış olan çok kristalli malzemelerdir. Değişik mühendislik uygulamaları için geliştirilmiş birçok cam-seramik sistemi vardır.

Bu çalışmada incelenen Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 esaslı cam-seramikler; termal şok dayanımları, mukavemetleri ve kimyasal dirençleri yüksek, P_2O_5 ile çekirdeklendirilebilen cam-seramiklerdir.

Deneysel çalışmalarda bileşimleri farklı dört ayrı camın üretimi, camlaşma ve kontrollü kristalizasyon özellikleri incelenmiştir. Saf başlangıç maddeleri kullanılarak hazırlanan ve 1350^0C'de dökülen cam örneklerine değişik ısıl işlemler uygulanarak bu ısıl işlem koşullarında meydana gelen faz dönüşümleri ve mikroyapılar, diferansiyel termal analiz, taramalı elektron mikroskobu ve X-Işınları difraksiyon teknikleri ile incelenmiştir.Kristalize olmuş camların sertlikleri ölçülmüş, asit ve baz dirençleri belirlenmiştir. Kristalleşmiş camların mikroyapı, sertlik ve asit, baz dirençleri uygulanan ısıl işlem koşullarına göre irdelenmiştir.

THE CONTROLLED CRYSTALLIZATION AND THE CHEMICAL DURABILITY OF Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 GLASSES

SUMMARY

Glass-ceramics are polycrystalline solids prepared by the controlled crystallization of suitable glasses. These materials have many applications in the industry and many glass-ceramics have been derived for different engineering applications.

Glass-ceramics derived from the Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 system posses high strength, chemical durability and thermal shock resistance. These glass-ceramics could be nucleated by P_2O_5. In this study the crystallization behaviour and chemical durability of four different glass compositions derived from the Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 system were investigated.The glass compositions were melted at 1350^oC.

The glass tansition and crystallization temperatures were measured by differential thermal analysis(DTA). The crystalline phases were identified by X-ray diffraction analysis(XRD). Microstructures developed during various heat treatments were examined by by the scanning electron microscopy.(SEM).The hardness of the samples were measured. The chemical resistance of glass and glass-ceramic samples were determined. The microstructure, hardnesses and acid, alkali solutions resistance were interpretted according to heat-teatments.

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Cam-seramikler uygun bileşimdeki camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen çok kristalli malzemelerdir.Bu malzemeler, camlardan çok daha yüksek mekanik mukavemete ve darbe direncine, daha yüksek refrakterlik özelliğine ve daha düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olabilen çok kristalli malzemelerdir.

Klasik seramik malzemelerle cam-seramik malzemeler arasında gerek üretim teknolojisi, gerekse yapı ve özellikler açısından önemli farklılıklar vardır. Klasik seramik teknolojisinde başlangıç malzemesi olarak toz halindeki oksit esaslı mineraller kullanılır.Tozlara soğuk presleme ve bunu izleyen sinterleme, sıcak presleme,slip döküm gibi tekniklerle şekil vererek sonuç ürün elde edilir. Cam-seramik teknolojisinde ise, başlangıç malzemelerinin ergitilmesi ile bir ara ürün olarak öncelikle cam üretilir. Cama daha sonra uygulanan kontrollü ısıl işlem sonucu yüksek oranda kristalleşmiş bir yapı elde edilir.

İç yapılarında boşluklar, mikro-çatlaklar ve porozite içermeyen cam-seramik malzemelerin kristalizasyon ısıl işlemi sonucunda genellikle kristalleşmiş bir yapı yerine, ısıl işlem koşullarına ve cam bileşimine bağlı olarak bir miktar kalıntı camsı faz bulunmaktadır. Ana cam içerisinde çökelen kristallerinin boyutlarının küçük olması($<1\mu m$) bu tür malzemelerin tokluk, darbe dayanımı ve aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkendir. İstenilen büyüklükte ve düzende kristal oluşumunu sağlamak için $1cm^3$ hacimde yaklaşık 10^{12}-10^{15} çekirdek oluşumu gerekmektedir. Bu yoğunlukta çekirdek sıklığı elde etmek için camın ergitilmesi ve şekillendirilmesi sürecinde çeşitli katkılar kullanılır.En önemlileri TiO_2, Cr_2O_3, ZrO_2 ve P_2O_5 oksitleri ile platin grubu metalleri, diğer asil metaller ve floritler olan bu katkılar, çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek camın kristalizasyonunda etkin rol oynamaktadır. Kristal fazların bu çekirdekler üzerinde büyümesiyle, kristalizasyon sırasında bir veya daha fazla sayıda kristal fazın çökelmesi sağlanır. Bu büyümenin morfolojisi çeşitli biçimlerde(dendritik, çubuk, levha, spiral, lamelar, sferülit, epitaksal) olabilir.

Geleneksel cam şekillendirme yöntemleri(üfleme, presleme, çekme, haddeleme, ekstrüzyon, döküm) ile üretilen cam-seramik malzemelerde amaç, kullanılan çekirdeklendiriciler ile ısıl işlem sıcaklık ve süresinin optimize edilerek, amorf olarak üretilmiş camın mikroyapısında ince taneli ve düzenli dağılmış kristallerin elde edilmesidir.

Camların mikroyapılarında gerekli faz dönüşümlerinin sağlanması ile cam-seramik eldesi Amerika Birleşik Devletleri'nde(A.B.D) Corning Glass Works'de ışığa duyarlı camlar üzerindeki araştırmalar sonucunda mümkün olmuştur. Bu araştırmalarda karışıma eklenen çekirdeklendirici malzemeler ve uygun ısıl işlemler sayesinde oluşturulan kristal taneleri, mikroyapıda düzenli olarak yayılmış ve cam malzemelerle karşılaştırıldığında daha üstün mekanik özellikler elde edilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda cam-seramik malzemeler geliştirilmiş ve ticari ürün haline getirilmiştir. Oksit esaslı çekirdeklendiriciler kullanılarak oldukça ince taneli kristal malzemelerin başarılı bir şekilde geliştirilmeleri diğer tüm camlara cam yapıcı malzemelere uygulanmış ve son yıllarda teknolojiye birçok cam-seramik malzeme kazandırılmıştır.

Bu çalışmada incelenen Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 esaslı cam-seramikler termal şok dayanımı, kimyasal kararlılığı, mukavemeti yüksek, saydam olarak elde edilebilen malzemelerdir. Deneysel çalışmalarda bileşimleri $Li_2O.2SiO_2$-$Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$. denge diyagramı üzerinde kalan ve P_2O_5 çekirdeklendirme katalisti kullanıldığı dört bileşimin camlaşma ve kristalizasyon davranışları, mikroyapıları, sertlikleri ve kimyasal kararlılıkları incelenmiştir.

2.CAMLARIN YAPILARI VE CAM OLUŞUM KRİTERLERİ

2.1.Camların Yapıları

Cam sertlik, rijitlik ve gevreklik özelliklerine sahip saydam bir madde olarak tanımlanabilir. Saydamlık dışındaki diğer özelliklerle başka katılarda da karşılaşılır. Cam sıvı durumun özelliklerini de gösteren bir malzeme olduğu için yüksek viskoziteli sıvı olarak da tanımlanmaktadır.

Cam için yapılan çeşitli tanımlamalar arasında en çok kabul göreni ASTM tarafından önerilen tanımdır. Buna göre cam, kristalize olmadan katılaştırılmış inorganik ergiyiktir. Bu tanım kristalize olmadan katılaştırılabilen organik malzemeleri ve vakum buharlaştırma tekniğiyle üretilen camları kapsamamaktadır. Bu yüzden daha geniş bir tanımlamayla cam malzemeler 10nm.'den daha uzun mesafeli atomik düzene sahip olmayan amorf malzemeler olarak tanımlanabilir. [1]

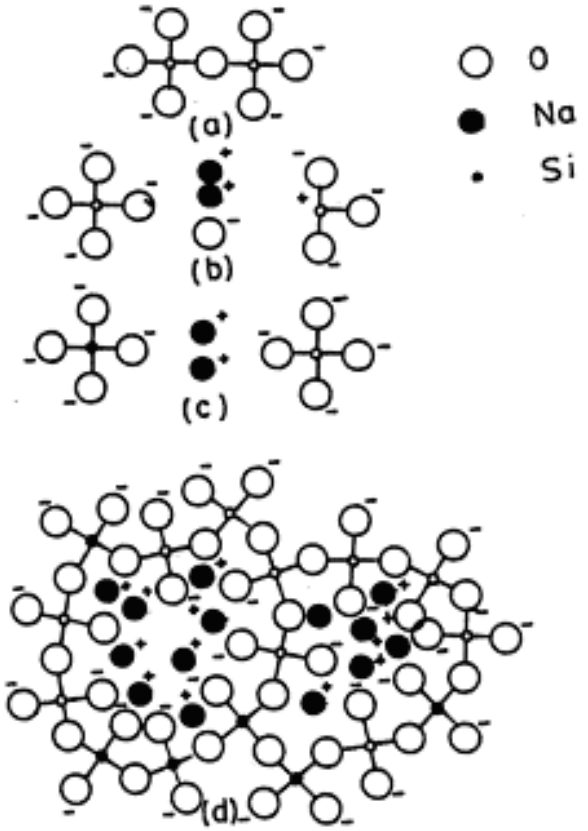
Camın gösterdiği yapıyı anlayabilmek için katı ve sıvı durumları arasındaki ilişkiye bakmak gerekir. Sıvılar için yapılan XRD analizleri belirli bir oranda düzenliliğin bu yapıda olduğunu göstermektedir. Sıvıdaki atomik veya moleküler yapı birimleri katı durumuyla aynıdır, fakat sıvı durumunda bu birimler düzenli bir yapıda değildir. Sıvı durumunda kısa mesafeli düzen gözlenirken, kristalin katılarda hem kısa hem de uzun mesafeli düzen vardır. Cam malzemenin verdiği XRD paternleri ile sıvının verdiği paternler benzerdir, bu durum camın sıvı benzeri özelliğini göstermektedir. Camın izotrop bir malzeme olması onun sıvıya benzer bir yapıya sahip olmasına başka bir kanıttır. Bunların yanısıra camın saydamlığı, çeşitli küçük partikülleri(Na iyonları) içermesi sonucu elektrolitik iletken gibi davranması, bu malzemenin sıvı benzeri yapısını gösteren diğer özellikleridir. [2]

Eğer bir saf maddenin ergiyiği soğutulursa, kristallerin oluşumuna bağlı olarak katılaşmanın görüldüğü belli bir donma noktası vardır. Fakat bazı durumlarda sıvıyı donma noktasının altına kristal oluşumuyla karşılaşmadan soğutmak mümkündür. Bu durumda oluşan yapıya 'aşırı soğumuş sıvı' denir. Eğer kristal büyümesini teşvik edici çekirdeklendirici elemanların malzemede bulunması engellenirse aşırı soğumuş

sıvı seyrek karşılaşılan bir durum değildir. Aşırı soğumuş sıvının serbest enerjisi kristalin yapıdan daha yüksek olduğu için bu yapı yarı kararlı bir durumu göstermektedir. Katı, sıvı ve cam fazı arasındaki ilişkiler ergiyiklerin soğutulması esnasında meydana gelen değişimlerin incelenmesiyle anlaşılabilir. Kristalleşen bir maddede katılaşmanın oluştuğu belli bir sıcaklık vardır ve bu sıcaklıkta genelde büzülme şeklinde bir hacim değişimi meydana gelir.Ayrıca ısı açığa çıkar. Cam durumuna soğutulan maddede hacim değişimi meydana gelmez ve sıvı fazından katı fazına geçişe bağlı olarak herhangi bir ekzotermik etki gözlenmez. Bu durumda ergiyiğin vizkositesi sıcaklık düştükçe artar ve çok yüksek değerlere ulaşarak maddenin katı gibi davranmasına neden olur. Bu yüzden cam durumu, sıvı durumunun devamıdır ve sıvı durumundan yüksek derecedeki vizkositesiyle ayrılır. Ergiyik kristalizasyonun görülebileceği fakat sıvı benzeri yapının oluştuğu sıcaklık zonunda soğutulduğu için cam aşırı soğumuş sıvı olarak nitelendirilebilir.

Ergitilip soğutulunca cam haline dönüşebilen oksitler cam-yapıcı veya ağ yapıcı oksitler(üç boyutlu sürekli ağ yapısı oluşturdukları için) olarak tanımlanırlar. Cam yapısında, cam yapıcı oksit dışında modifiye edici ve arayer oksitleri vardır. Modifiye edici oksidin sürekli ağ yapısı oluşturma özelliği yoktur(Cam yapıcı değil). Bu oksitlerin cam yapısını zayıflatıcı özelliği vardır. Na_2O modifiye edici oksitlere iyi bir örnektir. Arayer oksitleri ise, cam yapıcı özellikte olmamasına rağmen cam yapısında yer alırlar. Al_2O_3 bu tip oksitlere iyi bir örnektir. [2]

Öncelikle modifiye edici oksidin camdaki işlevini düşünürsek ve Na_2O'i örnek olarak alırsak, bu oksit silika camının yapısına girip sodyum silikat camı oluşturduğunda, cam yapısında yapısal değişimler görülmektedir. Na_2O'in yapıya girmesi sonucu, SiO_4 tetrahedronlarını bağlayan köprü oksijene ek olarak Na_2O'dan gelen oksijende yapıya girer.Böylece iki tane köprü yapıcı olmayan oksijen yapıda bulunur(Şekil 2.1). Na_2O'nin yapıya girmesi sürekli ağ yapısında boşluk oluşumuna neden olur. Na iyonları sürekli ağ yapısında boşluklarda veya arayerlerde bulunurlar(Şekil 2.1). Na_2O'in cama girmesi, camın vizkositesinin düşmesine ve termal genleşme katsayısının artmasına neden olur.Bütün bu etkilere camın ağ yapısındaki bağların zayıflaması neden olmaktadır. Li_2O, K_2O gibi diğer alkali oksitlerde cam yapısında benzer şekilde davranırlar. Toprak alkali oksitlerde(MgO, CaO, BaO) modifiye edici oksit olarak davranırlar.Metalik katyonlar arayer konumunda yer alırken, oksijen iyonları ağ yapıcı(Si) bağlanmasına katkıda bulunur.



Şekil 2.1. SiO_2 ile Na_2O arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon sonucu oluşan camın yapısı (a) SiO_2 (b) Na_2O'in yapıya girmesi (c) Na_2O'in oksijen bağını koparması (d) Na^+ iyonlarının hollere yerleşmesi. [2]

Al_2O_3 arayer oksitleri için iyi bir örnek olduğu için Al iyonunun kristal ve cam yapısındaki bulunma durumu önemlidir. Kristal yapıda Al iyonları oksijenle 4'lü veya 6'lı koordinasyon yapısında bulunarak tetrahedral AlO_4, ya da oktahedral AlO_6 yapısı oluştururlar.Tetrahedral AlO_4, SiO_4 tetrahedralarının yerini alabilir.

Bu durumda Al(+3) değerlikli olup Si iyonları (+4) değerlikli olduğu için her AlO_4 tetrahedrali için bir alkali metal iyonu nötralizasyonu sağlamak için yapıda bulunmalıdır. Al_2O_3'ün cam yapısında da aynı şekilde yer aldığı bilinmektedir. Cam yapısında nötralizasyonu sağlamak için 1gr. molekül Al_2O_3 için 1gr. molekül alkali veya toprak alkali oksit bulunmalıdır.Bu kural birçok alumina-silikat tipindeki camlar için geçerlidir.

2.2. Bağlanma Kriteri

Cam oluşum kriterleri ve oksitlerin cam yapısındaki işlevleri geometrik yaklaşımlar yanında katyon ve oksijen arasındaki bağın yapısı açısından da değerlendirilebilir. Kovalent bağ oluşturan oksitler, iyonik bağ oluşturan oksitlere göre daha kolay ağ yapısı oluşturarak cam haline dönüşürler. Bir katyonun elektronları çekme kuvveti, diğer bir deyişle kovalent bağ oluşturma özelliği, iyonik alan mukavemetine bağlıdır. Tablo 2.1'de camda bulunan katyonların iyonik alan mukavemetleri gösterilmektedir.

İyonik alan mukavemeti; $F=Z/r^2$ şeklinde ifade edilir.Burada,

Z=Valans değeri

r=İyonik yarıçap

Tablo 2.1. Camda Bulunan Katyonların İyonik Alan Mukavemetleri [2]

İyon	İyonik Yarıçap(A^0)	Alan Mukavemeti(Z/r^2)	Camdaki Yapısal Rolü
B^{3+}	0.20	75.0	Ağ Yapıcı İyonlar
P^{5+}	0.34	43.2	
Si^{4+}	0.41	23.8	
As^{5+}	0.47	22.6	
Ge^{4+}	0.53	14.2	
Be^{2+}	0.31	20.8	Arayer İyonları
Al^{3+}	0.50	12.0	
Ti^{4+}	0.68	8.7	
Zr^{4+}	0.80	6.3	
Mg^{2+}	0.65	4.7	Modifiye Edici İyonlar
Li^{+}	0.60	2.78	
Ca^{2+}	0.99	2.04	
Na^{+}	0.95	1.11	
Ba^{2+}	1.35	1.10	
K^{+}	1.33	0.57	

2.3. Cam Oluşum Koşulları:

Bazı oksitler, ergiyik durumlarından soğutulduklarında cam formunda elde edilirken bazıları kristalize olmaktadırlar. Goldschmidt(1926) cam yapıcı oksitlerin genel özelliklerini inceleyen ilk araştırmacılardan biridir. Goldschmidt'e göre bir oksidin cam yapabilme özelliği, oksijen iyonlarının, kristal yapının birim birim hücresini oluşturmak için katyon etrafında düzenlenme şekline bağlıdır. Kararlı kristal yapılarında katyonu çevreleyen anyonların sayısı, anyon ve katyonların boyutlarına bağlıdır. Geometrik yaklaşımlardan MxOy şeklindeki bir oksitte, M katyonunun koordinasyon sayısı, Rm/Ro=0.225-0.414 olması durumunda 4 olacaktır. Bu durumda katyon bir tetrahedronun merkezinde, oksijenler ise, bu tetrahedronun köşelerinde olacaktır. Goldschmidt, cam yapıcı oksitlerin koordinasyon sayılarının 4 olduğunu ve bunun cam oluşumu için bir kriter olabileceğini öne sürmüştür.

Bu konuda çalışan diğer bir araştırmacı olan Zachariesen ise, bir oksidin tetrahedral konfigürasyon oluşturmasının cam oluşumu için yeterli bir kriter olmadığına dikkat çekmiştir. Bunun nedeni olarak da, tetrahedral konfigürasyona sahip BeO'in cam olarak elde edilememesini göstermiştir. Bu durum, onun cam yapıcı oksitlerin özelliklerini daha yakından incelemesine ve "rastgele(random)" ağ teorisini geliştirmesine öncülük etmiştir. Zachariesen, cam ve kristallerdeki atomların benzer olmasından hareket ederek atomların camda da kristallerde olduğu gibi üç boyutlu ağ şeklinde bağlanması gerektiği sonucuna varmıştır. Fakat bu ağ yapısı kristallerde olduğu gibi tekrarlı değildir. XRD paternlerinden çıkan sonuçlara göre, Zachariesen bir maddenin cam fazının enerji içeriğinin kristal durumundan fazla farklı olmadığını öne sürmüştür. Bunun sonucunda cam yapıcı bir oksidin, koordinasyon sayısı cam ve kristal yapıda birbirine çok yakın olmalıdır. Bu durumda cam ve kristalin birim yapıları birbirinin aynısı olacaktır. Kristal yapıda bu yapısal birimler tekrarlı bir kafes yapısı oluştururken, cam yapısında ise bağ açılarındaki değişme sonucunda birim hücreler tekrarlı olmayan rastgele(random) ağ yapısı oluştururlar. Şekil 2.1.'de bu durum gösterilmektedir.Örnek olarak cam yapısındaki silikada Si-O-Si bağ açılarında %10'luk bir sapma vardır.

Zachariesen'e göre MxOy şeklindeki bir oksidin cam oluşturabilmesi şu kriterlere bağlıdır:

a)Bir oksijen atomu ikiden fazla M atomuna(katyon) bağlanmamalıdır.

b)M atomunu çevreleyen oksijen atomlarının sayısı az olmalıdır.

c)Oksijen polihedrası sadece köşeleri paylaşmalı, kenarları ve yüzleri paylaşmamalıdır.

d)Oksijen polihedrasındaki en az üç köşe paylaşılmalıdır.

M_2O ve MO kimyasal formülündeki oksitler Zachariesen'in öne sürdüğü koşulları karşılamamaktadır. M_2O_3 formülündeki oksitler ise, oksijen atomlarının M atomunun çevresinde üçgenler oluşturmasıyla, MO_2 ve M_2O_5 formülündeki oksitlerde ise, oksijen atomunun M atomunun çevresinde tetrahedral pozisyonda yerleşmeleriyle Zachariesen kurallarıyla uyum sağlarlar. B_2O_3 camı üçgensel birimlerden oluşan cam yapısına iyi bir örnektir. Bu yapı birçok kristalin boratlarda da bulunmaktadır.SiO_2, GeO_2, P_2O_5 bileşikleri tetrahedral konfigürasyon göstererek cam yapısında bulunurlar.

Sun tarafından ileri sürülen cam oluşum kriteri ise, oksitlerdeki tek bağ mukavemeti ile ilgilidir. Bir malzemede kristalleşme atomik yeniden düzenlenme sonucu meydana geldiğinden kristalleşme sırasında bazı bağların kopup yeniden düzenlenmeleri gerekir. Bağlar ne kadar kuvvetli olursa yeniden düzenlenme o derece yavaş olacak ve cam oluşumu kolaylaşacaktır. Sun tarafından ileri sürülen tek bağ mukavemeti yerine bağ mukavemeti ile ergime sıcaklığı arasında ilişki kuran kriter daha doğru ve hassas sonuçlar vermektedir. Bu kritere göre bağ mukavemeti/ergime sıcaklığı oranı, bağların kopması için gerekli ısıl enerjinin bir ölçüsüdür.

Stanworth tarafından ileri sürülen teoriye göre, oksitlerin cam yapıcı özellik taşıyabilmeleri için;

1)Katyon valansı 3 veya daha büyük olmalı.

2)Cam yapma eğilimi katyon boyutunun küçülmesiyle artar.

3)Anyon ve katyonun elektronegativiteleri arasındaki fark Pauling skalasında 1.5-2.1 arasında olmalıdır.

Stanworth bu kriterleri kullanarak oksitleri 4 grupta toplamıştır:

1)Kuvvetli cam yapıcılar; SiO_2, GeO_2, P_2O_5, B_2O_3, As_2O_3.

2)Orta derecede cam yapma eğilimi gösterenler:

Bunlar ancak hızlı soğutma ile cam oluşturabilirler. Sb, V, W, Mo ve Te metallerinin oksitleri bu gruba girerler.

3)Ara oksitler:

Bunların hızlı soğutma ile tek başlarına cam yapma özellikleri yoktur, ancak cam oluşturmayan oksitlerle ikili kombinasyonlarında cam yapabilirler. Aluminyum, galyum, titanyum, tantalyum, niyobyum, bizmut ve zirkonyumun oksitleri bu özelliği taşır. Örneğin Al_2O_3 tek başına cam oluşturamaz, ancak cam şebekesinin oluşumunda yer alabilirler.

4)Cam yapmayan oksitler:

Yukarıda açıklanan bu 4 kriter değişik oksitlerin camlaşma özelliklerini açıklamakla birlikte bu kriterlere uymayan bazı istisnalar vardır.

Cam yapma özelliğine sahip bazı oksitlerin ergime sıcaklığı, ergime sıcaklığındaki viskoziteleri, tek bağ mukavemeti ve katyonun koordinasyon sayısı Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Bazı Oksitlerin Ergime Sıcaklığı, Ergime Sıcaklığındaki Viskoziteleri, Tek Bağ Mukavemeti ve Katyonun Koordinasyon Sayısı Arasındaki İlişki [2]

Metal	Koordinasyon Sayısı	Tek Bağ Muk.(kcal/mol)	Ergime Sıc.(^oC)	Viskozite (Poise)
$B(B_2O_3)$	3	119	450	10^5
$B(B_2O_3)$	4	89	-	-
$Si(SiO_2)$	4	106	1710	10^7
$Ge(GeO_2)$	4	108	1115	10^7
$P(P_2O_5)$	4	111	580	5.10^7
$Sb(Sb_2O_3)$	4	112	-	-
$V(V_2O_5)$	4	85	-	-

3.CAM-SERAMİKLER

3.1. Cam-Seramiklerin Genel Özellikleri

Cam-seramikler, özel cam bileşimlerinin kontrollü çekirdeklendirilmesi ve kristalizasyonu ile elde edilen çok kristalli malzemelerdir. Cam-seramik malzemelerin araştırılması ve geliştirilmesi aşırı soğumuş sıvıların çekirdeklendirilmesi ve kristalizasyonu ile ilgilidir. Cam malzeme bu çalışmalar için kullanılan bir ham malzemedir. Çünkü bu malzemeler yüksek vizkoziteye sahiptirler. Bu yüzden çekirdeklendirme ve kristalizasyonu kontrol eden atomik yeniden düzenlenme ve difüzyon yavaş olarak meydana gelir. Çekirdeklenme ve kristal büyümesi ile ilgili çalışmalar amorf faz ayrışması incelenerek yapılmaktadır. Cam fazda elde edilebilen bileşimlerin genişliği faz dönüşümlerinin değişik kimyasal ortamlarda incelenmesine izin vermektedir. Kararlı ve kararsız yapıdaki çeşitli kristal tiplerinin katı eriyiklerin oluşumu kontrollü koşullarda incelenebilmektedir. Ergiyik cam birçok oksit , metal ve bazı tuzlar için iyi bir çözücü olduğu için bunların çekirdeklenme ve kristalizasyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır

Cam-seramiklerin üretimi, cam ve seramik malzemelerin üretiminde olduğu gibi, kristalin hammaddelerden başlamıştır. Doğal hammaddeler(quartz, spedumone, rutile) kullanıldığı gibi yapay hammaddelerde(soda, potash, lityum karbonat) kullanılabilmektedir. Karışım klasik cam ergitme fırınında ergitilmekte ve cam-seramik malzemenin ham malzemesi olan bu cam bilinen metodlarla(presleme, üfleme, çekme,...) şekillendirilmektedir. Uygulanan bu üretim teknikleri cam-seramiklerin, seramiklere göre çeşitli üstün özellikler kazanmasını sağlamıştır

Öte yandan cam ergitme teknolojisinin uygulaması sadece ergitilebilen bileşimlerin kullanımıyla cam bileşimini sınırlandırmaktadır.

Endüstriyel olarak üretime uygun ilk cam-seramik, 1950'lerde çekirdeklendirici eleman olarak TiO_2 kullanarak camın kristalizasyonunu kontrol edebilen Stookey tarafından geliştirilmiştir. Stookey, ısıl işlem uygulanarak elde edilen mikro-kristalin cam-seramik malzemenin çeşitli kristal fazları ve kalıntı cam fazı içerdiğini

bulmuştur. Bu cam ve kristalin fazların oranları, kristal tipleri malzeme özelliklerini belirlemektedir. Cam-seramiklerde en büyük ekonomik gelişme, $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ bileşimindeki ısıl genleşme katsayısı çok düşük malzemelerin geliştirilmesiyle gerçekleşmiştir.[2]

3.2. Cam-Seramiklerin Teknolojik Önemi

Cam-seramiklerin üretim prosesi öncelikle camın hazırlanması ve şekillendirilmesini içerir. Cam malzeme daha sonra kontrollü bir ısıl işlemle çok kristalli seramik malzemeye dönüştürülür. Bu şekilde seramik malzeme üretiminin, geleneksel yöntemle seramik üretimine göre birçok avantajı vardır.

Cam malzeme homojen bir şekilde elde edildiği için kimyasal olarak homojenlik kolay bir şekilde sağlanmaktadır. Homojen cama uygulanan kontrollü kristal oluşturma işlemleri çok ince taneli porozitesiz malzeme elde edilmesini sağlar. Böylece mekanik ve elektriksel özellikleri üstün malzemeler üretilir. Cam-seramik malzemelerin üretiminde hammadde olarak kullanılacak camın geniş bir kimyasal kompozisyona sahip olmasıyla ve ısıl işlem prosesinde yapılacak değişikliklerle çeşitli kristal tipleri geliştirilmektedir. Böylece cam-seramik malzemelerin fiziksel özellikleri geniş bir aralıkta değişebilmektedir. Örnek olarak, termal genleşme katsayısı çok düşük olan değerden(termal şoka dayanıklı), çok yüksek olan değere kadar(metallere çok yakın) malzeme üretmek mümkündür. Camdan cam-seramik üretiminde boyutsal değişim(%2-3), seramik malzeme üretiminde görülen %40-50'lik hacimsel büzülmeye göre çok daha düşüktür.[2]

Cam-seramiklerin mühendislik seramikleri olarak ifade edilen genel malzemeler sınıfı içerisinde yer aldığı kabul edilir. Mühendislik bakımından seramiklerin yük altında, özellikle çekme gerilmesi altında kırılganlığı sürekli olarak üzerinde durulan bir konudur. Bu nedenle seramik bir malzemeyi kullanma ihtiyacı ortaya çıktığı zaman tasarımcılar çok dikkatli davranırlar ve son çare olarak bu malzemeleri kullanırlar. Cam-seramikleri de içerisine alan seramik malzemeler grubu, genellikle mühendislik uygulamalarında kullanılan malzemelerdir. Diğer herhangi bir malzeme grubununkine benzemeyen ve bu malzemelerin karşılayamayacağı sertlik, aşınma direnci, oksidasyona, korozyona ve yüksek sıcaklıklara dayanım, boyutsal kararlılık, optik ve diğer geçirim karakterlerinin yanı sıra elektriksel özelliklerinden dolayı özel

birtakım uygulamalarda kullanılırlar. Tablo 3.1'de cam-seramik sistemleri, genel özellikleri ve uygulama alanları özetlenmiştir.

Tablo 3.1. Cam-seramik Sistemleri ve Uygulama Alanları [3]

Sistem (Katalist)	**Ana Kristal Faz**	**Özellik**	**Uygulama Alanı**
Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 (P_2O_5, ZrO_2, TiO_2)	B-Spodumene, B-Eucryptite	Düşük Isıl Genleşme, Saydamlık, Kimyasal Direnç	Mutfak Eşyaları, Teleskop Aynaları, Fırın Üstleri
MgO-Al_2O_3-SiO_2 (P_2O_5,TiO_2)	Kordiyerit	Düşük Isıl Genleşme, Yüksek Mukavemet	Füze Başlığı Radar Kubbesi
PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2	Rankinit	Isı ve Vakum Yalıtımı	Elektroteknoloji, Mikro-elektronik Devreler, Kapasitör
BaO-Al_2O_3-SiO_2 (TiO_2)	Selsian, $BaTiO_3$	Yüksek Mukavemet, Termal Şok Direnci	Mutfak Eşyaları
SiO_2-Al_2O_3 -MgO-K_2O	Flogopit, Mika	Tornalanabilir, Dielektrik Özellikler	Elektroteknoloji, İzolatör, Hermetik Eklemler
SiO_2-CaO-NaO_2 (P_2O_5)	Apatit	Vücuda Uyum, Yüksek Mukavemet, Kimyasal Direnç	Dişçilik, Vücut Protezleri
SiO_2-Al_2O_3 –MgO (TiO_2)	Mg-Al Titanat	Yüksek Sertlik, Aşınmaya Dirençli	İnşaat Malzemesi
SiO_2-Al_2O_3 –MgO (ZnO)	Volastonit	Yüksek Sertlik, Aşınmaya Dirençli	Dış Cephe Malzemesi
SiO_2-Al_2O_3 – MgO-CaO	Volastonit, Anortit, Piroksen, Diopsit	Yüksek Mukavemet, Aşınmaya Dirençli	Yer Karosu, Dış Cephe Malzemesi, Pompa, Boru

3.3. Aşırı Soğumuş Sıvıların Çekirdeklendirme ve Kristalizasyonu:

Cam-seramik üretiminde, malzemenin özelliklerini belirleyen temel adımlar, çekirdeklenme ve kristalleşme prosesleridir. Çekirdeklenme, cam malzemeye cam geçiş sıcaklığının 20-100K üstündeki sıcaklıklarda uygulanan ısıl işlemdir. Bu ısıl işlemde kristalizasyon için gereken çekirdek fazı elde edilmektedir. Çoğu durumda çekirdeklenme faz ayrışmasına bağlı olarak oluşmaktadır. Çekirdeklenme, homojen veya heterojen olarak meydana gelebilir. Homojen çekirdeklenmede, çekirdeklenme embriyoları büyüyen kristalle aynı kimyasal bileşimde, heterojen çekirdeklenmede ise, farklı kimyasal bileşimdedir. [1]

A)Homojen Çekirdeklenme:

Bu tip çekirdeklenmede bütün yabancı çekirdeklendirici elemanların etkisi engellenmelidir. Tanmann, aşırı soğumuş sıvılarda kristalizasyon davranışını incelediği çeşitli çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmalarda Tanmann, ergime sıcaklığının altında kararsız zon olarak adlandırılan, çekirdeklenmenin belirgin bir hızda olmadığı bir sıcaklık aralığının olduğunu tespit etmiştir. Bu bölgede çekirdeklendirici elemanın katkısıyla kristalleşme olmaktadır. Bu bölgenin altındaki sıcaklıklarda kristalizasyon prosesi iki faktör tarafından kontrol edilmektedir:

1)Çekirdek oluşum hızı

2)Kristal büyüme hızı

Soğuma sırasında vizkositesi hızla artarak cam malzemeler oluşturan ergiyikler, çekirdeklenme ve kristal büyümesi hızlarında maksimuma ulaştıktan sonra, sıcaklık düştükçe vizkosite arttığı için daha düşük değerlere gelirler. Eğer maksimum sayıda küçük kristaller elde edilmek isteniyorsa, çekirdeklenme hızının maksimum olduğu noktada işlem yapılmalıdır. [2]

Homojen çekirdeklenme için Becker tarafından önerilen genel denklem;

$$I=A\exp[-(\Delta F+Q)/kT] \qquad (3.1)$$

Denklem (3.1)'de Q=Aktivasyon Enerjisi, ΔF=Serbest Enerji

B)Heterojen Çekirdeklenme:

Fahrenheit, suyun bazı kapalı kaplarda başarılı bir şekilde aşırı soğutulabileceğini göstermiştir. Buz kristalleriyle aşılama sonucu veya bazen kabı açık tutarak

kristalleşme sağlanmıştır. Vonnegut bulutları çekirdeklendirip yağmur oluşturabilmek için gümüş iyodürün potansiyel bir çekirdeklendirme ajanı olduğunu tespit etmiştir. Bunun yanında bu kristalin latis parametrelerinin buzla benzer olduğunu görmüştür. Gümüş iyodürle su buharını çekirdeklendirip buz kristalleri oluştururken 4 veya 6^0C'lik aşırı soğuma yeterliyken, yapıları buzdan oldukça farklı maddelerle çekirdeklendirmede (Ör:Atmosfer tozları) faz dönüşümünü başlatmak için 20-30^0C'lik bir aşırı soğuma gerekmektedir.

Turnbull, civa damlacıklarının aşırı soğumalarında yüzey malzemesinin etkisini incelemiştir. Civa sülfitte 12^0C'lik bir aşırı soğuma değeri elde edilirken, diğer malzemelerde bu değer çok daha yüksektir(Ör:Civa iyodürde 48 ^{0}C'). Aşırı soğuma değerinin civa sülfitte düşük olmasının nedeni kristal parametrelerinin katı civa ve civa sülfitte birbirine yakın olmasıdır. Bu gözlemler bir çekirdeklendirici elemanın çekirdeklendirme potansiyelinin kristal yapısının çekirdeklendirilen faz ile olan benzerliğine bağlı olduğunu göstermektedir. Bu konudaki başka kanıtlardan biri de tane inceltmede verimliliğin, (Ör:Aluminyum içine titanyum) metal ile çekirdeklendirici elemanın düşük indeksli düzlemleri arasındaki uyumsuzluğun %10'dan az olması durumunda artmasıdır. Kristal latisleri arasındaki uyumsuzluk arttıkça çekirdeklendirme için gereken aşırı soğuma oranı artmaktadır. [2]

Turnbull ve Vonnegut heterojen çekirdeklendirme için homojen çekirdeklenme için kullanılan denklemi modifiye etmişlerdir:

$$I=A'\exp[-\Delta F\, f(\theta)/kT] \qquad (3.2)$$

Heterojen çekirdeklenmede, homojen çekirdeklenmeyi tanımlayan parametreler kullanılmaktadır. Heterojen çekirdeklenmede, sadece $f(\theta)$ terimi fazladan bulunmaktadır.

$$f(\theta)=(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)/4 \qquad (3.3)$$

Herhangi bir 180^0'den küçük temas açısı için, çekirdek oluşumunda serbest enerji engeli heterojen çekirdeklenmede homojen çekirdeklenmeye göre çok daha düşüktür. Bu yüzden heterojen çekirdeklenme homojen çekirdeklenmeye göre çok daha kolay meydana gelmektedir.

ΔF değerini düşüren heterojenlikler, aynı zamanda kuluçka(incubation) zamanını da düşürmektedir.Heterojen çekirdeklenme için;

$$t=T\ f(\theta) \qquad (3.4)$$

T=Saf camın kuluçka zamanı

$$f(\theta)=(1-\cos\theta/2)-(\cos\theta/2) \qquad (3.5)$$

Çekirdeklendirici elemanın veriminin artmasıyla kuluçka zamanı düşmekte ve bir çekirdeklendirici elemanın potansiyeli T/t ile tanımlanmaktadır.

Temel olarak heterojen çekirdeklenmede, çekirdeklendirme elemanının verimini belirleyen iki önemli kriter vardır:

(i)Çekirdeklendirici eleman ile ana faz arasındaki arayüzey enerjisi düşük olmalıdır.

(ii)Kristal yapıları birbirine benzer olmalıdır.

(iii) Çekirdeklendirici eleman cam ergitme sıcaklığında çözünür olmalıdır. Düşük sıcaklıklarda ise, çözünürlüğü düşük olmalıdır.[1]

3.3.1. Camların Kristalizasyonu

Kristalizasyon, kristalin malzemenin camın içinde büyümesidir ve bu durum cam üretimi esnasında engellenmeye çalışılır. Kristalizasyonun camın şekillendirilmesi sırasında görülmesi vizkositenin yükselmesine yol açarak şekillendirme prosesinin devam etmesini engeller. Termal genleşme katsayısı, camın termal genleşme katsayısından farklı kristal fazlarının oluşması termal gerilmelerin ortaya çıkmasına neden olur. Kristalizasyon, uygun olmayan cam bileşiminin sonucu görülebilir. Uygun bileşimde seçilmiş olmasına rağmen, camın uzun süre refrakterlerle teması cam bileşiminin değişmesine ve kristalizasyonun oluşmasına neden olabilir. Camın, kristal büyümesinin kritik bölgede uzun süre tutulduğu şekillendirme proseslerinden kaçınılmalıdır.

Cam-seramik üretiminde, çekirdeklendirme ısıl işleminden sonra daha yüksek bir sıcaklıkta yapılan ikinci bir ısıl işlem kristalizasyondur. Cam-seramik üretiminin temeli camın kristalizasyonunun sağlanmasına dayanmasına rağmen, son ürünün istenen mikroyapıda ve özellikte olması için bu kristalizasyonun kontrollü bir şekilde olması gerekmektedir. Kristalizasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak çeşitli kristal fazları malzemenin değişik bölgelerinde oluşmaktadır. Böylece aynı cam bileşiminden farklı özelliklerde cam-seramik malzeme elde edilmektedir. [2]

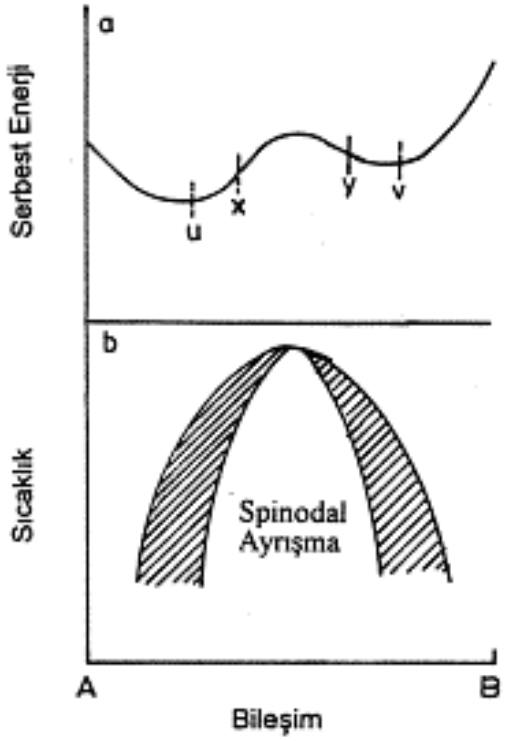
3.4. Cam-Cam Faz Ayrışması

Birçok cam yapıcı sistemin uygulanan ısıl işlemin etkisiyle iki ayrı kristalin olmayan faza ayrıştığı gözlemlenmiştir. Eğer bu faz ayrışması likidüs sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta oluşursa "kararlı karışmazlık", likidüs sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta oluşursa "yarı kararlı karışmazlık" veya "cam-cam içinde cam faz ayrışması" olarak tanımlanır. Çekirdeklenme ve büyümeden önce cam içinde faz ayrışması gerçekleşirse bu durum kinetik olarak bu prosesleri etkiler. [2]

Cam-seramiklerde yarı-kararlı karışmazlık oldukça önemli bir durumdur. Faz ayrışmasının oluşumu için iki ayrı mekanizma vardır:

a)Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması

b)Spinodal faz ayrışması



Şekil 3.1. Camlarda Faz Ayrışmasının Görüldüğü Bileşim-Sıcaklık-Serbest Enerji Diyagram.[2]

Şekil 3.1'de A ve B maddelerinin T sıcaklığındaki karışımlarının serbest enerji-bileşim eğrisi görülmektedir. Bu eğrideki iki minimum, karışımın u ve v bileşimleri arasında iki ayrı faza ayrıştığı bir durum yaratmaktadır. Düşük sıcaklıklarda serbest

enerjideki iki minimum nokta ayrılmakta, sıcaklık arttıkça birbirine yaklaşmaktadır. Şekil 3.1.'de görüldüğü gibi bu noktalar karışmazlık kubbesi oluşturmaktadır

Karışmazlık bölgesinde iki ayrı bölge vardır. x ve y noktaları serbest enerji eğrisindeki büküm noktalarıdır. Bu noktalar arasında d^2f/dc^2 negatiftir. Bu yüzden, bu bölgede bileşimdeki küçük değişimler serbest enerjide düşüşe neden olur. Bu değişimler kararlıdır ve büyüme eğilimi gösterir. Bu bölgedeki faz ayrışması, çekirdeklenme prosesine gerek duymaz ve bu ayrışma spinodal faz ayrışması olarak adlandırılır. Sıcaklık arttıkça, x ve y noktaları birbirine yaklaşarak belli bir sıcaklıkta çakışırlar. Bu noktaların birleşmesi sonucu Şekil 3.1'de görülen kapalı kubbe elde edilir. Şekil 3.1'den görüldüğü gibi, u ile x ve v ile y arasında d^2f/dc^2 pozitiftir. Bu bölgelerde bileşimdeki küçük değişiklikler serbest enerjide artışa neden olur. Bu değişikler kararlı değildir ve yeniden çözünme eğilimindedir. Bileşimdeki bu değişimler kararlı hale belli bir kritik boyutu aşınca ulaşırlar. Bu yüzden spinodal eğri dışındaki faz ayrışması çekirdeklenme ve büyüme prosesiyle gerçekleşir.

İki farklı prosesle meydana gelen faz ayrışması arasındaki farklar şunlardır:

1)Çekirdeklenme ve büyüme prosesinde, iki faz arasındaki arayüzey açık bir şekilde belirgindir. Spinodal ayrışmada ise, arayüzey difüzyonla yavaş yavaş oluşmaya başlar ve prosesin ileri aşamasında spinodal faz ayrışması sırasında ikinci fazın bileşimi proses boyunca değişir. Çekirdeklenme ve büyüme prosesinde böyle bir değişim yoktur.

2)Spinodal ayrışmada, ayrışmanın meydana geldiği bölgeler düzgün bir şekilde birbirinden ayrılmıştır. Çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasında fazlar arası mesafelerde düzensizlik vardır.

3)Faz morfolojisi açısından, çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ile kristalleşen fazlar genellikle küresel şekilli iken, spinodal mekanizmayla büyüyen kristaller temas derecesi yüksek iğnesel şekillidirler. İki mekanizma arasındaki önemli bir fark, spinodal ayrışmada ikinci faz bileşiminin ayrışma süresince değişmesine karşılık çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasında ayrışan faz bileşimi çekirdeklerin oluşum aşamasından itibaren sabittir. [2]

3.4.1 Cam-cam faz ayrışmasının kristal çekirdeklenmesine ve büyümesine etkileri

Philips ve Mc Millan Li_2O-SiO_2-P_2O_5 camlarındaki kristalizasyon prosesini incelemişler ve ince taneli mikroyapı oluşumunun cam faz ayrışmasının oluşmasından etkilendiği belirlenmiştir. İnce taneli bu mikro yapının SiO_2'ce zengin ayrışmış fazın büyüyen LS_2 kristallerini çevrelemesiyle çekirdeklenme yoğunluğundaki artış ve kristal büyüme hızındaki azalmaya bağlı olarak oluştuğu öne sürülmüştür. [4]

Burnett ve Douglas, Na_2O-BaO-SiO_2 cam sisteminde faz ayrışmasının görülmesi durumunda kristal büyüme hızlarının düştüğü belirlenmiştir. Bu durumun kristal büyümesini faz ayrışmasına uğramış partiküllerin mekanik engellemesi sonucu oluştuğu gözlenmiştir.

Tablo 3.2. Li_2O-SiO_2-P_2O_5 Cam-seramik Malzemesinin Ortalama Kristal Boyutları ve SiO_2'ce Zengin Fazın Tahmini Hacimsel Oranları [2]

Kompozisyon(mol%)			Kristal Boyutu(μm)	SiO_2'ce Zengin Fazın Hacimsel Oranı
SiO_2	Li_2O	P_2O_5		
70	30	-	126.5	0.124
69	30	1	11.7	0.183
67.5	31.5	1	42.8	0.130
66.7	33.3	-	340.0	0
75	25	-	188.0	0.298
64	35	1	65.1	0
66	33	1	53.1	0.075
74	25	1	0.37	0.353
61.3	36.7	2	1.23	0
68	30	2	0.18	0.241

Tablo 3.2.'den görüldüğü gibi P_2O_5 içermeyen camlar kaba taneli mikroyapıya sahip çok kristalli malzemeler oluştururken, cam-cam faz ayrışması çekirdeklenme yoğunluğunda artışa neden olmaktadır. P_2O_5 içeren tek fazlı camlarda P_2O_5 oranı arttıkça çekirdeklenme yoğunluğu artmaktadır. En yüksek çekirdeklenme verimliliği, P_2O_5 ve faz ayrışması gösteren camlarda elde edilmektedir. [2]

3.5. Cam-Seramiklerin Özelliklerini Etkileyen Faktörler

Cam-seramiklerin özelliklerini etkileyen faktörler şunlardır:

1)Kristalin fazların özellikleri:

Oluşan kristallerin özellikleri ürün özellikleri üzerinde en önemli etkiye sahiptir. Tekstürün etkisi çok daha azdır.

2)Tane boyutu:

Tane boyutunun küçük olması(< 1μm) mekanik özellikleri geliştirmektedir.

3)Tanelerarası bağlanma:

Bu özellik tane boyutuyla birlikte mukavemet üzerinde ve görünüş üzerinde etkilidir.

4)Kristal yönlenmesi

5)Kristalizasyon oranı ve camsı fazın dağılımı:

Cam-seramiklerin %100 kristalin yapıda olması tercih edilirse de, bu her zaman mümkün değildir. Hatta bazı uygulamalarda cam fazının olması istenir.

Cam-seramiklerin özelliklerini etkileyen bu faktörler;

a)Cam bileşimi,

b)Çekirdeklendirici eleman,

c)Isıl işlem,

kontrol edilerek değiştirilebilir.[3]

Cam-seramiklerin en önemli karakteristiklerinden biri, çok ince tane boyutuna sahip olmalarıdır ve bu özellik, malzemenin birçok yönden üstün özellikler göstermesini sağlar. Bunun dışında cam-seramiklerde, kristalin fazlar boyut olarak homojendirler ve rastgele yönlenme göstererek istenen çok kristalli yapıdadırlar. Genelde cam-seramiklerde ortalama kristal boyutu birkaç mikrondan fazla değildir. Çekirdeklenme yoğunluğunun düşük ve kristal büyümesinin sferülitik olduğu bazı malzemelerde

tane boyutu daha büyüktür ve bu tür malzemelerin mekanik mukavemetleri düşüktür. Cam-seramiklerde kristalin fazın yanında, genelde cam fazı da bulunmaktadır. Bu fazın kimyasal bileşimi, malzemenin üretildiği camın kimyasal bileşiminden farklıdır. Bunun nedeni, ham camdaki oksitlerin kristalin fazın oluşumunu sağlamasıdır.

Cam-seramiklerin özelliklerini belirlemede, kristalin ve cam fazların hacimsel oranları ile kristallerin ortalama boyutu çok önemlidir. Eğer kristalin fazların bileşimleri, hacimsel oranları ve yoğunlukları bilinirse, kalıntı cam fazının kimyasal bileşimini hesaplamak mümkündür. Bu hesaplamanın yapılması malzemenin kimyasal kararlılılığı ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi açısından önemlidir. Kristalin fazların hacimsel oranlarını belirleme de çeşitli yöntemler vardır. Bunlardan birisi, X-ışınları difraksiyon yöntemiyle fazları tanımladıktan sonra karşılaştırma paterni kullanarak kristalin faz miktarı kantitatif olarak entegre edilmiş pik şiddetlerini kullanarak hesaplanabilmektedir. Diğer bir yöntem ise, kristalin ve cam fazların uygun çözeltilerdeki farklı çözünürlüklerini kullanmaktır. Buna göre, düşük genleşmeye sahip Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 cam-seramiklerinde 0.1N HF çözeltisi kullanılarak cam fazın çözünmesi sağlanırken, kristalin fazlar (β-spodumene, rutil, aluminyum titanat) çözünmezler. Düşük genleşmeye sahip cam-seramiklerde kristalin faz oranı 0.86-0.90 arasında değişirken, kalıntı cam fazın oranı 0.1 civarındadır. Li_2O, Al_2O_3, SiO_2'e ilaveten MgO ve B_2O_3'ün olduğu sistemlerde kristalizasyonun daha düşük oranda meydana geldiği, camsı faz oranının 0.3 olduğu görülmüştür. Ana faz olarak mullit içeren BaO-Al_2O_3-SiO_2 cam-seramik sistemlerinde 0.6 oranında camsı fazın oluştuğu belirlenmiştir.

Cam-seramik mikroyapılarında kristalin ve camsı fazın değişik oranlarda olduğu durumlarla karşılaşılmaktadır. Fazların morfolojisi için de bu durum geçerlidir. Kristalin fazın hacimsel oranının düşük olduğu (<0.35-0.40) malzemelerde cam fazı kristalin fazları içeren sürekli bir matriks oluşturarak malzemenin özelliklerini etkiler. Kristalin ve camsı fazın hacimsel oranlarının aynı olduğu durumlarda, iki faz birbirine penetre olarak ağ yapısı oluştururlar. Kristalin fazın hacimsel oranının yüksek olduğu durumlarda cam fazı, kristalin faz arasında ince bir tabaka oluşturur. [4]

Cam-seramiklerin yoğunluğu, camlar ve seramiklerle aynı aralık içinde değişmektedir. Cam-seramik malzemenin yoğunluğu, içerdiği kristal ve cam fazların

yoğunluklarına bağlıdır. Camdan cam-seramiğe dönüşüm sırasında meydana gelen hacim değişimi genelde küçük olduğundan çeşitli oksitlerin cam-seramik malzemenin yoğunluğu üzerindeki etkileri, cam malzeme üzerindeki etkilerine benzerdir. Örnek olarak, BaO veya PbO'nun cam malzemede bulunması yoğunluğu arttırırken ya da Li_2O'nun bulunması yoğunluğu düşürürken, aynı durum cam-seramik malzemede de görülmektedir. (Tablo 3.3)

Yoğunluğun, ısıl işlem sonucu oluşan fazlara bağlı olarak değişimi, β-spodumene veya β-eucryptite fazlarını içeren cam-seramik malzemeler için incelenmiştir. Buna göre, 800-900^{0}C'de yapılan ısıl işlemler sonucu elde edilen malzemenin yoğunluğu, 1000-1200^{0}C'de yapılan ısıl işlemler sonucu elde edilen malzemenin yoğunluğundan %1.6 oranında farklıdır. Yüksek sıcaklıklarda (1000-1200^{0}C) yapılan ısıl işlemlerde oluşan faz β-spodumene'dir ve genelde düşük yoğunluğa sahip malzemeler yüksek ısıl işlem sıcaklığıyla elde edilirler.

Bazı cam-seramik sistemlerinde, bileşimde düşük oranda bulunan bir oksit, oluşan kristalin fazları etkileyebildiği için malzemenin yoğunluğu üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. Örnek olarak, P_2O_5 katalisti kullanılmış $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ cam-seramik sistemlerinde Al_2O_3 yerine ZnO kullanıldığında yoğunlukta düşük oranda bir artış olur. ZnO'nun oranı Al_2O_3'i geçtiğinde ise, yoğunlukta hızlı bir artış olmaktadır. Bu durum, oluşan quartz fazına bağlanmaktadır. [2]

Tablo 3.3. Çeşitli Sistemlerdeki Cam-Seramik Malzemelerin Yoğunlukları [2]

Malzeme	Yoğunluk Aralığı(g/cm^3)
$Li_2O.Al_2O.SiO_2.TiO_2$	2.42-2.57
$MgO.Al_2O.SiO_2.TiO_2$	2.49-2.68
$CaO.Al_2O.SiO_2.TiO_2$	2.48-2.80
$ZnO.Al_2O.SiO_2.TiO_2$	2.99-3.13
$BaO.Al_2O.SiO_2.TiO_2$	2.96-5.88
$PbO.Al_2O.SiO_2.TiO_2$	3.50-5.76

3.5.1. Cam-Seramik Üretimi İçin Cam Seçimi

Cam-seramik üretimi için camın bazı özelliklere sahip olması gerekir.Bu özellikler şunlardır:

1)Ergitme ve işlenme özellikleri

2)Camın kimyasal kararlılığı

3)Camın kristalizasyon özelliği

Ergitme özellikleri açısından kullanılan camın ekonomik olarak ergitmeye ve döküme uygun olması gerekir. Genel olarak ergime sıcaklığının üst sınırının 1600^{o}C'yi geçmemesi gerekir. Ergime sıcaklığının yüksek olması uçucu oksit bileşenlerinin kaybına cam fırını refrakterleri ile ergimiş cam arasında reaksiyon sonucu refrakterlerin aşınmasına cam bileşiminin değişmesine neden olur. Camın ergime sıcaklığını ve viskozitesini düşürmek için belli oranlarda alkali ilavesi yapılır.Ancak alkali ve toprak alkali oksitlerin refrakterlerle olan reaksiyonları hızlıdır. Bazı çekirdeklenme elemanları da fırın atmosferine karşı duyarlı olup redüklenme eğilimi gösterebilirler. Bu nedenle camın kontrollü koşullarda ergitilmesi gerekir.

Cam-seramik üretiminde kullanılan camlar belirli sıcaklık aralığında işlenip şekillendirilirler. Genel olarak bu sıcaklık aralığının geniş olması arzu edilir. Camın soğutulması sırasında devitrifikasyon (kristalleşme) eğilimi göstermemesi gerekir. Kontrolsüz kristalizasyon iri kristallerin oluşumuna neden olarak cam-seramiğin mekanik özelliklerini düşürür. Bunun yanısıra kristallerin oluşması vizkositeyi arttırdığından camın işlenme özelliğini bozar. Alkali metal oksitleri yüksek oranda bulunduklarında devitrifikasyon eğilimi artar. Bazı oksitler çok küçük miktarlarda bile bu eğilimi bastırırlar.Aluminyum oksit, çinko oksit, borik oksit bu amaçla kullanılırlar.[3]

Cam-seramiğin değişik ortamlardaki kullanımlarında kimyasal kararlılığı önem taşır. Kimyasal kararlılığı belirleyen cam-seramikteki kristalin fazların türleri ile kalıntı cam fazının hacim oranı ve bileşimidir. Kristalin ve cam fazın su ve diğer kimyasal maddelere karşı davranışı cam-seramiğin kimyasal kararlılığını belirler. Eğer cam-seramiğin üretildiği camın kimyasal kararlılığı yüksekse cam-seramiğin kimyasal kararlılığı da yüksektir. Bu nedenle sodyum ve potasyum oksit gibi cam kararlılığını düşüren oksitlerin yüksek oranda yapıda yer alması istenmez. MgO, CaO gibi alkali toprak oksitleri camın ve cam-seramiğin kimyasal kararlılıklarını arttırır. Benzer etkiyi boroksitte gösterir. Boroksit kalıntı cam fazına geçme eğilimi gösterir ve cam fazın kimyasal kararlılığını arttırır. Ancak cam-seramiğin refrakterliğini düşürdüğünden %2-3'den fazla ilave edilmez. Belirli bazı uygulamalarda yüksek sıcaklıklarda redükleyici gazlarla temas eden cam-seramiğin kararlılığını koruması istenir. Bu tür uygulamalar için PbO gibi kolayca metale redüklenen oksitlerin

yapıda bulunmaması gerekir. Ayrıca redükleyici veya nötr atmosferde stokiyometrik bileşimde olmayan bileşiklerin oluşumundan da kaçınılmalıdır. [2]

Camdan beklenilen en önemli özellik uzun kristalizasyon sürelerine ihtiyaç göstermeden uygun özelliklere sahip kristalleri verebilmesidir. Bazı camların kristalleşmeleri imkansız olmasa bile çok zordur ve uzun sürelere ihtiyaç gösterir.

Camın şebeke yapısını modifiye eden oksitler yüksek oranlarda bulunduklarında kristalizasyon kolaylaşır. Bu oksitler şebeke yapısındaki köprü yapıcı oksijenleri çıkararak köprü yapmayan oksijenleri sokarak şebeke yapısını zayıflatırlar. Köprü yapmayan oksijenlerin miktarı arttıkça zayıflamış şebeke yapısında atomik yeniden düzenlenmeler ve bunun sonucu kristalizasyon kolaylaşır. Ancak modifiye edici oksitlerin miktarı camın soğutulması sırasında kontrolsüz kristalizasyona yol açacak kadar olmamalıdır.

Kısaca özetlersek, cam-seramiklerin hammaddesi olan cam malzemeler birbirine zıt iki özelliği sağlamak zorundadır:

1)Ergitme ve şekillendirme proseslerinde, cam malzeme kontrolsüz kristalizasyona yeterli derecede dirençli olmalıdır.

2)Çekirdeklenme ve kristalizasyon boyunca, yüksek çekirdeklenme yoğunluğu ve homojen kristalizasyon sağlanmalıdır. [2]

3.6. Cam-Seramiklerin Üretimi

Cam seramiklerin üretimi üç aşamadan oluşur:

1)Cam üretimi

2)Camın şekillendirilmesi

3)Camın kontrollü kristalizasyonu

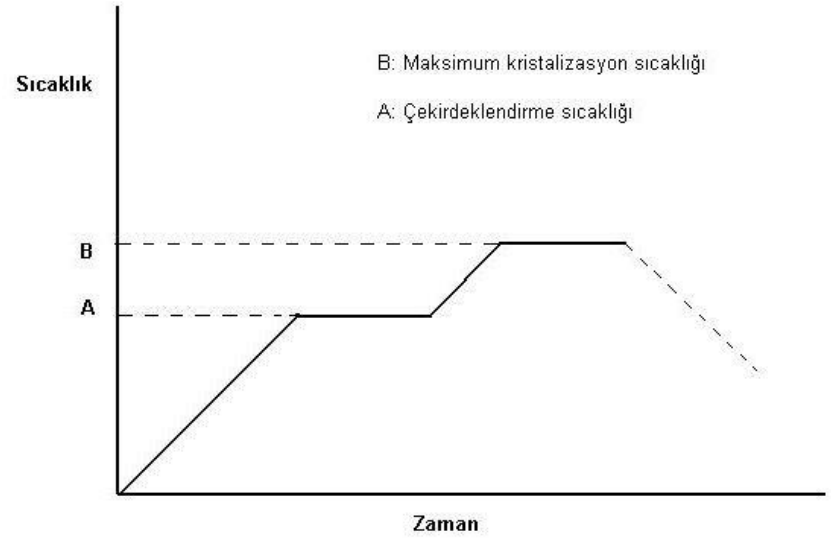
Cam seramiklerin üretimi uygun özelliklere sahip camların üretimi ile başlar. Camın ergime ve işlenme özellikleri, cam seramiğin fiziksel ve mekaniksel özellikleri cam bileşimi ile kontrol edilir. Küçük miktarlardaki empüriteler bile camların ve cam seramiklerin özelliklerini etkileyebilirler.[4]

Bu nedenle cam üretiminde kullanılan başlangıç malzemelerinin yüksek saflıkta olması gerekir. Temel bileşen olan SiO_2 %99.5 veya daha yüksek saflıktaki kuvarz kumundan sağlanılır. CaO, MgO, Na_2O, K_2O, BaO gibi diğer bileşenler genellikle

karbonat minerali şeklinde 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 ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) şeklinde ilave edilirler. Başlangıç malzemeleri tartılıp karıştırıldıktan sonra cam fırınında ergitilirler. Ergitme küçük çaplı üretimlerde potalarda, büyük miktarlarda üretim için tank fırınlarında 1250-1600 ^oC sıcaklıkları arasında yapılır. Fırın refrakteri olarak yüksek kaliteli müllit esaslı refrakterler, müllit zirkon refrakterleri ve bazı bileşimler için platin kaplı potalar kullanılır.

Camlara şekil vermede kullanılan teknikler, cam-seramik üretiminde kullanılacak camların şekillendirilmesinde de kullanılır. En basit teknik dökümdür. Bunun yanı sıra haddeleme, çekme, üfleme, presleme gibi tekniklerle: levha, şerit, boru, tüp ve çubukların üretimi mümkündür. Üretilen camlarda soğuma sırasında meydana gelen gerilmeleri gidermek için, kristalizasyon ısıl işleminden önce gerilme giderme tavlaması yapılır.

Çekirdeklendirme ve kristal büyütme ısıl işlemlerinden oluşan kristalizasyon aşamasında homojen yapılı cam, kristalin yapıya dönüştürülür. Bu amaçla uygulanan ısıl işlemlerin genel karakteri Şekil 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Sıcaklık ile ısıl işlem süresi arasındaki ilişki [2]

Kristalizasyonun ilk aşaması camın, çekirdeklenme sıcaklığına kadar ısıtılmasıdır. Normal olarak 2-10 ^oC/dk. lık ısıtma hızları kullanılır. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı vizkozitenin 10^{11}-10^{12} poise olduğu sıcaklıklara karşı gelir ve deneysel olarak belirlenir. Yaklaşık olarak cam geçiş sıcaklığını 50 ^oC üzerindeki sıcaklıklar,

çekirdeklenme için uygundur. Çekirdeklenme sıcaklığında tutma süresi cam bileşimine bağlı olarak 30dk-2 saat arasında değişebilir. Çekirdeklenme ısıl işleminden sonra kristallerin büyümesi için, cam kontrollü bir hızla daha yüksek bir sıcaklığa ısıtılıp belirli bir süre bu sıcaklıkta tutulur. Kristal büyütme sıcaklığı, numunede önemli ölçüde distorsiyon meydana getirmeyen, maksimum düzeyde kristalizasyonu sağlamaya uygun bir sıcaklık olmalıdır. Kullanılabilen maksimum sıcaklık, esas kristalin fazların yeniden çözündüğü sıcaklığın 25-50 ^{o}C altında olup deneysel olarak belirlenir. Kristalin fazların ısıl işlem sırasında oluşumu X- ışınları analizi, mikroskobik analizler ve DTA ile belirlenir. [2]

3.7. Isıl İşlem Prosesiyle Cam-Seramiklerin Fiziksel Özelliklerinde Meydana Gelen Değişimler

Isıl işlem prosesiyle meydana gelen en belirgin değişim saydam camın opak kristalin malzemeye dönüşümüdür. Cam-seramiğin opaklık derecesi, ışığın komşu kristalin arayüzeyleri üzerindeki saçınımına ve fazların kırılma indisindeki farklar nedeniyle sistem içinde arta kalan cam fazı ve kristaller arasında oluşan ışığın saçınımına bağlıdır. Kristallerin küçük ve değişik fazların refrakterlik indislerinin birbirine çok yakın olduğu durumlarda cam-seramik saydam veya yarı saydam olabilmektedir. [4]

Isıl işlem prosesi sonucu malzemede meydana gelen diğer bir fiziksel değişim yüzey pürüzlülüğü olup, elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde yüzeylerin üretildikleri, camlar kadar pürüzsüz olmadığı görülmüştür. Yüzey pürüzlülüğünün nedeni ısıl işlem prosesi sonucu yuvarlak kristal sınırların elde edilmesidir. Bu durum dalgalı bir yüzey oluşturmaktadır. Fakat yine de cam-seramiklerin yüzeyi geleneksel seramiklere göre çok daha düzgündür.

Isıl işlem prosesi esnasında hacimde meydana gelebilecek küçük değişimler nedeniyle cam-seramiğin özgül ağırlığı genelde orijinal cama göre değişiklik göstermektedir. Bu değişiklik %3'ü aşmamaktadır. Oysa geleneksel seramiklerde kurutma ve pişirme işlemleri sonucu meydana gelen hacim değişiklikleri %40-50 arasında olabilmektedir. Cam-seramiklerde meydana gelen hacim değişiklikleri orijinal camlar ile oluşan kristalin fazların özgül ağırlıklarındaki farkların bir sonucudur. Oluşan kristalin fazlar, camdan daha yüksek veya daha düşük yoğunluğa sahip olabilmektedir. [2]

3.8. Cam-Seramiklerin Mukavemeti

Cam-seramiklerin mukavemeti mikro-çatlakların dağılımına ve büyüklüğüne bağlıdır. Mukavemeti düşüren bu hataların, malzemede nerede(cam veya kristalin faz) konumlandığı hakkında kesinlik yoktur.

Bir görüşe göre, kritik hatalar kristalin fazda bulunmaktadır. Bu durumda mukavemet çok kristalli seramik malzemelerde olduğu gibi ortalama tane boyutuna bağlı olarak değişmektedir.

$$\sigma=Kd^{-1/2} \qquad (3.5)$$

Denklem (3.5)'de, σ:Mukavemet,

d:Tane boyutu'dur.

Diğer bir görüşe göre, kırılmayı başlatacak çatlaklar cam fazda bulunmaktadır. Bu durumda malzemenin mukavemeti cam fazın hacimsel oranına ve dağılımına bağlıdır. Cam fazın malzeme içindeki dağılımı, 'ortalama serbest yol' kavramıyla tanımlanmaktadır.

$$\lambda=d(1-v)/v \qquad (3.6)$$

Denklem (3.6)'da, λ:Kalıntı cam fazda ortalama serbest yol

d:Ortalama kristal boyutu

v:Kristalin fazın hacimsel oranı'dır

Kristalin fazın yüksek hacimsel oranlarında ve küçük tane boyutunda ortalama serbest yol çok küçük değerler alacaktır. Bu değer hata boyutundan da küçük olabilmektedir. Bu durum gerçekleştiğinde cam-seramik malzemede hata boyutu kristalin fazlar arası mesafeyle kontrol edilmektedir ve mukavemet $\lambda^{-1/2}$ ile doğru orantılı hale gelmektedir. [3]

Tablo 3.4. Cam-seramikler ve diğer malzemeler için kırılma modülü değerleri (Bu değerler 0.5cm. çaplı çubuklar üzerinde yapılan üç noktalı eğme deneyi ile belirlenmiştir.)[3]

Malzeme	Kırılma Modülü (MNm^{-2})
Camlar	55-70
Cam-seramikler	70-350
Elektriksel porselen(sırsız)	70-80
Elektriksel porselen(sırlı)	80-140
Yüksek alüminalı seramik(%95 Al_2O_3)	200-350

Tablo 3.4.'de verilen değerler, cam-seramiklerle, camlar ve diğer seramik malzemelerin mukavemet değerlerini göstermektedir. Ancak bir cam-seramik malzeme için saptanan mukavemet değerinin, numunenin yüzey koşullarıyla büyük oranda etkilendiğine dikkat edilmelidir.

Tablo 3.5. Çeşitli cam-seramik sistemleri için kırılma modülleri [3]

Cam-seramik sistemi	Çekirdeklendirici	Kırılma Modülü (MNm^{-2})
Li_2O-SiO_2	Yok	30-50
Li_2O-SiO_2	P_2O_5	110-398
Li_2O-ZnO-SiO_2	P_2O_5	176-340
Li_2O-Al_2O_3-SiO_2	TiO_2	112-122
MgO-Al_2O_3-SiO_2	TiO_2	119-259
CaO-Al_2O_3-SiO_2	TiO_2	120
BaO-Al_2O_3-SiO_2	TiO_2	55-64
ZnO-Al_2O_3-SiO_2	TiO_2	38-131
ZnO-MgO-Al_2O_3-SiO_2	ZrO_2	69-103
Na_2O-Al_2O_3-SiO_2	TiO_2	84
Na_2O-BaO-Al_2O_3-SiO_2	TiO_2	89-114

Tablo 3.5'de çeşitli cam-seramik sistemleri için kırılma modülü değerleri verilmiştir. Cam-seramiklerin mukavemetlerinin, cam-seramik sistemine ve uygulanan ısıl

işleme büyük oranda bağlı olduğu görülmektedir. Bu tabloya göre şu sonuçlar elde edilebilir:

1)Tablodaki ilk iki değerden yüksek mukavemet değerlerine ulaşmak için gerekli mikro-yapıyı sağlamada çekirdeklenme elemanının etkisi açıkça görülmektedir. Buna göre çekirdeklendirici olarak P_2O_5 içeren Li_2O-SiO_2 cam-seramiğinin P_2O_5 içermeyene oranla yedi kat daha mukavemetli olduğu söylenebilir. Bu malzemeler ana kristalin faz olarak lityumdisilikat fazını içermekte ve bu durum Li_2O-ZnO-SiO_2 sistemine sahip yüksek mukavemetli cam-seramikler için de geçerlidir.

2) MgO-Al_2O_3-SiO_2 sistemine sahip cam-seramikler ana faz olarak kordiyerit içerirler ve yüksek mukavemet değerlerine sahiptirler. Bunun nedenlerinden biri, kristalin fazla kalıntı cam faz arasındaki ısıl genleşme katsayısı uyumsuzluğunun düşük olmasıdır. Bu yüzden cam-seramik içerisinde mikro-gerilmeler düşük olmaktadır.

3)Lityum alumina-silikat cam-seramikleri düşük ısıl genleşme ve yüksek ısıl şok direnci nedeniyle büyük öneme sahiptir. Bu malzemelerin mukavemetleri kordierit fazını içeren cam-seramiklerden genellikle daha düşüktür. Bunun nedeni, cam-seramik içerisinde oluşan iç gerilmelerdir. Oldukça düşük ısıl genleşme katsayısına sahip β-Spodumene'in varlığı kristal çevresindeki kalıntı cam fazda çevresel çekme gerilmeleri oluşturur. Bu gerilmeler cam-seramiğin düşük mukavemete sahip olmasına yol açar. Eğer ana faz olarak yapıda β-eucryptite bulunuyorsa mukavemet çok daha düşük olur, çünkü bu faz oldukça yüksek bir negatif ısıl genleşme katsayısına sahiptir. Stookey β-Spodumene içeren cam-seramiklerin eğme mukavemetlerinin 129-143 MNm^{-2} aralığında değişirken, β-eucryptite içeren malzemelerin mukavemet değerlerinin 70-79 MN^{-2} aralığında değiştiğini göstermiştir.

Düşük ısıl genleşme katsayısına sahip fazları içermeyen, düşük alüminalı $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ esaslı cam-seramikler yüksek mukavemet değerlerine sahiptirler. Bu bileşimlerdeki malzemelerde ana kristalin fazlar lityum disilikat, kuvars veya kristobalittir. Mc Millan ve Patridge (1963a) bu tip bir malzemenin kırılma modülünün 286 MNm^{-2} olduğunu yaptıkları çalışmada belirlemişlerdir. Bu malzemenin düşük genleşmeli fazları içermediği ısıl genleşme katsayısının 102.10^{-7} olmasından çıkarılmıştır. [3]

3.9. Cam-Seramiklerin Kimyasal Kararlılığı

Bir malzemenin su veya diğer reaktiflere karşı direnci uygulama açısından çok önemlidir. Malzemede meydana gelen olaylar oldukça komplekstir. Ortam koşullarının değişmesiyle(sıcaklık ve basıncın değişimi) malzemenin kimyasal direnci de değişim göstermektedir

Kimyasal kararlılık, cam ve cam-seramiğin korozyona karşı direnç yeteneği olarak tanımlanabilir. Silikat camlarının büyük bir çoğunluğu korozyona karşı yüksek direnç gösterir. Bununla birlikte optik berraklık ve mekanik özellikler korozyondan etkilenebileceğinden, bazı korozyon mekanizmalarının incelenmesi gerekir. Cam-seramik malzemelerle yapılan deneyler, bu malzemelerin genel olarak kimyasal dayanımlarının yüksek olduğunu göstermiştir. Statik yorulma ve çatlak ilerlemesi, korozyonun silikat camlarında görülmediği düşüncesini değiştirmiştir. Deterjanla sık yıkanan camlarda görülen, parlaklığın kaybolması korozyon sonucu meydana gelen bir durumdur. Camın kimyasal kararlılığı, içerdiği oksitlerin termodinamik ve kimyasal kararlılığının fonksiyonudur. .[5]

Kararlılık = f(kinetik kararlılık)* f(termodinamik kararlılık)

Bu iki faktörün kimyasal kararlılık üzerindeki etkileri ortam koşullarına ve malzeme özelliklerine bağlıdır. Düşük sıcaklıkta sistem çok düşük termal enerjiye sahip olacak ve kinetik etki daha baskın olacaktır. Diğer yandan, malzemenin yüzey alanı geniş ve ortam sıcaklığı yüksekse termodinamik etki daha baskın olacaktır.

Cam-seramik malzemelerin kimyasal kararlılığını belirlemek için yapılan çalışmalar genellikle oldukça karmaşıktır. Bu sebeple özel test koşullarına yakın kontrollü yüzey alanına sahip numunelerin hazırlanması gerekir. Deney sonuçlarını servis koşullarıyla karşılaştırmak için sıcaklık ve bazı durumlarda basınç da arttırılarak kimyasal etki arttırılır. Bu testler sonucunda cam-seramiklerin diğer seramik esaslı malzemelerle karşılaştırılabilecek ölçüde iyi bir kimyasal kararlılığa sahip olduğu görülmüştür.

Cam-seramiklerin kimyasal kararlılığı kristalin fazların yapısına ve oranına, cam fazın bileşimine ve mikroyapıya bağlıdır. Cam-seramiklerde, farklı kristal bileşikleri kalıntı cam fazıyla birlikte bulunur.

Camların ve cam-seramiklerin kimyasal kararlılıkları, onların farklı ortamlardaki kullanımlarını belirler. Camlar ile sulu çözeltiler arasında görülen reaksiyonların

mekanizmaları ve kimyasal kararlılığı etkileyen faktörler detaylı olarak çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda silikat camlarının kimyasal davranışlarının bileşimlerine bağlı olduğu ortaya çıkmıştır. Al_2O_3'ün silikat camlarındaki yapısal rolü ve kimyasal kararlılık üzerindeki olumlu etkisi uzun zamandır bilinmektedir. Sıradan bir cam sulu çözeltilerle temas ettiğinde alkali iyonları silikaya göre tercihli olarak çözünür ve camın üzerinde alkali içermeyen bir tabaka oluşur. Bu tabakanın oluşması, alkali iyonlarının yüzeye difüzyon hızını geciktireceğinden alkali kayıp hızını düşürür. Korozyon süreci boyunca oluşan, silikaca zengin bu filmlerin, ergiyik silikadan oluşan camsı silika yapısına benzer olduğu belirlenmiştir. Silikaca zengin bu filmin kalınlığı; camın bileşimine, test koşullarına (zaman, sıcaklık, pH) bağlıdır. Benzer koşullar altında, düşük kimyasal kararlılıktaki camda, yüksek kimyasal kararlılığa sahip cama göre daha kalın bir film oluşur.[5]

Charles'a göre, alkali-silikat ve alkali-kireç-silikat camlarının sulu çözeltilerdeki korozyonu üç ayrı reaksiyona göre gerçekleşmiştir: [5]

a)Sudaki bir protonun camın yapısına girerek alkali iyonu ile yer değiştirmesi,

$$Si\text{-}OR + H_2O \leftrightarrow Si\text{-}OH + R^+ + OH^- \quad (1)$$

b)Çözeltideki hidroksil iyonunun camdaki siloksan bağını koparması,

$$Si\text{-}O\text{-}Si + OH \leftrightarrow Si\text{-}OH + Si\text{-}O^- \quad (2)$$

c)Reaksiyon (2)'de oluşan köprü yapıcı olmayan oksijen, su molekülüyle birleşerek hidroksil iyonu oluşturur ve reaksiyon (3)'e göre tekrar meydana gelir.

$$Si\text{-}O^- + H_2O \leftrightarrow Si\text{-}OH + OH^- \quad (3)$$

Yapılan deneysel çalışmalarda, çözeltinin pH'ındaki değişimin malzemenin korozyon direnci açısından kritik bir faktör olduğu belirlenmiştir. Soda-silika camı, saf su içerisine konulduğunda, su, soda ve silika çözeltisi haline gelir. Çözeltinin pH'ı konsantrasyona, soda/silika oranına bağlıdır ve sürekli değişir. Bu durumla pratikte sık karşılaşılmaktadır. Bu yüzden çeşitli cam bileşimlerindeki çözelti ve pH'a bağlı olarak incelenmiştir.

Lewins ve El-Shamy çeşitli camlarda değişik pH değerlerinin etkisini çalışmışlardır. Tablo3.6.'da kullanılan çözeltilerin bileşimleri gösterilmiştir:

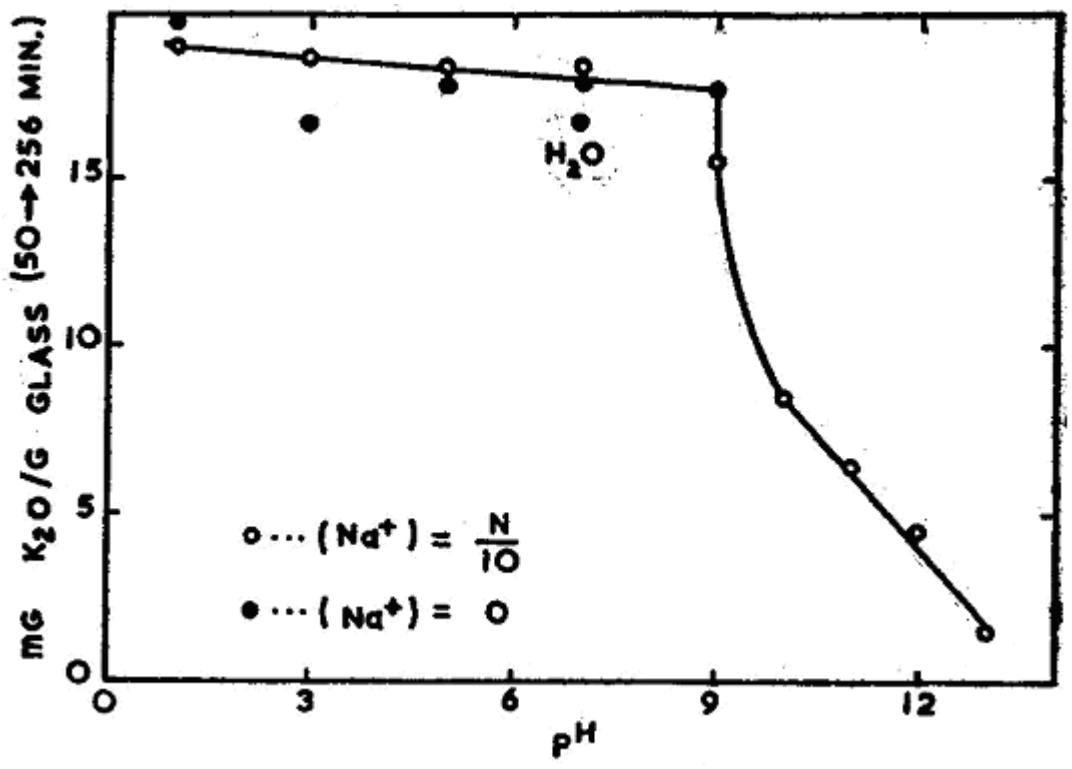
Tablo 3.6. pH değerlerini kontrol etmek için kullanılan çözelti bileşimleri [6]

pH Aralığı	**Çözelti**
1-3	HCl
5	Asetik Asit
7-9	HCl
10-11	NH_4OH / NH_4Cl
12-13	KOH, NaOH

Yapılan bu çalışmaya göre camlardaki alkali kaybının pH'a göre değişimini iki grupta toplamak mümkündür:

1)Alkali kayıp hızı çözeltinin pH'ı 1-9 arası olduğu durumlarda pH'dan bağımsızdır.

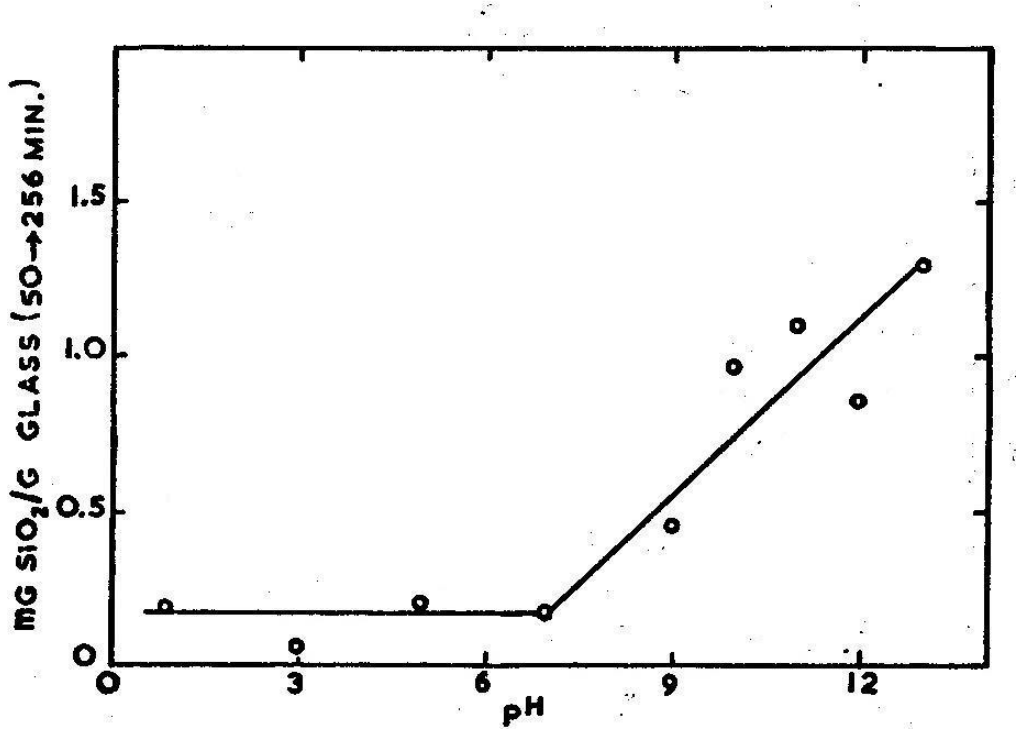
2)Çözeltinin pH değeri 9'u geçtiğinde alkali kayıp hızı düşmektedir. Bu eğilim iki bileşenli soda, potasyum ve lityum camları için gösterilmiştir.(Şekil 3.3)



Şekil 3.3. $15K_2O.85SiO_2$ camında pH değişiminin alkali kaybına etkisi (35^0C**)** [6]

Lewins ve El-Shamy'nin yaptığı bu çalışmada silikanın kayıp hızı pH değişimine bağlı olarak incelenmiştir. Buna göre Şekil 3.4.'den görüldüğü gibi pH değeri 9'u

geçtiğinde silikanın kayıp hızı artmaktadır. Ortamın pH'ının 9'dan küçük olduğu durumlarda silika kaybı pH değerinden bağımsızdır.



Şekil 3.4. $15K_2O.85SiO_2$ camında pH değişiminin silika kaybına etkisi (35^0C) [6]

Alkali çözeltiler Si-O bağını zayıflatarak cam yapısını deforme eden OH^- iyonlarını içerirler. NaOH içeren çözeltiler, KOH çözeltilerinden daha koroziftirler. Alkali çözeltilere NaCl eklendiğinde çözelti daha korozif hale gelir. Bu durumda alkali ortamda, malzemede ağırlık kaybı ile zaman arasında doğrusal ilişki olduğu söylenebilir. Fakat bu durum ortamdaki OH^- iyonu konsantrasyonunun değişmediği durumlarda söz konusudur. OH^- iyonu konsantrasyonu düştükçe ağırlık kaybı-zaman ilişkisi, silikat ve hidro-silikatların oluşumuna bağlı olarak parabolik hale gelir.

Pratikte çözünme hızı, çözeltideki SiO_2 konsantrasyonundan etkilendiği gibi camın yapısından temasta olduğu çözeltiden de etkilenir. Camın temasta olduğu çözeltiye korozyon inhibitörleri ilave edilerek çözünme hızı kontrol altına alınabilir. Çözünme hızının zamana bağlı olması, prosesin, aktivasyon özelliğinin olduğunu göstermektedir. Prosesin aktivasyon enerjisi soda-silikat, borosilikat camları için ölçülmüş ve $72kjmol^{-1}$ ortalama değeri bulunmuştur. Bulunan bu deneysel değer, Na^+iyonunun soda-silikat camlarındaki self-difüzyonu için gereken aktivasyon enerjisine yakındır. Bu yüzden Na^+ iyonunun difüzyonu korozyon sürecini kontrol edebilmektedir. [7]

Alkali silikat camlarında alkali konsantrasyonu azaldıkça çözünmenin azaldığı belirlenmiştir. Camın kimyasal kararlılığının faz ayrışmasından da etkilendiği saptanmıştır. Faz ayrışmasına uğramış borosilikat camı, genelde, kimyasal dayanımı yüksek silikaca zengin faz ve B_2O_3 miktarı yüksek kolayca çözünebilen diğer fazı içermektedir. [8]

Alkali-silikat camlarının su ile reaksiyonunda ilk aşama camdaki alkali iyonlarının sudaki H^+ iyonları ile yer değiştirmesidir.

$$Li^+(cam) + H^+(su) \rightarrow H^+(cam) + Li^+(su) \quad (1)$$

Reaksiyon(1)'in hızı Li^+ ve H^+ iyonlarının cam içindeki inter-difüzyonuna bağlıdır. Alkali-silikat camlarında mukavemeti sağlayan temel mekanizma Si-O ağ yapısıdır. Bu ağ yapısı su ile reaksiyon sonucu reaksiyon(2)'ye göre deforme olur.

$$Si\text{-}O\text{-}Si + H_2O \rightarrow SiOH + HOSi \quad (2)$$

Reaksiyon (2) camın gerilme altında kırılmasına neden olan temel mekanizmadır. Camsı silika oda sıcaklığında bu reaksiyona göre çok yavaş su ile reaksiyona girerken, alkali-silikatların su ile reaksiyonu çok daha hızlıdır. Reaksiyon (1)'de görülen iyon değişimi alkali-silikat camlarını çok daha reaktif hale getirmektedir. Yapılan deneylerde camla temas halindeki suyun pH'ı sabit tutulduğunda bile camın reaktivitesi artmaktadır. Camın artan bu reaktivitesi Si-O latisindeki Li iyonlarının daha küçük H iyonlarıyla yer değiştirmeleri sonucu oluşan gerilmeye bağlanmaktadır. [8]

Doremus R.H. ve Kay J.F.'nin yaptığı çalışmalarda; Si, Al, Li, Mg'un oksitlerini içeren cam ve bu camdan üretilen(TiO_2 çekirdeklendirici kullanılan) cam-seramik malzemelerin kimyasal dayanımları belirlenmiştir. Cam-seramik malzemenin düşük reaktivitesi yapıdaki β-Spodumene kristallerinden kaynaklanmaktadır. Bu düşük reaktivitenin bu kristallerin yapısına bağlı olduğu belirlenmiştir. [9]

β-Spodumene'nin yüksek kimyasal dayanımının sebepleri şunlardır:

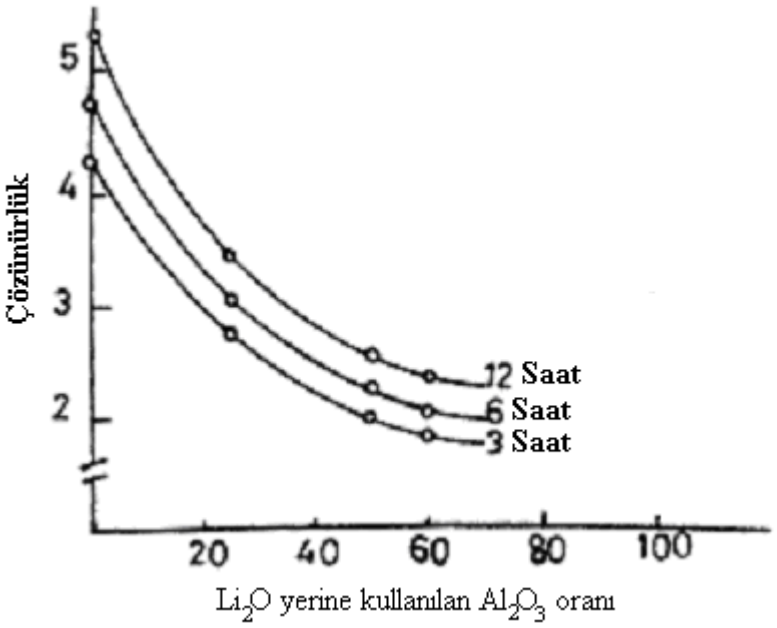
(1) İyon değişiminin olmaması (H^+ iyonu ile Li^+ iyonu arasında)

(2)İyon değişiminden sonra reaksiyonun ilerlememesi

Ahmed A.A. tarafından yapılan çalışmalarda faz ayrışması gösteren camların kimyasal kararlılığının, faz ayrışması göstermeyen camlara göre çok daha düşük olduğu belirlenmiştir. Örnek olarak; Li_2O-SiO_2 sistemindeki camlarda görülen faz

ayrışması sonucu iki ayrı faz oluşmaktadır. Bunlar; suda ve asitlerde çözünürlüğü düşük olan silikaca zengin faz ve asitlerde çözünürlüğü yüksek lityumca zengin diğer fazdır. Faz ayrışmasına uğramış camların kimyasal direnci, kimyasal kararlılığı düşük olan faz tarafından belirlenmektedir. [5]

Saloma N.Samia ve Salman S.M.'nin yaptığı çalışmalarda Li_2O.(MnO, CaO) MgO-Al_2O_3-SiO_2 bileşimindeki cam-seramiklerin kimyasal kararlılığı HCl kullanılarak belirlenmiştir. MgO yerine MnO kullanıldığında malzemenin çözünürlüğünün arttığı, CaO yerine MnO kullanıldığında ise çözünürlüğün azaldığı görülmüştür. Li_2O yerine Al_2O_3 kullanıldığında malzemenin kimyasal dayanımı belirgin bir şekilde artmıştır. Bu çalışmaya göre, malzemenin kimyasal dayanımı temel olarak camda bulunan çeşitli oksitlerin oranlarına (MgO/MnO, CaO/MnO, Li_2O/Al_2O_3) bağlı olduğu belirlenmiştir. Bileşimde Al_2O_3 miktarı arttıkça çözünürlüğün azalması düşük reaktiviteli β-Spodumene fazının, daha kolay çözünen lityum-silikat fazlarına göre ana faz olarak yapıda bulunması yol açmaktadır. Li^+ iyonlarının cam matriks içindeki oranının azalması malzemenin çözünürlük direncini arttırmaktadır. Bu durum, Al_2O_3 içeren malzemelerde Al_2O_3/Li_2O oranının artmasıyla malzemenin kimyasal direncinin artmasının nedenlerinden biridir.(Şekil 3.5) [10]



Şekil 3.5. Li_2O/Al_2O_3 oranının değişiminin farklı sürelerde tutulan numunelerin çözünürlüklerine etkileri [10]

Cam-seramiklerde kimyasal olarak ilk etki camsı fazda görülür. Bu yüzden cam-seramiklerin kimyasal direncinde camsı fazın önemli bir etkisi vardır. Çözünmenin

ilk aşamasında camsı fazda bulunan mobilitesi yüksek katyonlar(alkali metal iyonları) ile $H^+(H_3O^+)$ iyonları arasında değişim olmaktadır. Camsı fazdaki alkali metal iyonlarının, kristalin fazdaki benzer iyonlara, göre hareketliliklerinin yüksek olması camsı fazın reaktivitesini yükseltir ve kimyasal direncinin düşük olmasına neden olur[10]

3.10. Cam-Seramik Sistemleri

Endüstriyel olarak üretilen cam-seramikleri aşağıdaki gibi gruplandırmak mümkündür. [2]

A)Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 Sistemi (LAS Sistemi):

Çok düşük ısıl genleşmeli cam-seramikler bu gruptadır. Çekirdeklendirici olarak metal (Au, Ag, Pt) titanyum oksit, metalik fosfat veya diğer bazı oksitler kullanılabilir. Camın ergime, işlenme ve kristalizasyon özelliklerini modifiye etmek için alkali metal oksitleri ile alkali toprak oksitleri ilave edilir.

B) MgO - Al_2O_3- SiO_2 Sistemi (MAS Sistemi):

Bu gruptaki cam-seramikler alkali metal iyonlarını içermezler. Bu nedenle elektrik dirençleri yüksek, dielektrik kayıpları düşüktür. Yüksek mekanik mukavemet kristalin yapılı β-kordiyerit (2MgO-2 Al_2O_3-5 SiO_2) fazının varlığından ileri gelir. Cam karakteristiklerini modifiye etmek için bazen az miktarda alkali ilavesi yapılır. Çekirdeklendirici olarak Ti_2O (% 7-15) veya Pb_2O_5 (%0.5-6) kullanılır. Bu gruptaki bazı cam bileşimleri tabloda gösterilmiştir.

C) Li_2O- MgO- SiO_2 Sistemi:

Bu gruptaki cam-seramikleri bileşimleri Tablo 3.7'de c1-c3 referans numaraları ile verilmiştir. Bazı bileşimlerin ısıl genleşme katsayıları çok yüksek olup 140.10^{-7} ye kadar çıkabilmektedir. Metalik fosfatların kristalizasyon katalisti olarak kullanıldığı cam bileşimi; SiO_2(51-88), MgO(2-27), Li_2O(9-27),P_2O_5(0.5-6) ağırlık yüzdesi arasında değişir.

Tablo 3.7. Cam-Seramik Bileşimlerine Örnekler [2]

Cam No	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	BaO	ZnO	PbO	CdO	Li_2O	K_2O	B_2O_3	Ti_2O	Pb_2O_5	ZrO_2	F
a1	73.5	16.2	-	-	-	-	-	-	4.3	-	-	6.0	-	-	-
a2	67.8	20.8	-	-	1.0	1.0	-	-	3..9	-	-	5.5	-	-	-
a3	68.0	21.0	-	-	-	-	-	-	4.0	1.0	-	6.0	-	-	-
a4	63.6	19.8	2.8	2.7	-	-	-	-	8.1	-	-	-	3.0	-	-
a5	55.9	18.9	-	-	-	-	-	-	22.2	-	-	-	3.0	-	-
b1	42.8	30.2	14.0	-	-	-	-	-	-	-	-	13.0	-	-	-
b2	45.2	29.5	10.4	-	-	-	-	-	-	1.8	-	10.8	-	-	2.3
b3	46.7	28.9	13.3	-	-	-	-	-	0.9	-	-	10.2	-	-	-
b4	64.8	18.5	9.3	-	-	-	-	-	-	-	-	7.4	-	-	-
b5	52.3	20.3	24.4	-	-	-		-	-	-	-	-	3.0	-	-
b6	59.4	17.9	19.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.0	-	-
c1	73.1	-	7.0	-	-	-	-	-	10.5	-	6.4	-	3.0	-	-
c2	67.9	-	15.5	-	-	-	-	-	13.6	-	-	-	3.0	-	-
c3	64.7	7.7	11.7	--	-	-	-	-	12.9	-	-	-	3.0	-	-
d1	58.1	-	-	-	-	15.8	-	-	23.1	-	-	-	3.0	-	-
d2	48.2	-	-	-	-	39.2	-	-	9..6	-	-	-	3.0	-	-
d3	44.4	-	-	-	-	48.1	-	-	4.5	-	-	-	3.0	-	-
d4	37.2	-	-	-	-	50.5	-	-	9.3	-	-	-	3.0	-	-
d5	59.2	-	-	-	-	13.1	14.0	-	9.0	2.0	-	-	2.7	-	-
d6	47.8	-	-	-	-	11.0	29.9	-	7..3	1.6	-	-	2.4	-	-
e1	50.9	23.2	-	-	-	18.5	-	-	-	-	-	7.4	-	-	-
e2	49.0	19.6	-	-	-	29.4	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-
e3	27.0	17.0	-	-	-	36.0	-	-	-	-	16.0	-	-	4.0	-
e4	-	6.0	-	5.0	-	50.0	-	-	-	-	40.0	-	-	4.0	-
e5	-	6.0	-	17.8	-	50.0	-	-	-	-	39.0	-	-	-	-
f1	53.4	17.7	-	6.7	-	-	-	-	-	-	-	11.1	-	-	-
f2	66.7	15.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11.1	-	-	-
f3	48.2	17.6	-	-	21.9	-	-	-	-	-	-	12.3	-	-	-
f4	39.5	21.9	-	-	26.3	-	-	-	-	-	-	12.3	-	-	-
f5	31.1	15.5	-	-	-	-	42.3	-	-	-	-	11.1	-	-	-
f6	15.6	4.4	-	-	-	-	68.9	-	-	-	-	11.1	-	-	-
f7	27.3	27.3	-	-	-	-	-	36.3	-	-	-	9.1	-	-	-
f8	44.7	22.3	-	-	-	-	-	22.3	-	-	-	10.7	-	-	-

D)Alkali İçermeyen Yüksek ZnO'li Sistemler:

ZnO- Al_2O_3- SiO_2 sistemlerinde alkali oksitleri içermeyen cam-seramiklerin bileşimi tablo 3.7'de e1 ve e2 olarak verilmiştir. SiO_2'nin B_2O_3 ile kısmen yer değiştirdiği bileşim e4 ve e5 olup akma özelliklerinin uygun olmaları nedeniyle özel kaplamalarda kullanılırlar.

E) Değişik Alumina-Silikat Sistemlerinden Türetilen Cam-Seramikler:

Yukarıda açıklanmış bileşimlere ilave olarak diğer değişik oksitleri içeren cam-seramik bileşimleri f1-f8 referans numaraları ile gösterilmiştir. Tablo 3.7'den görüldüğü üzere bu gruptaki cam-seramik bileşiminde SiO_2-Al_2O_3 oksitleri yanı sıra CaO,BaO,PbO,CdO gibi toprak alkali oksitler ve çekirdeklendirici olarak TiO_2 mevcuttur. [2]

F) LiO_2-ZnO- SiO_2 Sistemi**:**

LiO_2-ZnO- SiO_2 sistemi içinde yer alan cam-seramikler yüksek mekaniksel mukavemet ile beraber geniş bir aralıkta değişebilen ısıl genleşme özelliklerine sahiptir. Cu, Ag, Au gibi metaller veya metalik fosfatlar kristalizasyon katalisti olarak kullanılır. Esas yapı bileşenlerinin ağırlık yüzdeleri; SiO_2:34-81, ZnO:10-59, Li_2O:2-27 arasında değişir.[2]

3.10.1. $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ Sistemi

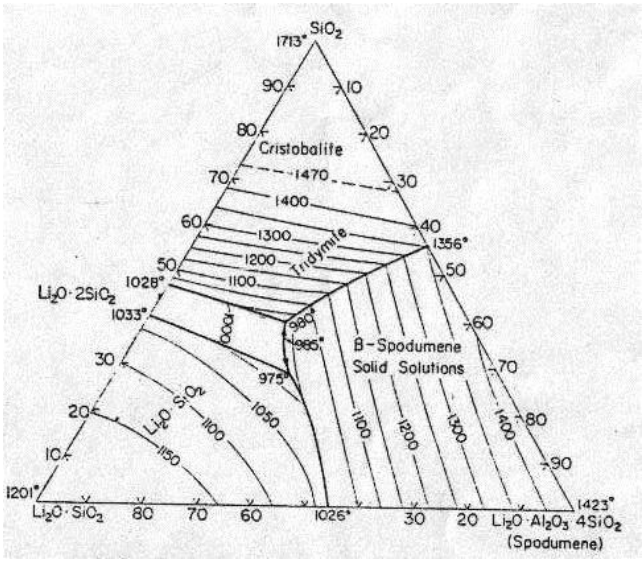
Ticari olarak üretilen ilk cam-seramik Corning firması tarafından Pyroceram ismiyle fırın-soğutucu malzemesi olarak satılmıştır. Bu malzemenin en önemli özelliği, termal şoklara dayanıklı olmasıdır. Bu özellik malzemedeki birincil kristal fazın çok düşük termal genleşme katsayısına sahip olmasına dayanmaktadır. Buna göre malzeme, ısıtma veya soğutma sırasında büyük boyutsal değişimlere uğramamakta ve kırılmaya yol açacak şiddetli gerilmeler oluşmamaktadır. Bunu sağlayan kristalin faz Spodumene veya daha doğru bir deyişle Spedumone katı çözeltisidir.[2]

Lityum minerallerinin düşük termal genleşme özelliği ilk olarak Hummel tarafından açıklanmıştır. Daha sonra Smoke, $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ sisteminde termal genleşmenin negatif olduğu iki alanı tanımlamıştır. Cam-seramik malzemelerde en büyük ekonomik gelişme, $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ bileşimindeki düşük ısıl genleşme katsayısına sahip malzemelerin geliştirilmesiyle sağlanmıştır. Bu bileşimdeki cam-seramikler

yüksek(high) quartz veya keatite yapısının yarı-kararlı katı eriyiklerini içermektedirler. [11]

3.10.2. $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ Sisteminden Geliştirilen Cam-Seramikler

Bu bileşimler çok düşük termal genleşme katsayısına sahip cam-seramiklerin geliştirildiği malzemelerdir. Ana bileşimlerin dışında, bu cam bileşimleri çekirdeklendirme katalisti olarak TiO_2, P_2O_5 içerirler. Cam bileşimine ergitme ve işleme prosesini veya kristalizasyon özelliklerini geliştirmek için değişik bileşimler katılmaktadır. (Alkali ve toprak alkali oksitler). Bazı durumlarda ise, çok düşük konsantrasyonda bulunan bir bileşim, kristalizasyon davranışını önemli bir şekilde etkileyebilir.[2]



Şekil 3.6. $Li_2O.SiO_2$- $Li_2O.Al_2O_3.4\ SiO_2$- SiO_2 sisteminin denge diyagramı [2]

$Li_2O.SiO_2$- $Li_2O.Al_2O_3.4\ SiO_2$- SiO_2 sisteminin denge diyagramı Şekil 3.6.'da gösterilmiştir. Ticari kompozisyonların çoğu bu sistem içinde yer almaktadır. Oluşan fazlar, uygulanan ısıl işleme ve Al_2O_3 içeriğine bağlıdır. $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ sisteminden üretilen cam-seramikler çok yüksek termal şok direncine sahiptirler ve termal genleşme katsayıları 0 ile $20*10^{-6}$/K arasında değişirler. Bu malzemeler saydam veya opak olarak üretilebilirler. [2]

Kontrollü çekirdeklendirme ve kristalizasyon ısıl işlemi uygulanarak benzer bileşimler ana faz olarak β-quartz içeren(yarı kararlı bir faz) bir cam-seramik malzemeye dönüştürülebilirler. Bu cam-seramiklerin en önemli özelliği saydam olmalarıdır. Bu durumda $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ sisteminde bileşimde çok düşük oranda Al_2O_3 bulunduğunda oluşan ana faz $Li_2Si_2O_5$'dir. Artan Al_2O_3 içeriğiyle kararlı faz

β-Spedumone ($Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$) veya β-eucryptite ($Li_2O.Al_2O_3.2SiO_2$)'tir. Bu cam-seramiklerin kimyasal dayanımı ve termal şok dirençleri çok yüksektir. β-Spedumone fazını içeren cam-seramikler yüksek termal şok dayanımlarından dolayı fırın panellerinde kullanılmaktadır. β-Spedumone ve mullit fazlarının karışımını içeren malzemeler ise, türbinlerin ısı değiştiricilerinde kullanılmaktadır. [11]

Maksimum kullanım sıcaklığı oluşan kristalin fazlara bağlıdır. β-quartz katı eriyik fazını içeren cam-seramikler 700^oC'ye kadar kullanılırken, keatite katı eriyik fazını içeren cam-seramikler 850^oC'ye kadar kullanılabilmektedir. [11]

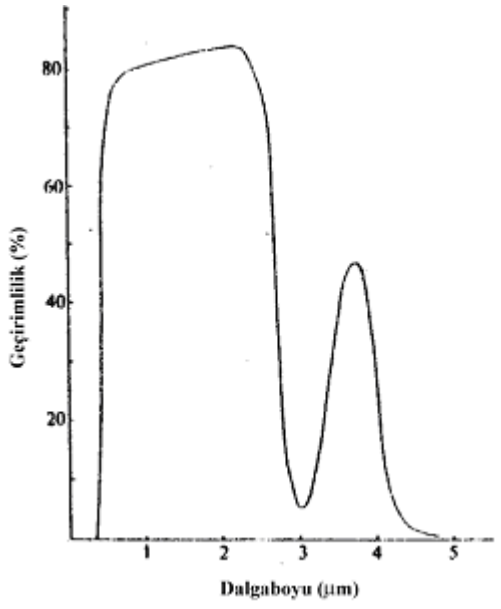
Lityum Alumina Silikat bileşikleri düşük sıcaklıklarda, sıkıştırılmış (stuffed) düzensiz yapıda β-quartz (hekzagonal) şeklinde kristalleşerek $LiAl_xSi_{3-x}O_6$ (Virgilite) stokiyometrisinde bileşik oluştururlar. Yüksek sıcaklıklarda ise, keatite (tetragonal) formunda kristalleşerek $LiAlSi_3O_8$ (β-Spodumene) bileşiğini oluştururlar. β-quartz'ın (SiO_2'nin hekzagonal allotropu) faz kompozisyonu, cam kompozisyonuna bağlı olarak $Li_2O.Al_2O_3.2SiO_2$-SiO_2 aralığında değişir. Lityum Alumina Silikat cam-seramiklerinde oluşan β-quartz (virgilite) fazlarında eucryptite ($Li_2O.Al_2O_3.2SiO_2$) stokiyometrisi dışındaki fazlar yarı-kararlıdır. β-spodumene, keatite (SiO_2'nin tetragonal allotropu) benzeri bir yapıya sahiptir. Bu yapı sıkıştırılmış silika yapısıdır. Bu durumda β-spodumene, keatite yapısındaki bazı Si atomlarının yerinin Al atomları tarafından alındığı ve yapının yük dengesini sağlamak için eşit sayıda Li iyonunun arayerlere konumlandığı kristal yapısındadır. Lityum Alumina Silikat cam-seramiklerinde ana faz olarak β-quartz (Virgilite) $Li_xAl_xSi_{3-x}O_6$ veya β-spodumene (keatite) katı eriyiği fazları, düşük oranda kalıntı cam fazı ve diğer ikincil fazlarla (Lityum Silikatlar) birlikte oluşmaktadır. [11]

Genelde cam-seramikler opak malzemelerdir. Fakat çeşitli kristalin fazları içeren bazı cam-seramik malzemeler saydam olarak üretilebilmektedirler[8]. Bunlar, boşluk içermeyen, kristal boyutu küçük (50-100nm) ve kristalin fazla cam fazın refraktif indeksinin birbirine yakın olduğu malzemelerdir. Lityum Alumina Silikat cam-seramikleri de saydam olarak üretilebilen cam-seramik malzemelerdendir. Bu cam-seramiklerdeki β-quartz katı çözeltisi fazı, malzemenin termal şok dayanımının ve saydamlığının yüksek olmasını sağlar. Malzemenin saydamlığının nedeni, β-quartz katı çözeltisi fazını içeren lityum-alumina silikat cam-seramiklerinin çok ince tane yapısına (50-100nm) sahip olmasıdır. Termal şok direnci yüksek ve saydam lityum-alumina-silikat cam-seramikleri elde etmek için yapıdaki β-quartz katı çözeltisi

formundaki fazın keatite katı çözeltisi formundaki faza dönüşümü engellenmelidir. Çekirdeklendirme ve kristalizasyon sürecini kontrol ederek yüksek saydamlık ve termal şok dayanımında malzeme elde edilebilmektedir. Saydam cam-seramik malzeme üretebilmek için kristal boyutlarının görünür ışığın dalga boyunun (500nm.) altında olması gerekir. Bunun için uygun ısıl işlem prosesi uygulayarak malzemede yüksek çekirdeklenme yoğunluğu(10^{22} çekirdek/m^3) elde edilmelidir. [11]

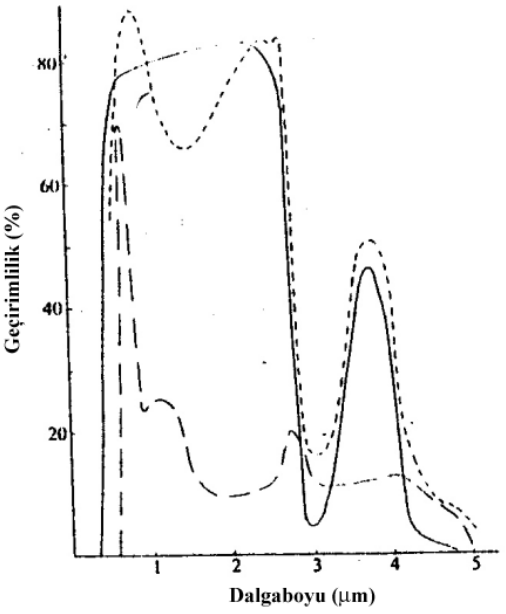
Saydam ve termal şok direnci yüksek lityum-alumina-silikat cam-seramikleri teleskop aynaları ve lazer malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler sıcaklık değişimine bağlı boyutsal kararlılığın yüksek olması sonucu optik bozulma azaltılmakta (aynalar) ve frekans kararlılığı (lazerler) sağlanmaktadır. Bu tür cam-seramiklerin diğer bir uygulama alanı ise, fırınlarda kullanılan ısıtıcı plakalarıdır. Bu tür uygulamalarda istenen malzeme ürün ince (4mm.) olduğu için tek aşamalı bir prosesle elde edilmektedir.

Lityum-alumina-silikat cam-seramiklerinde farklı oksitler (P_2O_5, TiO_2, ZrO_2) çekirdeklendirici eleman olarak kullanılmaktadır. Çekirdeklenmenin kinetiği ve cam-seramik malzemenin özellikleri çekirdeklendirici oksitlerin konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Saydam lityum-alumina-silikat cam-seramiklerinin üretiminde çoğunlukla TiO_2/ZrO_2 karışımı çekirdeklendirme elemanları kullanılmaktadır. Bunun sonucunda oluşan çekirdeklendirici fazlar, kübik ZrO_2 veya $TiZrO_4$'dür. Bu fazlar üzerinde β-Eucryptite katı çözelti kristalleri oluşmaktadır. TiO_2/ZrO_2 molar ilişkisinin doğru seçimi malzemenin saydamlık özelliğini geliştirmektedir.[11]. Elde edilen malzemeler genelde %70 oranında kristalin ve saydamdırlar. Çok düşük termal genleşmeye sahip lityum-alumina-silikat cam-seramik malzemesinin tipik bir geçirgenlik eğrisi Şekil 3.7'de gösterilmiştir. [12]



Şekil 3.7. Sıfıra yakın termal genleşme katsayılı, saydam $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ cam-seramik malzemesinin geçirimliliği. (Numune kalınlığı:4 mm.) [12]

Bu malzemelerde renklendirici katkıların etkisi çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir. NiO ve CoO'in geçirgenliği 1-2μm bandında düşürdüğü görülmüştür(Şekil 3.8). V_2O_5'in ise, geçirgenliği görünür bölgeye doğru genişlettiği belirlenmiştir. Opak cam-seramikler, saydam cam-seramiklere göre daha yüksek ısıl işlem uygulanarak geliştirilmektedir.



Şekil 3.8. Düşük termal genleşme katsayılı, saydam cam-seramik malzemenin geçirimlilik spektrumuna Co_3O_4 ve NiO'in etkisi. (Numune kalınlığı:4 mm.) [12]

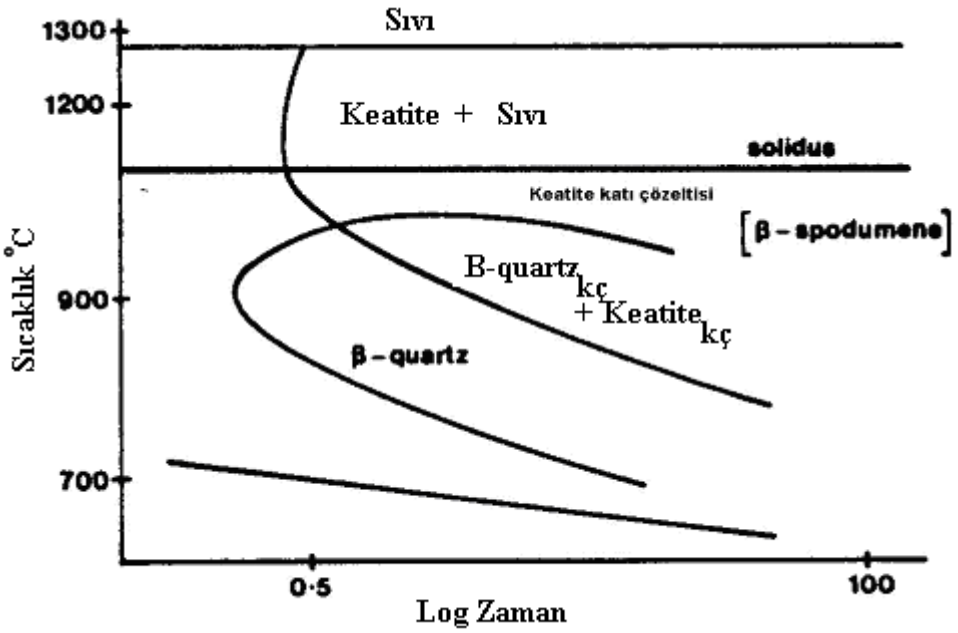
Lityum-alumina-silikat cam-seramiklerinde, düşük aluminalı bileşimlerde ana faz olarak $Li_2O.2SiO_2$, ikincil faz olarak ise α-quartz oluşur. Bu malzeme yüksek alüminalı bileşimlere göre daha yüksek termal genleşme katsayısı gösterir. Yapılan çalışmalar sonucunda ZrO_2 katkısının 500^0C civarında uygulanan ısıl işlemlerde çekirdeklenme yoğunluğunu arttırdığı ve %2 (mol) oranında katıldığında yarı saydam, %3(mol) oranında katıldığında ise, saydam cam-seramik malzemelerin üretilebildiği görülmüştür. Bu malzemelerde 0.7μm boyutunda kristaller olmasına rağmen, saydam olmaları malzemedeki cam ve kristalin fazların rekraktif indekslerinin benzer olmasına bağlanmaktadır.

Lityum-alumina-silikat cam-seramiklerinin ısı iletimi endüstriyel camlardan biraz fazla fakat seramik malzemelerden (Al_2O_3, AlN,…) oldukça düşüktür. Uygulamada ürünlerin kullanılabileceği maksimum sıcaklık malzemede bulunan kristalin fazlara bağlı olarak değişmektedir. β-quartz katı çözeltisi içeren, saydam lityum-alumina-silikat cam-seramikleri

700^0C'ye kadar olan uygulamalarda kullanılırken, keatite (β-Spodumene) katı çözeltisi içeren malzemeler 850^0C'ye kadar olan uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu malzemelerin düşük ısıl iletkenliği, lityum-alumina-silikat cam-seramiklerinin en önemli uygulama alanlarından olan fırın panellerinin verimli kullanımı için önemli bir etkendir. Enerjinin ısıtma bölgesinde yoğunlaşması, ısıtma panelindeki enerji kayıplarını azaltır. Uygun boyutlarda ısıtıcı eleman ve onların iyi derecede ısı yalıtım ve radyasyon özellikleriyle, yüksek ısıl verimlilik ve kısa pişirme süreleri elde edilmektedir. Tablo 3.8'de Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 cam-seramiklerinin uygulama alanları ve özellikleri gösterilmiştir. [12]

Tablo 3.8. Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 Cam-Seramiklerinin Uygulama Alanları ve Özellikleri [12]

Özellik	Özel Parçalar	Isıtıcı Paneli	Fırın Camı	Isıtıcı Kap
Termal Genleşme Katsayısı(*10^{-6}/K)	0±0.5(0^0-50^0C)	0±0.15(20^0-700^0C)	0±0.30(20^0-700^0C)	1.0-2.0(20^0-700^0C)
Isı İletimi(100^0C)(W/m.K)	1.64	2.2	2.0	2.0
Maksimum Kullanım Sıcaklığı (^{0}C)	150	700	700	850
Mukavemet(N/mm^2)	90	110	75	140



Şekil 3.9. Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 sisteminin sıcaklık-zaman diyagramı [4]

Şekil 3.9'da Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 sisteminde sıcaklık ve zamana bağlı olarak oluşan fazlar görülmektedir.

4.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Cam Hazırlama

Deneysel çalışmalarda, bileşimleri Tablo 4.1'de verilen camlar hazırlanmıştır. Hazırlanan camların bileşimi Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 denge diyagramında $Li_2O.2SiO_2$ (LS_2)-$Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$ (LAS_4) denge diyagramı üzerinde kalmaktadır. Tüm bileşimlerde çekirdeklendirme katalisti olarak kullanılan P_2O_5 %3 olarak sabit tutulurken, kristalin yapının %97'sini oluşturan LS_2 - LAS_4 karışımında LAS_4 oranı %10, 20, 30 ve 40 olarak değiştirilmiştir. Bu bileşimsel değişikliklere göre camlar 3P10 3P20 3P30 ve 3P40 şeklinde kodlandırılmışlardır. 3P simgeleri camlardaki %3 P_2O_5'i temsil ederken, 10, 20, 30 ve 40 ise kristalin yapıdaki β-Spodumen'in (LAS_4) ağırlık yüzdesini göstermektedir. Camların hazırlanmasında başlangıç malzemesi olarak yüksek saflıkta (Merck kalitesi) Li_2CO_3, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ve P_2O_5 kullanılmıştır. İstenilen bileşimi verecek şekilde hazırlanıp elektronik terazide tartımları yapılan başlangıç malzemeleri kuru halde agat havan içinde karıştırılıp homojenleştirildikten sonra platin kroze içinde SiC dirençli elektrik fırınında 1350-1400^{0}C sıcaklık aralığında ergitilmişlerdir. Homojen camların elde edilebilmesi için ergimiş cam damıtık su içine dökülmüş, kurutma ve öğütme işlemlerinden sonra tekrar ergitilmişlerdir. Bu işlemler en az üç defa tekrarlandıktan sonra ön ısıtılmış grafit kalıplara dökümleri yapılmıştır. Üretilen tüm örnekler mikroyapı ve sertlik deneylerinde kullanılmıştır. Bunun yanısıra kristalizasyon davranışını belirlemek, diferansiyel termal analizlerde kullanmak ve kimyasal kararlılığı belirlemek amacıyla suya dökülen camlar kurutulup öğütüldükten sonra elenmiş ve –1.6+1mm. boyut dağılımına sahip granüler malzemeler elde edilmiştir. Elde edilen silindirik cam örnekleri ile granüler cam malzemelerine gerilme giderme tavlaması uygulanmış ve fırında 5^{0}C/dak. hızla soğutulmuşlardır.

Tablo 4.1. Deneysel Çalışmalarda Hazırlanan Cam Bileşimleri

Cam Kodu	Bileşim (%Ağ)			
	SiO_2	Li_2O	Al_2O_3	P_2O_5
3P10	76.18	18.16	2.66	3
3P20	74.68	17.01	5.31	3
3P30	73.17	15.86	7.97	3
3P40	71.66	14.71	10.63	3

4.2.Diferansiyel Termal Analizler (DTA)

-1.6+1mm. Boyut dağılımına sahip granüler malzemelerin diferansiyel termal analizleri 10^0C/dak. Isıtma hızı ile yapılmıştır. DTA analizi Rigaku Thermoflex marka cihazda yapılmıştır.

4.3. X-Işınları Faz Analizleri

Farklı sıcaklıklarda kristalizasyon ısıl işlemi uygulanmış örneklerde, ısıl işlem süresine bağlı olarak oluşan kristal yapılı fazları karakterize etmek için X-ışınları difraktometresinde sistematik faz analizleri yapılmıştır. Difraksiyon diyagramlarındaki veriler X-ışınları JCPDS kartlarındaki verilerle karşılaştırılarak oluşan fazlar tanımlanmıştır. X-ışınları analizleri CuKα (λ=1.54Å) radyasyonu ile $2\theta=10\text{-}75^0$ aralığında $0.07^0 2\theta$/sn. çekim hızında yapılmıştır.

4.4.Kristalizasyon Isıl İşlemleri

Isıl işlemler, numunelerin altına özel refrakteri yerleştirilerek silisyum-karbür dirençli elektrik fırınında 5-10ºC/dak. ısıtma hızı ile normal atmosfer koşullarında yapılmıştır. Camın tavlanması, çekirdeklenme ve kristal büyütme ısıl işlemleri şeklinde uygulanan bu işlemlerde camların DTA diyagramlarında ısıl etkilerin görüldüğü sıcaklıklar esas alınmıştır. Kristalizasyon sırasında, ısıl işlem süresine bağlı olarak gelişen faz ve mikroyapıların analizi için bazı örnekler belirli periyotlarla fırından alınarak havada soğutulmuşlardır. Uygulanan ısıl işlemler Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Cam Örneklerine Uygulanan Isıl İşlemler

Bileşim	Isıl İşlem(^{0}C/saat)
3P10	490/1+650/1
	490/1+650/3
	490/1+870/3
3P20	495/1+615/1
	495/1+615/3
	495/1+770/3
3P30	460/2+590/1
	460/2+590/3
	460/2+835/3
3P40	510/1+610/1
	510/1+610/3
	510/1+850/3

4.5. Mikroyapı Analizleri

Kristalizasyon ısıl işlemlerinin uygulandığı cam-seramik örneklerinde, kristalizasyon koşullarına bağlı olarak gelişen mikroyapılar, parlatılıp HF çözeltisi ile dağlanan örneklerin altın ile kaplandıktan sonra taramalı elektron mikroskobunda(SEM) karakterize edilmesiyle incelenmiştir (Jeol 3SP 840).

4.6. Sertlik Testleri

Cam ve cam-seramik numunelerin Vickers sertlik değerleri(D.P.H), 136º lik elmas piramit uç kullanılarak "Tukon-Tester Model LL" marka Vickers sertlik ölçme cihazında belirlenmiştir. Sertlik ölçümleri 1000 g. yük altında yapılmıştır.

4.7. Cam ve Cam-Seramiklerinin Kimyasal Kararlılıklarının Belirlenmesi

Her gruptaki cam ve cam-seramiklerin saf su, asit ve baz dirençlerinin belirlenmesi amacıyla saf su ve farklı konsantrasyonlardaki HCl, H_2SO_4, NaOH çözeltileri ile deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde 250ml.'lik çözelti hacmi, 2.5g.'lık -

1.6+1mm.tane boyutuna sahip granüler malzeme kullanılarak incelenmiştir. Deneyler çözeltinin kaynama sıcaklıklarında ve 5 saatlik sabit bir sürede yapılmıştır. Çözelti buharlaşmasını önlemek ve böylece bütün deneylerin sabit bir hacimde yapılmasını sağlamak için spiral soğutucular kullanılmıştır. 5 saatlik deney süresi sonunda çözeltilerden alınan numuneler, sırasıyla saf su ve alkol ile yıkandıktan sonra etüvde 200^0C'de kurutulmuşlardır. Bu numuneler daha sonra hassas terazide tartılarak ağırlık kayıpları belirlenmiştir.Kimyasal kararlılık testleri %10HCl, %20HCl, %20H_2SO_4, %10NaOH konsantrasyonlarındaki çözeltilerde ve damıtık suda yapılmıştır. Her bir konsantrasyondaki deney üç kez tekrarlanmış ve elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır.

5.DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ

5.1. Çalışılan Bileşimlerin Camlaşma Özellikleri ve DTA Sonuçları

Çalışılan bileşimleri oluşturan karışımların 1300-1350 ^{o}C de ergitilmeleri ve ısıtılmış veya ısıtılmamış kalıplara dökülüp soğutulmaları sonucu saydam, renksiz, homojen camlar elde edilmiştir. Kalıpta soğuma ve tavlama sıcaklıklarında tutma sırasında kontrolsüz bir kristalleşme eğilimi gözlenmemiştir. Camların ergime/döküm sıcaklıkları ile yapılarındaki hava habbelerinin uzaklaştırılması için gerekli sıcaklık alümina içeriklerinin artmasıyla yükselmiştir. Bu sonuç, alüminanın camın ergime sıcaklığını ve viskozitesini arttırıcı özelliğinden kaynaklanmaktadır.

Dökülmüş durumdaki camların DTA verileri Tablo 5.1'de, DTA diyagramları Şekil 5.1, 5.2, 5.3 ve 5.4'de verilmiştir. Tüm diyagramlarda endotermik karakterli ilk ısıl etkiyi, ekzotermik karakterli kuvvetli bir ısıl etki izlemektedir. Orta ve yüksek sıcaklıklarda, çok zayıf ekzotermik ısıl etkiler de seçilmektedir. Endotermik ısıl etki cam geçiş sıcaklığını, ekzotermik ısıl etkiler ise camsı fazdan çökelen kristallerin oluşumunu temsil ederler. Bu ısıl etkilerin, hangi fazların oluşumu ile ilgili oldukları, bu sıcaklıklara ısıtılan örneklerin x-ışınları analizleriyle belirlenmiş olup aşağıdaki bölümde açıklanmıştır.

Tablo 5.1. Cam bileşimlerinin DTA verileri

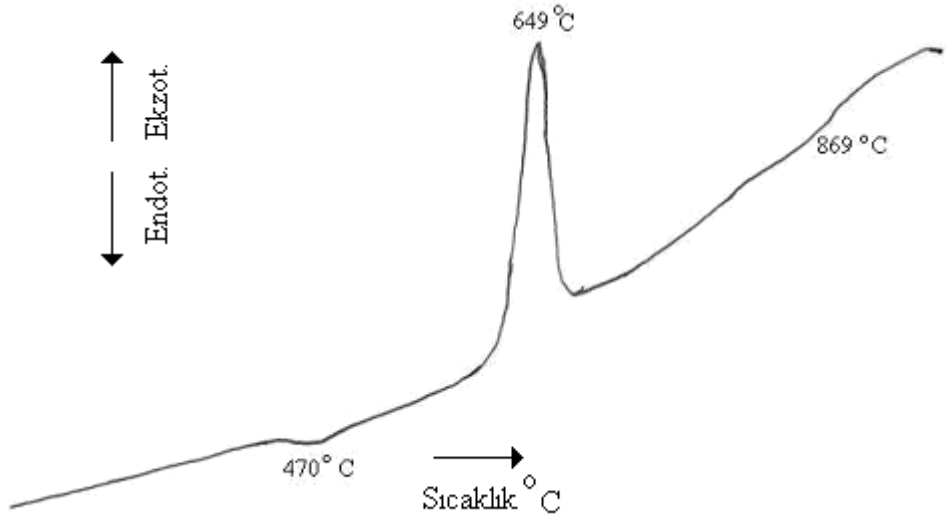
Bileşim	Tg(^{0}C)	Tp_1(^{0}C)	Tp_2(^{0}C)	Tp_3(^{0}C)
3P10	470	649	869	-
3P20	480	645	774	-
3P30	480	606	697	872
3P40	490	621	657	853

Tg-Cam-Geçiş Sıcaklığı

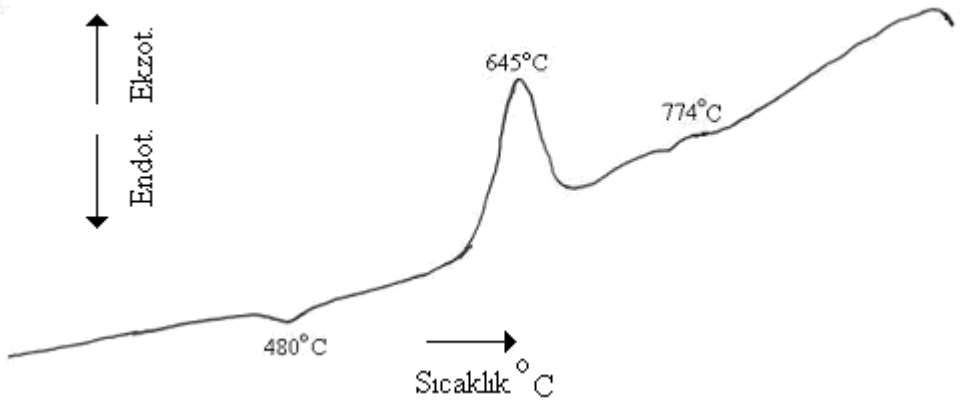
Tp_1-Birinci Kristalizasyon Piki

Tp_2- İkinci Kristalizasyon Piki

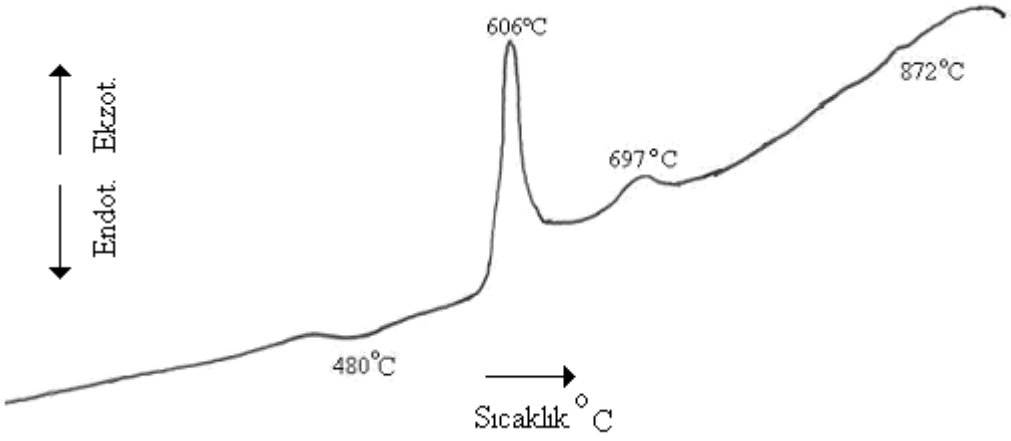
Tp_3-Üçüncü Kristalizasyon Piki



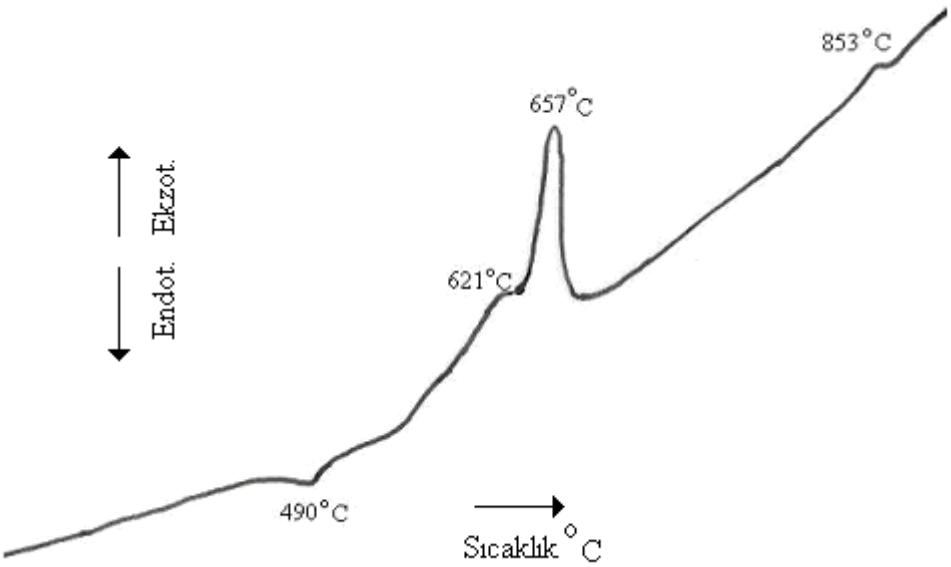
Şekil 5.1. 3P10 camının DTA diyagramı



Şekil 5.2. 3P20 camının DTA diyagramı



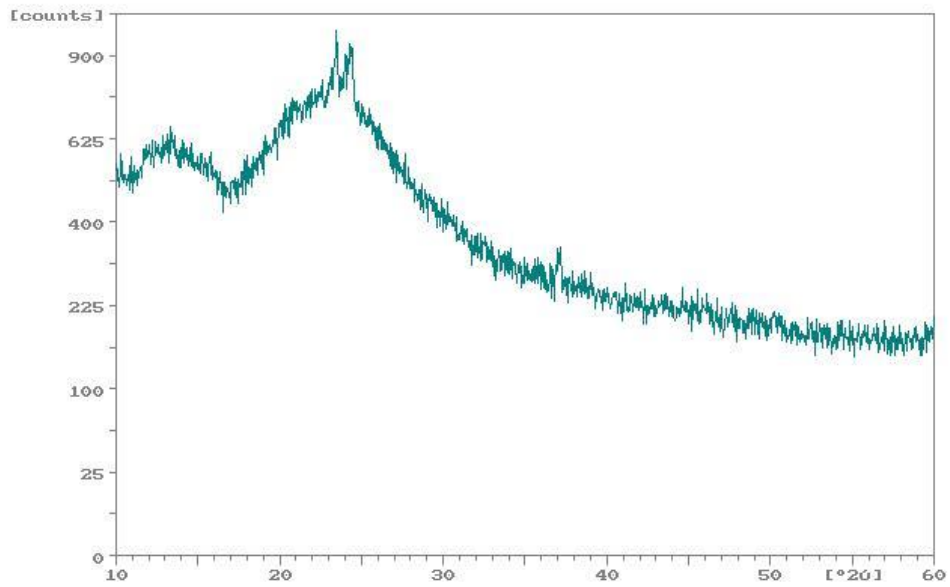
Şekil 5.3. 3P30 camının DTA diyagramı



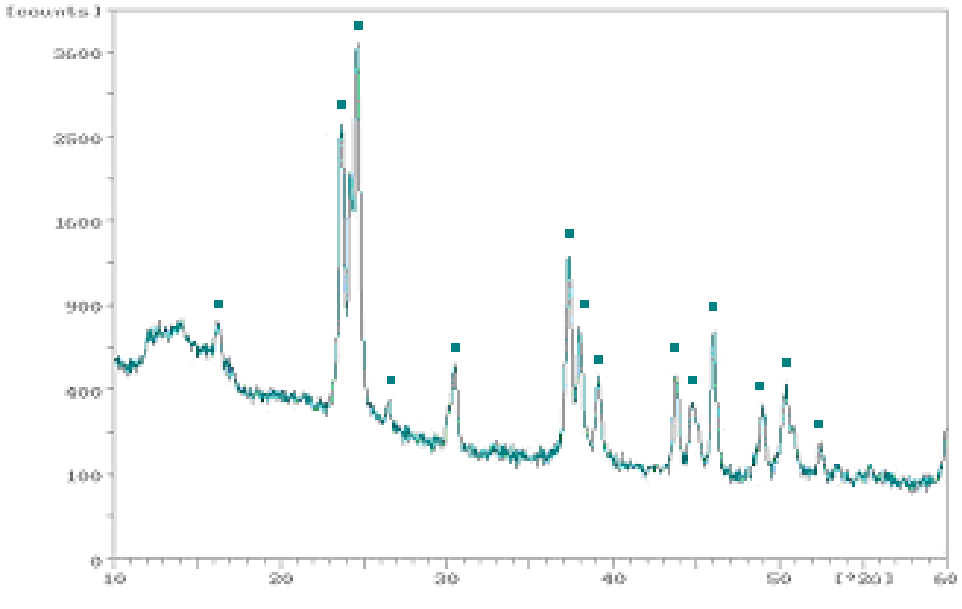
Şekil 5.4. 3P40 camının DTA diyagramı

5.2. Camların Kristalleşme Davranışları ve X-ışınları Analizleri

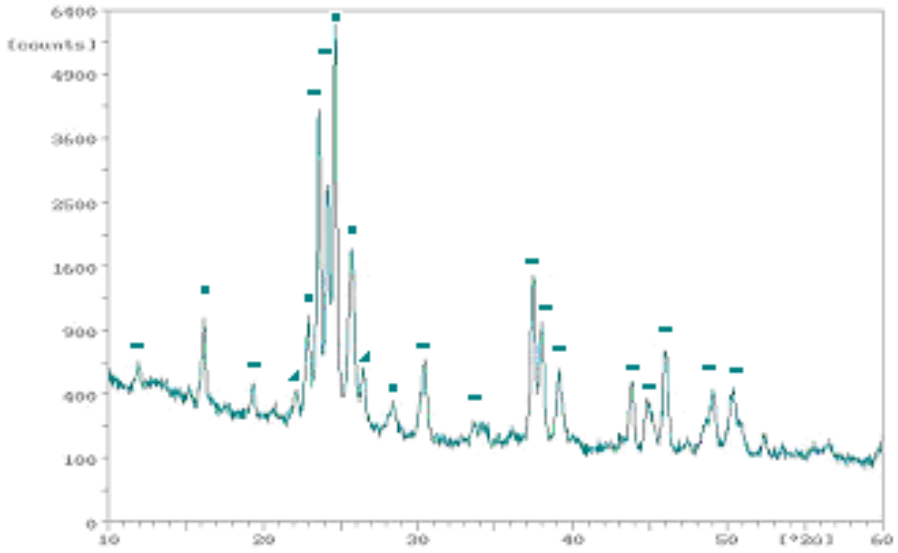
3P10 camına 475^{o} C de uygulanan çekirdeklendirme ısıl işlemi ile kuvvetli ısıl etkinin gözlendiği birinci pik sıcaklığı ve çok zayıf bir ısıl etkiye sahip ikinci pik sıcaklığı civarında uygulanan ısıl işlemlerden sonra alınan x-ışınları difraksiyon diyagramları Şekil 5.5, 5.6 ve 5.7'de ayrı ayrı gösterilmiş, şekil 5.8'de ise, diyagramlar karşılaştırılmıştır. Çekirdeklendirme ısıl işlemi sonucunda yapının esas olarak camsı olduğu, çok düşük şiddette üç difraksiyon çizgisinin mevcut olduğu şekil 5 den anlaşılmaktadır. Kuvvetli birinci ekzotermik ısıl etkinin başladığı ve bittiği sıcaklık aralığında tutulan örneklerin XRD analizleri birinci pik sıcaklığının $Li_2O.2SiO_2$ (LS_2) fazının kristalizasyonu ile ilgili olduğunu göstermiştir (JCPDS kart no. 17-447). Çok zayıf ısıl etkinin gözlendiği 870^{o} C de 15 dakika ile 3 saat arasında tutulan örneklerin x-ışınları analizlerinde LS_2' nin yanı sıra $Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$ (LAS_4)'ün (β-spodumene, JCPDS kart no.22-408) kristalleştiği belirlenmiştir. 870^{o} C de 3 saat tutulan örneğin XRD diyagramında LS_2 ve LAS_4 ün eksiksiz difraksiyon çizgilerinin yanı sıra zayıf şiddette 4.03 ve 3.39 A^{o} değerlerinde yabancı çizgiler belirlenmiştir. Bu çizgiler silikanın kristobalit ve kuvars formlarının kuvvetli çizgilerine yakın değerdedirler.



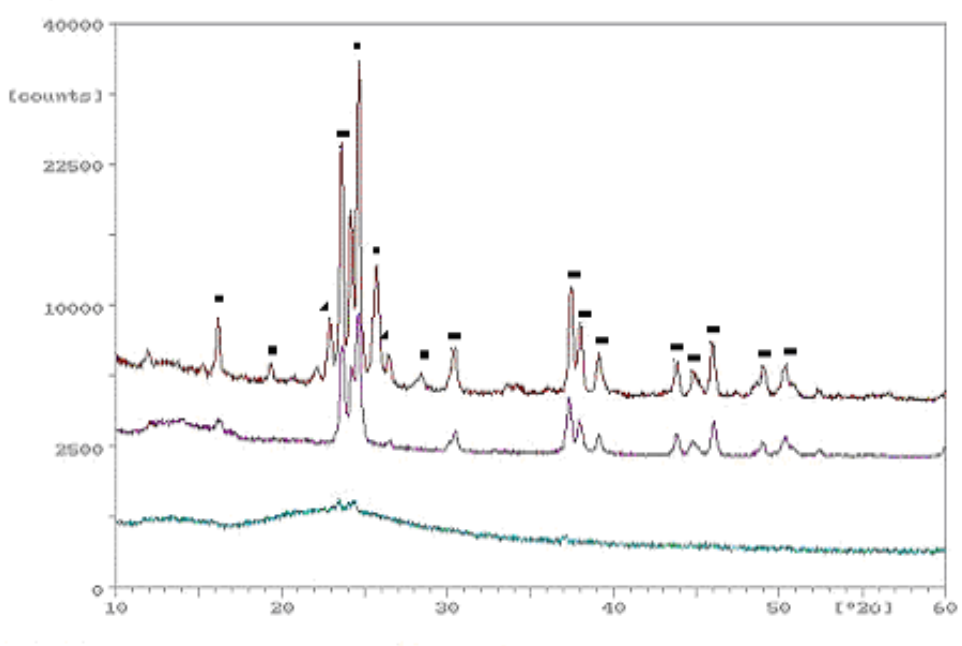
Şekil 5.5. 475^{o} C de 1 saat çekirdeklendirilmiş 3P10 camının XRD diyagramı



Şekil 5.6. 650^{o}C de 3 saat kristalleştirilmiş 3P10 camının XRD diyagramı ■:LS_2



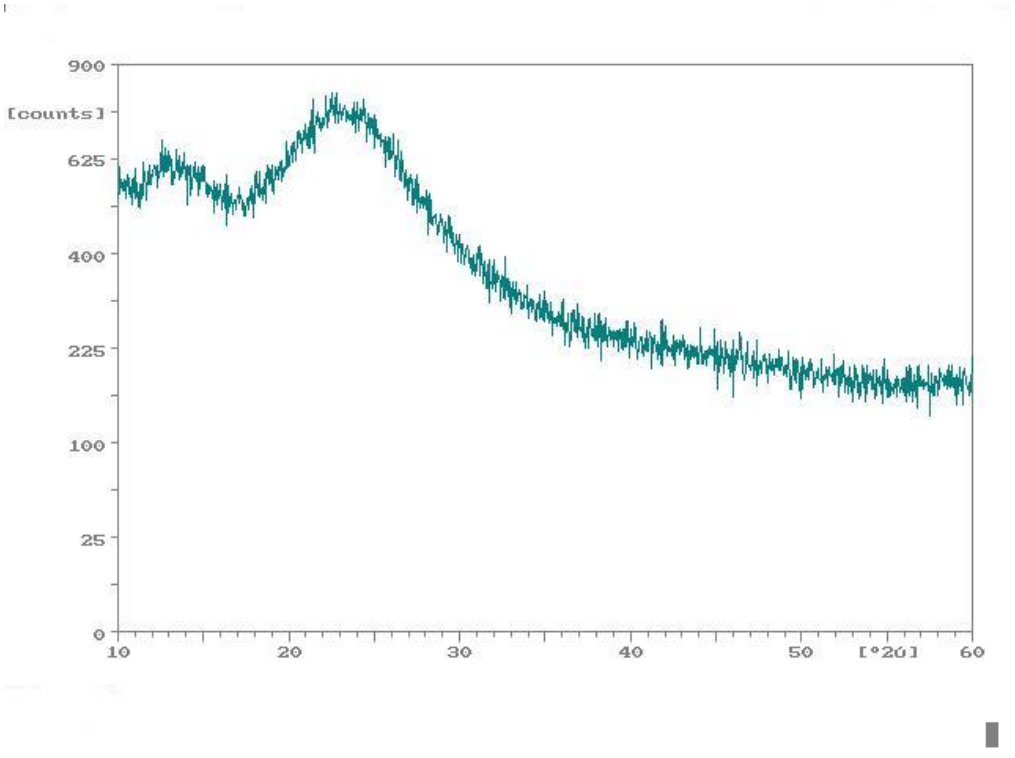
Şekil 5.7. 870^{o} C de 3 saat kristalleştirilmiş 3P10 camının XRD diyagramı ■:β-Spodumen ▬:LS_2 ◄:SiO_2



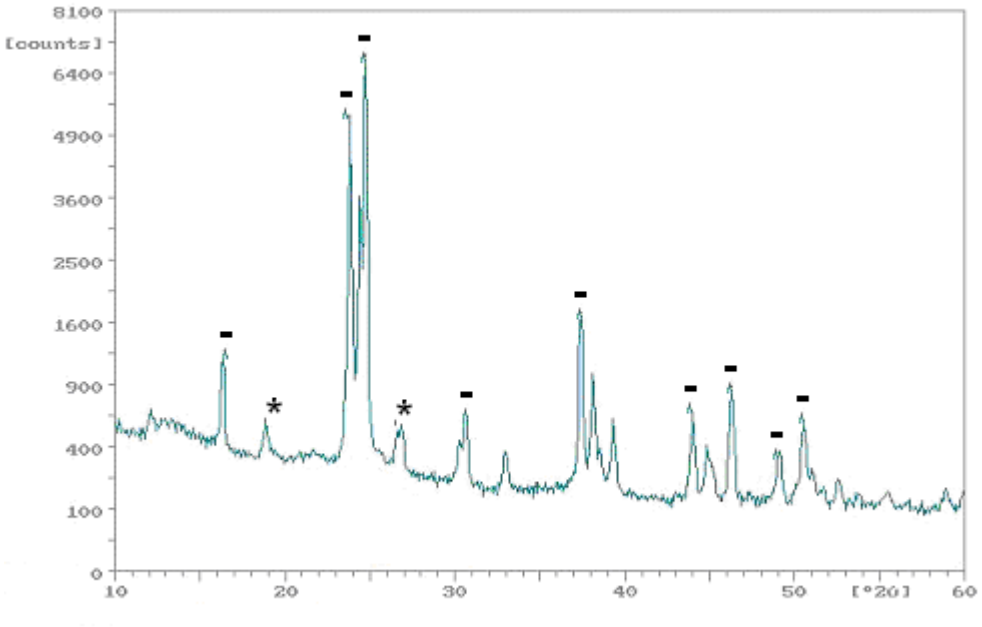
Şekil 5.8. Çekirdeklendirilmiş (a), 650^{o} C de 3 saat (b), 870^{o} C de 3 saat kristalleştirilmiş(c) 3P10 camının XRD diyagramları ■:β-Spodumen ▬:LS_2 ◄:SiO_2

3P20 bileşimindeki tavlanmış cam ile bu cama DTA diyagramındaki ekzotermik pik sıcaklıklarında uygulanan ısıl işlemler sonrası kaydedilen XRD diyagramları Şekil 5.9, 5.10, 5.11 ve 5.12'de gösterilmiş ve Şekil 5.13'de karşılaştırılmıştır. XRD analizleri, DTA diyagramında 645^{o} C deki kuvvetli ısıl etkinin LS_2'nin oluşumunu temsil ettiğini göstermiştir (Şekil 5.10). Kristalizasyonun bu ilk aşamasında LS_2

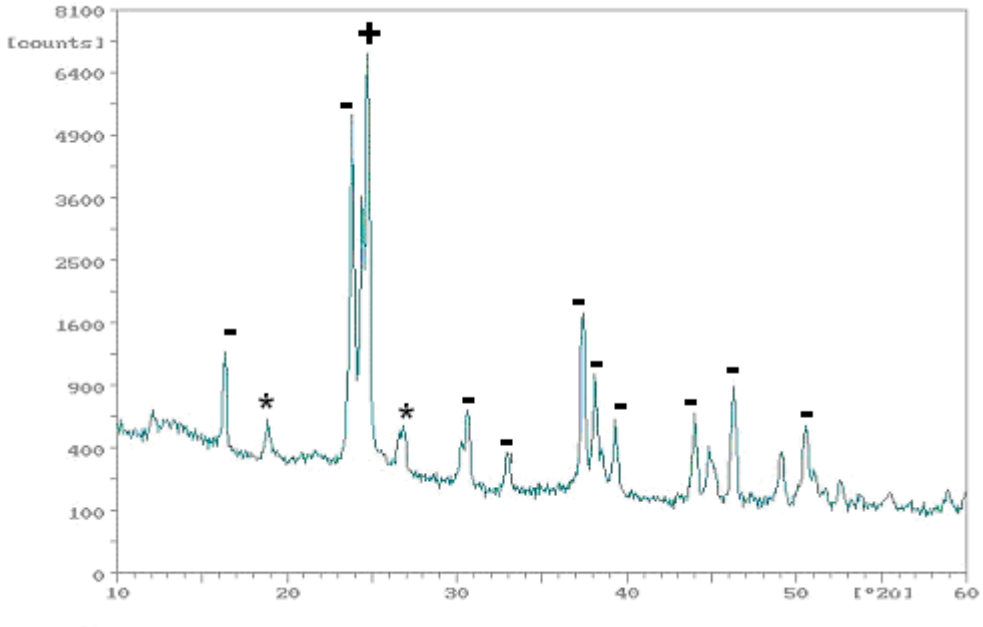
oluşurken oldukça düşük şiddetlerde 4.70 ve 3.35 A^o d değerlerine sahip yabancı çizgiler gözlenmiştir. Yabancı çizgilerin d değerlerinin $LiO.SiO_2$ (LS, JCPDS kart no. 29-828) fazının kuvvetli çizgilerine oldukça yakın değerde olduğu dikkati çekmiştir. İkinci kristalizasyon sıcaklığına ısıtılan örnekleri x-ışınlar analizleri virjilit yapısındaki lityum alumina-silikat katı çözeltisinin ($Li_xAl_xSi_{3-x}O_6$, JCPDS kart no. 31-707) oluşmaya başladığını göstermiştir (Şekil 5.11). β-kuvars katı çözeltisi yapısındaki bu faz kararsız olup üçüncü kristalizasyon pik sıcaklığına yapılan ısıtma sonucunda kararlı β-spodumene (LAS_4) yapısına dönüşmektedir (Şekil 5.12). LS_2'nin oluşumu ile birlikte ortaya çıkan 4.70 A^o çizgisi son kristalizasyon sıcaklığında kaybolmuş ancak bunun yerine, 3P10 bileşiminde olduğu gibi, düşük şiddette 4.03A^o ve 3.36 A^o çizgileri oluşmuştur. X-ışınları analizlerine göre 3P10 bileşiminin DTA diyagramındaki birinci, ikinci ve üçüncü ısıl etkiler sırasıyla LS_2, virjilit ve LAS_4 ün kristalizasyonu ile ilgilidir.



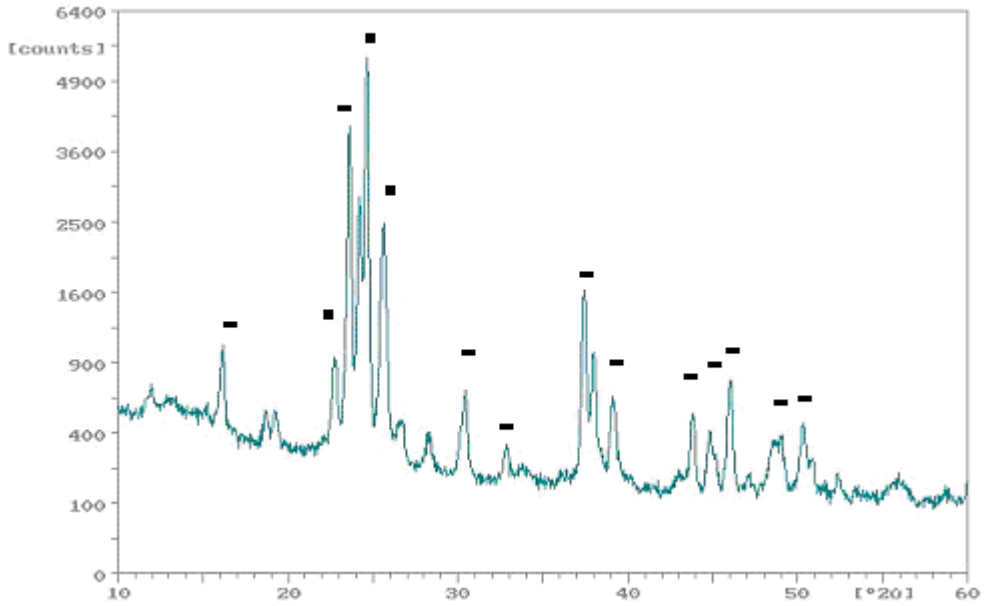
Şekil 5.9. 450^{o}C de 2 saat tavlanmış 3P20 camının XRD diyagramı



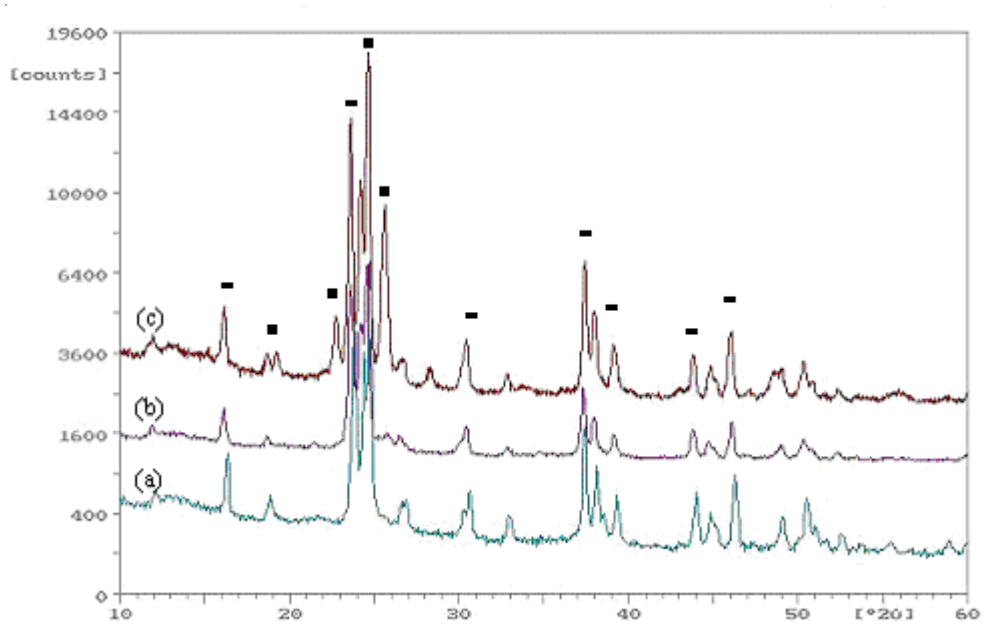
Şekil 5.10. 640°C de 15 dakika tutulmuş 3P20 camının XRD diyagramı ▬:LS_2 ∗:LS



Şekil 5.11. 730°C de 15 dakika tutulmuş 3P20 camının XRD diyagramı +:Virjilit, ▬:LS_2 ∗:LS



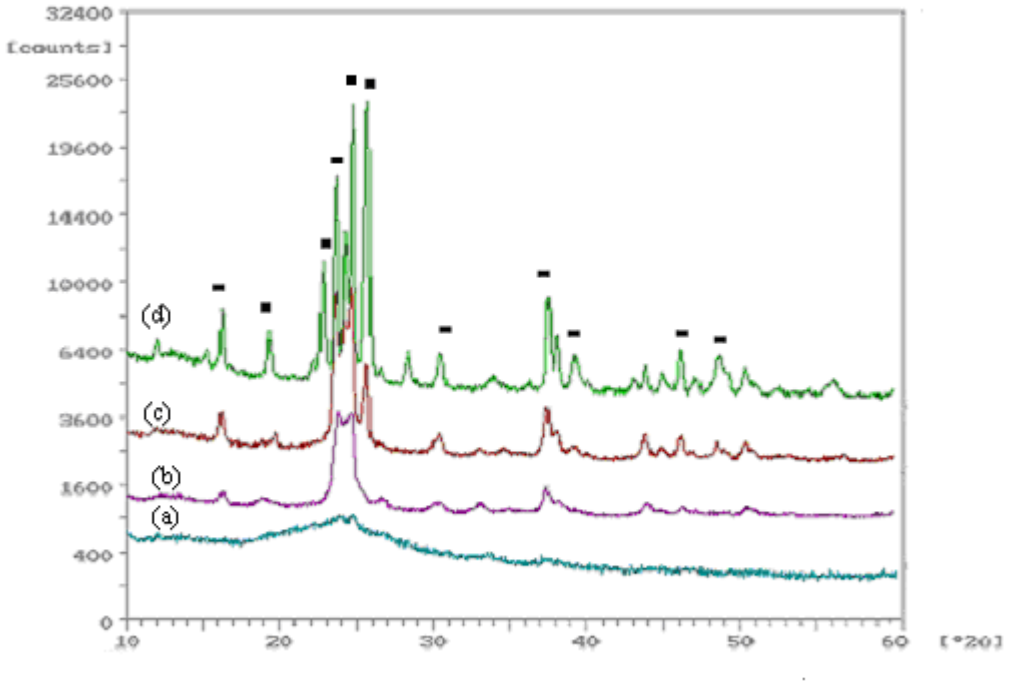
Şekil 5.12. 770 ^{o}C de 3 saat tutulmuş 3P20 camının XRD diyagramı ■:β-Spodumen ▬:LS_2



Şekil 5.13. 640 ^{o}C de 15 dakika (a), 730 ^{o}C de 15 dakika (b), 770 ^{o}C de 3 saat kristalleştirilmiş (c) 3P20 camlarının XRD diyagramları ■:β-Spodumen ▬:LS_2

DTA verilerine göre planlanmış izotermal ısıl işlemler uygulanan 3P30 camının kristalizasyon düzeninin 3P20 bileşimi ile aynı olduğu belirlenmiştir. Bu bileşimdeki camda da DTA diyagramındaki birinci, ikinci ve üçüncü ekzotermik ısıl etkilerin sırasıyla LS_2, virjilit ve LAS_4 ün kristalizasyonu ilgili olup kristalizasyon sırasını belirleyen x-ışınları diyagramları Şekil 5.14 de karşılaştırılmıştır. 3P20 bileşimine

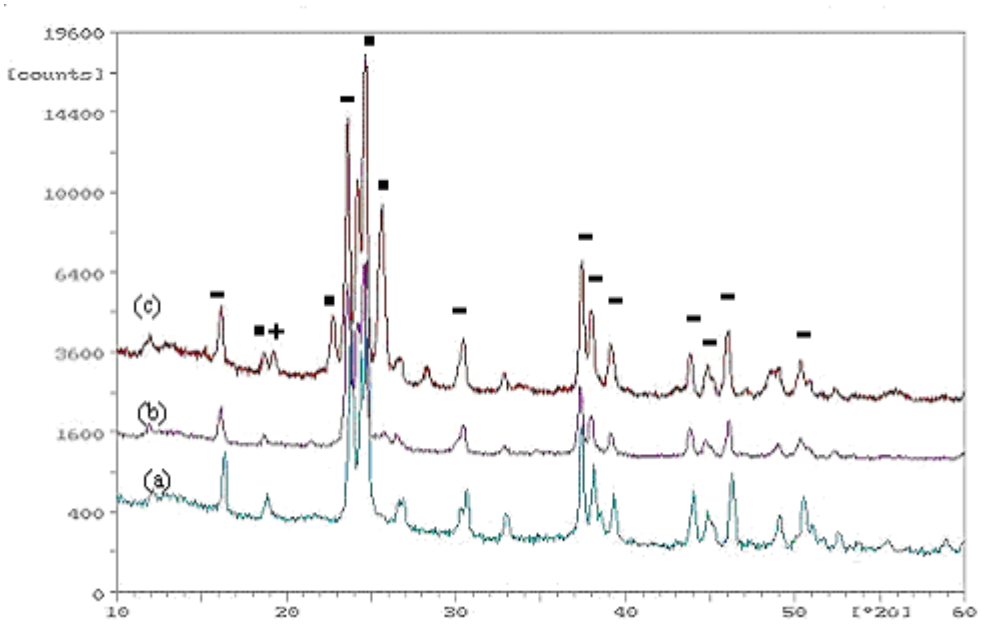
benzer şekilde 3P30 bileşiminde de kristalizasyonun ilk aşamasında 4.70 ve 3.36 A^o değerlerindeki iki yabancı çizgi, üst kristalizasyon ısıl işleminden sonra ise 4.02 ve 3.36 A^o değerlerinde yabancı çizgiler XRD diyagramlarında düşük şiddetlerde belirlenmişlerdir.



Şekil 5.14. 3P30 camında kristalleşme sırasını gösteren XRD diyagramları. (a) 460 ^oC/2 saat (b), 590 ^oC /1 saat (c), 690 ^oC /1 saat, (d) 835^oC/3 saat ■:β-Spodumen ▬:LS_2

3P40 camının kristalleşme davranışı diğer bileşimlerden farklılık göstermiştir. Bu farklılık esas olarak, 3P20 ve 3P30 bileşimlerinde kristalizasyonun ilk ve ikinci aşamalarında ayrı ayrı kristalleşen LS_2 ve virjilit fazlarının 3P40 bileşiminde kristalizasyonun ilk aşamasında birlikte oluşma eğiliminden kaynaklanmaktadır. DTA diyagramında birinci ve ikinci ekzotermik pik sıcaklıkları birbirine çok yakın olup sırasıyla 621^o ve 657 ^oC dir. X-ışınları analizleri, birinci pik sıcaklığı ile bunun yaklaşık oldukça altındaki sıcaklıklarda bile virjilit ve LS_2'nin birlikte kristalleştiğini göstermiştir. Düşük sıcaklıklarda virjilit ve LS_2'nin kristalizasyonunu 850 ^oC de virjilitin LAS_4'e dönüşümü izlemektedir.Son kristalizasyon sıcaklığında tutulmuş örneklerin XRD diyagramlarında LS_2 ve LAS_4 esas fazlarının yanı sıra $Li_2O.SiO_2$ (LS) fazının kuvvetli pikleri de zayıf şiddetlerde belirlenmiştir. LS fazının oluşumu, çekirdeklendirme katalisti olarak ilave edilen P_2O_5 in, LS_2-LAS_4 denge doğrusu üstünde kalan bileşim noktasını kaydırmasının sonucu olabilir. 3P40 bileşiminin

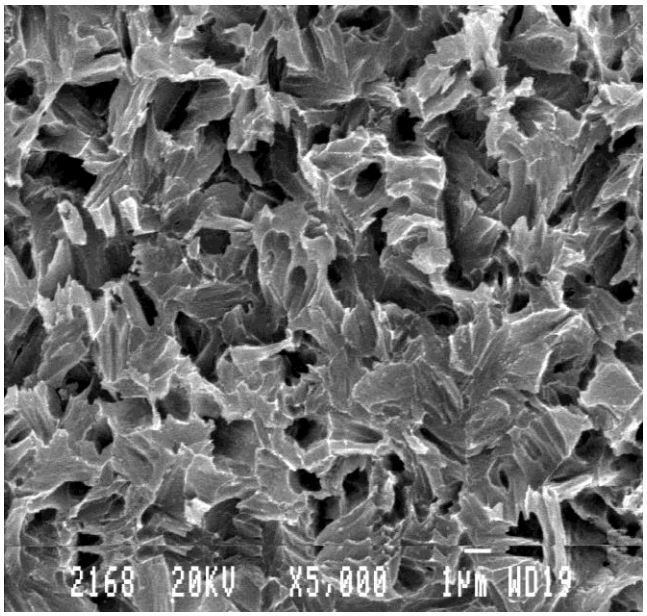
kristalleşme davranışını gösteren x-ışınları diyagramları Şekil 5.15'de toplu olarak gösterilmiştir.



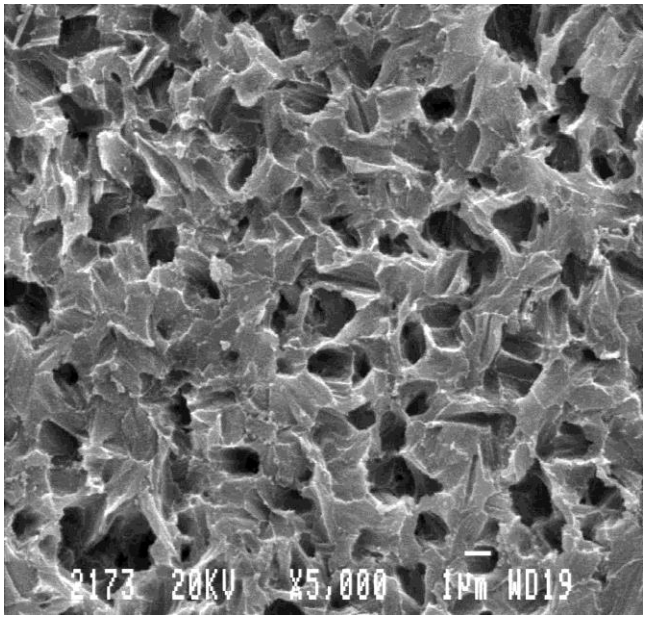
Şekil 5.15. 3P40 bileşiminde kristalizasyon sırasını gösteren XRD diyagramları. (a) 610°C/1 saat, (b) 650° C/ 1 saat, (c) 850°C/1 saat ■:β-Spodumen ▬:LS_2 +:LS

5.3. Cam-Seramiklerin Mikroyapıları

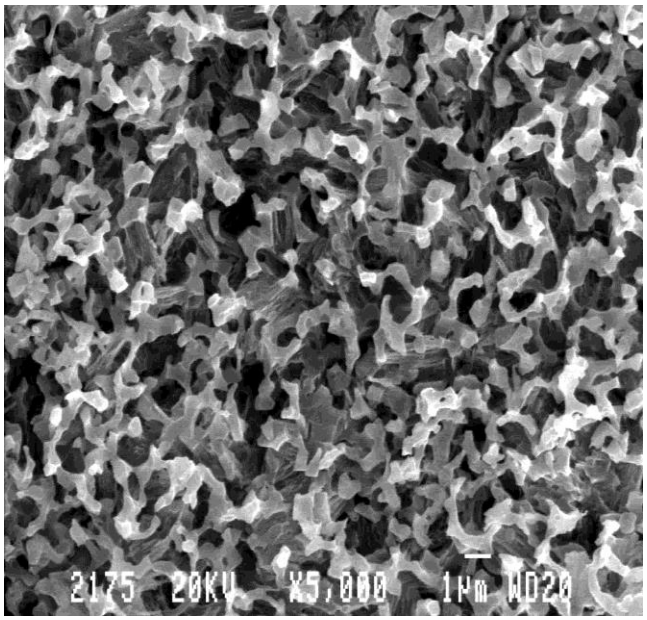
3P10 bileşiminde LS_2 nin tek başına kristalleştiği 650 °C de 1 ve 3 saat tutulmuş örneklerin mikroyapıları şekil 5.16 ve 5.17'de verilmiştir. İç içe geçmiş LS_2 kristallerinin ısıl işlem süresinin 1 saatten 3 saate çıkarılması ile büyüdüğü görülmektedir. Ergime entropisinin belirli değerlerde olduğu sistemlerde LS_2 kristalleri sferülitik bir morfoloji ile büyüdüğü bilinmektedir [2]. Çalışılan cam bileşiminde LS_2 nin bu tür bir kristal morfolojisine sahip olmadığı mikrograflardan anlaşılmaktadır. LS_2 nin yanı sıra β-spodumenin (LAS_4) kristalleştiği 870 °C de gelişen mikroyapının düşük sıcaklıktaki mikroyapıdan daha ince olduğu şekil 18 den anlaşılmaktadır. Mikroyapıdaki bu incelme, yüksek sıcaklıkta oluşan LS_2 kristallerinin yeniden kristalleşmelerinin sonucu olabilir.



Şekil 5.16. 490/1 + 650/1 ısıl işlemi uygulanmış 3P10 bileşiminin mikroyapısı

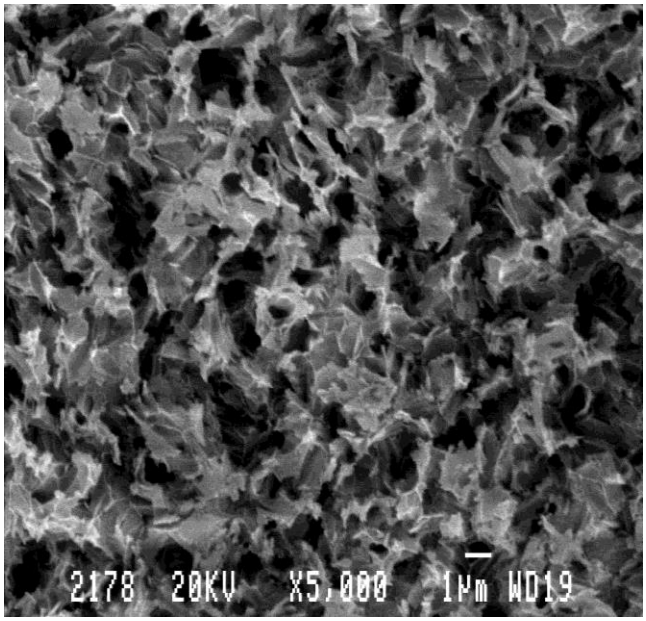


Şekil 5.17. 490/1 + 650/3 ısıl işlemi uygulanmış 3P10 bileşiminin mikroyapısı

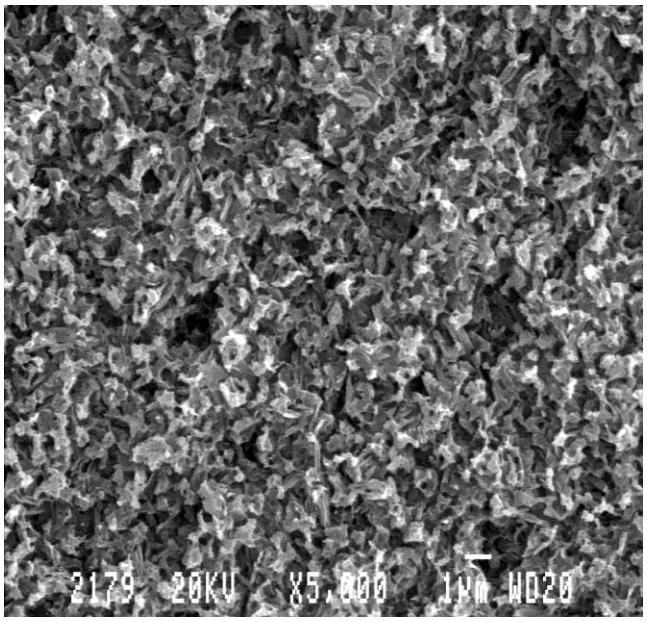


Şekil 5.18. 490/1 + 870/3 ısıl işlemi uygulanmış 3P10 bileşiminin mikroyapısı

3P10 bileşiminde gelişen mikroyapılara benzer yapılar 3P20 bileşiminde gözlenmiştir. (Şekil 5.19-5.20). Bu bileşimde de kristalizasyonun ilk aşamasında tek başına oluşan LS_2 kristalleri, yüksek sıcaklıklarda LAS_4 ile birlikte kristalleşirken daha ince bir mikroyapı oluşturmaktadır.

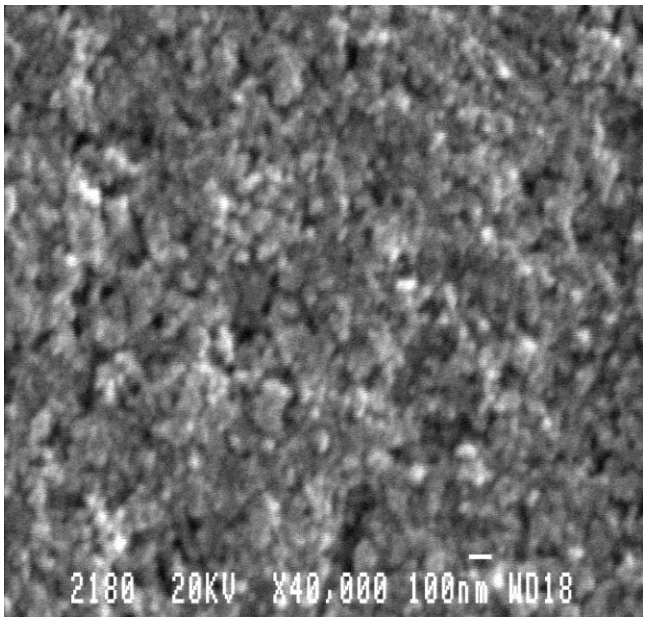


Şekil 5.19. 495/1 + 615/3 ısıl işlemi uygulanmış 3P20 bileşiminin mikroyapısı

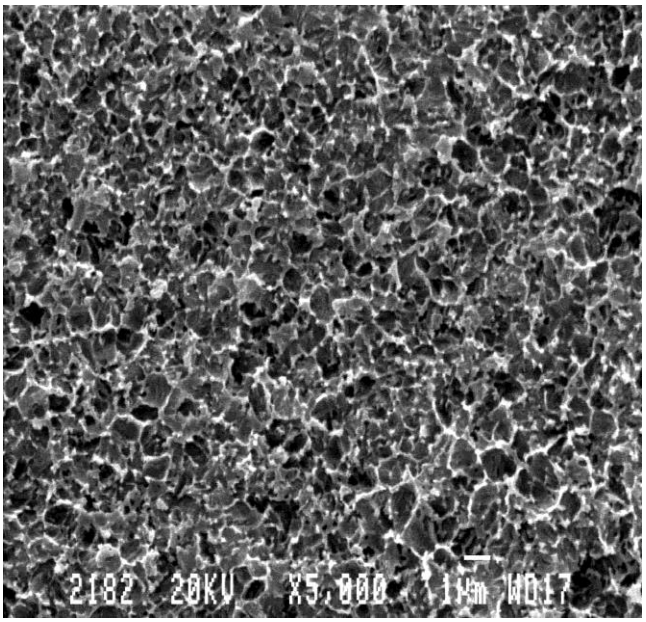


Şekil 5.20. 495/1 + 770/3 ısıl işlemi uygulanmış 3P20 bileşiminin mikroyapısı

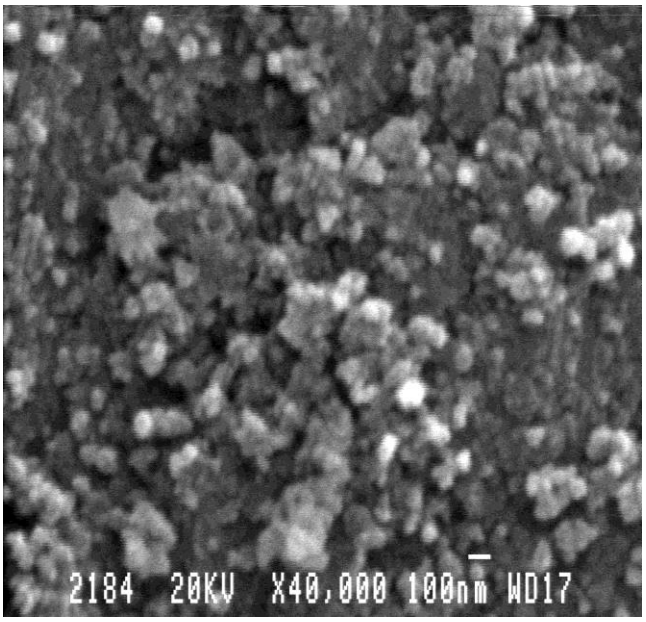
3P30 ve 3P40 bileşimlerinde ısıl işlem koşullarına bağlı olarak gelişen mikroyapılar birbirine benzer olmakla beraber 3P10 ve 3P20 bileşimlerinde gözlenen mikroyapılardan farklıdırlar. Bu farklılık esas olarak kristalizasyonun ilk aşamalarında ortaya çıkmaktadır. X-ışınları analizlerinde değinildiği gibi, 3P30 bileşiminde kristalizasyonun ilk aşamasında LS_2 fazı tek başına kristalleşirken 3P40 bileşiminde LS_2 ve virjilit birlikte kristalleşmektedir. 3P10 ve 3P20 bileşimlerinde kristalizasyonun ilk aşamasında opak cam-seramiklerin oluşmasına karşılık 3P30 ve 3P40 bileşimlerinde saydam yapılı ve mikron altı boyutlarda kristalleri içeren cam-seramikler elde edilmiştir (Şekil 5.21, Şekil 5.23). ZrO_2 veya ZrO_2/TiO_2 karışımının çekirdeklenme katalisti olarak kullanıldığı Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 sisteminden türetilmiş bazı bileşimlerde saydam yapılı cam seramiklerin oluştuğu bilinmektedir. Bu çalışmada çekirdeklendirme katalisti olarak kullanılan P_2O_5 in de 3P30 ve 3P40 bileşimlerinde benzer bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Her iki bileşimin de, LAS_4 ün oluştuğu yüksek sıcaklıklarda tutulması durumunda tane büyümesi ile birlikte saydamlık özelliği kaybolmuş ve opak cam-seramikler elde edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda gelişen mikroyapılar Şekil 5.22 ve Şekil 5.24' de verilmiştir.



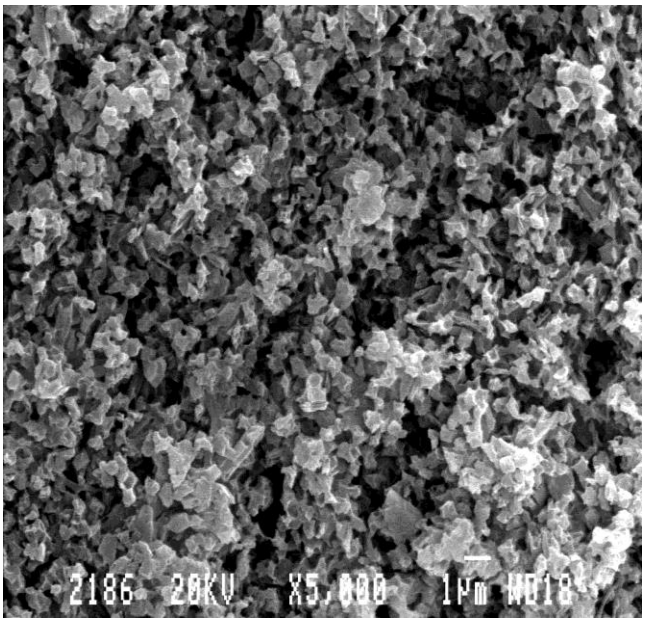
Şekil 5.21. 460/2 + 590/1 ısıl işlemi uygulanmış 3P30 bileşiminin mikroyapısı



Şekil 5.22. 460/2 + 835/3 ısıl işlemi uygulanmış 3P30 bileşiminin mikroyapısı



Şekil 5.23. 510/1 + 610/1 ısıl işlemi uygulanmış 3P40 bileşiminin mikroyapısı



Şekil 5.24. 510/1 + 850/3 ısıl işlemi uygulanmış 3P40 bileşiminin mikroyapısı

5.4. Cam ve Cam-Seramiklerin Sertlikleri

Tavlanmış camlarla cam-seramiklerin mikrosertlik değerleri Tablo 5.1'de gösterilmiştir. % 2.66 Al_2O_3 içeren 3P10 camının 510 H_v olan sertliğinin, % 7.97 Al_2O_3 içeren 3P30 camında 598 H_v değerine çıktığı ve daha fazla Al_2O_3 ilavesi ile değişmediği görülmektedir. Cam ve cam-seramik örneklerinde sertlik ölçümleri sırasında çatlama gözlenmemiştir. Al_2O_3 ün sertlik ve tokluğu artıcı bir etkiye sahip

olduğu bilindiğinden tavlanmış camlarda alümina ilavesi ile birlikte meydana gelen sertlik artışı beklenilen bir sonuçtur. LS_2 nin tek başına kristalleştiği (3P40 bileşiminde virjilit ile birlikte) ilk kristalizasyon aşamasında sertlikte önemli derecede bir artışın meydana geldiği fakat bu artışın bileşimden fark edilir derecede etkilenmediği görülmektedir. LS_2 nin yanı sıra β-spodumen (LAS_4) fazının oluştuğu üst kristalizasyon sıcaklığında sertlik değerlerinde önemli derecede bir değişim gözlenmemektedir. $Li_2O–Al_2O_3$-SiO_2 sisteminde LS_2 ve silisin cam-seramik malzemenin sertlik ve mukavemetini arttırdığı, β-spodumen'in ise nispeten daha düşük sertlik ve mukavemette olduğu, ancak düşük ısıl genleşme özelliği nedeniyle cam-seramiğin termal şok direncini arttırdığı bilinmektedir [2]. Çalışılan bileşimlerde LS_2 kristalizasyonu ile birlikte sertlikte belirgin bir artışın sağlanmasına karşılık, LS_2 nin kısmen yerine geçen LAS_4 ün sertlik üzerinde olumsuz bir etkisi gözlenmemektedir.

Tablo 5.2. Cam ve cam-seramiklerin mikrosertlikleri

Bileşim	Isıl İşlem(^oC/saat)	H_v
3P10	Tavlama	510 ±13
	650/3	733 ± 93
	870/3	770 ± 114
3P20	Tavlama	ölçülemedi
	615/3	776 ± 90
	770/3	704 ± 43
3P30	Tavlama	598 ± 60
	590/3	757 ± 91
	835/3	734 ± 58
3P40	Tavlama	603 ± 33
	610/3	743 ± 11
	850/3	719 ± 49

5.5. Cam ve Cam-Seramiklerin Kimyasal Kararlılıkları

Asidik ve bazik çözeltiler ile damıtık su içinde 5 saat kaynatıldıktan sonra kurutulan ve tekrar tartılan cam ve cam-seramik örneklerinde belirlenen % ağırlık kayıpları Tablo 5.2.-5.3-5.4.-5.5' de verilmiştir. Camların yüksek asit direncine sahip oldukları ve bu dirençlerinin asit türü ve konsantrasyonu ile cam bileşiminden fark edilir ölçüde etkilenmediği görülmektedir. Bu sonuç, 3P10 bileşimindeki camın yüksek bir asit direncine sahip olduğunu ve bu direncin çalışılan bileşim aralıklarında alümina içeriğinin arttırılması ve alkali içeriğinin düşürülmesi ile değişmediğini göstermektedir. Camlara uygulanan kristalizasyon ısıl işlemleri ile asit direncinde çok küçük bir artış sağlanmaktadır. Bu artış özellikle son kristalizasyon ürünü olan LAS_4'ün oluşumu ile fark edilmektedir. LAS_4'ün karakteristik özelliklerinden birisi düşük ısıl genleşme özelliği ile ilintili olan yüksek ısıl şok direnci diğeri ise yüksek asit direncidir. Yapıda yüksek oranda yer alan LS_2'nin de yüksek asit direncine sahip olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, 3P40 bileşiminde kristalizasyonun son aşamasında LAS_4 oluşumu ile birlikte asit direncinde bir düşmenin meydana geldiği dikkati çekmektedir. Dirençteki bu azalmanın nedeni açık olmamakla beraber, son kristalizasyon aşamasında x-ışınları ile belirlenemeyecek kadar düşük miktarlarda oluşan düşük asit dirençli bir fazın bu sonuca yol açması mümkündür. Kristalizasyonun ilk aşamasında kuvvetli XRD çizgileri zayıf şiddetlerde seçilen $Li_2O.SiO_2$ (LS)' nin böyle bir fazı temsil etmesi beklenebilir.

Çalışılan 4 cam bileşiminin % 10'luk kaynar NaOH çözeltisindeki ağırlık kaybı %11-12 kadardır. Düşük baz direncinin cam bileşiminden tamamen bağımsız olduğu Tablo 5.2'den açıkça görülmektedir. Kristalizasyon işlemleri ile baz direnci 3P10, 3P20 ve 3P30 cam-seramiklerinde artmaktadır. Bu sonuç, kristalleşme sonucu baz direnci düşük olan camsı fazın miktarındaki azalma ve bunun yerine bazik çözeltilere karşı daha dirençli kristalin fazların oluşumu ile ilgilidir. 3P40 cam-seramiğinin daha düşük bir baz direncine sahip olmasının nedeni anlaşılmamakla beraber, kristalleşme derecesinin daha düşük olması ve yapısında minör faz olarak yer alan silika ile ilgili olabilir. Baz direncine benzer şekilde su direnci de kristalizasyon derecesi ile birlikte artmaktadır.

Tablo 5.3. 3P10 bileşiminin kimyasal kararlılığı (% ağırlık kayıpları)

Isıl İşlem(C^o/saat)	% 10 HCl	% 20 HCl	% 20 H_2SO_4	% 10 NaOH	Damıtık Su
445/2 (tavlama)	0.56	0.39	0.53	11.81	0.29
490/1+650/3	0.26	0.166	0.19	12.21	ölçülmedi
490/1+870/3	0.002	0.166	0.19	4.02	0.03

Tablo 5.4. 3P20 bileşiminin kimyasal kararlılığı (% ağırlık kayıpları)

Isıl İşlem(C^o/saat)	% 10 HCl	% 20 HCl	% 20 H_2SO_4	% 10 NaOH	Damıtık Su
450/2 (tavlama)	0.18	0.33	0.39	11.68	0.16
495/1+615/3	0.29	0.36	0.23	7.27	ölçülmedi
495/1+770/3	0.09	0.13	0.07	6.81	0.05

Tablo 5.5 3P30 bileşiminin kimyasal kararlılığı (% ağırlık kayıpları)

Isıl İşlem(C^o/saat)	% 10 HCl	% 20 HCl	% 20 H_2SO_4	% 10 NaOH	Damıtık Su
450/2 (tavlama)	0.13	0.16	0.15	11.12	0.09
460/1+590/3	0.16	0.03	0.26	6.74	ölçülmedi
460/1+635/3	0.07	0.09	0.04	4.49	0.07

Tablo 5.6. 3P40 bileşiminin kimyasal kararlılığı (% ağırlık kayıpları)

Isıl İşlem(C^o/saat)	% 10 HCl	% 20 HCl	% 20 H_2SO_4	% 10 NaOH	Damıtık Su
460/2 (tavlama)	0.11	0.21	0.19	11.91	0.21
510/1+610/3	0.06	0.13	0.21	8.06	ölçülmedi
510/1+850/3	1.48	1.73	1.32	11.27	0.18

5.6. Genel Sonuçlar

1. Çalışılan bileşimlerden saydam, homojen ve renksiz camlar elde edilmiştir.Döküm ve tavlama işlemleri sırasında camlarda kontrolsüz bir kristalleşme meydana gelmemektedir.

2. Camlara uygulanan kontrollü kristalizasyon ısıl işlemleri ile beklenilen LS_2 ve LAS_4 fazları kristalleşirler. 3P10, 3P20 ve 3P30 bileşimlerinde ilk olarak LS_2 fazı kristalleşmekte ve bunu daha yüksek sıcaklıklarda bir β-kuvars katı çözeltisi olan virjilitin kristalizasyonu izlemektedir. Virjilit yüksek sıcaklıklarda kararsız olup bir β-spodumene dönüşmektedir.3P40 bileşiminde ise kristalizasyonun ilk aşamasında LS_2 ve virjilit birlikte kristalleşmekte, yüksek sıcaklıklarda virjilit β-spodumene dönüşmektedir.

3. 3P10 ve 3P20 bileşimlerinde tüm kristalizasyon koşullarında opak cam-seramikler oluşurken, 3P30 ve 3P40 bileşimlerinde kristalizasyonun ilk aşamasında saydam cam-seramikler oluşmakta ve yüksek sıcaklıklardaki kristalizasyon işlemleri ile opaklaşmaktadırlar.

4. Camların sertlikleri ilk alümina ilavesi ile artış göstermekte ancak belirli bir değerden sonra daha fazla artmamaktadır. Kristalizasyon ısıl işlemleri ile sertlikte belirgin bir artış meydana gelmekte fakat bileşime bağlı olarak önemli bir değişim göstermemektedir.

5. Cam ve cam-seramikler yüksek asit direncine sahip iken baz dirençleri düşüktür.

5.7. Öneriler

Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 sisteminden türetilmiş bazı bileşimlerde çekirdeklenme katalisti olarak ZrO_2 veya ZrO_2/TiO_2 kullanılarak saydam yapılı cam-seramiklerin oluştuğu bilinmektedir. Yapılan bu çalışmada çekirdeklenme katalisti olarak kullanılan P_2O_5'in de benzer etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır. Türkiye'de üretilmeyen bu malzemelerde, çekirdeklendirme katalisti olarak ZrO_2 ve TiO_2 ye göre daha ekonomik bir malzeme olan P_2O_5 kullanırlarak üretim gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

[1]**Doremus R.H**., "Glass Science", Second Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 1994

[2]**Mc Millan , P.W.**, "Glass-Ceramics", Second Edition, Academic Press, London, New York, San Francisco.,1979.

[3]**Yılmaz Ş., Günay V**., "Cam-seramik Malzemeler", *Metalurji*, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, cilt. 23, sayı 121, 1999.

[4]**Mc Colm I.J**., "Ceramic Science For Materials Technologists", Chapman and Hall, New York, 1983

[5]**Paul A.** "Chemical durability of Glasses", *Jour. of Materials Science*,**12**, 2246-2268, 1977

[6]**Douglas R.W., El-Shamy T.M.M.**, "Reactions of Glasses With Aqueous Solutions", *Journal of the American Ceramic Society*, **50**, No.1, 1967.

[7]**Salama S.N., Salman S.M.**, "Characterization of Glass-Ceramic Corrosion and Durability", *J. Eur. Ceram. Soc*., **13**, 521-528, 1994

[8]**Barbieri L., Bonamartini A., Leonelli C., Siligardi C., Manfredini T., Pellacani C.G**. "Effect of TiO_2 Addition on the Properties of Complex Aluminosilicate Glasses and Glass-Ceramics", *Mater. Res. Bull*., **32**, 637-648, 1997

[9]**Kay, J.F., Doremus , R.H.,** "Strength and Durability of a Glass-Ceramic Containing Spodumene Crystals", *J. Am.Ceram. Soc*., **57 (11)**, 480-482, 1974

[10]**Ahmed A.A., El-Batal, H.A., Ghoneim, N.A.,** "Leaching of Some Lithium Silicate Glasses and Glass-Ceramics by HCl", *J. Non-Crys. Solids*, **41**, 57-70, 1980

[11]**Scheidler H., Rodek E.** "Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 Glass-Ceramics", *Ceramic Bulletin*, **68**, No. 11, 1989

[12]**Partridge G., Philips S.V.** "A Review of Transparency in Glass-Ceramics", *Glass Technology* **32**, No.3, 1991

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Eskişehir'de doğdu. İlk öğrenimini Eskişehir Adalet İlkokulu'nda tamamladı. Orta ve lise öğrenimini Eskişehir Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra,1994 yılında girdiği İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'nden 2001 yılında mezun oldu ve aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Programı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2002 yılından bu yana aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.