

Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-NiO cam-seramiğinin üretimi ve karakterizasyonu

Ömer KAYGILI

Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, TÜRKİYE
** Sorumlu yazarın e-posta adresi: okaygili@firat.edu.tr*

ÖZET

Bu çalışmada, Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-NiO cam-seramik numunesi geleneksel yöntem kullanılarak üretildi ve X-ışını kırınımı (XRD) analizi, Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TGA) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Numunenin iki fazlı çok kristalli bir yapıya sahip olduğu görüldü. Si-O-Si ve Si-O-Al bağlarının titreşim modlarına ait bantlar FTIR spektrumunda gözlendi. Üretilen numunenin oda sıcaklığı ile 1000 °C aralığında termal davranışı araştırıldı. Numunenin morfolojisi incelendi ve numune içerisinde bir safsızlık tespit edilmedi.

Anahtar Kelimeler: *Cam-seramik, Morfoloji, Kristal yapı*

Production and characterization of Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-NiO glass-ceramic

ABSTRACT

In this study, a Li2O-Al2O3-SiO2-NiO glass-ceramic sample was produced using the conventional method and it was characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. It was seen that the sample has the biphasic polycrystalline structure. The bands belonging to the vibration modes of Si-O-Si ve Si-O-Al bonds were observed in the FTIR spectrum. The thermal behavior of the as-produced sample was investigated in the range of room temperature to 1000 °C. The morphology of the sample was investigated and no impurity in the sample was detected.

Keywords: *Glass-ceramic, Morphology, Crystal structure*

Geliş: 08/09/2018, Düzeltme: 12/10/2018, Kabul: 18/10/2018

I. GİRİŞ

Stookey tarafından 1953 yılında tesadüfen keşfedilen cam-seramikler, ince tane yapılı ve çok kristalli malzemelerdir. Kristalleşme yeteneğine sahip camların çekirdeklenme ve kristalleşme süreçlerinden oluşan iki aşamalı bir süreç sonunda elde edilirler [1-3]. Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 (LAS) cam-seramikleri füze başlığı, radar kubbesi ve mutfak eşyaları gibi farklı uygulama alanlarında kullanılan özel malzemelerden biridir [1,2]. Bunda LAS sistemine sahip olan cam-seramiklerin sahip oldukları yüksek termal ve kimyasal dayanıklılığının etkisi oldukça yüksektir [4].

Literatürde LAS cam-seramikleri ile ilgili rapor edilen bazı çalışmalar aşağıda verildiği gibidir: Erbiyum (Er) katkılı LAS cam-seramiklerinin yapısal karakterizasyonu, Krsmanovic ve diğerleri [5] tarafından gerçekleştirilmiştir. Gamma radyasyonuna tabi tutulan LAS cam-seramiklerinin aktivasyon enerjisinde ve mikro sertliğinde bir artış meydana gelmektedir ve uygulanan radyasyonun numunenin izotermal olmayan kristalleşme kinetiklerine ait diğer parametreleri de doğrudan etkilediği gözlenmiştir [6]. Qing [7], B_2O_3 katkılı LAS numunelerinin düşük sıcaklıkta beraber fırınlanmış seramik (Low temperature co-fired ceramic, LTCC) uygulamalarında kullanılmaya aday olduklarını rapor etmiştir. Yang ve Liu [8] tarafından yapılan çalışmada, gözenekli SiO_2 seramik altlık üzerine LAS cam-seramiği kaplanmıştır ve LAS kaplanan malzemenin üstün su geçirmezliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Li ve diğerleri [9], LAS sistemi içerisine Cr_2O_3 katkılamışlardır ve bu çalışmanın önemli sonuçlarından biri olarak ta katkılamanın malzemenin bükülme mukavemetini geliştirdiğini ifade etmişlerdir. Guo ve Yang [10], LAS seramiğine flüor iyonu ilave edilmesinin, çekirdeklenme ve kristalleşmeyi arttırmasının yanı sıra enerji tüketimini azalttığını rapor etmişlerdir. MgO ve ZnO içeren LAS cam-seramiklerinin kristalleşme kinetikleri Lilensten ve diğerleri [11] tarafından hem izotermal hem de izotermal olmayan yöntemler kullanılarak çalışılmıştır. CeO_2 katkılı LAS camlarının faz dönüşüm mekanizması, çekirdeklenme ve kristalleşme davranışları, Hu ve diğerleri [12] tarafından araştırıldı. MgO, ZnO, CaO, BaO ve PbO'nun NiO katkılı Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2 camları içerisine nüfuzunun etkileri Alekseeva ve diğerleri [13] tarafından çalışılmıştır. La_2O_3 ilavesinin LAS cam-seramiklerinin bükülme mukavemetini azalttığı ve termal genleşme katsayısını arttırdığı sonucu, Lu ve diğerleri [14] tarafından rapor edilmiştir.

Bu çalışmada, NiO katkılı LAS cam-seramiğinin kristal yapısı, termal özellikleri ve morfolojisi araştırılmıştır. Buna ilave olarak malum olduğu üzere genel bir literatür araştırması yapıldığında, cam-seramikler üzerine yabancı dilde sayısız çalışma olmasına rağmen maalesef Türkçe kaynak sayısının yok denecek kadar az olması nedeniyle, elden geldiği ölçüde literatüre yeni bir Türkçe referansın da kazandırılmasına çalışılmıştır.

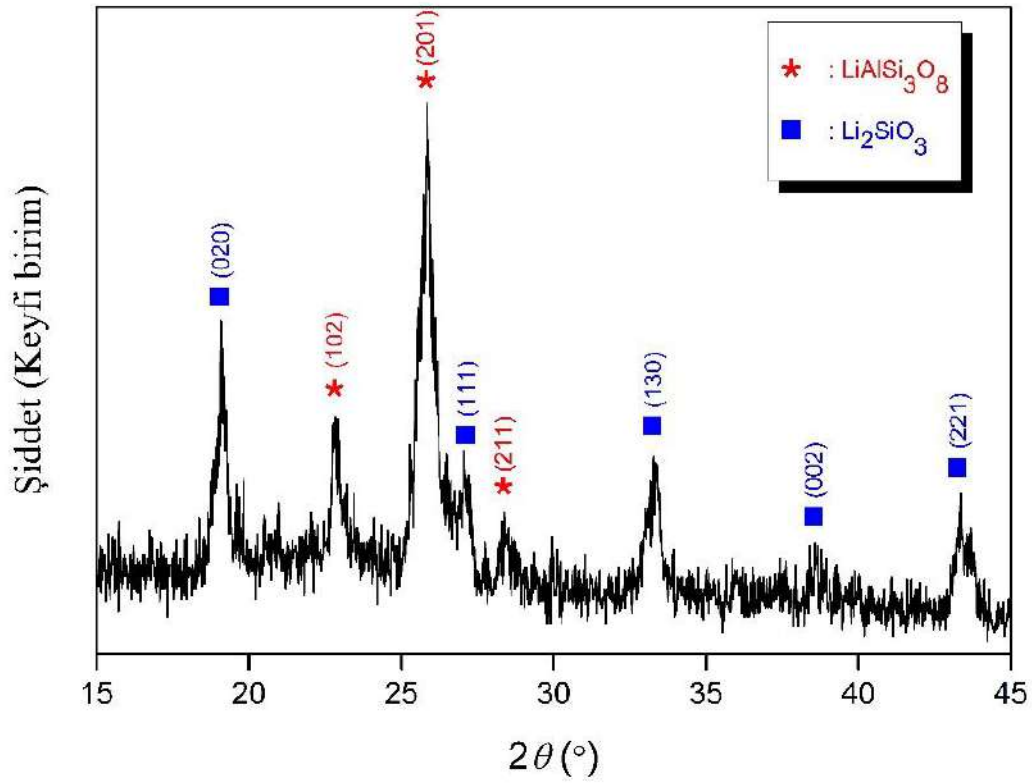
II. MATERYAL VE YÖNTEM

Ağırlıkça %34,37 Li_2O-%11,73 Al_2O_3-%46,20 SiO_2-%7,70 NiO içeren cam-seramik numunenin üretimi şu şekilde gerçekleştirildi. Uygun miktarlarda alınan toz kimyasallar 2 saat boyunca karıştırıldı. Sonrasında bu karışım Pt kroze içerisine dökülerek kül fırını içine yerleştirildi. 1130 °C'de eritilip, yine bu sıcaklıkta 2 saat bekletildikten sonra 670 °C'de 3 saat ısıl işleme tabi tutulduktan sonra tuzlu-buzlu su karışımı içerisine bırakılmak suretiyle ani soğutulan numune daha sonra saf su ile ardından son olarak etil alkolle yıkandı.

Numunenin X-ışını kırınımı (XRD) deseni Rigaku RadB-DMAX II cihazı kullanılarak elde edildi. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) analizi Perkin Elmer Spectrum One spectrometer cihazı yardımıyla yapıldı. Numunenin termal davranışı diferansiyel termal analiz (DTA, Shimadzu DTA 50 cihazı ile) ve termogravimetrik analiz (TGA, Shimadzu TGA 50 cihazı ile) araştırıldı. Numunenin morfolojisi LEO EVO 40xVP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) vasıtasıyla 20 kV'luk ivmelendirme voltajı altında incelendi.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 1, üretilen cam-seramik numunenin X-ışını kırınımı (XRD) desenini göstermektedir. Üretilen numunenin tetragonal yapıdaki $LiAlSi_3O_8$ (JCPDS PDF no: 35-0794) ve ortorombik kristal yapıya sahip Li_2SiO_3 (JCPDS PDF no: 30-0766) olmak üzere iki fazlı çok kristalli (polikristal) bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Yapılan hesaplamalar neticesinde $LiAlSi_3O_8$ fazının miktarının % 69,3 ve Li_2SiO_3 fazının miktarının % 30,7 olduğu bulunmuştur.



Şekil 1. *Üretilen cam-seramik numunenin X-ışını kırınımı (XRD) sonucu.*

Eşt. 1'de verilen Scherrer denklemi [15] kullanılarak numunenin kristal büyüklüğü (D) gözlemlenen her iki faz için de ayrı ayrı hesaplandı.

$$D = \frac{0{,}9\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (1)$$

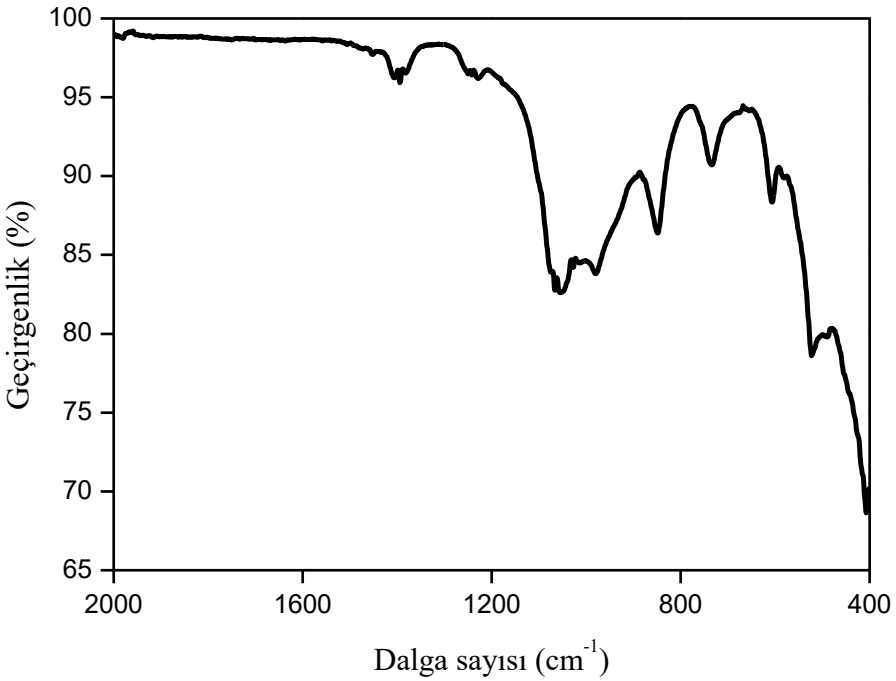
Burada λ, gelen X-ışınlarının dalga boyu, β yarı pik genişliği ve θ Bragg açısıdır. Numunenin kristal büyüklüğü, $LiAlSi_3O_8$ fazı için 13,47 nm ve Li_2SiO_3 fazı için 10,11 nm olarak bulundu.

Diğer bir önemli parametre olan kristalleşme yüzdesi (X_C%) aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplandı [16].

$$X_C\% = \frac{\sum A_C}{\sum A_C + \sum A_A} \times 100 \quad (2)$$

Yukarıdaki ifadede $\sum A_C$, X-ışını desenindeki kristal yapılara ait pikler altında kalan toplam alan ve $\sum A_A$ ise yine bu desendeki amorf yapılara ait olan pikler altında kalan toplam alandır. Numunenin X_C% değeri % 86,5 olarak bulunmuştur.

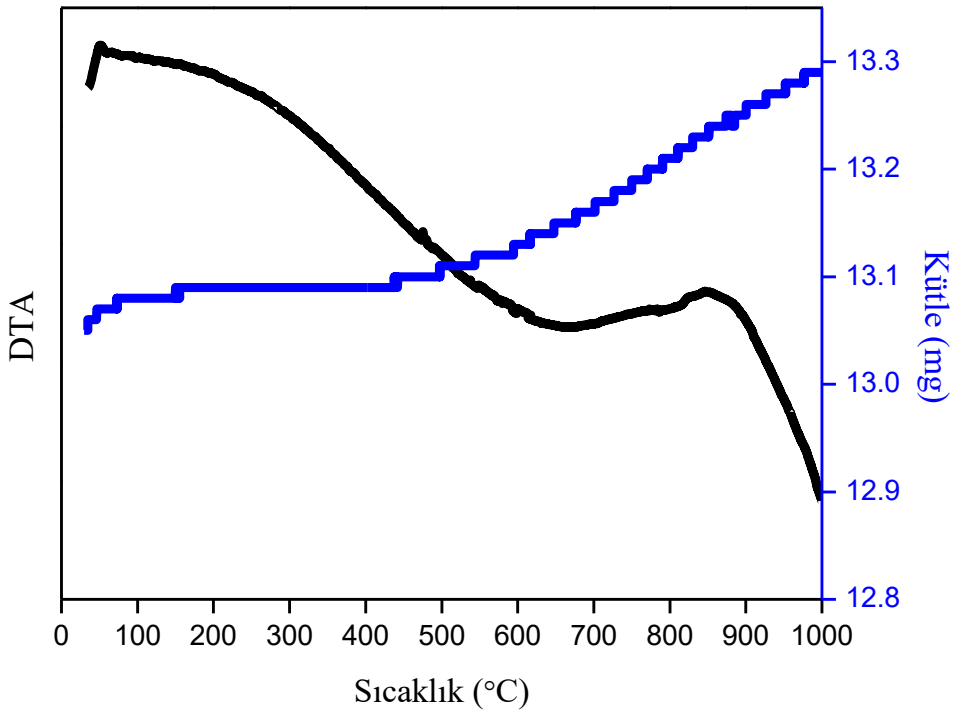
Elde edilen cam-seramik numuneye ait FTIR spektrumu Şekil 2'deki gibidir. Söz konusu spektrumda gözlemlenen bantlar ve bunlara ait açıklamalar şu şekildedir: 523 ve 607 cm^{-1}'de tespit edilen bantlar, Si-O-Al bağının titreşim modu ile ilgilidir [17]. 734 cm^{-1}'de tespit edilen bant, Si-O-Si bağının simetrik titreşim modu ile ilişkilendirilmektedir [18]. 849, 980 ve 1056 cm^{-1}'deki bantlar farklı sayıda oksijene sahip olan SiO_4 dörtyüzlüsünün titreşim modları ile ilişkilendirilir [19]. 1394 cm^{-1}'de gözlenen bant ise muhtemelen fırın atmosferinden bulaşmış olan karbonat grubu ile ilişkilidir [20].



Şekil 2. *NiO içeren LAS cam-seramik numunesinin FTIR spektrumu.*

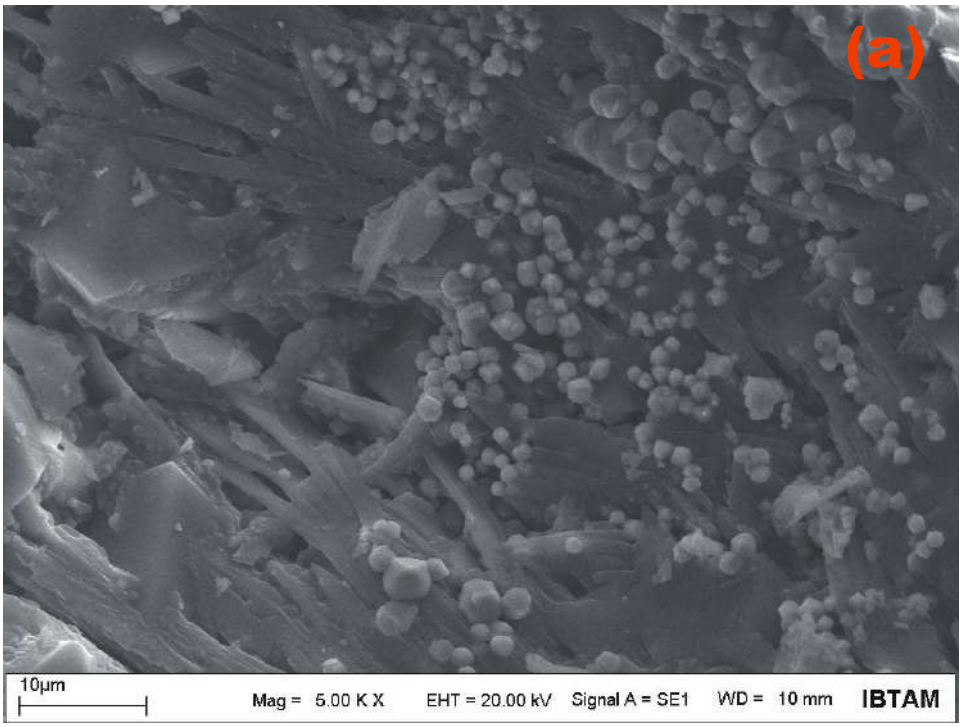
Numunenin oda sıcaklığından 1000 °C'ye kadar olan sıcaklık aralığındaki diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları Şekil 3'te verildiği gibidir. Şekil 3'te verilen DTA grafiğinde 846 °C'de gözlemlenen ekzotermik pik ana fazın kristalleşmesiyle alakalıdır [10]. Bu çalışmada üretilen cam-seramik numunenin 800 °C sıcaklığa kadar termal olarak kararlı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen numune söz konusu sıcaklık aralığındaki termal kararlılığı,

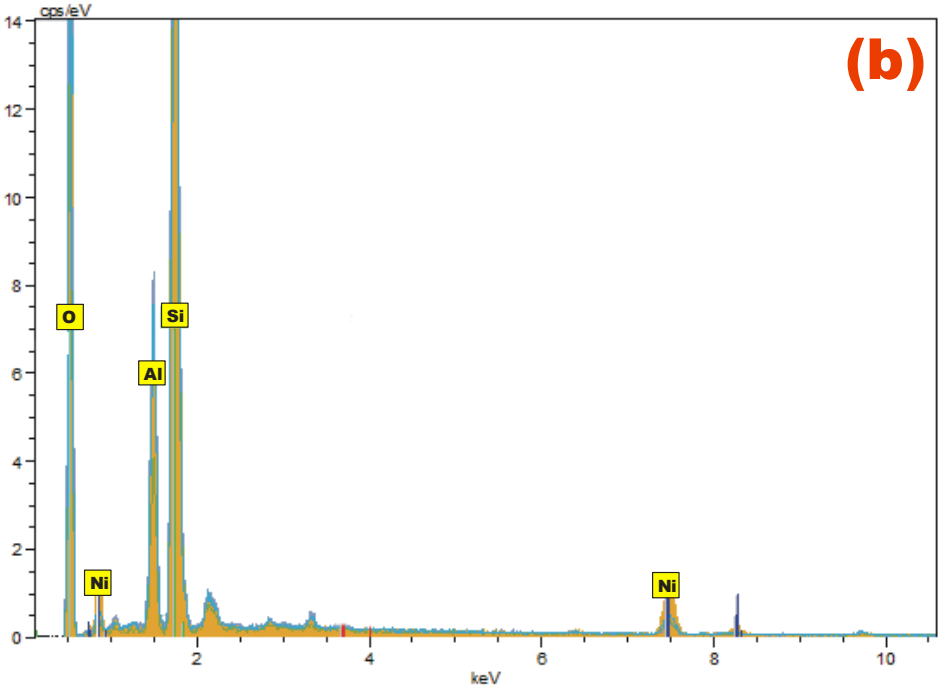
ona bir termal yalıtım malzemesi özelliği kazandırır. Böylece, üretilen cam-seramik numune özellikle indüksiyonlu set üstü ocaklarda kullanılabilir [21]. Literatürdeki LAS cam-seramikleriyle alakalı benzer çalışmalardaki sonuçlara kıyasla, üretilen numunenin termal kararlılığının devamlılığı daha yüksek sıcaklıklara ulaşmaktadır. Bu çalışmalarda bu termal kararlılık 400–600 °C aralığındadır [6, 22-25]. Bu durum ise üretilen numunenin sahip olduğu avantajlı durumun çok mühim bir göstergesidir. TGA grafiğine bakıldığında, söz konusu sıcaklık aralığında kütle kazanımının olduğu gözlenmektedir. 437 °C sıcaklıktan itibaren başlayan bu kütle artışı muhtemelen oksitlenme sebebiyledir ve yine bu artış miktarı % 1,84 kadardır.



Şekil 3. *Üretilen numunenin DTA ve TGA sonuçları.*

NiO takviyeli LAS cam-seramik numunesinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü ve enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analiz sonuçları Şekil 4'te gösterilmiştir. Numune genel itibariyle 2 µm'yi aşmayan büyüklükteki mikro parçacıklardan ve bunların düzenli olarak istiflenmesi sonucu oluşan levha biçimindeki tanelerden müteşekkil bir morfolojiye haizdir. EDX spektrumunda O, Si, Al ve Ni elementleri detekte edilmiştir. Li elementinin detektasyonu mümkün olmadığından EDX spektrumunda mevcut değildir. Tespit edilen elementler üretim için planlanan elementler olup, herhangi bir safsızlığa rastlanmamıştır.





Şekil 4. *Üretilen cam-seramik numunenin* ***a)*** *SEM görüntüsü ve* ***b)*** *EDX analiz sonuçları.*

IV. SONUÇ

Gerçekleştirilen bu çalışma neticesinde şu sonuçlara ulaşıldı: Geleneksel yöntem kullanılarak ince tane yapılı ve % 86,5 kristalleşmeye sahip olan Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-NiO cam-seramiği üretildi. XRD analizleri neticesinde numunenin tetragonal yapıdaki $LiAlSi_3O_8$ ve ortorombik kristal yapıya sahip Li_2SiO_3 fazlarından oluştuğu ve bu fazların miktarlarının sırasıyla % 69,3 ve % 30,7 olduğu belirlendi.

FTIR spektrumunda Si-O-Al ve Si-O-Si bağlarının titreşim modları ile alakalı bantlar gözlendi ki bu sonuçlar XRD sonuçlarını destekler niteliktedir. SEM gözlemleri numunenin, 2 μm'yi aşmayan büyüklükteki parçacıkların düzenli olarak istiflenmesi sonucu oluşan levha biçimindeki tanelerden oluştuğunu göstermektedir. EDX analizi, numunede mevcut elementler haricinde istenmeyen bir kirlilik bulunmadığını belirtmektedir. Termal analiz sonuçları üretilen numunenin 800 °C sıcaklığa kadar termal olarak kararlılık sergilediğini belirtir. Bu bulgu ise, üretilen numunenin özellikle set üstü ocaklarda kullanılabilmesinin mümkün olabileceğine işaret etmektedir.

V. KAYNAKLAR

[1] P.W. McMillan, *Non-metallic Solids: Glass-ceramics*, 1st Edition, London, England: Academic Press, 1964, p. 1.

[2] E.D. Zanotto, "A bright future for glass-ceramics," *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 89, no. 8, pp. 19-27, 2010.

[3] Ö. Kaygılı, "Radyasyonun cam-seramik maddelerin kristalleşme ve mekanik özellikleri üzerine etkisi," Yüksek lisans tezi, Fizik Bölümü, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye, 2005.

[4] S. Barbi, P. Miselli, and C. Siligardi, "Failure analysis of glazed LAS glass-ceramic containing cerium oxide," *Ceramics International*, vol. 43, no. 1, pp. 1472-1478, 2017.

[5] R. Krsmanovic, S. Bals, G. Bertoni, and G.V. Tendeloo, "Structural characterization of Er-doped Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass ceramics," *Optical Materials*, vol. 30, no. 7, pp. 1183-1188, 2008.

[6] O. Kaygili, and H. Yavuz, "The effects of gamma irradiation on non-isothermal crystallization kinetics and microhardness of the Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass–ceramic," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 102, no. 2, pp. 681-684, 2010.

[7] Z. Qing, "The effects of B_2O_3 on the microstructure and properties of lithium aluminosilicate glass-ceramics for LTCC applications," *Materials Letters*, vol. 212, pp. 126-129, 2018.

[8] T. Yang, and S. Liu, "Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass–ceramic coating on a porous silica ceramic substrate," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 600, pp. 51-54, 2014.

[9] B. Li, S. Wang, and Y. Fang, "Effect of Cr_2O_3 addition on crystallization, microstructure and properties of Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramics," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 693, pp. 9-15, 2017.

[10] X. Guo, and H. Yang, "Effects of fluorine on crystallization, structure and performances of lithium aluminosilcate glass ceramic," *Materials Research Bulletin*, vol. 41, no. 2, pp. 396-405, 2006.

[11] L. Lilensten, Q. Fu, B.R. Wheaton, A.J. Credle, R.L. Stewart, and J.T. Kohli, "Kinetic study on lithium-aluminosilicate (LAS) glass-ceramics containing MgO and ZnO," *Ceramics International*, vol. 40, no. 8, pp. 11657-11661, 2014.

[12] A.M. Hu, K.M. Liang, F. Zhou, G.L. Wang, and F. Peng, "Phase transformations of Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glasses with CeO_2 addition," *Ceramics International*, vol. 31, no. 1, pp. 11-14, 2005.

[13] I. Alekseeva, O. Dymshits, M. Tsenter, and A. Zhilin, "Influence of various alkali and divalent metal oxides on phase transformations in NiO-doped glasses of the Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2 system," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, no. 11-13, pp. 2209-2214, 2011.

[14] P. Lu, Y. Zheng, J. Cheng, and D. Guo, "Effect of La_2O_3 addition on crystallization and properties of Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramics," *Ceramics International*, vol. 39, no. 7, pp. 8207-8212, 2013.

[15] B.D. Cullity, *Elements of X–ray Diffraction*. 2nd Edition, Massachusetts, USA: Addison–Wesley Publishing Company, 1978, p. 102.

[16] O. Kaygili, "Synthesis and characterization of Na_2O–CaO–SiO_2 glass–ceramic," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 117, no. 1, pp. 223-227, 2014.

[17] K. Laczka, K. Cholewa-Kowalska, and M. Borczuch-Laczka, "Thermal and spectroscopic characterization of glasses and glass–ceramics of Li_2O–Al_2O_3–SiO_2 (LAS) system," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1068, pp. 275-282, 2014.

[18] Y. Li, K. Liang, J. Cao, and B. Xu, "Spectroscopy and structural state of V^{4+} ions in lithium aluminosilicate glass and glass–ceramics," *Journal of the Non-Crystalline Solids*, vol. 356, no. 9-10, pp. 502-508, 2010.

[19] D. Feng, Y. Zhu, F. Li, and Z. Li, "Influence investigation of CaF_2 on the LAS based glass-ceramics and the glass-ceramic/diamond composites," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, no. 10, pp. 2579-2585, 2016.

[20] D. Baciu, and J. Simitzis, "Synthesis and characterization of a calcium silicate bioactive glass," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 9, no. 11, pp. 3320-3324, 2007.

[21] V.O. Soares, O. Peitl and E.D. Zanotto, "New sintered Li_2O–Al_2O_3–SiO_2 ultra-low expansion glass-ceramic," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 4, pp. 1143–1149, 2013.

[22] A. Zocca, C.M. Gomes, E. Bernardo, R. Müller, J. Günster and P. Colombo, "LAS glass–ceramic scaffolds by three-dimensional printing," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, no. 9, pp. 1525-1533, 2013.

[23] L. Xia, G.W. Wen, L. Song and X.Y. Wang, "The effect of aluminum sources on synthesis of low expansion glass–ceramics in lithia–alumina–silica system by sol–gel route," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, no. 48-49, pp. 2349-2354, 2009.

[24] D.U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, H.R. Fernandes and J.M.F. Ferreira, “Synthesis of lithium aluminosilacate glass and glass-ceramics from spodumene material,” *Ceramics International*, vol. 30, no.6, pp. 1023-1030, 2004.

[25] H.R. Fernandes, D.U. Tulyaganov, M.J. Pascual and J.M.F. Ferreira, “Structure–property relationships and densification-crystallization behaviours of simplified lithium disilicate glass compositions,” *Ceramics International*, vol. 40, no. 1, pp. 129-140, 2014.