**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# $B_2O_3$ İLAVESİNİN LİTYUMALÜMİNASİLİKAT CAM SERAMİĞİNİN KRİSTALLEŞME DAVRANIŞLARI VE ISIL GENLEŞME ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Jeo. Müh. Başak MISIRLI ÖDER**
**(506051301)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007**
**Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2007**

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN**

**Diğer Jüri Üyeleri** **Doç.Dr. Gültekin GÖLLER**

**Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü)**

**HAZİRAN 2007**

## ÖNSÖZ

Cam seramik sistemleri arasında ticari ve bilimsel anlamda çok büyük önem taşıyan ve en çok çalışılan lityum alümina silikat cam seramikleri ile ilgili yapmış olduğum bu çalışma süresince, yaptığım deneylerde vermiş olduğu bilgiler göstermiş olduğu ilgi ve tüm yardımları için Sayın Hocam Prof. Dr. Erdem DEMIRKESEN'e sonsuz minnetimi bildirir teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarımın bir kısmında bana yardımcı olan Sayın Hüseyin SEZER. ve Sayın İpek AKIN' a.. teşekkür ederim.

Tüm çalışmalarımda bana yardımcı olan ve dostluklarını her zaman hissettiren sevgili arkadaşlarım Begüm YÜKSEL, Meryem SARIGÜZEL ve Melis ARIN'a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca yaptığım tüm çalışmalarda ve aldığım tüm kararlarda bana destek olan, benim için her türlü fedekarlığa katlanan annem Nilay SUNAM ve babam Metin MISIRLI' ya çok teşekkür ederim.

Son olarak, tez çalışmam boyunca benden desteğini ve sabrını esirgemeyerek bana güç veren sevgili eşim Gökçen ÖDER' e çok teşekkür ederim.

Mayıs, 2007 A.Başak MISIRLI ÖDER

**İÇİNDEKİLER**

**TABLO LİSTESİ…...…….....v**

**ŞEKİL LİSTESİ……...……..vi-vii**

**ÖZET…….....viii**

**SUMMARY…….....ix**

**1 .GİRİŞ VE AMAÇ ..... 1**

**2 CAMLAR ..... 3**

2.1 Cam Yapıları .....5
2.2 Bağlanma Kriteri .....8
2.3 Cam Oluşum Kriterleri .....9
2.3.1 Tammann Teorisi.....9
2.3.2 Goldschmit Teorisi .....9
2.3.3 Zachariasen Teorisi.....10
2.3.4 Sun Teorisi .....10
2.3.5 Stanworth Teorisi .....10
2.3.6 Dietzel Teorisi .....11
2.4 Camlarda Faz Dönüşümleri .....11
2.4.1 Kristalizasyon.....11
2.4.1.1 Homojen Çekirdeklenme .....12
2.4.1.2 Heterojen Çekirdeklenme.....13
2.4.2 Faz Ayrışması.....14

**3. CAM SERAMİKLER .....17**

3.1. Cam Seramiklerin Üretimi.....17
3.1.1. Cam hazırlanması .....18
3.1.1.1. Cam üretimi.....18
3.1.1.2. Camın şekillendirilmesi .....18
3.1.2. Kristalizasyon Isıl İşlemi .....19
3.2. Cam Seramik Üretiminde Kullanılan Çekirdeklenme Katalistleri.....20
3.3. Cam Seramiklerin Genel Özellikleri .....20
3.3.1. Mikroyapı ve Porozite .....20
3.3.2. Yoğunluk.....21
3.3.3. Kimyasal Kararlılık .....22
3.3.4. Mekanik Mukavemet .....22
3.3.5. Sertlik.....24
3.3.6. Termal Genleşme Özellikleri .....26
3.4. Cam Seramik Sistemleri .....28
3.4.1. $MgO$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ Sistemi .....28

3.4.2. $Li_2O$-MgO-$SiO_2$ Sistemi .....29
3.4.3. $Li_2O$-ZnO-$SiO_2$ Sistemi .....29
3.4.4. Alkali içermeyen yüksek Zn' li Sistemler.....30
3.4.5. $Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ Sistemi .....30

**4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....40**
4.1. Camların Hazırlanması .....40
4.2. Camların Diferansiyel Termal Analizleri (DTA).....41
4.3. Camlara Uygulanan Isıl İşlemler .....42
4.4. Cam seramiklerin X-Işınları Analizleri .....42
4.5. Termal Genleşme Katsayılarının Belirlenmesi .....42
4.6. Mikroyapı Analizleri .....43
5.1. Camlaşma ve Döküm Özellikleri .....44
5.2. Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları.....44
5.3. Sürekli Isıtma-İzotermal Isıl İşlemleri ve X-Işınları Analizleri.....49
5.4. Cam Seramiklerin Termal Genleşme Özelliklerinin İncelenmesi .....54
5.5. Camların ve Cam Seramiklerin Mikroyapı Analizleri .....57

**6. GENEL SONUÇLAR .....60**

**KAYNAKLAR .....62**

**TABLO LİSTESİ**


| | | **Sayfa No** |
|---|---|---|
| **Tablo 2.1** | Camlarda bulunan katyonların iyonik alan mukavemetleri.. | 8 |
| **Tablo 2.2** | Camlarda bulunan katyonların iyonik alan mukavemetleri... | 16 |
| **Tablo 3.1** | Cam seramik, cam ve seramik malzemelerin yoğunluğu..... | 21 |
| **Tablo 3.2** | Cam seramikler, camlar ve seramikler için kırılma modülü değerleri..... | 23 |
| **Tablo 3.3** | Çeşitli cam seramik sistemlerinin kırılma modülleri..... | 24 |
| **Tablo 3.4** | Camlar ve cam seramikler için serlik değerleri..... | 25 |
| **Tablo 3.5** | Cam seramik sistemlerinin termal genleşme katsayıları..... | 27 |
| **Tablo 3.6** | Cam seramiklerin uygulama alanları ve özellikleri..... | 38 |
| **Tablo 4.1** | Deneylerde kullanılan cam bileşimleri..... | 39 |
| **Tablo 4.2** | XRD numunelerine uygulanan ısıl işlem programları..... | 41 |
| **Tablo 4.3** | SEM numunelerine uygulanan ısıl işlem programları..... | 42 |
| **Tablo 5.1** | Camların, cam geçiş ($T_g$) ve kristalizasyon ($T_p$) sıcaklıkları..... | 43 |
| **Tablo 5.2** | Camların çekirdeklenme sıcaklıkları ve çekirdeklenme süreleri | 45 |
| **Tablo 5.3** | Camların aktivasyon enerjiler ve "n" değerleri..... | 47 |
| **Tablo 5.4** | $70SiO_2$ cam seramiğine ait termal genleşme katsayısı değerleri | 55 |
| **Tablo 5.5** | $67SiO_2$ cam seramiğine ait termal genleşme katsayısı değerleri | 55 |
| **Tablo 5.6** | $64SiO_2$ cam seramiğine ait termal genleşme katsayısı değerleri | 55 |

## ŞEKİL LİSTESİ


| | | Sayfa No |
|---|---|---|
| **Şekil 2.1** | Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin kristalin, amorf ve sıvı durumda hacim-sıcaklık ilişkisi..... | 4 |
| **Şekil 2.2** | Silisyum-oksijen tetrahedralinin üç boyutlu görünümü..... | 5 |
| **Şekil 2.3** | Silisyum –Oksijen tetrahedrallerinin oluşturduğu silikat iyonlarının yapısı. (a) $(SiO_4)^{4-}$, (b) $(Si_2O_9)^{6-}$, (d) $(Si_4O_{12})^{8-}$, (e) $(Si_6O_{18})^{12-}$ | 6 |
| **Şekil 2.4** | $(SiO_4)^{4-}$ tetrahedrallernden zincir yapısının oluşumu (a) tekzincir, (b) çift zincir..... | 6 |
| **Şekil 2.5** | $(Si_2O_5)^{2-}$ anyonlarının oluşturduğu tabaka yapısı..... | 6 |
| **Şekil 2.6** | $SiO_2$ ile $Na_2O$ arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon sonucu oluşan camın yapısı..... | 7 |
| **Şekil 2.7** | Camlarda faz ayrışmasının görüldüğü bileşim-sıcaklık-serbest enerji diyagramı..... | 15 |
| **Şekil 3.1** | Çekirdeklenme ve kristalizasyon ısıl işlemi..... | 19 |
| **Şekil 3.2** | $MgO$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi..... | 28 |
| **Şekil 3.3** | $Li_2O$-$MgO$-$SiO_2$ sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi..... | 28 |
| **Şekil 3.4** | $Li_2O$-$ZnO$-$SiO_2$ sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi..... | 29 |
| **Şekil 3.5** | $Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ sisteminde negatif termal genleşmenin olduğu alan..... | 30 |
| **Şekil 3.6** | $Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi..... | 31 |
| **Şekil.3.7** | $Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ sisteminde sıcaklık - zaman diyagramı..... | 32 |
| **Şekil 3.8** | $SiO_2$-LS-LAS4 üçlü denge diyagramı..... | 32 |
| **Şekil 3.9** | $B_2O_3$-$SiO_2$-$Al_2O_3$ üçlü denge diyagramı..... | 33 |
| **Şekil 3.10** | LAS faz denge diyagramı | 33 |
| **Şekil 3.11** | Sıfıra yakın termal genleşme katsayılı, saydam $Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ cam seramik malzemesinin geçirimliliği..... | 38 |
| **Şekil 5.1** | $70SiO_2$ bileşimdeki cama ait DTA diyagramı..... | 44 |

**Şekil 5.2** $67SiO_2$ bileşimdeki cama ait DTA diyagramı..... 44
**Şekil.5.3** $64SiO_2$ bileşimdeki cama ait DTA diyagramı..... 45
**Şekil.5.4** $70SiO_2$ bileşimindeki malzemenin aktivasyon enerjisi grafiği..... 46
**Şekil.5.5** $67SiO_2$ bileşimdeki malzemenin aktivasyon enerjisi grafiği..... 47
**Şekil.5.6** $64SiO_2$ bileşimdeki malzemenin aktivasyon enerjisi grafiği..... 47
**Şekil 5.7** $70SiO_2$ camının XRD diyagramları..... 49
**Şekil 5.8** $70SiO_2$ camının büyütülmüş XRD diyagramları..... 49
**Şekil 5.9** $67SiO_2$ camının XRD diyagramları..... 50
**Şekil 5.10** $67SiO_2$ camının büyütülmüş XRD diyagramları..... 51
**Şekil 5.11** $64SiO_2$ camının XRD diyagramları..... 52
**Şekil 5.12** $64SiO_2$ camının büyütülmüş XRD diyagramları..... 53
**Şekil 5.13** $70SiO_2$ cam seramiğine ait dilatometre grafiği..... 54
**Şekil 5.14** $67SiO_2$ cam seramiğine ait dilatometre grafiği..... 54
**Şekil 5.15** $64SiO_2$ cam seramiğine ait dilatometre grafiği..... 55
**Şekil 5.16** $70SiO_2$ bileşimindeki cam seramiğin SEM görüntüsü..... 56
**Şekil 5.17** $67SiO_2$ bileşimindeki cam seramiğin SEM görüntüsü..... 57
**Şekil 5.18** $64SiO_2$ bileşimindeki cam seramiğin SEM görüntüsü..... 58

## $B_2O_3$ İLAVESİNİN LİTYUMALÜMİNASİLİKAT CAM SERAMİĞİNİN KRİSTALLEŞME DAVRANIŞLARI VE ISIL GENLEŞME ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

### ÖZET


Lityum AlüminaSilikat (LAS) cam-seramikleri çok düşük ısıl genleşmeleri, mükemmel ısıl ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle araştırılmış ve ticarileştirilmişlerdir. Esas bileşenleri olan $Li_2O$, $Al_2O_3$ ve $SiO_2$ nin yanı sıra, camın ergime ve işlenme özelliklerini geliştiren $Na_2O$, $K_2O$, MgO, ZnO gibi diğer bazı oksitleri de içerebilirler. Ticari bileşimlerde $TiO_2$, $ZrO_2$ veya bunların karışımları çekirdeklendirme elemanı olarak kullanılır. Saydam cam-seramiklerde genellikle $TiO_2/ZrO_2$ karışımı çekirdeklendirici olarak kullanılır. Bu tür cam-seramiklerde kristalleşen esas faz β-kuvars katı çözeltisidir. Opak cam-seramikler $TiO_2$ ile çekirdeklendirilirler ve β-spodumen katı çözeltisi yapıyı oluşturan esas faz olarak kristalleşir. Opak cam-seramikler normal olarak saydam cam-seramiklerden daha yüksek sıcaklıklarda kristalize olurlar.

Bu çalışmada, $B_2O_3$ ilavesinin LAS esaslı bir camın kristalleşme davranışına ve elde edilen cam-seramiğin ısıl genleşme özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla üç cam bileşimi hazırlanmıştır. $B_2O_3$ içermeyen ana bileşiminin, çekirdeklenme ve kristal büyümesi koşulları, kristalleşme aktivasyon enerjisi, ve kristalleşme sırası diferansiyel termal analiz(DTA) ve x-ışınları difraksiyonu ile belirlenmiştir. Ana bileşiminden elde edilen cam-seramiğin mikroyapısı ve ısıl genleşme özelliği taramalı elektron mikroskobu ve dilatometre ile karekterize edilmiştir. Bu ana bileşim için elde edilen sonuçlar diğer cam bileşimleri için referans olarak kullanılmıştır. $B_2O_3$ ilavesinin etkisi çalışmaların ikinci aşamasında belirlenmiştir.

## EFFECT OF $B_2O_3$ ADDITION ON THE CRYSTALIZATION BEHAVIOR AND THERMAL EXPANSION PROPERTY OF LITHIUM ALUMINO SILICATE GLASS CERAMICS I


### SUMMARY

Lithium aluminosilicate glass-ceramics (LAS) have been extensively studied and commercialized because of their very low thermal expansion and excellent thermal and chemical durability. In addition to the main constituents, $Li_2O$, $Al_2O_3$, $SiO_2$ they may contain some other oxides such as $Na_2O$, $K_2O$, MgO and ZnO which improve the melting and working characteristics of the base glass. $TiO_2$, $ZrO_2$ or both of them are used in commercial compositions as nucleating agent. In the category of transparent glass-ceramics, a mixed nucleation of $TiO_2/ZrO_2$ is used in most cases. The main crystalline phase of these glass-ceramics is a β-quartz solid solution. The opaque glass-ceramics are nucleated with $TiO_2$ and the main crystalline phase formed in this group is β-spodumene solid solution. The opaque glass-ceramics are normally crystallized at higher temperature than transparent glass-ceramics.

In this study effect of $B_2O_3$ addition on the crystallization behavior of a LAS based glass, and on the thermal expansion property of the resultant glass-ceramics, had been searched. For this purpose, three glass compositions had been prepared. The crystallization behavior of the base glass including nucleation and crystal growth conditions, crystallization sequence, and crystallization activation energy had been determined using differential thermal analysis (DTA) and x-ray diffraction, and the microstructure and thermal expansion coefficient of the resultant glass-ceramic will be characterized using a dilatometer and scanning electron microscopy. The result obtained for the base composition had been used a reference for other compositions. The effect of $B_2O_3$ and addition had been determined separately in the second step of research studies.

# 1 .GİRİŞ VE AMAÇ

Cam seramikler uygun bileşimdeki camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen çok kristalli malzemelerdir. Bu malzemeler, camlardan çok daha yüksek mukavemete, yüksek darbe direncine, kimyasal kararlılığa ve daha düşük termal genleşme katsayısına sahiptirler.

Cam seramik malzemeler klasik seramiklerden hem üretim teknolajisi hem de yapı özellikleri bakımından çok farklıdırlar. Klasik seramiklerde başlangıç malzemesi olarak toz halinde ki oksit esaslı mineraller kullanılır ve malzeme soğuk preslame, sinterleme, sıcak presleme ve slip döküm gibi tekniklerler üretilir. Cam seramiklerde ise başlangıç malzemelerinin ergitilmesi ile bir ara ürün olan cam üretilir. Daha sonra bu cama uygulanan kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi ile kristalin yapıya sahip cam seramik malzeme elde edilir.

Cam seramik malzemelerde cam içerisinde çökelen kristallerin boyutlarının küçük olması (<1μm), malzemenin tokluk, darbe dayanımı ve aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştirir. İstenilen büyüklükte ve düzende kristallerin sağlanması yapıda oluşacak çekirdek yoğunluğuna bağlıdır. Gereken çekirdek yoğunluğunun sağlanması için, yapıda çekirdeklenme merkezi etkisi gösterecek ve camın kristalizasyonunda görev alacak çekirdeklenme katalistlerinin kullanılması gerekir. $TiO_2$, $ZrO_2$, $P_2O_5$ gibi oksitler, platin grubu metalleri ve floritler cam seramiklerin üretiminde çekirdeklenme katalisti olarak kullanılırlar. Kristal fazların bu çekirdeklenme merkezleri üzerinde büyümesi ile bir veya daha fazla kristalin fazın çökelmesi sağlanır.

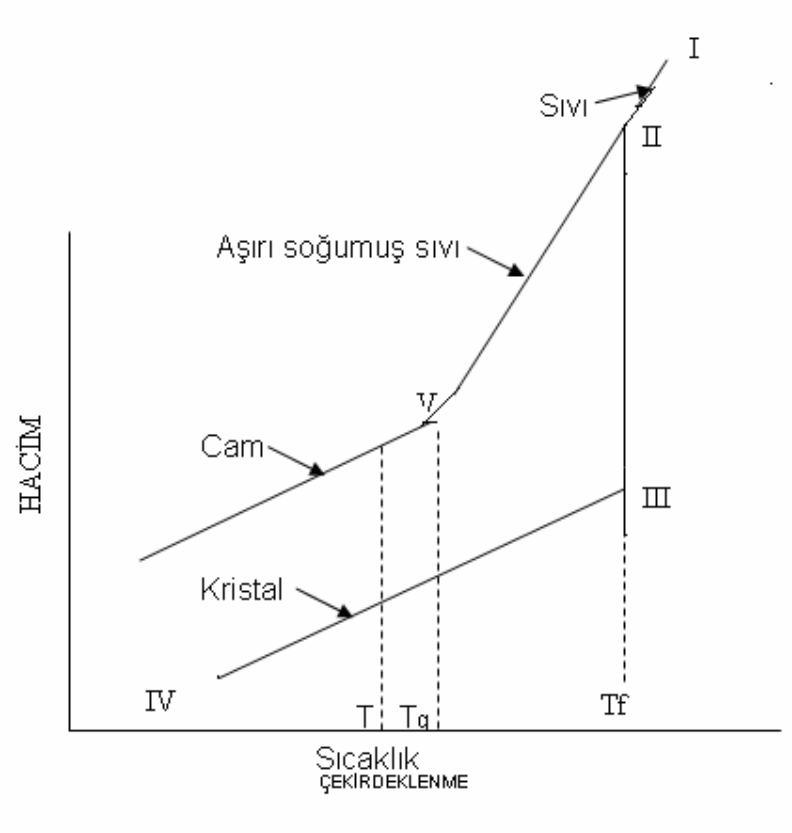
Bu çalışmada amaç $Li_2O$-$Al_2O_3$ -$SiO_2$ (LAS) sisteminde yer alan, ısıl genleşme katsayısı düşük ve ısıl şok direnci yüksek ticari bileşimlere yakın olan ve daha önceki çalışmalarda incelenmemiş bir bileşimdeki lityum alüminasilikat esaslı cama belirli oranlarda yapılan $B_2O_3$ ilavesinin camların kristalleşme davranışı ve cam-seramiğin ısıl genleşme özelliği üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda, orijinal bileşimdeki cama $B_2O_3$ ilavesi sonucu , camların çekirdeklenme ve kristal büyümesi aşamalarını kapsayan optimum kristalizasyon

koşulları, kristalleşme sırası, kristalleşme aktivasyon enerjileri, cam-seramiğin mikro yapısı ve cam-seramiğin ısıl genleşme katsayısı üzerindeki etkileri belirlenmiştir.

# 2 CAMLAR

Sıvı halden soğuma esnasında herhangi bir sıcaklıkta kristalize olmayan veya birden fazla faza ayrışmayan amorf katıya cam denir.[1] Cam sertlik, rijitlik ve gevreklik özelliklerine sahip saydam bir maddedir. Soığuma sırasında camların viskozitelerinde sürekli bir artış gözlenir.[2]

Camlar, kristalin malzemelerde görülen ve tekrarlanan düzenli kristal yapının aksine, kısa mesafeli düzen gösterirler. Kristalin malzemelerden farklı olarak, camların sabit bir ergime sıcaklıkları yoktur.[3] Sıvı halden soğutma sırasında iki farklı davranış görülür. Bunlardan birincisi yavaş soğutmadır. Yavaş soğutma sayesinde sistem içinde ki atomların düzenli bir yapı oluşturmaları için gerekli zaman sağlanır. Atomların düzenli bir yapı oluşturdukları bu olaya kristalizasyon denir. Kristalizasyon sonucu sıkı paketlenme meydana geldiğinden kristalizasyon sıcaklığında malzemede ani bir hacim kaybı görülür. İkinci durum ise hızlı soğutma halidir. Eğer malzeme yeterince hızlı bir şekilde soğutulabilirse, atomlar sıvı faz içerisinde düzenli bir yapı oluşturamazlar ve bulundukları pozisyonda donarlar. Bu durumda amorf yapı oluşur.




**Şekil 2.1:** Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin kristalin, amorf ve sıvı durumda hacim-sıcaklık ilişkisi

Ergime sıcaklığının üzerine çıkarılmış bir sıvı I noktasından itibaren soğutulurken, I-II hattı boyunca hacimde devamlı bir azalma meydana gelir. Eğer ortamda çekirdekler varsa ve soğuma hızı yeterince yavaş ise $T_f$ ile gösterilen katılaşma noktasında kristalizasyon başlar. Kristalizasyon ile birlikte şekilde II-III ile gösterilen aralıkta $\Delta V$ hacimsel küçülmesi oluşur ve yoğunluk artar.[1]

Eğer malzeme yeteri kadar hızlı soğutulabilirse; $T_f$ sıcaklığında kristalizasyon olmaz ve II-V aralığında aşırı soğutulmuş sıvı oluşur. $T_g$ ile gösterilen kritik nokta, V-T eğrisinin eğiminde önmeli bir değişimin meydana geldiği sıcaklığı gösterir ve bu sıcaklık cam geçiş sıcaklığı olarak bilinir. Camsı özellikler sadece bu sıcaklığın altında görülür.

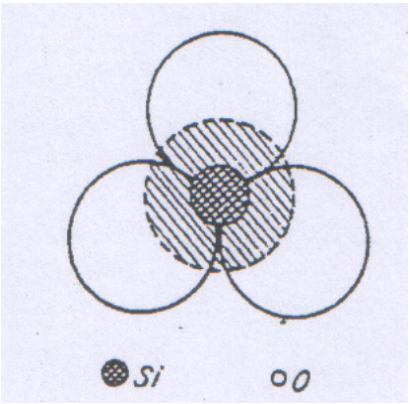
Malzeme cam geçiş sıcaklığının üzerinde visko elastik bir davranış gösterir. Cam geçiş sıcaklığına karşılık gelen V noktası soğuma hızına bağlı olduğundan sabit bir nokta değildir, bir aralık olarak tanımlanır. Cam geçiş sıcaklığında malzemenin viskozitesi çok yüksektir.

## 2.1 Cam Yapıları

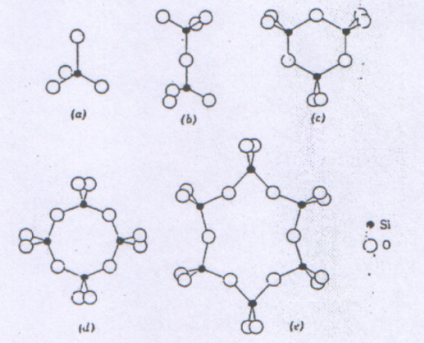
Camlar inorganik ve organik esaslı olabilirler. Organik esaslı camlar polimerlerden meydana gelir. İnorganik esaslı camlar ise; camlaşma ve cam yapma özelliği yüksek olan oksitler, sülfitler, nitratlar, tuzlar, karbonatlar ve metalik bileşiklerden oluşabilirler.[4]

Camın yapısında yer alan oksitler üç ana gruba ayrılır. Ergitilip soğutulduğunda cam haline dönüşebilen oksitler cam yapıcı oksitler olarak adlandırılır. Sürekli ağ yapıcı özelliği olmayan oksitlerin aksine cam yapısını zayıflatıcı özelliğe sahip olan oksitlere modifiye edici oksitler denir. Modifiye edici oksitlere en iyi örnek $Na_2O$'dir. Cam yapıcı özelliği olmamasına rağmen cam yapısında yer alan oksitlere ara yer oksitleri denir. $Al_2O_3$ ara yer oksitlere iyi bir örnektir.

Yapısında cam yapıcı oksit olarak $SiO_2$ bulunan camlara silikat camları denir. Silikat camları $SiO_4^{4-}$ tetrahedrları arasında köprü yapıcı oksijenlerin yer aldığı üç boyutlu bir ağ yapısına sahiptir. Bu tetrahedrların merkezinde $Si^+$ iyonu köşelerde ise $O_2$ iyonları yer alır. Tek bir tetrahedr $(SiO_4)^{4-}$ iyonunu temsil eder.

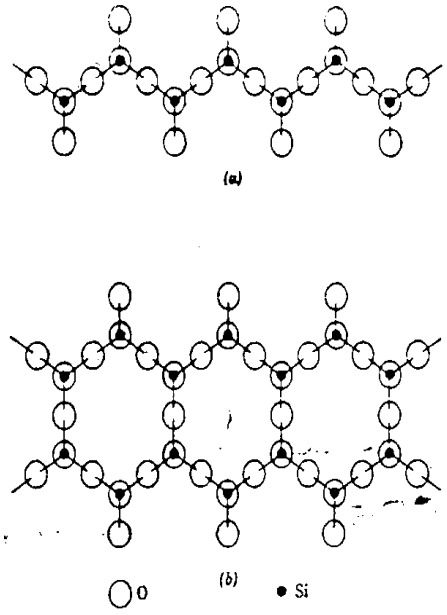



**Şekil 2.2:** Silisyum-oksijen tetrahedralinin üç boyutlu görünümü

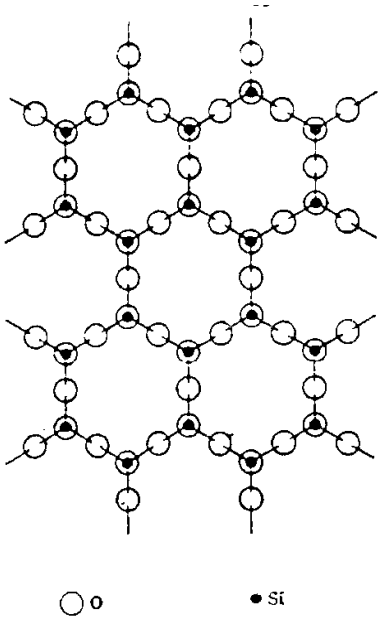



**Şekil2.3 :** Silisyum –Oksijen tetrahedrallerinin oluşturduğu silikat iyonlarının yapısı. (a) $(SiO_4)^{4-}$, (b) $(Si_2O_9)^{6-}$, (d) $(Si_4O_{12})^{8-}$, (e) $(Si_6O_{18})^{12-}$

Tetrahedrların birbirleri ile farklı şekillerde birbirleri ile farklı şekillerde birleşmeleri sonucu çeşitli silikat yapıları oluşur. Silikat yapıları birbirleri ile zincir veya levha yapacak şekilde birleşirler. Tetrahdr iyonunun iki oksijen atomu diğer tetrahedr ile birleştiğinde zincir yapısı oluşur. Herbir tetrahedr üç oksijen atomundan bir düzlemde birleştiğinde levha yapısı oluşur. $(SiO_4)^{4-}$ iyonlarının bir oksijen atomunu paylaşarak birleşmeleri sonucu şebeke yapısı oluşur. Paylaşılan oksijen tetrahedrları birleştirdiğinden köprü yapıcı oksijen olarak adlandırılırlar.[4]



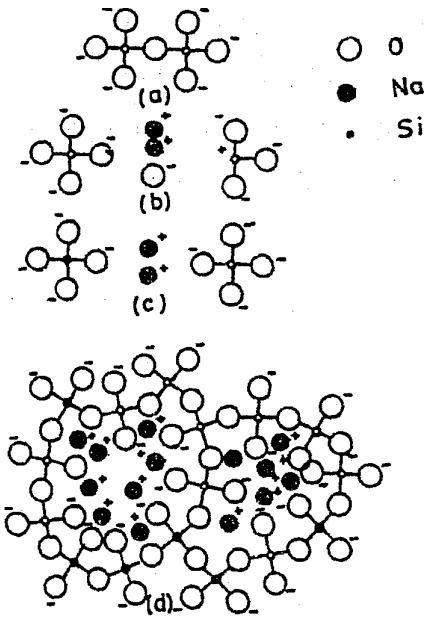

**Şekil2.4 :** $(SiO_4)^{4-}$ tetrahedrallernden zincir yapısının oluşumu (a) tekzincir, (b) çift zincir.




**Şekil2.5 :** $(Si_2O_5)^{2-}$ anyonlarının oluşturduğu tabaka yapısı

Kristalin malzemelerde atomlar arasındaki bağ açıları ve atomların birbirlerine olan uzaklıkları her bir tetrahedrda aynıdır ve bu simetri kristalin malzemelerin karekteristik özelliğidir. Camlarda ise Si-O ve O-O bağları arasında ki açılar herbir tetrahedr için aynı değildir. Bu düzensizlik atomlar arsında ki uzaklığın değişmesine ve simetrinin bozulmasına neden olur.

Cam yapısında tetrahedrlar arasında ki bağ açılarının sabit olmayışı, düzensiz boyut ve şekle sahip olan arayer boşlıklarının artmasına neden olur. $SiO_4^{4-}$ ağ yapısında ki arayer boşlukları, Na, K, Ca, Mg gibi iyonlar tarafından gelişigüzel şekilde doldurulur[4].




**Şekil2.6 :** $SiO_2$ 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.

Şekil 2.6 de gösterildiği gibi Si-O yapısına giren $Na_2O$ Si-O bağını koparıp köprü yapıcı oksijeni çıkarır. Çıkarılan oksijen, bir oksijen atomu eksik olan diğer bir tetrahedr tarafından çekilir. Yapıya çok sayıda $Na_2O$ girdiğinde bu moleküllerin her biri Si-O bağlarını koparır ve tetrahedrlardaki doymamış oksijen iyonları sodyum iyonları tarafından nötralize edilir. Sonuçta oluşan cam yapısında sodyum iyonları elektriksel nötralizasyon sağlayacak şekilde silikat yapının arayer boşluklarına yerleşirler. $Na^+$ iyonlarının yapıya girmesi camın termal genleşme katsayısını arttırır

ve viskozitesini düşürür. $Na^+$ iyonlarının $O^{2-}$ iyonlarını tutma kuvveti, $Si^+$ iyonlarının $O^{2-}$ iyonlarını tutma kuvvetinden daha zayıftır. Bu nedenle $Na^+$ iyonları yapı içerisinde hareketlidirler. Bu hareket eğilimi de Na iyonu içren camlardan elektrik akımının geçmesini engeller. Silikat yapısına Na iyonu yerine elektrik yükü Na iyonunun iki katı olan Ca iyonu girebilir. Bu durumda O iyonlarını tutma kuvveti fazla olan Ca iyonu bağ kuvvetini yükseltir. Bağ kuvvetinin yükselmesi Ca iyonlarının hareketini sınırlar. Buna bağlı olarak camın elektriksel iletkenliği düşer.

## 2.2 Bağlanma Kriteri

Cam oluşumunda iyonların geometrileri dışında katyon ve oksijen arasındaki bağın yapısı da önemlidir. Kovalent bağ oluşturan oksitler, iyonik bağ oluşturan oksitlere göre daha kolay ağ yapısı oluştururlar. Bir katyonun kovalent bağ oluşturma özelliği iyonik alan mukavemetine bağlıdır[5]. İyonik alan mukavemeti denklem 2.1 ile hesaplanır.

$$F = Z / r^2 \qquad (2.1)$$

Z= Valans değeri

r = İyonik yarıçap

**Tablo2.1 :** Camlarda bulunan katyonların iyonik alan mukavemetleri

| **İyon** | **İyonik yarıçap (Å)** | **Alan mukavemeti** | **Camdaki Yapısal Rolü** |
|---|---|---|---|
| $B^{3+}$ | 0,20 | 75 | Şebeke Yapısını Oluşturan Oksitler |
| $P^{5+}$ | 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 | Ara Oksitler |
| $Al^{3+}$ | 0,50 | 12 | |
| $Ti^{4+}$ | 0,68 | 8,7 | |
| $Zr^{4+}$ | 0,80 | 6,3 | |
| $Mg^{2+}$ | 0,65 | 4,7 | Şebeke Yapısını Modifiye Eden Oksitler |
| $Li^{+}$ | 0,60 | 2,78 | |
| $Ca^{2+}$ | 0,99 | 2,04 | |
| $Na^{+}$ | 0,95 | 1,11 | |
| $Ba^{+}$ | 1,35 | 1,1 | |

## 2.3 Cam Oluşum Kriterleri

Kristal yapının latisini oluşturan elemanlar, katının ergime sıcaklığına ısıtılması ile yer değiştirirler ve kristal yapı bozulur. Kristal yapısı şekil değiştiren yapı bu şekliyle sıvıya dönüşür. Sıvı haldeki bir malzemenin, kristal olmayan yani amorf bir şeklinde katılaşması termodinamik olarak normal değildir. Bazı oksitler ergiyik durumundan soğutulduklarında cam formuna sahip olurken, bazıları da kristalize olurlar. Bir sıvının camsı bir şekilde katılaşması, soğuma hızının kristal latisinin oluşmasına zaman tanımayacak kadar yüksek olmasına bağlıdır[3]. Camsı yapının meydana gelmesi için malzemenin ergime sıcaklığının altına hızlı bir şekilde soğutulması ve bu aşırı soğumuş sıvının kristalizasyonun engellenmesi gerekir. Soğuma hızı çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarını etkilediğinden cam oluşumunda kritik bir öneme sahiptir. Diğer taraftan viskozite camlaşmaya etki eden başka bir faktördür. Örneğin silikat camlarında hızlı soğuma ile artan viskozite silikat gruplarının şebeke yapısını kurmalarını engeller. Sıcaklık ile viskozite arasındaki ilişkiye bakıldığında, camın ergime sıcaklığının düşük viskozite bölgesinde olduğu görülür. Bu durumda da camlaşma engellenir ve kırılganlık artar[3].

Oksit esaslı camların cam oluşturma eğilimleri için önerilen teoriler vardır;

1. Tamman Teorisi
2. Goldschmit Teorisi
3. Zachariassen Teorisi
4. Sun Teorisi
5. Stanworth Teorisi

### 2.3.1 Tammann Teorisi

Cam oluşumu ve soğuma ile ilgili ilk çalışmaları Tammann yapmıştır. Tammann' ın çalışmalarına göre kristalizasyon veya cam oluşumu iki parametreye bağlıdır.

1. Birim zamanda oluşan çekirdek sayısı
2. Çekirdeklerin lineer büyüme hızları($cm/s^{-1}$)

Bu iki parametre de soğuma hızına bağlıdır[3].

### 2.3.2 Goldschmit Teorisi

Goldschmit' e göre iyon boyutu kristal yapısına etki eden önemli bir faktördür[3]. Diğer bir deyişle camlaşma eğilimi ile iyonik yarıçaplar arasında bir bağlantı vardır. Cam yapıcı oksitlerde metal katyonun iyonik yarıçapının ($r_a$), cam yapıcı oksitin

iyonik yarıçapına ($r_o$) oranı; $r_a/r_o$ = 0,2-0,4 arasındadır. Oksit esaslı bileşiklerde bu oran koordinasyon sayısını belirler. $r_a/r_o$ = 0,225-0,414 arasında olduğunda koordinasyon sayısı 4 olmakta ve silikat camlarında görülen tetrahedral yapı ortaya çıkarak camlaşma meydana gelmektedir[5].

### 2.3.3 Zachariasen Teorisi

Zachariasen, silikat kristallerinde uniform olarak birbirine temas eden tetrahedrallerin, cam yapısında düzensiz olarak bir araya geldiklerini öne sürmüştür[3]. Zachariasen cam yapısının oluşabilmesi için aşağıdaki dört kuralı koymuştur.

1. Oksijen iyonları en fazla iki katyona bağlı olmalıdır.
2. Merkezi katyon etrafındaki oksijen iyonlarının koordinasyon sayıları 4 veya daha düşük olmalıdır.
3. Tetrahedraller birbirleri ile kenar veya yüzeylerden değil köşelerden bağlı olmalıdırlar.
4. Tetrahedrallerin en az üç köşesi diğer tetrahedraller tarafından paylaşılmalıdır.

### 2.3.4 Sun Teorisi

Bu teorinin temeli oksitlerdeki tek bağ mukavemetine dayanır. Bu malzemede kristalleşme sırasında bazı bağların kopup yapının yeniden düzenlenmesi gerekmektedir. Bu durumda bağların kuvvetli olması yeniden düzenlenmeyi yavaşlatacağından cam oluşumu kolaylaşacaktır[4].

### 2.3.5 Stanworth Teorisi

Bu teoriye göre oksitlerin cam yapıcı olabilmeleri için aşağıda belirtilen üç özelliğe sahip olmaları gerekir.

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

Stanworth bu kriterler doğrultusunda oksitleri 4 gruba ayırmıştır;

1. Kuvvetli cam yapıcılar, $SiO_2$, $GeO_2$, $P_2O_5$, $B_2O_3$
2. Orta dereceli cam yapıcılar, bunların cam yapabilmeleri için çok hızlı soğutulmaları gerekir. Sb, W, V, Te vb. metallerin oksitleri bu gruba örnektir.

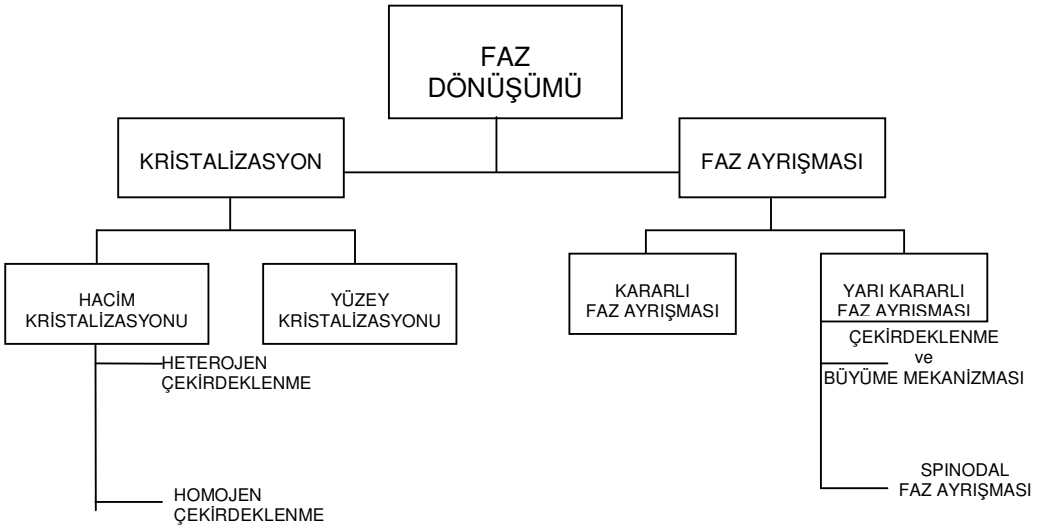
3. Ara oksitler; bu tip oksitler hızlı soğumayla dahi tek başlarına cam oluşturamazlar. Cam oluşturabilmeleri için cam yapıcı oksitlerle ikili kombinasyonlar yapmaları gerekir. $Al_2O_3$, $TiO_2$, $ZrO_2$ vb. metal oksitler ara oksitlere örnektir.
4. Cam yapmayan oksitler

### 2.3.6 Dietzel Teorisi

Dietzel'in yaptığı çalışmaların sonucu olarak camlaşma eğiliminin maksimum kristal büyümesi miktarı ile ters orantılı olduğu kabul edilmiştir.

## 2.4 Camlarda Faz Dönüşümleri

Camlarda oluşan faz dönüşümleri temelde iki ana gruba ayrılır.




### 2.4.1 Kristalizasyon

Kristalizasyon başlangıç sıvısından bir veya daha fazla fazın çekirdeklerinin büyümesidir. Çökelen fazlar başlangıç sıvısı ile aynı bileşimde olabildikleri gibi farklı bileşimlerde de olabilirler. Kristalizasyon, yüzey kristalizasyonu ve hacim kristalizasyonu olarak ikiye ayrılır. Yüzey kristalizasyonunda kristal büyümesi cam ve atmosfer arasındaki ara yüzeyde gerçekleşir ve kristaller arayüzeye dik olarak büyür. Hacim kristalizasyonunda ise, kristal büyümesi malzeme içindeki çekirdeklenme katalistlerinin etrafında başlar ve tüm hacme yayılır.

Çekirdeklenme katalisti cam bileşenlerinden ise homojen çekirdeklenme, yabancı bir madde ise heterojen çekirdeklenme meydana gelir.

#### 2.4.1.1 Homojen Çekirdeklenme

Homojen yapılı bir fazdan oluşan çekirdeklenme, homojen çekirdeklenme olarak adlandırılır. Homojen çekirdeklenmenin oluşabilmesi için partiküllerin kritik boyuta ulaşarak kararlı yapıda olmaları gerekir. Kritik boyutun altında kalan partiküllere embriyo denir. Embriyolar kararlı yapıda değildir. Homojen çekirdeklenmede küresel şekilli çekirdeklerin oluşumu ile başlayan sıvı-katı faz dönüşümüne ait serbest enerji değişimi denklem 2.2' de verilmiştir[6].

$$\Delta G_r = 4pi\ r^2 \gamma - 4/3pi\ r^3 \Delta G_v \quad \textbf{(2.2)}$$

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

$\Delta G_v$: hacimsel serbest enerji değişimi

$\gamma$ : arayüzey enerjisi

Çekirdeklenmenin başlangıç aşamasında partiküller çok küçüktür. Embriyo yarıçapının büyümesiyle serbest enerjide bir düşüş gözlenir. Sistemin toplam serbest enerjisinde düşüşün olması için partiküllerin kritik boyutu aşarak kararlı hale gelmeleri gerekir. Kritik boyutu aşan partiküllere çekirdek denir. Kritik yarıçap değerinde serbest enerji değişimi en yüksek değerine ulaşır ve denklem 2.3 ile kritik yarıçap değeri hesaplanır.

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta Gv} \quad \textbf{(2.3)}$$

Kritik yarıçap değerinde elde edilen maksimum serbest enerji değişimi denklem 2.4 ile hesaplanır.

$$\Delta G^* = \frac{16 pi \gamma 3}{3(\Delta Gv)2} \quad \textbf{(2.4)}$$

$\Delta G^*$ serbest enerji değişimi, homojen çekirdeklenme ile meydana gelen kristalizasyon için "serbest enerji engeli" veya "termodinamik engel" olarak tanımlanır[6].

Homojen çekirdeklenmede r yarıçaplı embriyoların denge konsantrasyonu ile kritik boyuttaki çekirdeklerin denge konsantrasyonu 2.5 ve 2.6 denklemleri ile hesaplanır.

$$\frac{nr}{n0} = \exp(-\frac{\Delta G^*}{kT}) \quad \textbf{(2.5)}$$

$$\frac{n^*}{n0} = \exp(-\frac{\Delta G^*}{kT}) \quad \textbf{(2.6)}$$

$n_r$ : r yarıçapında ki embriyoların sayısı

$n^*$ : kritik yarıçapa sahip çekirdeklerin sayısı

$n_0$ : birim hacimdeki tek moleküllerin sayısı

$\Delta G$ : r yarıçapında ki embriyoların oluşum serbest enerjisi

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

Homojen çekirdeklenmede birim hacimdeki, denge çekirdeklenme hızı denklem 2.7 ile hesaplanır.

$$I = \gamma n_s n^* \quad \textbf{(2.7)}$$

$\gamma$ : çarpışma frekansı

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

$n^*$: kritik boyuttaki çekirdek sayısı

Bu denklemlere göre, birim hacimdeki çekirdeklenme hızı, birim hacimdeki kritik boyuttaki çekirdek sayısına, kritik boyuttaki çekirdek ile temas eden molekül sayısına ve tek moleküllerin çekirdekle birleşme frekansına bağlıdır[6].

### 2.4.1.2 Heterojen Çekirdeklenme

Faz dönüşümlerinin çoğu empürite partikülleri, tane sınırları ve benzeri yapı hataları, kalıp kenarları ve kristalleşen faz ile aynı bileşimde olmayan heterojenlikler üzerinde çekirdeklenme ile oluşur. Bu tür heterojenliklerin genel etkileri, yüzey enerjisi ile temsil edilen çekirdeklenme engeli (termodinamik engel) ile ilgilidir. Yabancı kristallerin çökelen faz ile aynı kristal yapıda olması durumunda çekirdeklendirici etkileri artar. Metallerde " tane rafinasyonu " olarak bilinenen işlemde amaç,

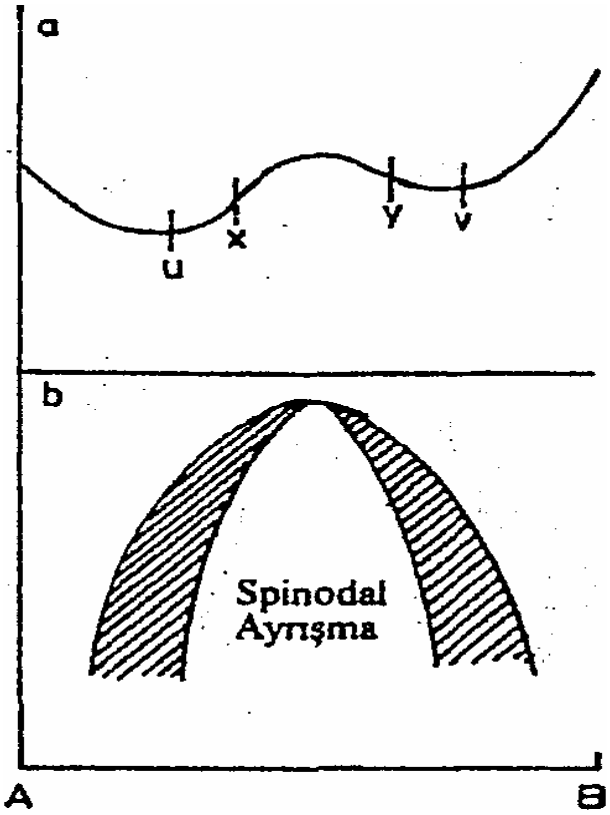
mekaniksel özellikleri geliştirmek için ince taneli bir mikroyapı elde etmektir. Bunun için uygun olarak seçilen bazı metaller ergimiş metal banyosuna konularak heterojen çekirdeklenme mekanizması ile birim hacimdeki çekirdek sayısı arttırılır. Etkin bir tane rafinasyonunun yapılabilmesi için çekirdeklenme katalisti ile metalin benzer düşük indisli düzlemler arasındaki mesafelerinin farkının %10' dan az olması gerekir. Düzlemler arası mesafedeki farkın büyümesi, çekirdeklenmenin meydana gelmesi için gerekli aşırı soğuma derecesini arttırır.

Heterojen çekirdeklenme ile sıvı ve kristalin faz arasındaki hacimsel serbest enerji değişimi ($\Delta G_v$ ) ve difüzyon aktivasyon enerjisi ($\Delta G_m$) değişmez. Heterojen çekirdeklenme için kritik olan özellik, çekirdeklenme katalisti ile çekirdeklenen kristalin faz arasında ki ara yüzey gerilmesinin düşük olması gerekliliğidir. Arayüzey gerilimi düşürülebildiğinde, çekirdeklenmeye karşı termodinamik engel oluşturan yüzey enerjisi küçülerek, düşük aşırı soğumalarda çekirdeklenmenin meydana gelmesi sağlanır.

### 2.4.2 Faz Ayrışması

Faz ayrışmasının görüldüğü en önemli cam sistemleri, $Li_2O$-$SiO_2$, $BaO$-$SiO_2$ ve $Na_2O$-$SiO_2$ sistemleridir. Faz ayrışması oluştuğu sıcaklığa göre ikiye ayrılır. Likütüs sıcaklığının üstünde oluşan faz ayrışmalarına " kararlı faz ayrışması", likütüs sıcaklığının altında oluşan faz ayrışmalarına "yarıkararlı faz ayrışması" denir[1].

Kararlı faz ayrışmasında, yapıda yoğunluklarına göre sıralanmış iki sıvı bulunur. Katı halde yani likütüs sıcaklığının altında meydana gelen yarı kararlı faz ayrışmasında ise; cam içinde yine camsı yapıda olan ayrı bileşimde iki faz maydana gelir. Bu fazların birinde bileşenlerden birinin konsantrasyonu yüksek iken, diğer fazda diğer bileşenin konsantrasyonu yüksektir. Yarı kararlı faz ayrışması çekirdeklenme - büyüme mekanizması ve spinodal faz ayrışması olarak iki durumda incelenir.




**Şekil 2.7:** Camlarda faz ayrışmasının görüldüğü bileşim-sıcaklık-serbest enerji diyagramı.

Spinodal faz ayrışmasının ve çekirdeklenme-büyüme mekanizmasının karakteristik özelliklerine bakıldığında ; fazların bileşiminde, fazların arasında oluşan arayüzeyde ve morfolojilerinde belli farklılıklar olduğu görülür. Bu farklılıklar Tablo2.2'de verilmiştir.

**Tablo2.2 :** Spinodal ve çekirdeklenme büyüme mekanizmaları arasındaki farklılıklar

| | Spinodal | Çekirdeklenme-Büyüme |
|---|---|---|
| Fazların Bileşimi | Denge durumuna ulaşana kadar ayrışmış faz bileşimi değişir | Belirli bir sıcaklıkta çekirdeklenmiş fazın bileşimi sabittir. |
| Fazlar Arasındaki Arayüzey | Ayrışmanın ilk aşamalarında arayüzey belirli değildir. Ayrışmanın ilerleyen aşamalarında arayüzey belirginleşir. | Ayrışmış fazlar arasında ayrışmanın başından itibaren belirgin bir arayüzey vardır. |
| Morfoloji | Ayrışan faz küresel şekilde değil, lif şeklinde partiküller halinde ayrışır. Bu partiküller belirli bir boyut dağılımı gösterirler ve birbirleri ile temas dereceleri yüksektir. | Ayrışan faz genellikle küresel şekilli partiküller halinde oluşur ve partikül boyutu ile partiküller arasındaki mesafe düzensizdir. Pariküllerin birbirleri ile temas dereceleri düşüktür. |

# 3. CAM SERAMİKLER

Kristalleşmeye uygun camların kontrollü kristalizasyonu sonucu oluşan malzemelere cam seramik denir. Kontrollü kristalizasyon, çekirdeklenme ve kristal büyümesi aşamalarından oluşur. Cam seramiklerde, kristal faz homojen cam fazından kristal büyümesiyle oluşur. Kristalizasyon ısıl işlemi sonunda çoğu zaman malzeme tamamen kristalize olmasına rağmen, yapısında az miktarda kalıntı cam fazı kalabilir.

Cam seramiklerin klasik seramiklere göre en önemli üstünlüğü malzemenin yapısında küçük tane boyutuna sahip kristallerin olmasıdır. Cam seramiklerde 1µm ve 1µm' dan küçük tane boyutuna sahip kristaller malzemenin hacminin yaklaşık %97'sini kaplar[5].

Cam seramiklerin mekanik mukavemetleri ve darbe dirençleri camlardan çok daha yüksektir. Genel olarak cam seramiklerin ısıl genleşme katsayıları üretildikleri camlardan daha düşüktür.

Klasik seramikler ve cam seramikler arasında hem üretim teknolojileri hem de yapı ve özellikleri açısından farklılıklar vardır. Klasik seramiklerde başlangıç malzemesi olan oksit esaslı toza slip döküm, soğuk presleme, sinterleme, sıcak presleme işlemleri ile şekil verilir. Cam seramiklerde ise, başlangıç malzemesinin ergitilmesi ile cam elde edilir ve cama uygulanan ısıl işlem sonucu cam seramik üretilir.

Klasik seramiklerin yapısında her zaman bir miktar porozite vardır ve bu durum sonuç malzemenin özelliklerini düşürür. Cam seramiklerde ise porozite sıfıra yakındır. Porozitesiz yapı cam seramiklerin mekaniksel özelliklerinin çok yüksek olmasını sağlar[4].

## 3.1. Cam Seramiklerin Üretimi

Cam seramiklerin üretimi homojen camın hazırlanması ve kristalizasyon ısıl işlemi olarak iki ana aşamadan oluşur[5].

### 3.1.1. Cam hazırlanması

Camlar belli oranlarda karıştırılan başlangıç malzemelerinin birbirleri ile tepkimeye girebilmeleri ve eriğin, içindeki gazların çıkmasını sağlayacak yeterli bir sıcaklığa ısıtılması ile üretilir. Bu proses camın rafine olmasını sağlar. Rafinasyon işleminin tamamlanmasıyla cam, ergime sıcaklığından viskozitesinin yüksek olduğu çalışma sıcaklığına kadar soğutulur ve çeşitli yöntemlerle şekillendirilir.

#### 3.1.1.1. Cam üretimi

Üretilen camın bileşimi camın ergime ve işlenme özelliklerini, cam seramiğin fiziksel ve mekaniksel özelliklerini direkt olarak etkiler. Cam üretiminde kullanılan başlangıç malzemelerinin yüksek saflıkta olması gerekir[7]. Yapıda bulunan küçük miktardaki empüriteler bile camların ve cam seramiklerin özelliklerini etkileyebilir. Silikat camlarının temel bileşeni olan $SiO_2$ çok yüksek saflıkta ki kuvars kumundan elde edilir. $Na_2O$, CaO, MgO, $K_2O$ gibi diğer bileşenler karbonat minerali olarak eklenir. Alüminyum oksit hidtare alümina veya kalsine alümina, borik oksit ise, borik asit veya boraks olarak ilave edilir[4].

Başlangıç malzemelerinin seçiminde ki bir diğer önemli etken de üretilecek olan camların ekonomik değeridir. Ekonomik değeri yüksek olan camlarda kullanılan başlangıç malzemeleri çok yüksek saflıkta olurken, ekonomik değeri daha düşük olan camlarda ise daha düşük saflıkta başlangıç malzemeleri kullanılır[5].

Başlangıç malzemeleri hassas bir şekilde tartılıp homojen olarak karıştırıldıktan sonra 1250-1600°C arasında çalıştırılan cam fırınında ergitilir. Ergitme işlemi küçük çaplı üretimler için potalarda, büyük miktarlarda ki üretimler için tank fırınlarında yapılır[4].

#### 3.1.1.2. Camın şekillendirilmesi

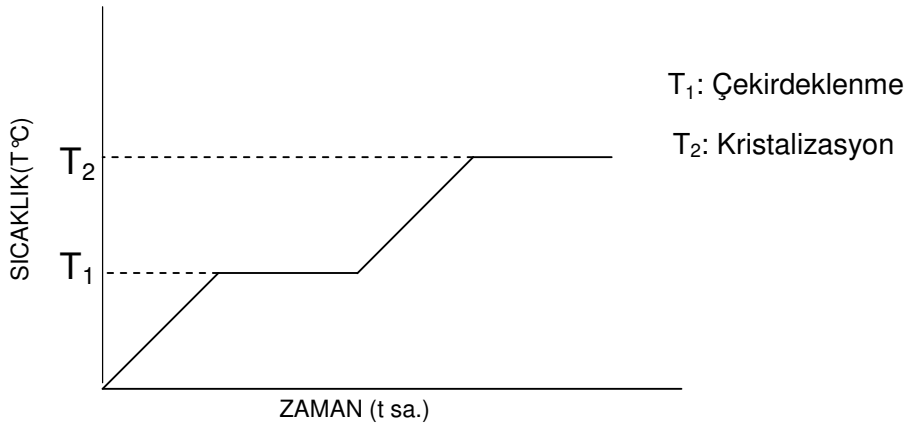
Cam seramiklerin üretiminde kullanılacak camların şekillendirilmesi için kullanılan yöntemlerden en basiti döküm tekniğidir[5]. Döküm yönteminde, ergitilen cam önceden ısıtılmış grafit veya metal kalıplara dökülür. Şekil verme işleminde, soğuma esnasında camda oluşacak iç gerilmelerin giderilmesi için kristalizasyon ısıl işleminden önce şekil verilen camlara tavlama işlemi uygulanır. Şekil verme işleminin ardından camlar, cam geçiş sıcaklığının yaklaşık 50 derece altında ki tavlama sıcaklığında belli bir süre bekletilir böylece iç gerilmelerin yol açacağı çatlamalar engellenmiş olur.

### 3.1.2. Kristalizasyon Isıl İşlemi

Kristalizasyon ısıl işlemi çekirdeklenme ve kristal büyütme ısıl işlemleri olmak üzere iki aşamadan meydana gelir. Kristalizasyon ısıl işlemi sırasında homojen yapılı camdan kristalin yapıya sahip malzeme elde edilir.

Kristalizasyon işleminin ilk aşaması, camın çekirdeklenme sıcaklığına kadar 2-10°C/dak.'lık ısıtma hızlarıyla ısıtılmasıdır. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı ve süresi yapılan termal analiz deneyleri ile belirlenir. Cam geçiş sıcaklığının yaklaşık 50°C üzerinde ki sıcaklıklar çekirdeklenme işlemi için uygundur. Çekirdeklenme süresi ise cam bileşimine bağlı olarak genelde 1 veya ½ saat arasında değişir.

Çekirdeklenme ısıl işleminden sonra, kristalizasyonun ikinci aşaması olan kristal büyütme ısıl işlemi yapılır. Kristal büyütme ısıl işleminde, yapıda oluşan kristallerin büyümesi için cam kontrollü bir hızla daha yüksek bir sıcaklığa ısıtılıp belirli bir süre burada tutulur. Bu işlem sırasında çökelen kristalin fazların yoğunluğunun cam fazının yoğunluğundan farklı olması ve kristalizasyon sırasında oluşan hacimsel gelişimler, cam ve kristalin fazlarda yüksek iç gerilmelere ve buna bağlı olarak çatlak oluşumlarına neden olur. Cam kristalizasyon sıcaklığına düşük ısıtma hızları ile çıkarsa, iç gerilmeler camdaki viskoz deformasyona bağlı olarak gevşerler. Bu nedenle kristalizasyon ısıl işlemnin ikinci aşaması olan kristal büyütme ısıl işlemi sırasında, üst kristalizasyon sıcaklığına ulaşılıncaya kadar yavaş bir ısıtma hızı uygulanır. Çekirdeklenme sıcaklığında olduğu gibi, kristalizasyon sıcaklığı da deneysel olarak saptanır.




**Şekil 3.1 :** Çekirdeklenme ve kristalizasyon ısıl işlemi

## 3.2. Cam Seramik Üretiminde Kullanılan Çekirdeklenme Katalistleri

Cam seramiklerin sahip olduğu yüksek mekaniksel özellikler, camların kontrollü kristalizasyonu sırasında ince taneli bir mikro yapının elde edilmesine bağlıdır. İnce taneli bir mikro yapı, cam içinde yüksek çekirdeklenme hızlarının sağlanması ile oluşur. Yüzey kristalizasyonu ile sağlanan fiziksel koşullar cam seramikler için yeterli olmadığından, hacim kristalizasyonun oluşması için gereken koşulların sağlanması gereklidir. Çekirdeklenme katalisti içermeyen camlarda homojen çekirdeklenme ile hacimsel kristalizasyonun oluşması ve istenilen ince taneli mikroyapının elde edilmesi zordur. Bu nedenle, yapı içerisinde yüksek çekirdeklenme hızları oluşturan çekirdeklenme katalistleri kullanılır. Çekirdeklenme katalistleri cam içerisinde yüksek çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler. Ergimiş cam içerisinde çözünen çekirdeklenme katalistleri kontrollü soğuma veya yeniden ısıtma sırasında çökerek kristalin fazlar için heterojen çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler. Aşırı doymuşluk derecesinin yüksek, cam ile çekirdek arasında ki aktivasyon enerjisinin düşük olduğu durumlarda, çekirdeklenme aktivasyon enerjisi düşük, homojen çekirdeklenme hızı yüksek olur. Bu durumda çekirdeklenme katalistleri homojen bir çekirdeklenme ile yapıda disperse olurlar. Çekirdeklenme katalistlerinin bir diğer etkisi de, faz ayrışımının oluşmasına yardımcı olarak çekirdeklenme kinetiğini hızlandırmalarıdır. Cam seramiklerde kullanılan çekirdeklenme katalistleri olarak altın, gümüş, platin, bakır metalleri ile $TiO_2$, $P_2O_5$, $ZrO_2$, $V_2O$ gibi oksitler kullanılır. Çekirdeklenme katalistinin etkinliği çekirdeklenme ısıl işlemi sırasında oluşan çekirdeklerin sayısı ile belirlenir. Bu etkinlik kristalize olmuş malzemedeki ince mikroyapının gelişimi ile kendini gösterir. Çekirdeklenme katalisti, camın çekirdeklenme sıcaklığına ısıtılması ve bu sıcaklıkta tutulması sırasında basit yapılı bir oksit halinde çökelebileceği gibi diğer bir oksitle bileşik oluşturarak çökelebilir.

## 3.3. Cam Seramiklerin Genel Özellikleri

### 3.3.1. Mikroyapı ve Porozite

Cam seramik mikroyapılarında karşılaşılabilen cam ve kristalin fazların oranlarına ve morfolojilerine göre cam seramiğin özelliklerinde önemli değişiklikler görülür. Yapı içerisindeki kristalin fazın hacimsel olarak oranı düşük ise (<0,40) cam izole edilmiş

kristaller içeren devamlı bir matriks oluşturur ve bu durumda cam seramik malzemenin özellikleri büyük ölçüde cam fazlar ile belirlenir. Cam ve kristalin fazın hacimsel oranları hemen hemen eşit ise, iki faz birbirinin içine girmiş ağ yapısı oluşturma eğilimi gösterir. Kristalin fazın hacimsel oranı cam fazınkinden fazla olduğunda cam fazı, kristalin fazların arasında ince bir tabaka olarak yer alır veya tane sınırlarında ayrı bölgeler oluşturur. Klasik seramiklerden farklı olarak cam seramikler porozitesiz yapılardır. Cam, seramik haline dönüşürken hacimdeki değişiklik çok küçük olduğundan yapıda porozite oluşmaz. Cam kristalize olurken hacimde negatif bir değişim görülür. Bazı durumlarda camdan daha az yoğunluktaki kristallerin gelişmesi ile hacim artışıda görülebilir. Ancak bu artışa bağlı olarak yapıda porozite oluşmaz. Cam seramiklerde porozite olmaması malzemenin mekanik ve elektriksel özelliklerini de olumlu yönde etkiler. Yapıdaki porozite malzemenin kullanılabilir kesimini azaltarak ve birer çatlak merkezi gibi davranarak mekanik mukavemeti düşürür. Ayrıca poroziteler malzemenin elektriksel özelliklerini olumsuz yönde etkilerler ve ısıl iletkenliğini düşürürler.

### 3.3.2. Yoğunluk

Cam seramiklerin yoğunluğu, camlar ve geleneksel seramiklerle aynı değer aralıklarındadır.

**Tablo 3.1 :** Cam seramik, cam ve seramik malzemelerin yoğunluğu

| **Malzeme** | **Yoğunluk ($g/cm^3$)** |
|---|---|
| **Cam-Seramikler** | |
| Li2O-Al2O3-SiO2-TiO2 | 2,42-2,57 |
| MgO-Al2O3-SiO2-TiO2 | 2,49-2,68 |
| CaO-Al2O3-SiO2-TiO2 | 2,48-2,80 |
| ZnO-Al2O3-SiO2-TiO2 | 2,99-3,13 |
| BaO-Al2O3-SiO2-TiO2 | 2,96-5,88 |
| PbO-Al2O3-SiO2-TiO2 | 3,50-5,76 |
| **Camlar** | |
| Pişirilmiş silika | 2,2 |
| Soda-kireç-silika | 2,40-2,55 |
| Düşük genleşmeli bor silikat | 2,23 |
| Potasyum-soda-kurşun-silika | 2,85-4,00 |
| Yüksek kurşun ve alkalisiz | 5,40-6,20 |
| **Seramikler** | |
| Yüksek dirençli porselen | 2,30-2,50 |
| Steatit seramikler | 2,50-2,70 |
| Fosterit seramikler | 2,70-2,80 |
| Yüksek alüminalı seramikler | 3,40-4,00 |

Cam seramiğin yoğunluğu içerdiği cam ve kristalin fazın yoğunluğuna bağlıdır. Kalsik camlarda olduğu gibi cam seramiklerde de bazı oksitlerin yoğunluk üzerine etkisi vardır. Örneğin ana bileşeni $Li_2O$ olan camlar düşük yoğunluğa sahiptirler. Sisteme $Al_2O_3$ ve $SiO_2$ yerine MgO, CaO, BaO, ZnO ve PbO eklendiğinde yoğunluk artar.

Kristalin ve cam fazların yapısı cam seramiğin yoğunluğunun belirlenmesinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin, silikat artık cam fazının bir bileşeni, kristobalit, kuvars, serbest silika veya kompleks silikat kristalleri halinde olabilir ve bunlarda cam seramiğin yoğunlıuğunu etkiler. Kuvarsın yoğunluğu kristobalitten daha yüksek olduğundan bu yapı içersindeki bu fazların miktarlarındaki değişim cam seramiğinde yoğunluğunu etkiler.

### 3.3.3. Kimyasal Kararlılık

Kimyasal kararlılık cam ve cam seramiğin korozyona karşı direnci olarak tanımlanır. Silikat camların büyük bir kısmı korozyona karşı yüksek direnç gösterir. Cam seramiklerin kimyasal çözeltilerle etkileşimi özellikle kalıntı cam faz üzerinden olur. Bu aşamada kimyasal etki iyon değişimi ile oluşur. Daha sonra silika şebeke yapısı hidratasyon sonucu bozunur. Cam fazın kristal faza göre kimyasal çözeltilere karşı direnci daha düşüktür. Bunun nedeni alkali iyonların cam faz içindeki hareket kabiliyetlerinin daha yüksek olması ve buna bağlı olarak cam fazın daha reaktif olmasıdır. Buna bağlı olarak cam seramiklerde kimyasal kararlılığın yüksek olması cam seramik içindeki kalıntı cam fazın hacim oranının düşük olması ile sağlanır. Cam fazın yanı sıra kimyasal bileşim de, kimyasal kararlılığı etkiler. Cam faz içinde alkali metal iyonlarının konsantre olmasının engellenmesi cam seramiğin kimyasal kararlılığını arttırır. Ayrıca toprak alkali oksitlerle silikaca zengin cam fazının alümina ve çinko oksit içermesi iyi bir kimyasal kararlılık elde etmeği kolaylaştırır[4].

### 3.3.4. Mekanik Mukavemet

Cam ve geleneksel seramikler gibi cam seramik malzemeler de oda sıcaklığında gevrek özellik gösterirler. Cam seramiklerin mukavemetleri yapıdaki kristallerin tür ve miktarına, camsı fazın oranına, çekirdeklendirici elemanların tür ve miktarına bağlı olarak değişir. Bu etkenlerin büyük bir kısmı ısıl işleme bağlı olarak değişebildiğinden kristalizasyon işleminin mukavemet üzerinde etkisi vardır.

Kristalizasyon ısıl işlemi sırasında kristal büyütme süresi uzun tutulursa kristal boyutu artar ve bu mukavemeti düşürür. Kristal boyutunun düşmesi ve kristaller arasındaki mesafenin azalması mukavemeti arttırır[4]. Yapıdaki camsı fazın ve kristalin fazların ısıl genleşmelerinin arasındaki fark da mukavemeti etkiler. Bu farkın büyük olması, soğuma sırasında iç gerilmelerin ortaya çıkmasına neden olur ve bu durum mukavemeti düşürür.

Bir cam seramik malzemenin mukavemeti, numunenin yüzey koşullarından büyük ölçüde etkilenir. Cam seramiklerin, normal camlar ve diğer seramiklerin mukavemetleri Tablo3.2'de verilmiştir.

**Tablo 3.2 :** Cam seramikler, camlar ve seramikler için kırılma modülü değerleri (Bu değerler 0.5 cm çaplı çubuklar üzerinde üç noktadan eğme deneyi ile belirlenmiştir) [5]

| Malzeme | Kırılma Modülü |
|---|---|
| Camlar | 55-70 |
| Cam seramikler | 70-350 |
| Elektriksel Porselan(sırsız) | 70-80 |
| Elektriksel porselen(sırlı) | 80-140 |
| Yüksek alüminalı seramik(%95 $Al_2O_3$) | 200-350 |

Cam seramiklerin mukavemetleri cam seramik sistemine ve uygulanan ısıl işleme büyük ölçüde bağlıdır.

**Tablo 3.3 :** Çeşitli cam seramik sistemlerinin kırılma modülleri [2]

| 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 |

Cam bileşimin cam seramiğin mukavemeti üzerinde ki etkisi yapılan araştırmalarla tespit edilmiştir. Örneğin; $Al_2O_3$ ile ZnO'in yer değiştirdiği durumlarda, $Al_2O_3$ miktarı ZnO miktarını geçerse ana faz silikaca zengin β-spodumen eriyiğidir. ZnO miktarının $Al_2O_3$ miktarını geçtiği durumlarda β-spodumen yapıda görülmez ve ana faz kuvars olur. Aynı zamanda yapıda yüksek oranda lityumdisilikatta bulunur. Düşük genleşmeye sahip β-spodumen fazının varlığı istenmeyen iç gerilmelerin gelişimini sağlayacak ve daha sonra β-spodumenin yüksek ısıl genleşme katsayısına sahip kuvars fazı ile yer değiştirmesi sonucu mukavemet artar.

### 3.3.5. Sertlik

Cam seramiklerin sertliklerinin tesbiti için Mohs sertlik sıkalısı yeterli değildir. Bunun işlem için farklı yöntemler kullanmak gerekir.

Sertlik çukuru yöntemi metalurjik alanda kullanıldığı gibi camlar ve benzeri malzemelerin sertliklerinin tespiti için de kullanılır. Uygun koşullar altında, bir elmas piramit uç, cam üzerinde kalıcı bir çukur bırakır. Çok sayıda çukurlaştırma test metodu vardır. Farklı şekilli çukurlaştırıcıla rkullanılmasına rağmen Knoop sertlik ve elmas piramit sertliğinin (D.P.H) herikiside oluşan kalıcı çukurlaşmanın boyutunu

ölçmeye bağlıdır. Belirli koşullar altında test parçasına ucun değme derinliği sertliği tanımlamaya yarar. Bu yöntem cam seramikler gibi malzemelerin sertliklerinin belirlenmesinde yeterli değildir, bu yöntem sonuçları sınıflandırmak ve karşılaştırmak için kullanılır.

Camlar ve cam seramiklerin sertlik değerleri Tablo3.4'te gösterilmiştir. Cam seramiklerin sertlik değerleri camlardan daha yüksektir. Sertlik değeri, malzemenin sertlik çukurları karşılaştırıldığında zaman test koşulları belirli olması gerektiği için test sırasında uygulanan yüke de bağlıdır. Cam seramikeler Knoop sertlikleri (500gr yük) 180-300kg/mm$^2$'ye kadar değişen gri dökme demirden veya Knoop sertliği 150-200kg/mm$^2$'ye karşılık gelen tavlanmış paslanmaz çelikten daha fazladır.

**Tablo 3.4 :** Camlar ve cam seramikler için serlik değerleri [5]

| Malzeme | Test Yükü (gr) | Knoop Sertliği ($kg/mm^2$) | D.P.H ($kg/mm^2$) |
|---|---|---|---|
| Cam seramik 9606 | 100<br>500 | 689<br>619 | 631<br>- |
| Cam seramik 9608 | 100<br>500 | 703<br>588 | 707<br>639 |
| Cam 7740 (düşük genleşmeli borosilikat camı) | 100<br>500 | 481<br>442 | -<br>- |
| Cam 7900 (%96 silika camı) | 100<br>500 | 532<br>477 | -<br>- |
| Yüksek alümina seramikleri (>%93 $Al_2O_3$) | 100<br>500 | 1880<br>1530 | -<br>- |

### 3.3.6. Termal Genleşme Özellikleri

Sıcaklıkla birlikte değişen boyutsal özellikler her açıdan önemlidir. Örneğin cam seramiğin ısıl şoklara karşı direncinin yüksek olması istenildiğinde ısıl genleşme katsayısı küçük olan bileşimlerin seçilmesi zorunludur. Metallerle birleştirilecek cam seramiklerde ise ısıtma sırasında oluşacak ısıl gerilmeleri en düşük seviyeye indirmek için ısıl genleşme katsayısı yüksek olan (metalin ısıl genleşme katsayısına yakın) cam seramikler tercih edilirler. Cam seramiklerin ısıl genleşme katsayıları kristalin fazların tür ve miktarları ile kalıntı cam fazının miktarına ve bileşimine bağlıdır. Kristalin fazların tür ve miktarları seçilen cam bileşimi ile kontrol edilir. Örneğin düşük genleşmeli, yüksek ısıl şok dirençli cam seramikler $Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ sisteminden türetilirler. Bu sistemde ısıl genleşme katsayısı çok düşük olan β-Spodumen ($Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$) ve negatif genleşmeli β-eucryptite ($Li_2O.Al_2O_3.2SiO_2$) fazlarının oluşumu sonucu düşük ısıl genleşmeli cam seramikler elde edilir. Isıl genleşme özelliğini önemli derecede değiştirebilen kalıntı cam fazının miktarı uygulanan kristalizasyon ısıl işlemlerine, bileşimi ise orjinal cam bileşimine bağlıdır. Genel olarak camsı fazın genleşmesi kristalin faz genleşmesinden yüksek olduğundan kristalleşme derecesi arttığında cam seramiğin genleşme katsayısı düşer. Isıl şok ve ısıl genleşme direncinin önem taşıdığı uygulamaların yanısıra cam seramik malzemelerden ısıl iletkenlik veya yalıtkalığın önem taşıdığı uygulamalarda da yararlanılabilir. Isıl iletkenlik ve yalıtkanlık, belirli bir sıcaklık gradyanı altında ısı

transferi hızı ile belirlenir. Örneğin soğutma sistemlerinde ısıl iletkenliği yüksek olan cam seramikler seçilir. Bunun yanısıra ısıl şok direncide ısıl iletkenlik özelliğine bağlıdır. Cam seramikelerin iletkenlikleri camlardan biraz yüksek, saf oksit seramiklerinden ise daha düşüktür. Tablo3.5' de cam seramik sistemlerinin termal genleşme katsayıları verilmiştir.

**Tablo 3.5 :** Cam seramik sistemlerinin termal genleşme katsayıları [5]

| **Kristal tipi** | **Termal genleşme Katsayısı ($^0C^{-1}$)** |
|---|---|
| $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ (β-eucryptite) | $86x10^{-7}$ (20-700$^0$C) - $64x10^{-7}$(20-1000$^0$C) |
| $Al_2O_3.TiO_2$ (Aluminium titanate) | $-19x10^{-7}$(25-1000$^0$C) |
| $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ (Cordierite) | $6x10^{-7}$ (100-200$^0$C) $26x10^{-7}$(25-700$^0$C) |
| $Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$ (β-spodumen) | $9x10^{-7}$(20-1000$^0$C) |
| $BaO.Al_2O_3.2SiO_2$ (Celsian) | $27x10^{-7}$(20-100$^0$C) |
| $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ (Anortit) | $45x10^{-7}$(100-200$^0$C) |
| $MgO.SiO_2$ (Clinoenstatite) | $78x10^{-7}$(100-200$^0$C) |
| $MgO.TiO_2$ (Magnesium titanate) | $79x10^{-7}$(25-1000$^0$C) |
| $2MgO.SiO_2$ (Forsterit) | $94x10^{-7}$(100-200$^0$C) |
| CaO.SiO2 (Wollastonite) | $94x10^{-7}$(100-200$^0$C) |
| $Li_2O.2SiO_2$ (lithiumdisilicate) | $110x10^{-7}$(20-600$^0$C) |
| $SiO_2$ (kuvars) | $112x10^{-7}$(20-100$^0$C) $132x10^{-7}$(20-300$^0$C) $237x10^{-7}$(20-600$^0$C) |
| $SiO_2$ (kristobalit) | $125x10^{-7}$(20-100$^0$C) $500x10^{-7}$(20-300$^0$C) $271x10^{-7}$(20-600$^0$C) |
| $SiO_2$ (tridimit) | $175x10^{-7}$(20-100$^0$C) $250x10^{-7}$(20-200$^0$C) $144x10^{-7}$(20-600$^0$C) |

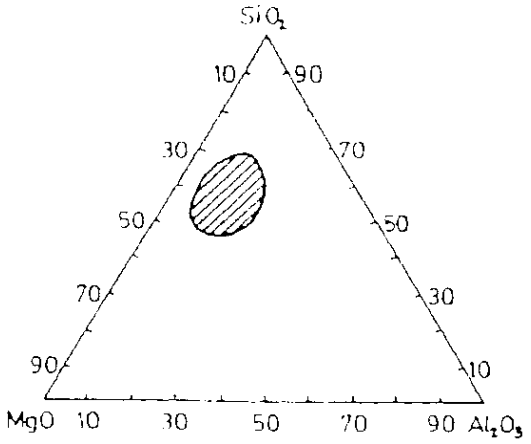
## 3.4. Cam Seramik Sistemleri

Cam seramikler hem ticari hem de teknolojik açıdan önem taşıyan malzemelerdir. Bu özelliklerine göre cam seramikler çeşitle sistemler olarak gruplandırılmıştır.

### 3.4.1. $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ Sistemi

Bu sistem de ki cam seramikler alkali iyon içermediklerinden elektrik dirençleri ve mekanik mukavemetleri çok yüksektir. İçerdikleri β-kordiyerit fazı yüksek mekanik mukavemete sahip olmalarının nedenidir. Bu sistemde çekirdeklendirici olarak $TiO_2$

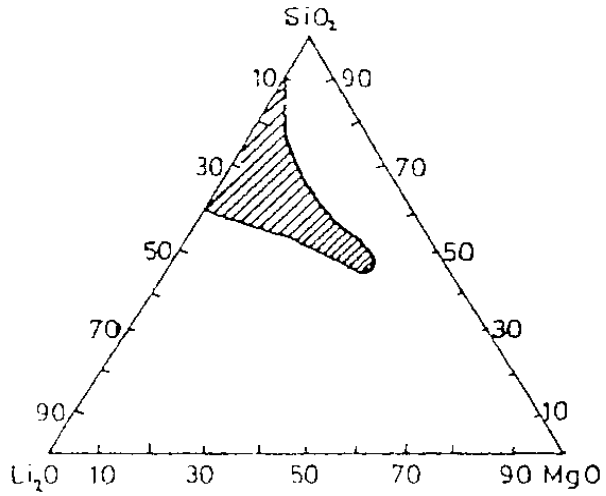
(%7-%15) ve $P_2O_5$ (%0,5-%6) kullanılır.[5] MAS sisteminde cam oluşumuna uygun bileşim bölgesi şekil3.2'de gösterilmiştir.




**Şekil 3.2 :** $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi

### 3.4.2. $Li_2O$-MgO-$SiO_2$ Sistemi

Bu sistemde metalik fosfatlar çekirdeklendirme katalisti olarak kullanılırlar. Bu sistemde ki cam seramiklerin termal genleşme katsayıları çok yüksektir. Sistemin cam oluşumuna uygun bileşim bölgesi şekil 3.3'de gösterilmiştir.

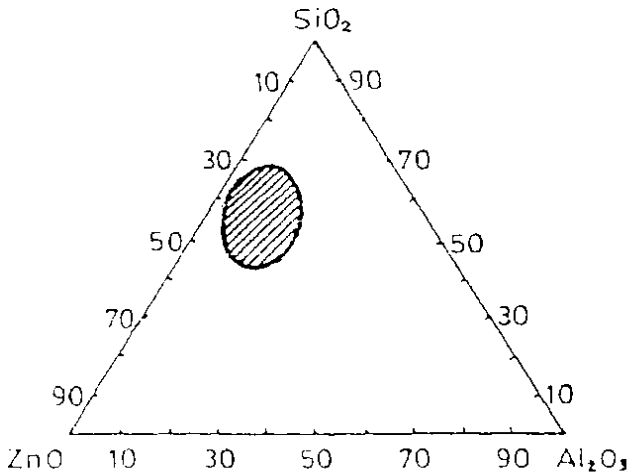



**Şekil3.3 :** $Li_2O$-MgO-$SiO_2$ sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi

### 3.4.3. $Li_2O$-ZnO-$SiO_2$ Sistemi

Bu sistemdeki cam seramikler yüksek mekaniksel mukavemete sahiptirler. Termal şok dirençleri $43x10^{-7}$-$174x10^{-7}$ arasında değişir. Çekirdeklenme katalisti olarak Ag,

Au gibi metaller veya metalik fosfatlar kullanılabilir. Sistemin cam oluşumuna uygun bileşim bölgesi şekil3.4'te gösterilmiştir.




**Şekil 3.4 :** $Li_2O$-ZnO-$SiO_2$ sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi

### 3.4.4. Alkali içermeyen yüksek Zn' li Sistemler

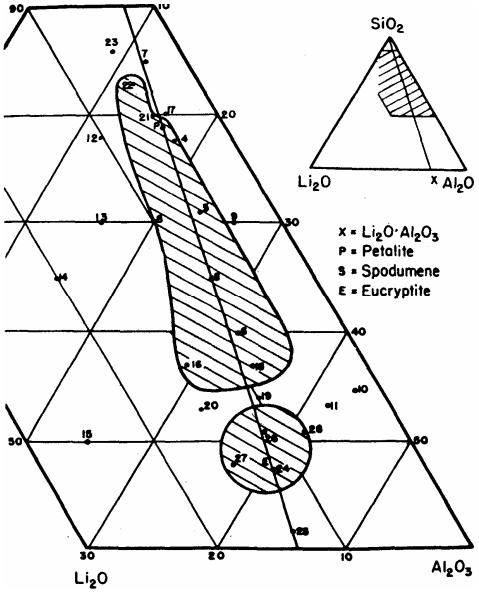
ZnO-$Al_2O_3$-$SiO_2$ sisteminde yer alan alkali oksit içermeyen cam seramikler bu sisteme dahildir. Bu gruptaki cam seramikler akma karakteristiklerinden dolayı özel kaplamalarda kullanılırlar. Çekirdeklendirici olarak $TiO_2$ kullanılır. Sistemin cam oluşumuna uygun bölgesi şekilde gösterilmiştir.

### 3.4.5. $Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ Sistemi

$Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ sistemindeki cam seramikler ticari olarak çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler. İlk endüstriyel cam seramik 1950 yılında Stooky tarafından üretilmiştir. Stookey camın yapısında çekirdeklenme katalisti olarak $TiO_2$ kullanmış ve kontrollü devitrifikasyonu sağlamıştır[8]. Ticari olarak üretilen ilk cam seramik Corning firması tarafından pyroceram adı ile fırın soğutucuları olarak üretilmiştir.

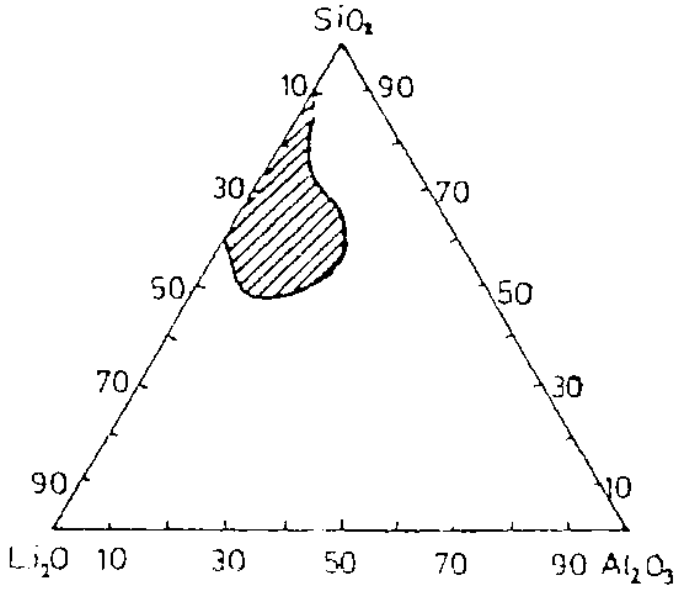
Bu sistemin en önemli özelliği termal şok direncinin çok yüksek olmasıdır. Bu özellik malzemedeki birincil kristal faz olan β-Spodumen katı çözeltisinin çok düşük termal genleşme katsayısına sahip olamsına dayanmaktadır. Buna bağlı olarak malzeme ısıtma ve soğutma sırasında büyük boyutsal değişimlere uğramamakta ve kırılmaya yol açacak iç gerilmeler oluşmamaktadır[5].

Lityum minerallerinin düşük termal genleşme özelliğine sahip olduğu ilk olarak Hummel tarafından belirtilmiştir[9]. Daha sonraki çalışmalarda Smoke, $Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ sisteminde termal genleşmenin negatif olduğu iki alanı tanımlamıştır[9].




**Şekil3.5 :** $Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ sisteminde negatif termal genleşmenin olduğu alan.

Isıl genleşme katsayısı düşük olan β-Spodumen ($Li_2O$-$Al_2O_3$-$4SiO_2$) ve negatif genleşmeli β-eucryptite ($Li_2O$-$Al_2O_3$-$2SiO_2$) fazlarının oluşumu sonucu düşük genleşmeli cam seramikler elde edilir. Bu sistemden elde edilen cam seramikeler yüksek kuvars ve keatite yarı kararlı katı eriyiklerini içerirler[8]. $Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ sisteminin cam oluşum bölgesi Şekil3.6'de gösterilmiştir.

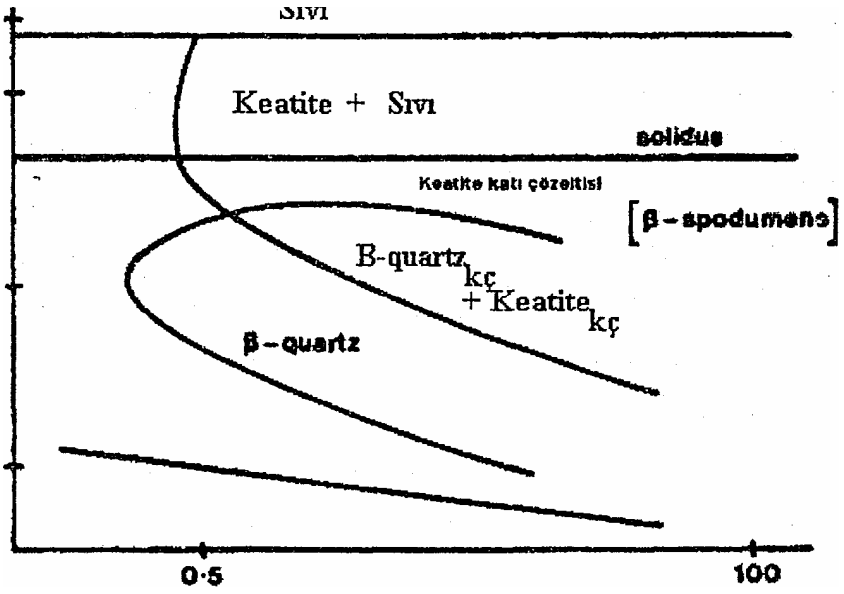



**Şekil 3.6** : $Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi

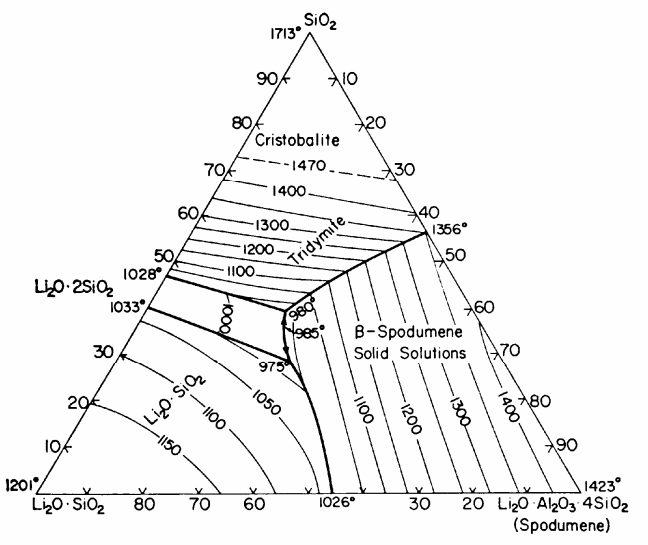
Oluşan fazlar, uygulanan ısıl işleme ve $Al_2O_3$ içeriğine bağlıdır. Bu sistemdeki bileşimde çok düşük oranda $Al_2O_3$ bulunduğunda oluşan ana faz $Li_2O.2SiO_2$, ikincil faz ise α-kuvars' tır. Bu malzeme yüksek alümina içeren bileşimlere göre daha yüksek termal genleşme katsayısına sahiptir. Artan $Al_2O_3$ içeriğiyle oluşan kararlı faz β-Spodumen ($Li_2O$-$Al_2O_3$-$4SiO_2$) veya β-eucryptite ($Li_2O$-$Al_2O_3$-$2SiO_2$)' tir.

Maksimum kullanım sıcaklığı oluşan faza bağlı olarak belirlenir. β-quartz katı eriyik fazını içeren cam seramikler 700°C' ye kadar kullanılırken, keatite katı eriyik fazını içeren cam seramikler 850°C' ye kadar kullanılabilirler[9].

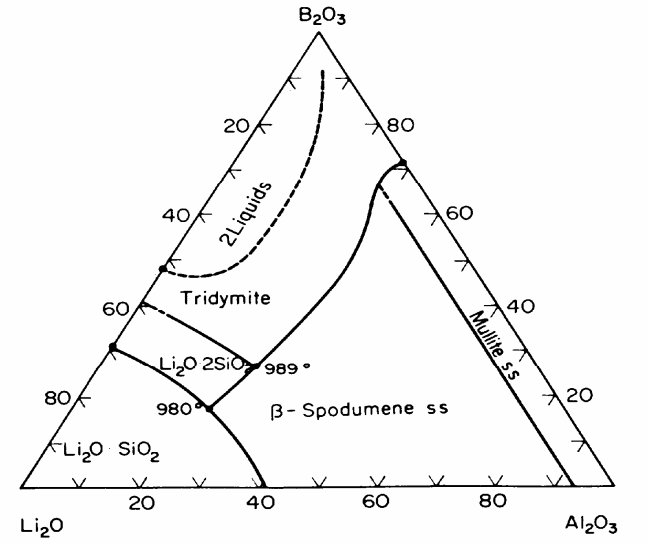
Lityum alümina silikat bileşimleri düşük sıcaklıklarda, sıkıştırılmış düzensiz yapıda β-quartz şeklinde kristalleşerek Virgilite stokiyometrisinde bileşik oluştururlar. Yüksek sıcaklıklarda ise, keatite formunda kristalleşerek β-Spodumen bileşiğini oluştururlar. β-quartz'ın faz kompozisyonu, cam kompozisyonuna bağlı olarak $Li_2O.Al_2O_3.2SiO_2$-$SiO_2$ aralığında değişir. Lityum alümina silikat cam seramiklerinde oluşan β-quartz fazlarında eucryptite stokiyometrisi dışındaki fazlar yarı kararlıdır. β-Spodumen, keatite benzer bir yapıya sahiptir. Bu yapı sıkıştırılmış silika yapısıdır. Bu durumda β-Spodumen, keatite yapısındaki Si atomlarının yerinin Al atomları tarafından alındığı ve yapının yük dengesini sağlamak için eşit sayıda Li iyonunun arayerlere konumlandığı kristal yapısındadır[9]. LAS sisteminde sıcaklık ve zamana bağlı olarak oluşan fazlar Şekil3.7'de de görülmektedir.



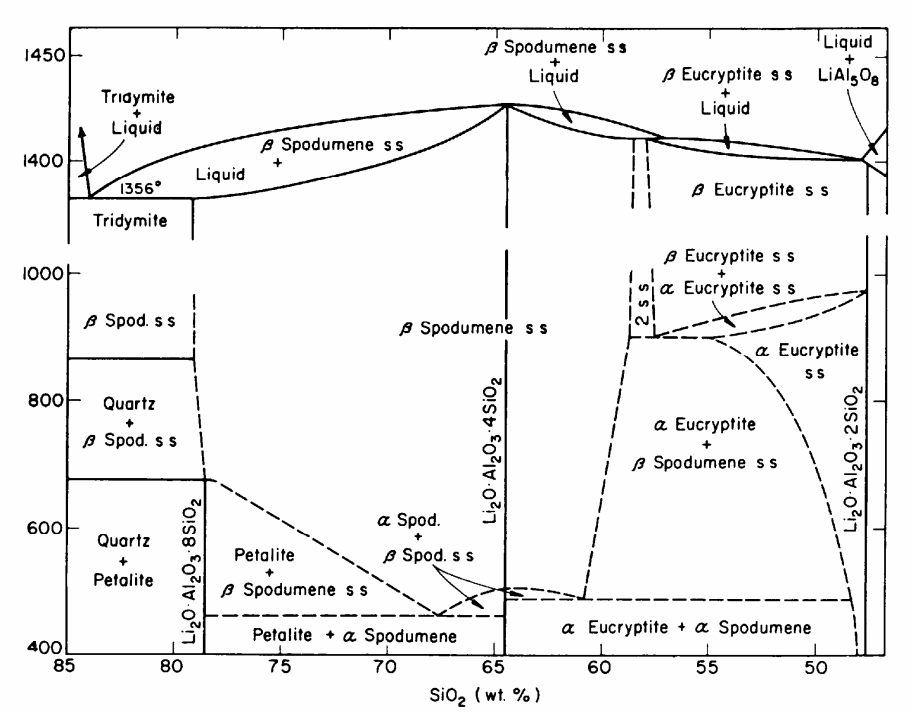

**Şekil 3.7** : $Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ sisteminde sıcaklık - zaman diyagramı




**Şekil 3.8:** $SiO_2$-LS-$LAS_4$ üçlü denge diyagramı




**Şekil 3.9:** $B_2O_3$-$SiO_2$-$Al_2O_3$ üçlü denge diyagramı




**Şekil 3.10:** LAS faz denge diyagramı

LAS yapısının üç doğal oluşumunda da geri dönüşümü olmayan faz dönüşümleri meydana gelir. Bu faz dönüşümlerinden en önemlisi spodumenin faz dönüşümüdür. Bu dönüşüm sırasında α-spodumen, monoklinik yapıdan, yoğunluğu daha düşük olan tetragonal yapıya dönüşür.

Urazov yaptığı çalışmalarda 5,12%, 4,70% ve 6,05% $Li_2O$ içeren üç spodumen numunesi kullanmıştır. 10°/dk'dan 20°/dk'ya kadar olan ısıtma hızlarıyla yapılan deneylerin sonucunda spodumenin faz dönüşüm sıcaklığını 990-1100°C bulunmuştur. Isıtma hızının artmasıyla faz dönüşüm sıcaklığının yükseldiği ve sıcaklık aralığının genişlediği görülmüştür. Ayrıca yapılan bu çalışmalarda $SiO_2$ ve $K_2SO_4$' nin eklenmesi ile spodumenin faz dönüşüm sıcaklığının düştüğü ve $SiO_2$' nin $K_2SO_4$' e göre daha etkili olduğu anlaşılmıştır.

Spodumende meydana gelen faz dönüşümünün kinetiğine ve termodinamiğine bakıldığında; faz dönüşüm kinetiğinin 156kcal/mol olduğu görülür.

Sıcaklık dönüşümü ($\Delta H_{trans}$) DTA verilerindeki en yüksek pik sıcaklığı dikkate alınarak hesaplanır. $CaCO_3$ standart sıcaklık referansı olarak alındığında tepkimedeki sıcaklık dönüşümü ($\Delta H_{trans}$) 24 cal/gr olarak bulunur.

Spodumenin faz dönüşümü sırasında oluşan hacim değişimi ile ilgili birçok çalışma vardır. Smoke yaptığı çalışmada hacimdeki artışı cam seramik malzemenin yapısındaki büzülmeyi yok etmek için kullanmıştır. Smoke bu çalışmasında %60

spodumen %40 kurşun silikat içeren bir yapı geliştirmiş ve 2020°F‘ da yapıdaki büzülmenin sadece %0,1 oranında olduğunu görmüştür[8].

β-spodumen kristalleri içeren cam seramiğin kimyasal kararlılığı üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda, cam seramiğin yüksek kimyasal kararlılığın düşük kimyasal reaktiviteye sahip kristalin β-spodumen fazı nedeniyle oluştuğu öne sürülmüştür[2]. Bazı cam seramiler korozif kimyasallara karşı yüksek dirence sahiptir. $Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ esaslı camlardan yapılan düşük genleşmeli cam seramiklerin kuvvetli asitlerle etkileşimi, kimyasal olarak borosilikat camlarna göre daha düşüktür. Isıl şoka dirençli cam seramiğin yüksek kimyasal dirence sahip olduğu bilinmektedir.

LAS sistemine sahip düşük genleşme özelliği gösteren cam seramikler için 0,1 N HF kullanılarak tepkimenin birkaç dakika devam etmesi sağlandıktan sonra az miktarda borik asitin yapıya girmesiyle reaksiyon tamamlanır. Bu işlem sonucunda bu tip cam seramikler için cam fazının çözündüğü fakat kristalin fazlar olan, β-spodumen, rutil ve alümina titanatın çözünmediği bilinmektedir[5].

Sulu çözeltilere karşı camın direnci öncelikle camın bileşimine bağlıdır. İkili alkali silikat camlarının çözünürlüğü, alkali içeriği azaldığında veya silika ya da alkalinin bir bölümü başka bir oksitle değiştirildiğinde azalır. Alkali alüminasilikat camında alüminyum iyonları gruplar oluşturan ağ yapısındadır. Dolayısı ile $AlO_4^-$ elektriksel olarak nötrlüğünü korumak için pozitif yüklü alkali iyonlarını bulur. Bu şekilde köprü yapmayan oksijenler azaltılır veya tamamen ortadan kaldırılır. Buna göre, yapıda $Al^{3+}$ alkali ve $H^+$ iyonları arasındaki iyon değişimini geciktirir. Dilmore ve diğerleri $Al_2O_3$'in düşük miktarlarda eklenmesi ile artan korozyon direncinin cam yüzeyinde oluşan silikaca zengin tabaka üzerinde alüminasilikat filmi oluşturan korozyon çözeltisinden $Al_2O_3$'ce zengin koruyucu bir kompleksin çökelmesinden dolayı olduğunu bulmuşlardır. Spodumen ve silika mineralleri HCl solüsyonunun etkisine karşı çok yüksek direnç gösterirler[10]. Yüksek sıcaklıklarda bile, $Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ esaslı cam seramikler korozif gazlarla etkileşime karşı dirençlidir.

Ana faz olarak β-eucryptit veya β-spodumen içeren cam seramiklerin yoğunlukları ısıl işlem programından etkilenir. 1000-1200°C' deki işlemlerle karşılaştırıldığında maksimum 800-900°C'deki ısıl işlemlerde genel olarak %1,6'lık bir yoğunluk farklılığı görülmüştür. Genellikle daha yüksek ısıl işlem sıcaklığı ana kristalin faz olarak β-eucryptit yerine β-spodumenin oluşmasını sağlar ve bu nedenle, daha düşük yoğunluklar genel olarak daha yüksek sıcaklıkta ısıl işlemlerle elde edilir.

Bazı cam seramiklerde, çok düşük miktarlarda mevcut olan oksitler ana kristalin fazları etkileyeceği için yoğunluk üzerinde önemli bir etki gösterebilirler. Örneğin fosfat katalisti LAS cam seramiklerinde ZnO, $Al_2O_3$'ün yerine geçtiğinde ilk etkinin yoğunlukta hafif bir artış olduğu buna karşın ZnO miktarının $Al_2O_3$ miktarını aşması durumunda yoğunluğun oldukça hızlı arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni bu şartlar altında ana kristalin fazın kuvars olmasıdır.

$Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ esaslı malzemeler düşük ısıl genleşme katsayısı ve yüksek ısıl şok direnci özelliği nedeniyle büyük öneme sahiptir. Bu malzemelerin mekanik mukavemetleri kordierit cam seramiklerininkinden genellikle daha düşüktür. Bunun nedeni, cam seramik içerisindeki iç gerilmelerin varlığı olabilir. Çok düşük ısıl genleşme katsayısına sahip β-spodumenin varlığı kristal çevresindeki kalıntı cam fazda çevresel çekme gerilmeleri oluşturur. Bu gerilmeler mikro çatlamaya yol açmasa bile cam seramiğin mukavemetinin düşmesine neden olur. Eğer ana faz olarak β-eucryptit varsa durum daha da kötüleşir. Çünkü bu faz çok yüksek negatif ısıl genleşme katsayısına sahiptir. Stooky β-spodumen içeren cam seramiklerin eğme mukavemetlerini 129-143 $MNm^{-2}$ aralığında iken β-eycryptit içeren cam seramiklerin 70-79$MNm^{-2}$ mukavemet değerlerine sahip olduğunu göstermiştir.

Lityum alümina silikat cam seramiklerinde farklı oksitler ($P_2O_5$, $TiO_2$, $ZrO_2$ ve F) çekirdeklendirici elemanı olarak kullanılmaktadır. Bu katalistler çekirdeklenme ve kristalizasyonu hızlandırır. Çekirdeklenmenin kinetiği ve cam seramik malzemenin özellikleri çekirdeklendirici oksitlerin konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Çekirdeklenme katalistleri yapıda tek başına bulundukalrı gibi bir arada kompleks bir şekilde de bulunabilirler. Örneğin; $P_2O_5$ ve F'nin çekirdeklenme katalisti olarak birlikte kullanıldığı LAS camlarında, kristalizasyon sıcaklığının düştüğü, β-spodumen fazının yapıda hiçbir dönüşüm olmadan direkt olarak çökeldiği, kristal boyutunun arttığı ve kristalizasyonun kolaylaştığı bilinmektedir. Bu yapıda $P_2O_5$ faz ayrışmasını, F ise cam yapısının modifiye edilmesini sağlar[11]. LAS camlarına çekirdeklenme katalisti olarak $TiO_2$ eklenmesi yapıda çökelen β-kuvars tanelerinin çok küçük (<100nm) olmasını sağlar. Normal şartlarda β-kuvars 900°C' nin altında, β-spodumen ise 1000°C'nin üzerinde çökelir. $TiO_2$ çekirdeklenme katalisti olarak kullanıldığında ise β-kuvarstan β-spodumen dönüşüm 900-1000°C' de gerçekleşir ve yapıda minör faz olarak rutil çökelir. Çekirdeklenme katalisti olarak kullanılan $TiO_2$, $ZrO_2$, $P_2O_5$, $Ta_2O_5$, $WO_3$, $Fe_2O_3$ ve F faz ayrışması sırasında mikro fazların içinde birikebilirler. Beall yaptığı çalışmada, çekirdeklenme katalisti olarak $TiO_2$ ve $ZrO_2$

kullanarak $Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$-MgO-ZnO sisteminde çok küçük kristalli β-kuvars katı çözeltisinin çökelmesini sağlamıştır. Çökelen kristallerin boyutu 100nm'dan daha küçüktür[12].

Ticari LAS bileşimlerinde çekirdekelnme katalisti olarak $TiO_2$ ve lityumun özelliklerini geliştirmek için MgO ve ZnO kullanılır. Bu cam seramiklere uygulanan ısıl işlemler sonucunda yeterli zaman geçtikten sonra önce cam-cam faz ayrışmasının olduğu bunu takiben de ilk kristalleşen faz olan $Al_2Ti_2O_7$ kristalin fazının çökeldiği görülmüştür. Isıl işlem sıcaklığı arttırıldığında β-eucryptit fazı çökelir ve bu fazla kalıntı cam fazı arasında termal genleşme farklılığı oluşur. Bu farklılık istenilen bir durum değildir. Bu durumun ortadan kaldırılması için döküm sırasında viskoz bir akış sağlanarak kalıntı cam fazın yapıdan uzaklaştırılması gerekir. Isıl işlem sıcaklığı 950°C'ye çıkartıldığında β-eucryptit fazı β-spodumen katı çözeltisine dönüşür ve tane boyutunda bir artış meydana gelir.

Bold ve Graves yaptıkları çalışmalarda, ana faz olarak β-spodumen' in çökeldiği LAS cam seramiklerinin yapısında , yüksek sıcaklıklarda tanelerin içinde çatlaklar oluştuğunu tespit etmişlerdir. Tanelerin içinde oluşan bu kritik çatlaklar 1000°C ve üzerinde ki sıcaklıklada görülür. İnce tane yapısı β-spodumen içinde güçlü kristal anizotropisine bağlı olarak oluşan mikro çatlakları engellemek için gereklidir. β-spodumen' in mukavemetini arttırmanın bir diğer yolu da, yapıya F eklemektir. Yapıya giren F birim hücre sayısını azaltır ve böylece mukavemeti arttırır.

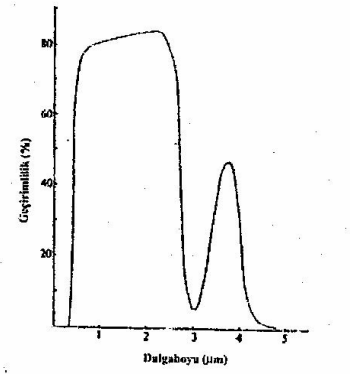
Genelde cam seramikler opak malzemelerdir. Fakat çeşitli kristalin fazları içeren bazı cam seramik malzemeler saydam olarak üretilebilirler[13]. Bunlar, boşluk içermeyen, kristal boyutu küçük ve kristalin fazla cam fazın refraktif indeksinin birbirine yakın olduğu malzemelerdir. Lityum alümina silikat cam seramikleri de hem saydam hem de opak olarak üretilebilirler. Saydam LAS cam seramiklerinde, yapıdaki β-quartz katı çözeltisi fazı, malzemenin termal şok dayanımının ve saydamlığının yüksek olmasını sağlar. Malzemenin saydamlığının nedeni, β-quartz katı çözeltisi fazını içeren Lityum alümina silikat cam seramiklerinin çok ince tane yapısına sahip olmasıdır. Termal şok direnci yüksek ve saydam Lityum alümina silikat cam seramikleri elde etmek için yapıdaki β-quartz katı çözeltisi formundaki fazın keatite katı çözeltisi formundaki faza dönüşümünü engellemek gerekir. Çekirdeklenme ve kristalizasyon süresini kontrol ederek yüksek saydamlık ve termal şok dayanımına sahip malzemeler elde edilebilir. Saydam cam seramik malzeme üretebilmek için kristal boyutlarının görünür ışığın dalga boyunun (500nm) altında

olması gerekir. Bunun için uygun ısıl işlem programı uygulanarak malzemede yüksek çekirdeklenme yoğunluğu ($10^{22}$ çekirdek/$m^3$) elde edilmelidir.[9] Yapılan çalışmalar $ZrO_2$ katkısının 500°C civarında uygulanan ısıl işlemle de çekirdeklenme yoğunluğunu arttırdığı ve yapıya molce %2 oranında katıldığında yarı saydam, %3 oranında katıldığında ise saydam cam seramik malzemelerin üretildiği görülmüştür.

Saydam cam seramiklerinde çekirdeklenme katalisti olarak $TiO_2/ZrO_2$ karışımı kullanılır ve çekirdeklenmenin gerçekleşmesi ve malzemenin saydamlığı $TiO_2$ ve $ZrO_2$' in molar ilişkisine bağlıdır. Bunun sonucunda oluşan çekirdeklendirici fazlar, kübik $ZrO_2$ veya $TiZrO_4$' tür[8]. Bu fazlar üzerinde β-eucryptite katı çözelti kristalleri oluşmaktadır[9]. Elde edilen malzemeler genelde %70 oranında kristalin ve saydamdırlar.

Saydam ve termal şok direnci yüksek Lityum alümina silikat cam seramikleri teleskop aynaları ve lazer malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu malzemelerde sıcaklık değişimine bağlı boyutsal kararlılığın yüksek olması sonucu optik bozunma azaltılmakta ve frekans kararlılığı sağlanmaktadır. Bu tür cam seramiklerin diğer bir uygulama alanı ise fırınlarda kullanılan ısıtıcı plakalarıdır. Bu tür uygulamalarda istenilen malzeme ürün ince olduğu için tek aşamalı bir prosesle elde edilmektedir.

Opak cam seramiklerin üretiminde ise çekirdeklenme katalisti olarak $TiO_2$ kullanılır. Bu cam seramiklerde oluşan ana faz β-spodumen' dir. Opak cam seramiklerin kristalizasyon sıcaklıkları saydam cam seramiklerden daha yüksektir[8]. LAS cam seramiklerinde renklendirici katkıların etkisi yapılan araştırmalarda incelenmiş ve NiO ve CoO'in geçirgenliği etkilediği tespit edilmiştir.$V_2O_5$ ilavesinin ise geçirgenliği görünür bölgeye doğru genişlettiği belirlenmiştir. LAS camlarının geçirgenlik eğrisi Şekil3.11'de verilmiştir[14].




**Şekil 3.11:** Sıfıra yakın termal genleşme katsayılı, saydam $Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ cam seramik malzemesinin geçirimliliği. (numune kalınlığı:4mm)

LAS cam seramiklerinin düşük ısıl iletkenliği, bu malzemelerin en önemli kullanım alanlarından olan fırın panelleri 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. $Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ cam seramiklerinin uygulama alanları ve özellikleri Tablo3.6'da verilmiştir.

**Tablo3.6 :** Cam seramiklerin uygulama alanları ve özellikleri

| Özellik | Özel Parçalar | Isıtıcı Paneli | Fırın Camı | Isıtıcı Kap |
|---|---|---|---|---|
| Termal genleşme katsayısı($^{*}10^{-6}$/K) | 0±0,5(0-50°C) | 0±0,15(20-700°C) | 0±0,30(20-700°C) | 1,0-2,0(20-700°C) |
| Isı iletimi(100°C)(W/m.K) | 1,64 | 2,2 | 2,0 | 2,0 |
| Maksimum kullanım sıcaklığı(°C) | 150 | 700 | 700 | 850 |
| Mukavemet($N/mm^2$) | 90 | 110 | 75 | 140 |

# 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda $Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ sisteminde $SiO_2$ ile yer değiştiren $B_2O_3$' in (0, 3, 4 % ağ.), etkisi incelenmiştir. Bu amaçla üretilen cam seramik numunelerin kristalizasyon, mikroyapı, sertlik ve termal genleşme özellikleri incelenmiştir. Deneylerde üç grup ($70SiO_2$, $67SiO_2$ ve $64SiO_2$ simgeleri ile temsil edilen) camdan üretilen cam seramikler üzerinde çalışılmıştır. Deneysel çalışmalar aşağıda belirtilen kademelerden oluşmaktadır;

- Camların hazırlanması ve dökümü
- Camların diferansiyel termal analizi
- Camlara izotermal ve sürekli ısıtma ısıl işleminin uygulanması
- Isıl işlem uygulana camların X-ışınları difraksiyonu ile analizleri
- Cam ve cam seramiklerin elektron mikroskobu ile incelenmesi
- Cam ve cam seramiklerin sertlik testi
- Kristalizasyon ısıl işlemi uygulanmış cam seramiklerin dilatometre ile termal genleşme özelliklerinin belirlenmesi

## 4.1. Camların Hazırlanması

Cam bileşimlerinin hazırlanmasında Merck kalitesinde başlangıç malzemeleri kullanılmıştır. Cam bileşimleri ve kullanılan başlangıç malzemeleri Tablo 4.1' de verilmiştir. Cam bileşimlerinde çekirdeklenme katalisti olarak $TiO_2$ kullanılmıştır.

**Tablo 4.1:** Deneylerde kullanılan cam bileşimleri

| Cam Bileşimi | $SiO_2$ (%ağ) | $Al_2O_3$ (%ağ) | $Li_2O$ (%ağ) | $TiO_2$ (%ağ) | NaO (%ağ) | $B_2O_3$ (%ağ) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $70SiO_2$ | 70 | 19 | 6 | 4 | 1 | 0 |
| $67SiO_2$ | 67 | 19 | 6 | 4 | 1 | 3 |
| $64SiO_2$ | 64 | 19 | 6 | 4 | 1 | 6 |

100gr cam elde edilebilecek şekilde hassas terazi ile tartılan başlangıç malzemeleri, homojen bir karışım elde edebilmek için mekanik olarak agat havanında 15-20 sürelerle karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım platin pota içerisinde 1500-1700°C sıcaklıkları arasında silisyum karbür dirençli elektrik fırınında ergitilmiştir. Yapılan

ergime işleminden sonra homojenizasyonu sağlamak için 2 kez saf suya dökülerek granül hale getirilen cam, kurutulduktan sonra agat havanında öğütülüp bir kısmı DTA ve XRD işlemleri için ayrılmıştır. Kalan camlar tekrar ergitilmiştir. 1500-1700°C' de 5 saat tutulup homojenleştirilen camlar kalıplara dökülmüştür.

### 4.2. Camların Diferansiyel Termal Analizleri (DTA)

Camların cam geçiş sıcaklıklarını, yapıda oluşan fazların kristalleşme sıcaklıklarını, kristalleşme eğilimlerini ve kinetiklerini belirlemek amacıyla cam örneklerinin diferansiyel termal analizleri Netzsch STA 409PC marka DTA cihazı ile yapılmıştır. Çalışılan bileşimlerdeki yaklaşık 30mg kütle halindeki camların önce ısıl işlem görmemiş döküm hallerinde 10°C/dak 'lık ısıtma hızında diferansiyel termal analizleir yapılmış, her bir bileşimin cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları belirlenmiştir. Bu yöntemle belirlenen cam geçiş sıcaklıklarına göre yapılan ısıl işlemler ve DTA deneylerine bağlı olarak camların çekirdeklenme sıcaklıkları ve süreleri belirlenmiştir. Camlara uygulanan kristalizasyon ısıl işlemleri bu DTA verilerine göre planlanmıştır. Ayrıca elde edilen verilerle camların kristalizasyon aktivasyon enerjileri de hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda 4.1 denklemi ile tanımlanmış "Ozawa" yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar 4.2 denklemi ile tanımlanmış "Kissenger" yöntemi kullanılarak elde edile sonuçlarla kıyaslanmıştır.

$$\ln \alpha = -\left(\frac{E}{R}\right) * \left(\frac{1}{Tp}\right) \qquad \textbf{(4.1)}$$

$$\ln \frac{Tp2}{\alpha} = \frac{E}{R * Tp} \qquad \textbf{(4.2)}$$

E :Aktivasyon Enerjisi, kj/mol

R :Gaz Sabiti, j/molK

$T_p$:Kristalizasyon pik sıcaklığı, °C

α :Çekim hızı, °C/dak

$$n = \frac{2{,}5}{\Delta T} * \frac{RTp2}{E} \qquad \textbf{(4.3)}$$

### 4.3. Camlara Uygulanan Isıl İşlemler

Her bir cam grubuna, optimum mikro yapı sağlamak, cam fazından çökelen kristalleri belirlemek amacıyla, sürekli ısıtma ısıl işlemleri ve izotermal ısıl işlemleri uygulanmıştır. Uygulanan ısıl işlemler Tablo 4.2'de verilmiştir.

**Tablo 4.2 :** XRD numunelerine uygulanan ısıl işlem programları

| Cam Bileşimi | Kristalizasyon Isıl İşlemi + Yüksek Sıcaklık Isıl işlemi |
|---|---|
| $70SiO_2$ | 520/1s. + 770/3s.+ 900/1s. |
| $67SiO_2$ | 570/2s. + 720/3s.+ 900/1s. |
| $64SiO_2$ | 560/1s. + 750/3s.+ 900/1s. |

### 4.4. Cam seramiklerin X-Işınları Analizleri

Cam seramiklere uygulanan izotermal ve sürekli ısıtma ısıl işlemleri sonucu oluşan fazlar X-ışınları difraksiyonu ile belirlenmiştir. DTA diyagramlarında belirlenen ekzotermik karekterli piklerin hangi fazların kristalizasyonu ile ilgili olduğunun belirlenmesi amacıyla, -100+50 mikron boyutundaki cam tozlarına 10° C/dak' lık ısıtma hızları ile DTA işlemleri sonucunda belirlenen çekirdeklenme kristalizasyon ısıl işlemleri uygulanmış ve X-ışınları analizleri yapılmıştır. Yapılan bu analiz sonucunda oluşan fazlar belirlenmiştir. Çekirdeklenme ve kristalizasyon ısıl işlemi yapılan cam tozları 900°C'ye 10°C/dak hızla ısıtılıp, bu sıcaklıkta uygulanan 3 saatlik izotermal ısıl işlemler sonucu tekrar X-ışınları analizleri yapılıp yüksek sıcaklıklarda yapıda yeni faz oluşumlarının olup olmadığı incelenmiştir. Analizler Philips XPertPRO PANalytical marka X-ışınları cihazı ile CuKα (λ=1,54°A)radyasyonu kullanılarak, 2θ=10-90°' lik difraksiyon açı aralığında karakterizasyon yapılmıştır.

### 4.5. Termal Genleşme Katsayılarının Belirlenmesi

Kristalizasyon ısıl işlemi sonucu elde cam seramiklerin termal genleşme katsayıları Netzsch DIL 402C marka dilatometre cihazı ile ölçülmüştür. Dilatometre çalışmaları için maksimum 25mm. boyunda ve 8mm. kalınlığında dikdörtgen prizma ve silindir

şeklinde hazırlanan numunelere kristalizasyon ısıl işlemi uygulanmış ve dilatometre ölçümleri yapılmıştır.

### 4.6. Mikroyapı Analizleri

Kristalizasyon ısıl işlemleri sonucu elde edilen cam seramiklerin gelişen mikroyapıları JEOL JSM-7000F marka optik ve taramalı elektron mikroskobunda (SEM) incelenmiştir. (mikroskop markası). SEM çalışmaları için silindir şeklinde dökülen numunelere çekirdeklenme ve kristalizasyon ısıl işlemleri uygulandıktan sonra parlatılıp, %1' lik HF çözeltisi ile dağlanarak yaklaşık 30nm kalınlığında platin ile kaplanmıştır. SEM numunelerine uygulanan kristalizasyon ısıl işlemi programı Tablo 4.3' te verilmiştir.

**Tablo4.3 :** SEM numunelerine uygulanan ısıl işlem programları

| Cam Bileşimi | Kristalizasyon Isıl İşlemi |
|---|---|
| $70SiO_2$ | 520/1s. + 770/3s. |
| $67SiO_2$ | 570/2s. + 720/3s. |
| $64SiO_2$ | 560/1s. + 750/3s. |

# 5. DENEY SONUÇLARI VE DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

## 5.1. Camlaşma ve Döküm Özellikleri

Üretilen camların yapısına $B_2O_3$ girmesi ile beraber camların rafinasyon sıcaklığı ve süresinde değişimler gözlemlenmiştir. $B_2O_3$ ilavesi olmayan $70SiO_2$ camı 1700°C' de döküm için uygun akışkanlığa ulaşırken, %3 $B_2O_3$ içeren $67SiO_2$ camı 1500°C' de %6 $B_2O_3$ içeren $64SiO_2$ camı 1600°C' de döküm için uygun akışkanlığa ulaşmıştır. $B_2O_3$ ilavesi ile beraber camların rafinasyon sıcaklığı ve süresi düşmüştür. Yapılan $B_2O_3$ ilavesinin camlaşma özelliği üzerinde olumlu etkisi olmuştur. $B_2O_3$ ilavesine bağlı olarak kristalizasyon eğiliminin düştüğü görülmüştür. Elde edilen üç bileşimin de içinde çekirdeklenme katalisti olarak bulunan $TiO_2$' e bağlı olarak görülen açık sarı renk $B_2O_3$ ilavesine bağlı olarak koyulaşmıştır.

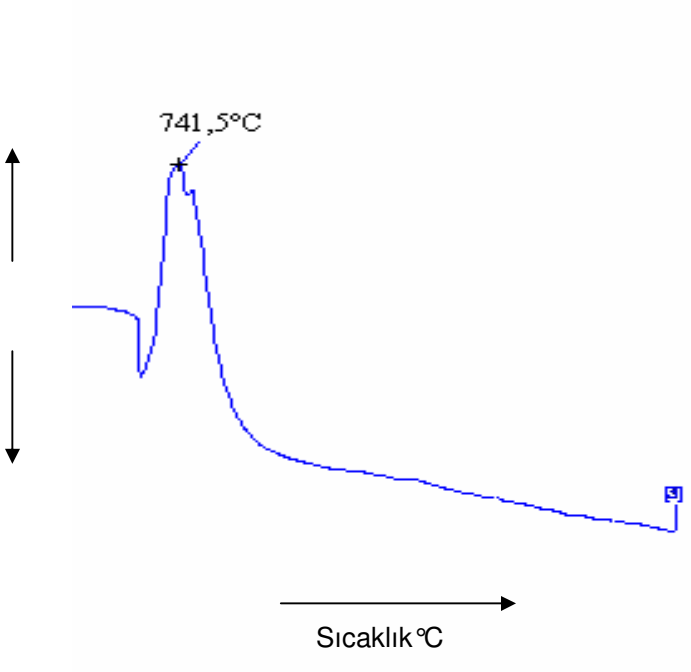
## 5.2. Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları

Çalışılan cam bileşimlerinin 10°C/dak' lık ısıtma hızlarında yapılan diferansiyel termal analiz sonuçları Tablo 5.1' de verilmiştir. Tabloda $T_g$ ile gösterilen ve DTA diyagramlarında endotermik ısıl etki olarak görülen sıcaklık değerleri cam geçiş sıcaklıklarını, $T_{px}$ olarak verilen ve DTA diyagramlarında ekzotermik ısıl etki olarak görülen sıcaklık değerleri de kristalizasyon sıcaklıklarını göstermektedir.

**Tablo 5.1:** Camların, cam geçiş ($T_g$) ve kristalizasyon ($T_p$) sıcaklıkları

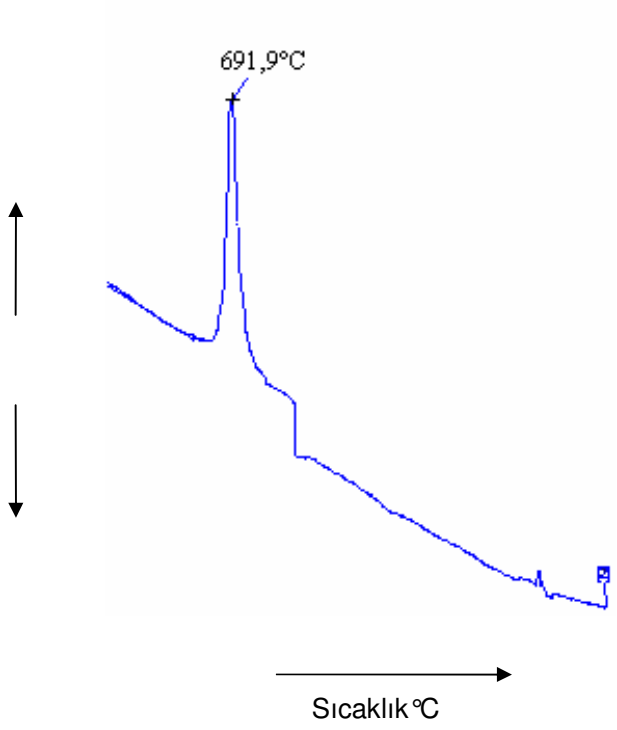
| Cam Bileşimleri | DTA Verileri | |
|---|---|---|
| | $T_g$ | $T_{p1}$ |
| $70SiO_2$ | 634,4°C | 741,5 °C |
| $67SiO_2$ | 521,4°C | 691,9 °C |
| $64SiO_2$ | 536,6°C | 720,7°C |

$B_2O_3$ içermeyen $70SiO_2$ bileşiminde bir tane ekzotermik ısıl etki mevcuttur. Bu bileşime herhangi bir ısıl işlem yapılmadan 10°C/dak' lık hızla çekilen DTA diyagramı Şekil 5.1' de gösterilmiştir.

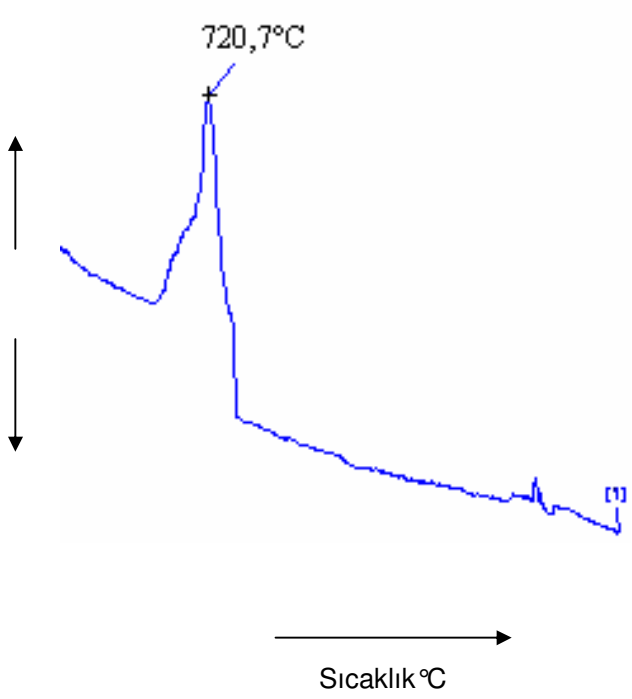



**Şekil 5.1:** $70SiO_2$ bileşimde ki cama ait DTA diyagramı

$67SiO_2$ ve $64SiO_2$ camlarında da $70SiO_2$ camına benzer olarak bir tane ekzotermik ısıl etki görülmüştür. $67SiO_2$ ve $64SiO_2$ camlarına ısıl işlem yapılmadan 10°C/dak' lık hızla çekilen DTA diyagramları Şekil 5.2' de ve Şekil 5.3' de gösterilmiştir. Elde edilen bu veriler her üç bileşimde de sadece bir ana fazın çökeldiğini göstermektedir.




**Şekil 5.2**: 67$SiO_2$ bileşimde ki cama ait DTA diyagramı




**Şekil 5.3:** 64$SiO_2$ bileşimde ki cama ait DTA diyagramı

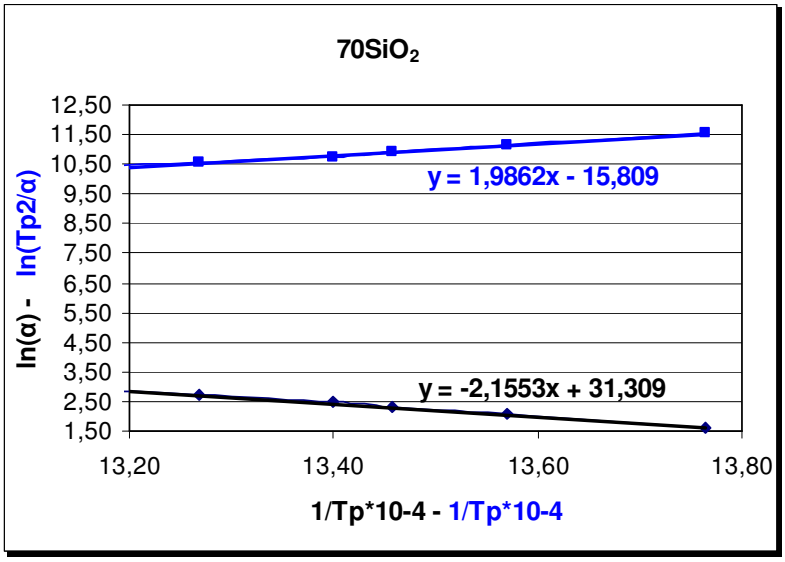
$B_2O_3$ ilavesine bağlı olarak $64SiO_2$ bileşiminin kristalizasyon sıcaklığının $B_2O_3$ ilavesi içermeyen $70SiO_2$ bileşimine göre daha düşük olduğu, ancak $B_2O_3$ ilavesinin artırıldığı $67SiO_2$ bileşiminde kristalizasyon sıcaklığının yeniden yükselişe geçtiği görülmüştür. Üç ayrı bileşim için belirlenen kristalizasyon sıcaklıklarına göre bulunan çekirdeklenme sıcaklığı ve çekirdeklenme süreleri Tablo 5.2' de gösterilmiştir. Kristalizasyon sıcaklığında $B_2O_3$ ilavesine bağlı olarak gözlenen değişimin benzeri çekirdeklenme sıcaklıklarında da görülmüştür.

**Tablo 5.2:** Camların çekirdeklenme sıcaklıkları ve çekirdeklenme süreleri

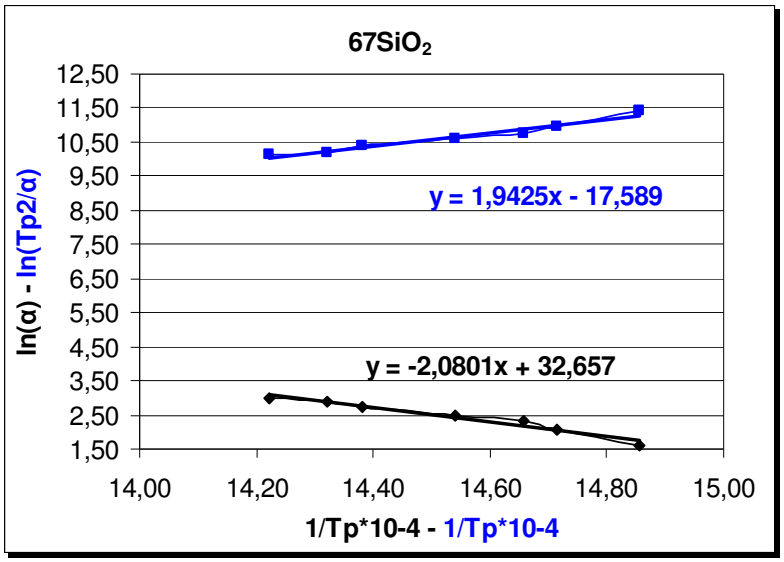
| Cam Bileşimi | Çekirdeklenme Sıcaklığı(°C) | Çekirdeklenme Süresi(sa) |
|---|---|---|
| $70SiO_2$ | 520 | 1 |
| $67SiO_2$ | 570 | 2 |
| $64SiO_2$ | 560 | 1 |

$70SiO_2$, $67SiO_2$ ve $64SiO_2$ bileşimlerine uygulanan çekirdeklenme ısıl işleminin ardından herbir bileşimin 5, 8, 10, 12, 15, 18 ve 20°C/dak' lık hızlarla Tablo 5.3' de sonuçları verilen DTA analizleri yapılmıştır.

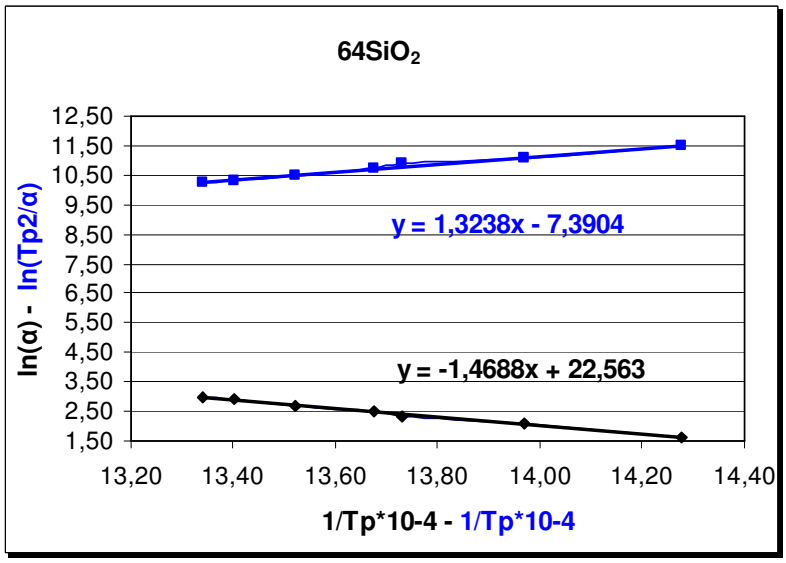
Tablo 4.1' deki denklem ve buna bağlı olarak çizilen Şekil 5.4, Şekil 5.5, Şekil 5.6' da bulunan grafiklerin eğimleri kullanılarak, kristalizasyon aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. $70SiO_2$, $67SiO_2$ ve $64SiO_2$ bileşimleri için hesaplanan aktivasyon enerjileri ve "n" değerleri Tablo 5.4' de verilmiştir.




**Şekil 5.4:** $70SiO_2$ bileşimindeki malzemenin aktivasyon enerjisi grafiği




**Şekil 5.5:** $67SiO_2$ bileşimdeki malzemenin aktivasyon enerjisi grafiği




**Şekil 5.6:** $64SiO_2$ bileşimdeki malzemenin aktivasyon enerjisi grafiği

**Tablo 5.3:** Camların aktivasyon enerjiler ve "n" değerleri

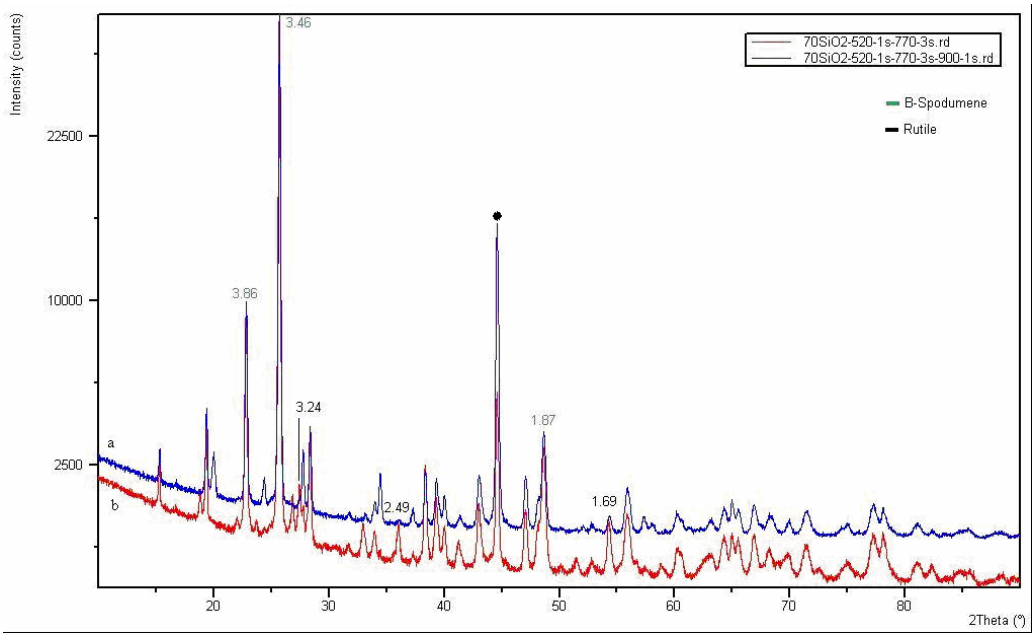
| Cam Bileşimi | Aktivasyon Enerjisi (kj/mol) | | "n" Değeri | |
|---|---|---|---|---|
| Bileşim | Ozawa Yöntemi | Kissenger Yöntemi | Ozawa Yöntemi | Kissenger Yöntemi |
| $70SiO_2$ | 183,6 | 165,0 | 2,98 | 2,67 |
| $67SiO_2$ | 172,94 | 161,0 | 2,72 | 2,53 |
| $64SiO_2$ | 122,11 | 110,0 | 2,67 | 2,41 |

Aktivasyon enerjisi sonuçlarına bakıldığında viskozitesi en yüksek olan $70SiO_2$ camının aktivasyon enerjisinin de en yüksek değere olduğu görülmüştür. "n" değerlerine göre her üç numunede de hacim kristalizasyonu meydana gelmiştir.

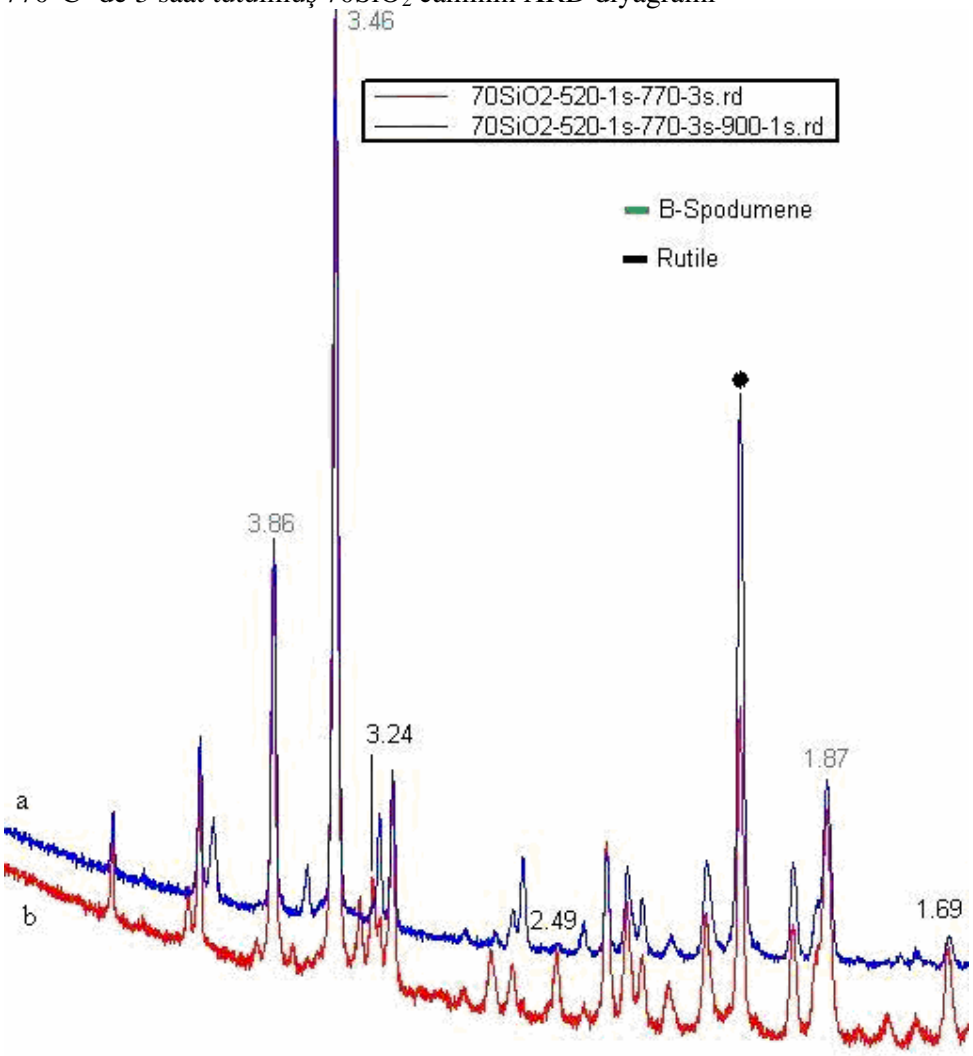
### 5.3. Sürekli Isıtma-İzotermal Isıl İşlemleri ve X-Işınları Analizleri

Çalışılan camlara ait DTA sonuçları dikkate alınarak planlanan ve Tablo4.2' de verilen sürekli ısıtma ve izotermal ısıl işlemleri -100+50mikron boyutlarında hazırlanan tozlara uygulanmış ve bu toz numunelerin XRD analizleri yapılmıştır. XRD sonuçlarına bağlı olarak camlardaki kristalleşen fazlar karekterize edilmiştir.

$B_2O_3$ içermeyen $70SiO_2$ camına uygulanan kristalizasyon ısıl işlemi sonucu oluşan fazları gösteren XRD diyagramı Şekil5.7 ve 5.8' de gösterilmiştir. Bu analizden elde edilen sonuçlara göre kristalizasyon sıcaklığında yapıda majör faz olarak β-spodumen' in minor faz olarak da rutilin oluştuğu aynı zamanda düşük şiddette lityum silikat ve lityum titanyum oksit silikatın çökeldiği görülmüştür. Şekil5.7' de bulunan analiz sonuçları karşılaştırıldığında yüksek sıcaklıklarda yapıda ki rutil fazının şiddetinin düştüğü ve lityum silikatın kaybolduğu görülmüştür.● işareti ile gösterilen pik çekim sırasında kullanılan alüminyum kasete aittir. Bu nedenle analiz yapılırken dikkate alınmamıştır.



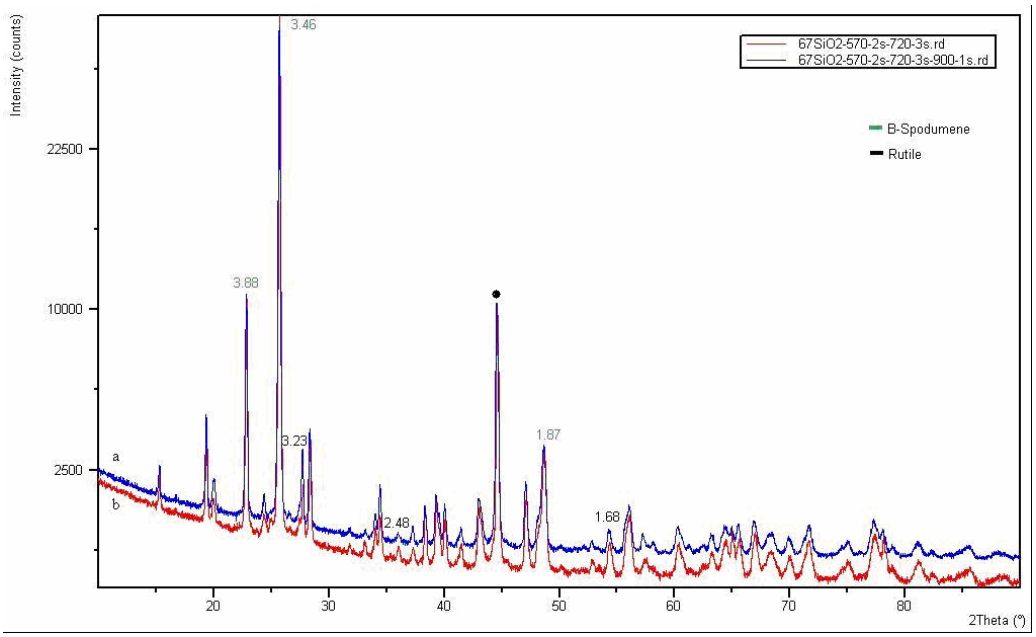
**Şekil 5.7**: 70$SiO_2$ camının XRD diyagramları (a) : 520°C' de 1 saat, 770°C' de 3 saat ve 900°C' de 1 saat tutulmuş 70$SiO_2$ camının XRD diyagramı (b) : 520°C' de 1 saat, 770°C' de 3 saat tutulmuş 70$SiO_2$ camının XRD diyagramı



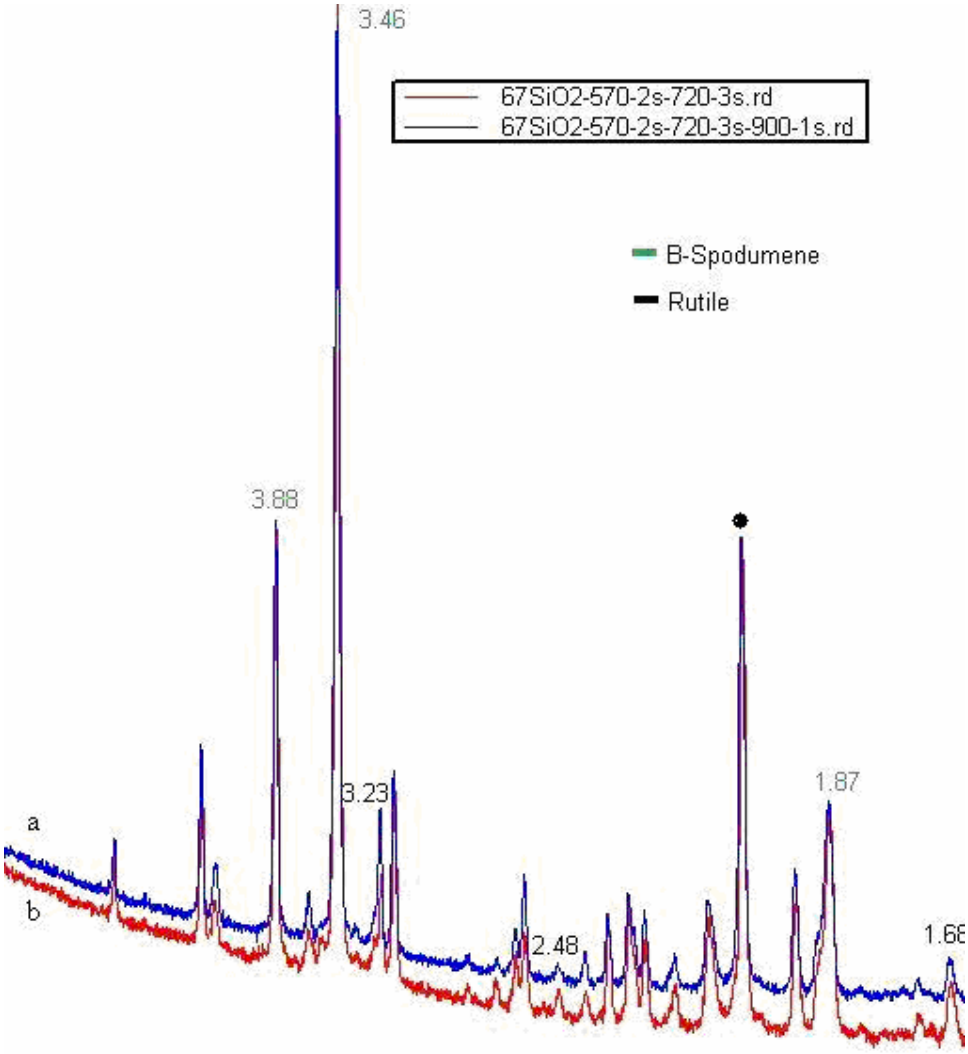

**Şekil 5.8:** 70SiO2 camının büyütülmüş XRD diyagramları (a) : 520°C' de 1 saat, 770°C' de 3 saat ve 900°C' de 1 saat tutulmuş 70SiO2 camının büyütülmüş XRD diyagramı (b) : 520°C' de 1 saat, 770°C' de 3 saat tutulmuş 70SiO2 camının büyütülmüş XRD diyagramı

Şekil 5.9 ve 5.10' de 67$SiO_2$ camına uygulanan ısıl işlemler sonucunda oluşan fazları gösteren XRD diyagramları verilmiştir. Şekil5.11 ve 5.12' de 64$SiO_2$ camına uygulanan ısıl işlemler sonucunda oluşan fazları gösteren XRD diyagramları verilmiştir. 67$SiO_2$ ve 64$SiO_2$ camlarına da Tablo 5.5' de belirtilen ısıl işlemler uygulandığında oluşan fazlar 70$SiO_2$ camında olduğu gibi majör olarak β-spodumen, minör olarak da rutildir. Ancak 70$SiO_2$ camından farklı olarak bu camlarda çökelen rutil fazının şiddeti daha düşüktür. Her iki cam bileşiminde de kristalizasyon sıcaklığında düşük şiddetli lityum silikat ve lityum titanyum oksit silikat çökelmiştir.

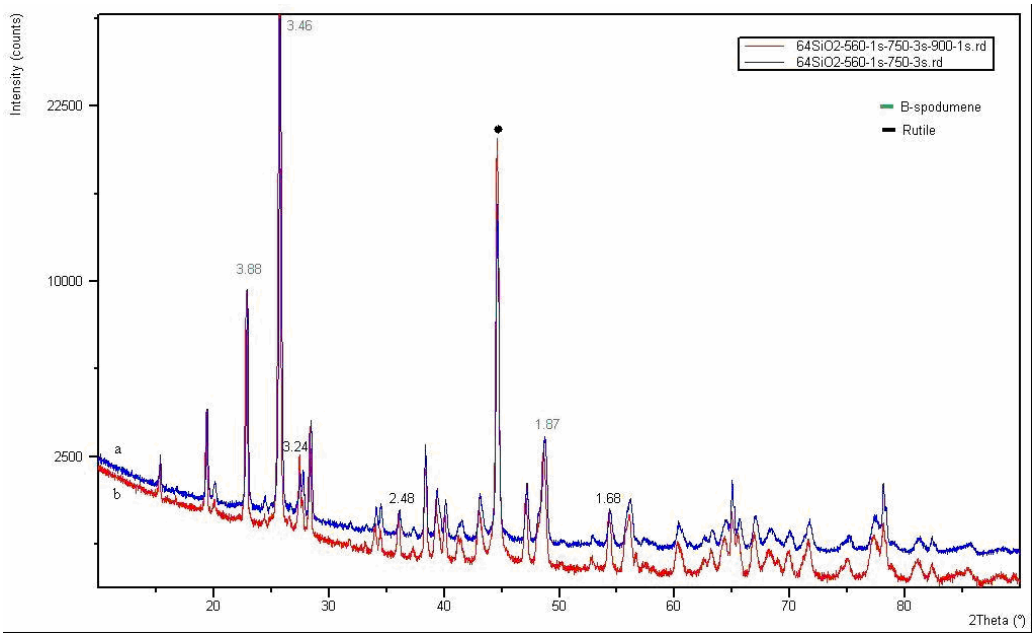
$67SiO_2$ camının yapısında ki lityum silikat yüksek sıcaklıklarda yapıda yer almamaktadır. $64SiO_2$ camına uygulanan yüksek sıcaklık ısıl işleminin sonucunda da yapıda ki lityum silikatın yapıdan ayrıldığı görülmüştür



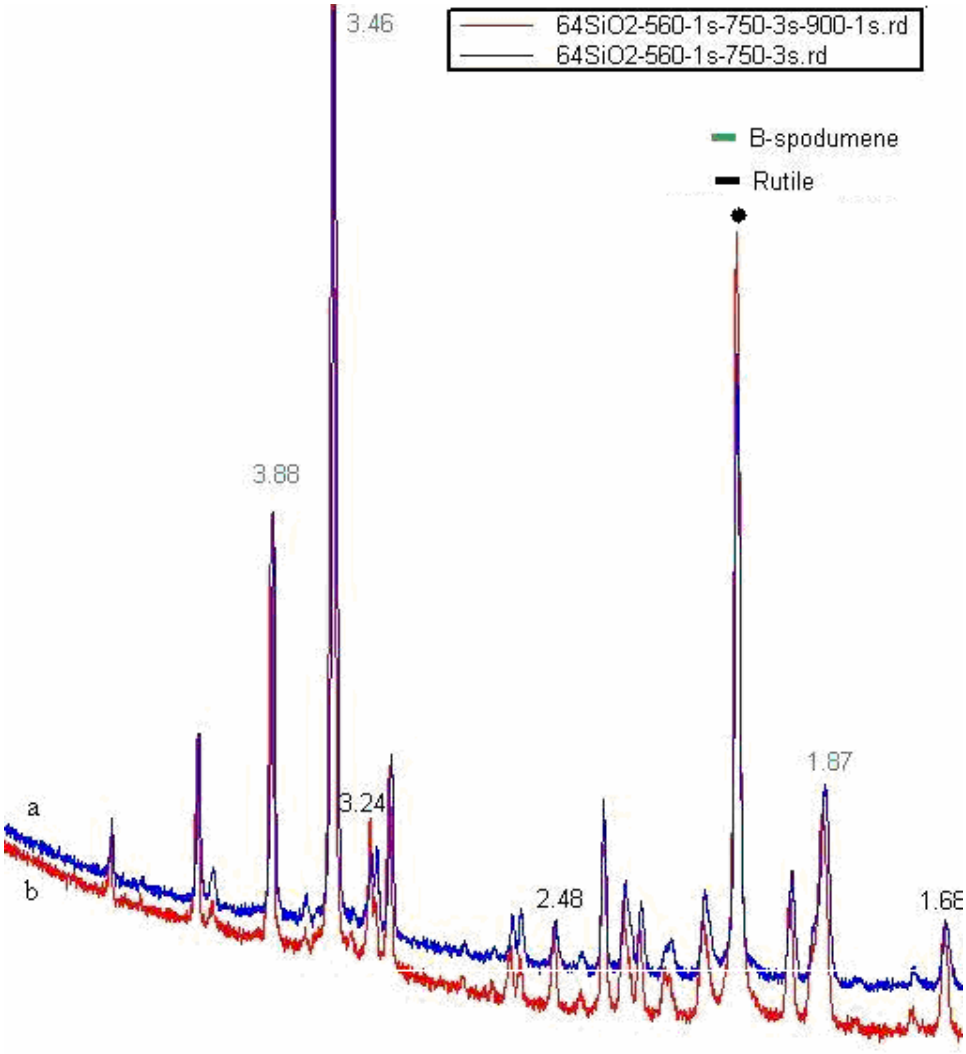

**Şekil 5.9**: $67SiO_2$ camının XRD diyagramları (a) : 570°C' de 2 saat, 720°C' de 3 saat ve 900°C' de 1 saat tutulmuş $67SiO_2$ camının XRD diyagramı (b) : 570°C' de 2 saat, 720°C' de 3 saat tutulmuş $67SiO_2$ camının XRD diyagramı




**Şekil 5.10:** $67SiO_2$ camının büyütülmüş XRD diyagramları (a) : 570°C' de 2 saat, 720°C' de 3 saat ve 900°C' de 1 saat tutulmuş $67SiO_2$ camının büyütülmüş XRD diyagramı (b) : 570°C' de 2 saat, 720°C' de 3 saat tutulmuş $67SiO_2$ camının büyütülmüş XRD diyagramı




**Şekil 5.11:** $64SiO_2$ camının XRD diyagramları (a) : 560°C' de 1 saat, 750°C' de 3 saat ve 900°C' de 1 saat tutulmuş $64SiO_2$ camının XRD diyagramı (b) : 520°C' de 1 saat, 770°C' de 3 saat tutulmuş $64SiO_2$ camının XRD diyagramı

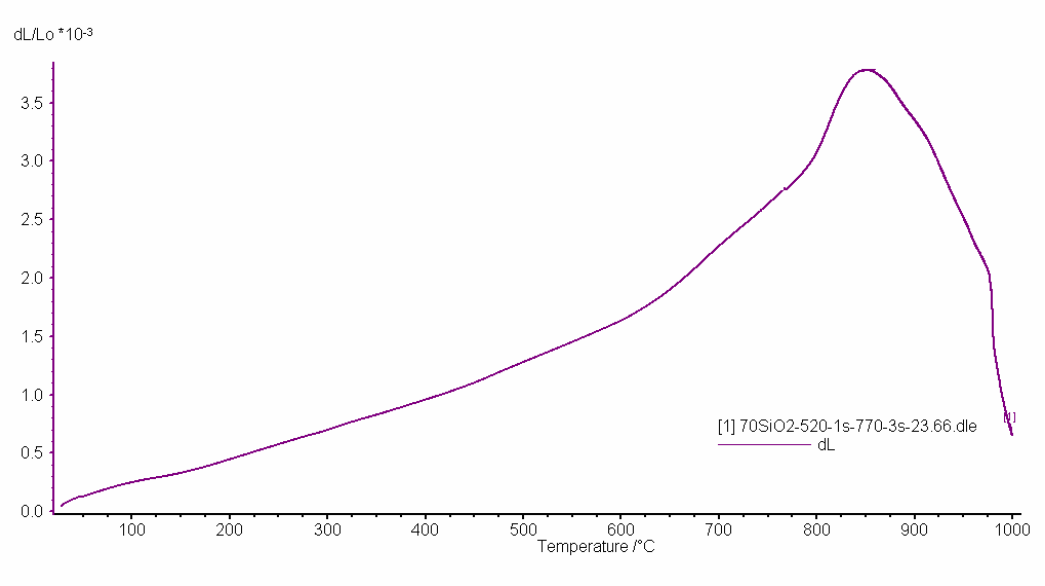



**Şekil 5.12:** $64SiO_2$ camının büyütülmüş XRD diyagramları (a) : 560°C' de 1 saat, 750°C' de 3 saat ve 900°C' de 1 saat tutulmuş $64SiO_2$ camının büyütülmüş XRD diyagramı (b) : 560°C' de 1 saat, 750°C' de 3 saat tutulmuş $64SiO_2$ camının büyütülmüş XRD diyagramı

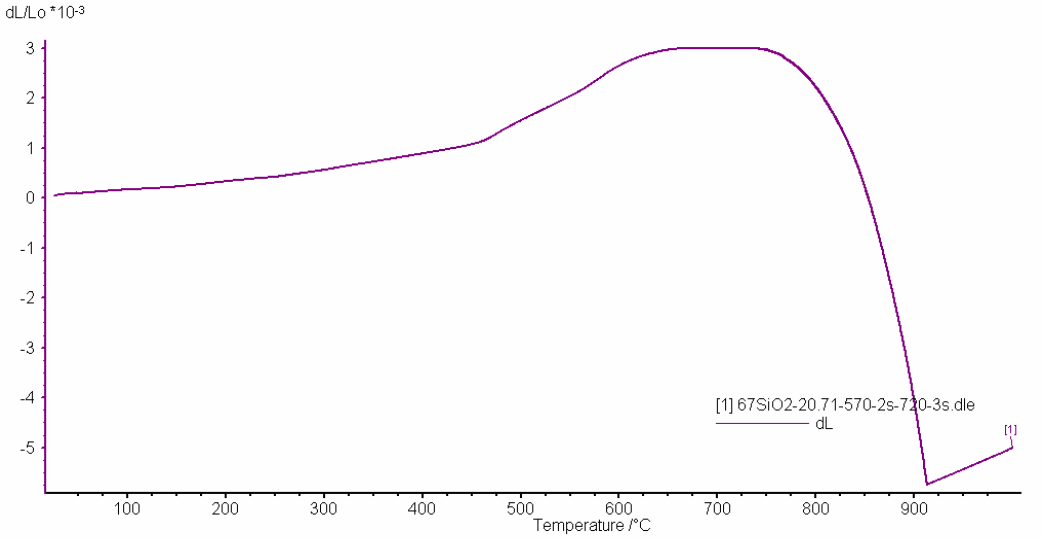
### 5.4. Cam Seramiklerin Termal Genleşme Özelliklerinin İncelenmesi

Maksimum boyu 25mm. eni veya çapı 8mm. olacak şekilde dökülen camlara çekirdeklenme ve kristalizasyon ısıl işlemi uygulandıktan sonra dilatometre ölçümleri yapılmıştır.

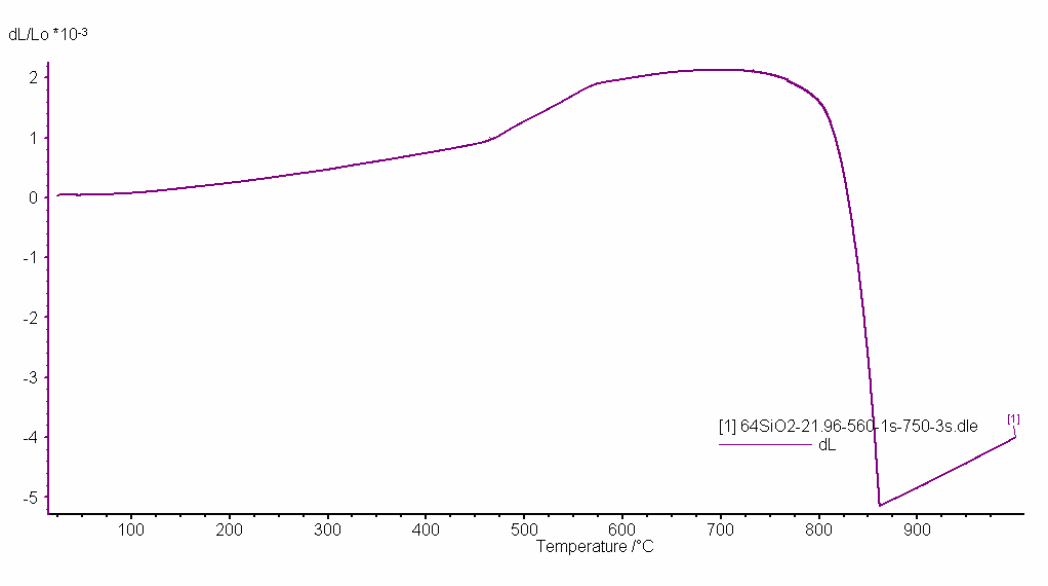
$70SiO_2$, $67SiO_2$ ve $64SiO_2$ içeren cam seramiklerin 25-1000°C arasında yapılan dilatometre ölçümünden elde edilen termal genleşme grafikleri Şekil 5.13, Şekil 5.14, Şekil 5.15' de verilmiştir.




**Şekil 5.13:** $70SiO_2$ cam seramiğine ait dilatometre grafiği




**Şekil 5.14:** $67SiO_2$ cam seramiğine ait dilatometre grafiği




**Şekil 5.15:** $64SiO_2$ cam seramiğine ait dilatometre grafiği

800°C' ye kadar β-spodumen ait termal genleşme aralığında olan üç bileşimin arasında 800°C' den sonra artan $B_2O_3$ miktarına bağlı olarak farklılıklar görülmektedir. Tablo5.4, 5.5, 5.6' da üç bileşime ait termal genleşme katsayılarının sıcaklıkla değişimi verilmiştir.

**Tablo 5.4:** $70SiO_2$ cam seramiğine ait termal genleşme katsayısı değerleri

| Cam Bileşimi | Termal Genleşme Katsayısı | | |
|---|---|---|---|
| | 25-770°C | 770-850°C | |
| $70SiO_2$ | $0,36744x10^{-7}$ | $1,30248x10^{-7}$ | |

**Tablo 5.5** : $67SiO_2$ cam seramiğine ait termal genleşme katsayısı değerleri

| Cam Bileşimi | Termal Genleşme Katsayısı | | |
|---|---|---|---|
| | 25-460°C | 460-640°C | 640-740°C |
| $67SiO_2$ | $0,25179x10^{-7}$ | $1,01934x10^{-7}$ | $0,08815x10^{-7}$ |

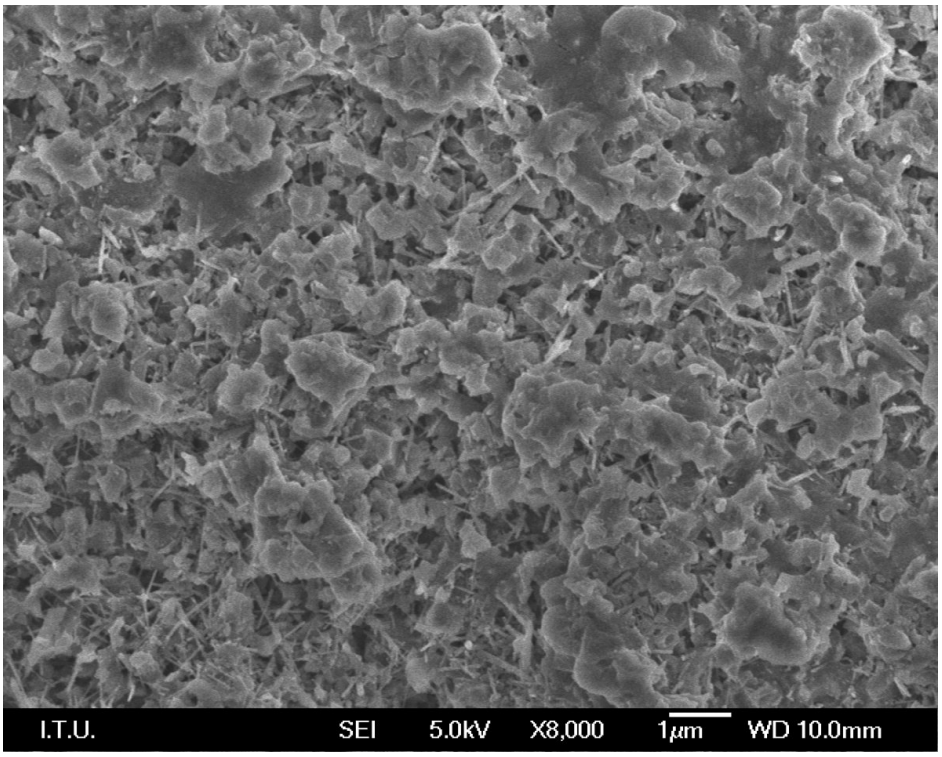
**Tablo 5.6:** $64SiO_2$ cam seramiğine ait termal genleşme katsayısı değerleri

| Cam Bileşimi | Termal Genleşme Katsayısı | | |
|---|---|---|---|
| | 25-470°C | 470-570°C | 570-730°C |
| $64SiO_2$ | $0,21327x10^{-7}$ | $0,86971x10^{-7}$ | $0,13259x10^{-7}$ |

## 5.5. Camların ve Cam Seramiklerin Mikroyapı Analizleri

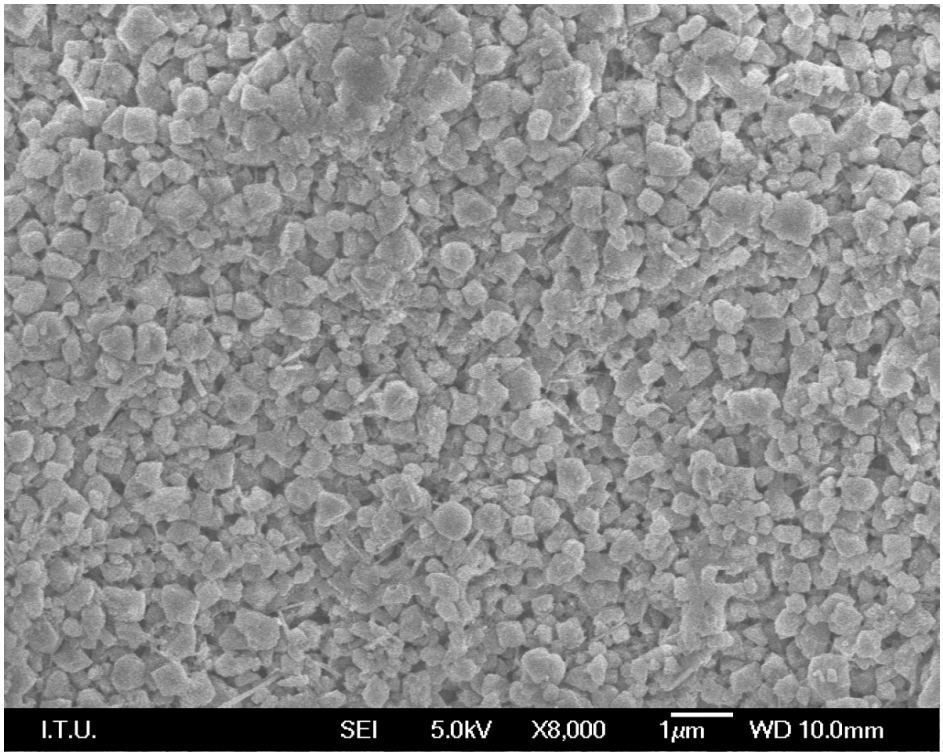
Şekil 5.16' te 70$SiO_2$ bileşimine ait cam seramiğin SEM resmi verilmiştir. $B_2O_3$ içermeyen bu cam seramikte, yapıda birincil faz olarak çökelen β-spodumen' e ait taneler görülmektedir. Yapı içerinde ki β-spodumen tanelerinin boyut dağılımı homojen olmamakla birlikte, tane boyutu 1μm' a eşit ve büyük taneler yapıya hakimdir.

β-spodumen tanelerinin yanısıra yapıda ikincil faz olarak çökelen rutile ait iğnesel tanelerde görülmektedir.



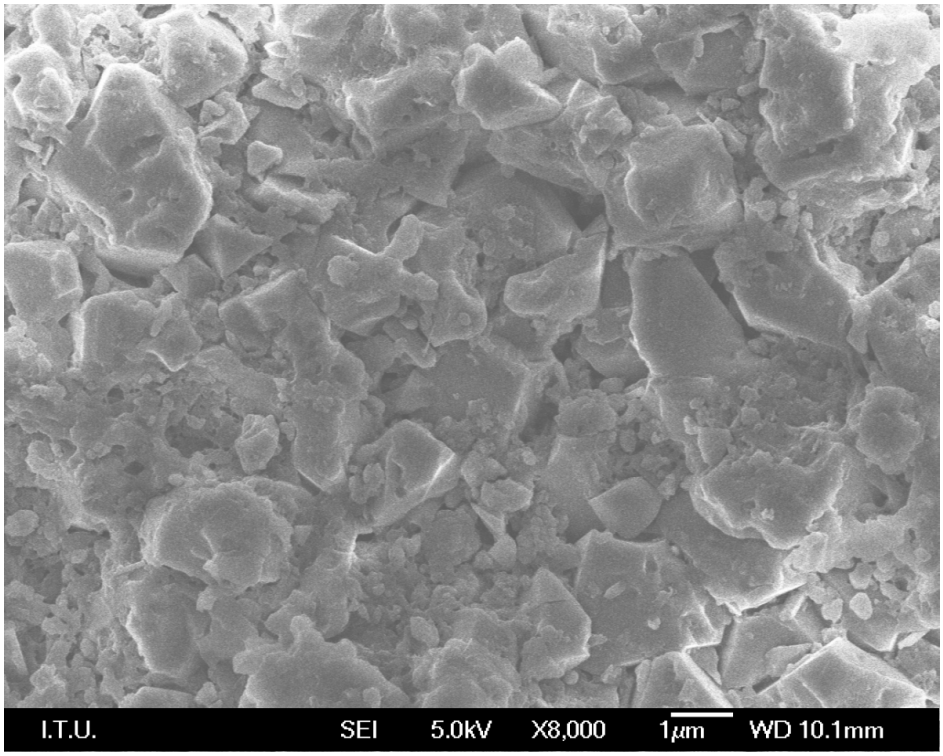

**Şekil 5.16:** 70$SiO_2$ bileşimindeki cam seramiğin SEM görüntüsü

Şekil 5.17' de 67$SiO_2$ bileşimine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Yapılan $B_2O_3$ ilavesinin bağlı olarak, birincil faz olan β-spodumen fazına ait tanelerin boyutunda küçülme(<1 μm) meydana geldiği ve tanelerin homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Bu bileşimde de ikincil faz olarak çökelen rutil tanelerinin, $B_2O_3$ ilavesine bağlı olarak mikro yapıda ki belirginliğinin azaldığı görülmektedir.




**Şekil 5.17**: 67 $SiO_2$ bileşimindeki cam seramiğin SEM görüntüsü

Şekil 5.18'te verilen 64$SiO_2$' ye ait SEM görüntüsünde, $B_2O_3$ ilavesinin artması ile tanelerin boyut dağılımının homojenliğinin bozulduğu ve yapıya boyutu 1μm' dan büyük tanelerin hakim olduğu görülmektedir. Görülen taneler yapıda birincil faz olarak çökelen β-spodumen' e aittir. İkincil olarak çökelen rutil tanelerinin mikro yapıda ki belirginliğinin tamamen kaybolduğu görülmemektedir ve bunun nedeninin artan $B_2O_3$ miktarı olduğu düşünülmektedir.




**Şekil 5.18:** $64SiO_2$ bileşimindeki cam seramiğin SEM görüntüsü

## 6. GENEL SONUÇLAR

1. Yüksek oranda $SiO_2$ içeren $70SiO_2$ bileşimindeki LAS camında, $SiO_2$ ile yer değiştiren $B_2O_3$'in camlaşma eğilimi üzerinde olumlu bir etkisi olduğu gözlenmiştir.
2. Elde edilen üç bileşimin de içinde bulunan $TiO_2$' e bağlı olarak görülen açık sarı renk $B_2O_3$ ilavesine bağlı olarak koyulaşmıştır.
3. Yapıya $B_2O_3$ girmesi ile beraber camların rafinasyon sıcaklığı ve süresi düşmüştür. Rafinasyon özelliğinde ki bu değişim $B_2O_3$'in ergimiş cam vizkozitesini düşürmesi ile ilgilidir.
4. $SiO_2$ ile yer değiştiren $B_2O_3$ cam geçiş sıcaklıklarını düşürmektedir.
5. $B_2O_3$ eklentisi tüm bileşimlerde ilk kristalizasyon ürünü olan β-spodumen'in camsı yapıdan çökelme sıcaklığını düşürmektedir.
6. Ancak $B_2O_3$ eklentisine bağlı olarak gerçekleşen tüm bu değişimler lineer değildir.
7. Elde edilen cam seramik numuneleri üzerinde yapılan XRD çalışmalarında her üç numunede de birincil faz olarak β-spodumenin, ikincil faz olarak da rutilin çökeldiği tespit edilmiştir.
8. Her üç numuneyede yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemler sonrasında tekrar XRD analizleri yapılmış ve bunun sonucunda her üç bileşmde de ikincil faz olarak çökelen rutil fazının yüksek sıcaklıklarda şiddetinin azaldığı görülmüştür.
9. Her üç bileşiminde termal genleşme katsayıları oldukça düşük olduğunda bu bileşimlere sahip cam seramik numunelerin termal şoklara karşı direnci yüksektir.
10. Dilatometre testlerinin sonucunda $67SiO_2$ bileşimine sahip olan cam seramiğinm en düşük termal genleşmeye sahip olduğu belirlenmiştir. Buna bağlı olarak da termal şoklara en yüksek dirence bu bileşimin sahip olduğu düşünülmektedir.

11. Cam seramik numunelerin mikroyapılarına bakıldığında istenilene en yakın mikroyapıya $67B_2O_3$ bileşiminin sahip olduğu görülmüştür.
12. $64SiO_2$ bileşiminin termal genleşmenin önemli olduğu uygulamalarda kullanılması boyutlarında olan belirgin değişiklikler nedeniyle uygun görülmemektedir.
13. Termal genleşmesi sıfıra yakın olan $70SiO_2$ bileşiminin kristalizasyon eğilimi çok yüksektir, bu nedenle döküm sırasında yüzey kristalizasyonu meydana gelmekte ve cam faz ile kristalin faz arasındaki termal genleşme farkından dolayı yapıda iç gerilmeler ve buna bağlı olarak çatlaklar oluşmaktadır.
14. Döküm, camlaşma, kristalizasyon davranışları ve mikro yapı özellikleri dikkate alındığında ideale en yakın olan bileşimin $67SiO_2$ bileşimi olduğu düşünülmektedir.

**KAYNAKLAR**


[1]**Jones, G. O.**, "Glass", Second Edition, Northumberland Pres.Ltd, 1971

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

[3]**Vogel, E.,** "*Glass Chemistry*", Berlin, Springer-Verlag, 1994

[4]**Demirkesen, E**., 2004, "*Cam ve cam-seramikler ders notları*"

[5]**Mc Millan, P. W.,** "*Glass-Ceramics*", Second Edition, Academic Press, 1979

[6]**Paul, A.,** "Chemistry of Glasses", London New York, Chapman and Hall (1990)

[7]**Yamane M., Asahara, Y.,** "*Glass Properties*", Cambridge University Press

[8]**Sheidler H. , Rodek E. ,** "*$Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$" , Schott Glasswerke, Federal Rebuplics of Germany*

[9]**Fishwick, J. H.,** "*Applications of Lithium in Glass Cera*mics", Boston, Cahners Book, 1974

[10]**Salman, S.M., Salman, S:N**., "Leaching of some glass ceramics by acid solution" journal of non-crystaline solids

[11]**Guo, X., Yang, H., Han C., Song F.,** "*Crystallization and Microstructure of $Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ Glass Containing Complex Nucleating Agent*", Journal of Non-Crystalline Solids, 2006

[12]**Höland, W., Rheinberger, V., Schweiger, M.,** "*Control of Nucleation in Glass-Ceramics*", The Royal Society, 2003

[13]**BArbieri L., Bonamartini A., Leonelli C., Siligardi C., Manfredini T., Pellacani C. G.,"**Effect of TiO2 addition on the properties of complex aluminosilicate glasses and glass ceramics", Mater.Res. Bull. Vol 32, 637-648, 1997

[14] **Partridge G., Philips S.V.** "A review of transparency in glass ceramics", Glass Technology Vol.32, No.3,1991

## ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında İstanbul' da doğdu. İlkokul öğrenimini Özel Yıldızlar İlkokulunda tamamladıktan sonra orta okula Etiler Lisesi'nde devam etti. Liseyi Boğaziçi Behçet Kemal Çağlar Lisesi'nde tamamlayıp, 1999 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi (İ.T.Ü), Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nü kazandı. 2005'de İ.T.Ü Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü Seramik Mühendisliği'nde başladığı yüksek lisans eğitimine halen devam etmektdir.