

ÖNSÖZ

Bir buçuk yıldır devam eden “Yüksek Fırın Curuflarından Renkli Cam, Cam-Seramik Üretimi ve Aşınma Özelliklerinin Araştırılması” konulu tez çalışmamda çalışmalarımı yönlendiren hocam Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU’na katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında tezin oluşmasına değerli katkıları olan Araş. Gör. Dr. Burak ÖZKAL’a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım boyunca ve tez yazımı aşamasında yardımlarından dolayı Seramik Müh. Hasan GÖKÇE’ye, tüm bunlara ek olarak tez çalışmalarım süresince gerek bilgi gerekse malzemelerinden faydalandığım Araş. Gör. Met. Yük. Müh. M. Şeref SÖNMEZ’e, uzun döküm sürelerince beni yalnız bırakmayan Mahir SANAL’a ve diğer dostlarıma teşekkür ederim.

Uzun ve kimi zaman umutsuzluklarla dolu olan tez çalışmalarım süresince gerek maddi gerekse manevi anlamda hep yanımda hissettiğim, mutluluk ve umut dolu küçük anları bana yaşatarak motive olmamı sağlayan biricik Seda’ma ve canım annem Nurten ÜZÜMLÜ’ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2002

Met. Müh. İ. Gökçen ÜZÜMLÜ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. YÜKSEK FIRIN CURUFLARI	3
2.1. Yüksek Fırın Curufunun Tanımı, Oluşumu ve Kimyasal Bileşimi	3
2.2. Yüksek Fırın Curuflarının Kullanım Alanları	5
2.2.1. Aşındırıcı üretiminde kullanımı	5
2.2.2. Yüksek fırın dolgu maddesi olarak kullanımı	6
2.2.3. İnşaat sektöründe kullanım alanları	6
2.2.3.1. Katkılı çimento ve beton üretiminde kullanımı	6
2.2.3.2. Hafif beton agregası olarak kullanımı	6
2.2.3.3. Yol malzemesi ve asfalt betonu agregası olarak kullanılması	7
2.2.4. Cam-seramik üretiminde kullanımı	7
BÖLÜM 3. CAM VE CAM SERAMİKLERİN TANIMI	8
3.1. Camların Tanımı ve Özellikleri	8
3.2. Cam Oluşum Kriterleri	11
3.2.1. Goldschmidt teorisi	12
3.2.2. Zachariasen teorisi	12
3.2.3. Smekal teorisi	13
3.2.4. Stanworth teorisi	13
3.2.5. Sun teorisi	15
3.2.6. Rawson teorisi	15
3.3. Cam-Seramikler	16
3.4. Cam-Seramiklerin Bilimsel Önemi	19
3.5. Cam-Seramiklerin Teknolojik Önemi	21
3.6. Cam-Seramik Sistemleri	22
3.6.1. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi (LAS)	23
3.6.2. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi (MAS)	23
3.6.3. $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ sistemi	24
3.6.4. $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ sistemi	24
3.6.5. Atıklardan üretilen cam-seramikler	25
3.6.5.1. Yüksek fırın curuflarından cam-seramik üretimi	25
3.6.5.2. Uçucu küllerden cam-seramik üretimi	26
3.6.6. Doğal kayalardan üretilen cam-seramikler	27
3.7. Cam-Seramiklerin Özellikleri	28

3.7.1. Genel fiziksel ve kimyasal özellikler	28
3.7.1.1. Mikroyapı ve gözeneklilik	28
3.7.1.2. Özgül ağırlık	29
3.7.1.3. Kimyasal dayanıklılık	29
3.7.2. Mekanik özellikler	29
3.7.3. Termal özellikler	30
3.8. Cam-Seramik Üretimi	30
3.8.1. Camlarda faz dönüşümleri	30
3.8.2. Isıl işlem süreçleri	32
3.8.3. Çekirdeklenme ve kristalizasyon prosesleri	34
3.8.4. Cam-seramik üretiminde kullanılan çekirdeklendiriciler ve özellikleri	35
3.9. Cam-Seramiklerin Kullanım Alanları	37
3.9.1. Düşük genleşme katsayısına sahip cam-seramikler	38
3.9.2. Altlık ve devre uygulamalarında kullanılan cam-seramikler	39
3.9.3. Isıya dayanıklı cam-seramikler	40
3.9.4. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan cam-seramikler	41
3.9.4.1. Kemik yerine cam-seramiklerin kullanımı	41
3.9.4.2. Dişçilikte cam-seramiklerin kullanımı	42
3.9.5. Aşınmaya dayanıklı boru, plaka, pompa ve yataklarda kullanılan cam-seramikler	43
3.9.6. İşlenebilir cam-seramikler	43
3.9.7. Bağlanma uygulamalarında kullanılan cam-seramikler	44
3.9.7.1. Cam-seramiklerin metallerle bağlanması	44
3.9.7.2. Metallerin cam-seramiklerle kaplanması	45
3.9.7.3. Cam-seramiklerin bağlanma ortamı	46
3.9.8. Motorlarda kullanılan cam-seramikler	47
3.9.9. Lazerlerde kullanılan cam-seramikler	47
3.9.10. Radyoaktif atıkların depolanmasında kullanılan cam-seramikler	48
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	49
4.1. Çalışma Programı	49
4.2. Hammadde Karakterizasyonu	50
4.2.1. Cam ve cam-seramik üretiminde kullanılan hammaddeler	50
4.2.2. Cam numunelere diferansiyel termal analiz uygulanması	50
4.3. Numunelerin Hazırlanması	50
4.3.1. Öğütme işlemi	50
4.3.2. Ergitme ve döküm işlemleri	51
4.3.3. Üretilen cam numunelere uygulanan ısı işlemler	51
4.4. Cam-Seramik Numunelerin Karakterizasyonu	51
4.4.1. X-ışınları analizi	51
4.4.2. Optik mikroskop çalışmaları	51
4.5. Mekanik Testler	51
4.5.1. Sertlik değerlerinin ölçümü	52
4.5.2. Aşınma değerlerinin ölçümü	52
4.6. Renk Ölçümleri	52
BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	53
5.1. Cam ve Cam-seramik Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	53

5.2. Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları	54
5.3. Cam Numunelerin Mikroyapı ve X-ışınları Analizleri	55
5.3.1. Ti5 ve Ti10 numunelerinin X-ışınları analizleri	55
5.3.2. Ti5 numunesinin mikroyapı analizleri	56
5.4. Sertlik Ölçümleri	58
5.5. Renklendirme Çalışmaları	59
5.6. Renkli Numunelerin Aşınma Deneyleri	72
BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	82
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ	89

KISALTMALAR

LAS	: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi
MAS	: $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi
LMS	: $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ sistemi
LZS	: $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SrO}_2$ sistemi
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
ASTM	: American Society for Testing and Materials

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1: Yüksek fırın curufunun kimyasal kompozisyonu (%)	5
Tablo 3.1: Camlarla ilgili bazı önemli viskozite değerleri.	11
Tablo 3.2: Oksit esaslı camlarda elektronegativiteye bağlı olarak iyonik bağ yüzdesinin değişimi	14
Tablo 3.3: Oksit camlarda bulunan elementlerin elektronegativite değerleri	14
Tablo 3.4: Bazı oksitlerin ergime sıcaklığı, tek bağ mukavemeti ve Rawson parametresi arasındaki ilişki	16
Tablo 3.5: Ülkemiz yüksek fırın curuflarının ve atık uçucu küllerinin ortalama kimyasal bileşim aralığı (% ağırlıkça)	27
Tablo 3.6: Çeşitli seramik, cam ve cam-seramik malzemelerin elastik modül değerleri	30
Tablo 3.7: Cam-seramik sistemleri ve uygulama alanları	37
Tablo 5.1: Kullanılan Erdemir curufunun kimyasal bileşimi ve tane irilik dağılımı	53
Tablo 5.2: 780°C’de çekirdeklenmiş Ti5 ve Ti10 cam-seramik numunelerinin mikrosertlik değerleri	58
Tablo 5.3: 780°C’de çekirdeklendikten sonra 920°C’de 20 dakika kristallenen Ti5 ve Ti10 cam-seramik numunelerinin mikrosertlik değerleri	59
Tablo 5.4: Farklı curuf-ZnO bileşimleri için ölçülen L* a* b* değerleri.	59
Tablo 5.5: Bi ₂ O ₃ ve Sb ₂ O ₃ ‘ in renk gelişimine etkilerinin görülmesi için ölçülen L* a* b* değerleri	60
Tablo 5.6: Isıl işlem öncesi ve sonrası L* a* b* değerlerinin karşılaştırılması.	65

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1: Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisinin şematik gösterimi	9
Şekil 3.2: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi	23
Şekil 3.3: $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi	24
Şekil 3.4: $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi	24
Şekil 3.5: $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi	25
Şekil 3.6: Yüksek fırın curufunun $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemindeki yeri	26
Şekil 3.7: Camlarda görülen faz dönüşümleri	31
Şekil 3.8: Cam-seramik üretiminde kullanılan ısıtım işlemi prosesi	33
Şekil 4.1: Deneysel çalışmalar akım şeması	49
Şekil 5.1: Ti5 ve Ti10 numunelerinin diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri	54
Şekil 5.2: %5 TiO_2 içeren Ti5 numunesinin X-ışınları difraksiyon paterni	55
Şekil 5.3: %10 TiO_2 içeren Ti10 numunesinin X-ışınları difraksiyon paterni	56
Şekil 5.4: Ti5 (%5 TiO_2 içeren curuf) numunesinin optik mikroskop resmi; 780°C sıcaklığında 5 saat çekirdeklenme işlemi sonucu havada soğutulmuştur	56
Şekil 5.5: Ti5 (%5 TiO_2 içeren curuf) numunesinin optik mikroskop resmi; 780°C sıcaklığında 10 saat çekirdeklenme işlemi sonucu havada soğutulmuştur	57
Şekil 5.6: Ti5 (%5 TiO_2 içeren curuf) numunesinin optik mikroskop resmi; 780°C sıcaklığında 15 saat çekirdeklenme işlemi sonucu havada soğutulmuştur	57
Şekil 5.7: %92curuf-%8ZnO bileşiminin 1445°C’ de dökümüyle elde edilen renk	61
Şekil 5.8: %92(curuf+%10 TiO_2)-%8ZnO bileşiminin 1445°C’ de dökümüyle elde edilen renk	61
Şekil 5.9: a- %92curuf-%8ZnO karışımının 1445°C’ de grafit pota kullanılarak dökümüyle elde edilen cam numune, b- Aynı şartlarda dökülmüş cam numunenin 780°C’ de 15 saat çekirdeklenme ısıtım işlemi uygulandıktan sonraki fotoğrafı	62
Şekil 5.10: a- Isıtım işlemi görmemiş numunenin resmi b- 780°C’ de 15 saat çekirdeklenme ısıtım işlemi gören numunenin resmi	62
Şekil 5.11: a- 1445°C’ de grafit potada yapılan dökümün resmi, b- Aynı şartlarda dökülmüş cam numunenin 780°C’ de 15 saat çekirdeklenme ısıtım işlemi uygulandıktan sonraki resmi	63
Şekil 5.12: a- Isıtım işlemi görmemiş numunenin resmi, b- 780°C’ de 15 saat çekirdeklenme ısıtım işlemi gören numunenin resmi	63

Şekil 5.13: a- %92curuf-%8ZnO + %1 açık kobalt bileşiminin 1445° de grafit potada yapılan dökümünün resmi, b- 780°C’ de 15 saat çekirdeklenme ısı işlemi	64
Şekil 5.14: a- %92curuf-%8 ZnO + %1 Al ₂ O ₃ + %1 Sb ₂ O ₃ bileşiminin grafit potada dökümüyle elde edilen numunenin resmi, b- 780°C’ de 15 saat çekirdeklenme ısı işlemi gören numunenin resmi	64
Şekil 5.15: a- %92curuf-%8 ZnO + %1 V ₂ O ₅ bileşiminin grafit potada dökümüyle elde edilen numunenin resmi, b- 780°C’ de 15 saat çekirdeklenme ısı işlemi gören numunenin resmi	64
Şekil 5.16: a- %92curuf-%8 ZnO + %1 Fe ₂ O ₃ bileşiminin grafit potada dökümüyle elde edilen numunenin resmi, b- 780°C’ de 15 saat çekirdeklenme ısı işlemi gören numunenin resmi	65
Şekil 5.17: a- Toz numune, b- Pres numune, c- Pres + sinterlenmiş numune, d- Cam numune (%92curuf-%8ZnO + %1Fe ₂ O ₃ + %1NiO)	67
Şekil 5.18: a- Toz numune, b- Pres numune, c- Pres + sinterlenmiş numune, d- Cam numune (%92curuf-%8ZnO + %1 açık kobalt (doğa))	68
Şekil 5.19: a- Toz numune, b- Sinter numune, c- Cam numune	69
Şekil 5.20: %92(curuf+%5TiO ₂)-%8ZnO bileşimi için: a- Pres numune, b- Sinter numune, c- Cam numune	69
Şekil 5.21: %92curuf-%8ZnO + %1Fe ₂ O ₃ + %1V ₂ O ₅ bileşimi için: a- Toz numune, b- Sinter numune, c- Cam numune	70
Şekil 5.22: a- Toz numune, b- Sinter numune, c- Cam numune (%92 curuf-%8ZnO + %1MoO ₃)	71
Şekil 5.23: a- Toz numune, b- Pres numune, c- Pres + sinterlenmiş numune, d- Dökümü yapılan numunenin üstten görünüşü, e- Dökümü yapılan numunenin kesitten görünüşü	72
Şekil 5.24: %92 curuf-%8ZnO bileşimindeki cam numuneye uygulanan aşınma testine göre; (a). Sürtünme Katsayısı-Süre, (b) Sürtünme Katsayısı-Mesafe arasındaki ilişki	73
Şekil 5.25: 780°C’de 15 saat çekirdeklendirme ısı işlemi görmüş %92 curuf-%8ZnO bileşimindeki numuneye uygulanan aşınma testine göre; (a). Sürtünme Katsayısı-Süre, (b) Sürtünme Katsayısı-Mesafe arasındaki ilişki	74
Şekil 5.26: %92 curuf-%8 ZnO içeren cam numunenin aşınma profili	75
Şekil 5.27: 780°C’de 15 saat çekirdeklendirme ısı işlemi görmüş %92 curuf-%8 ZnO içeren numunenin aşınma profili	75
Şekil 5.28: %92 (curuf+%10TiO ₂)-%8ZnO bileşimindeki numuneye uygulanan aşınma testine göre; (a). Sürtünme Katsayısı-Süre, (b) Sürtünme Katsayısı-Mesafe arasındaki ilişki	76
Şekil 5.29: 780°C’de 15 saat çekirdeklenme ısı işlemi görmüş %92 (curuf+%10TiO ₂)-%8ZnO bileşimindeki numuneye uygulanan aşınma testine göre; (a). Sürtünme Katsayısı-Süre, (b) Sürtünme Katsayısı-Mesafe arasındaki ilişki	77
Şekil 5.30: % 92 (curuf+%10 TiO ₂)+% 8 ZnO içeren cam numunenin aşınma profili	78
Şekil 5.31: 780°C’de 15 saat çekirdeklendirme ısı işlemi görmüş % 92 (curuf+%10 TiO ₂)+% 8 ZnO içeren numunenin aşınma profili	78

Şekil 5.32: % 92 (curuf+%10 TiO ₂)+% 8 ZnO içeren cam numunenin aşınma bölgesinden optik mikroskopta elde edilmiş görüntüler	79
Şekil 5.33: % 92 (curuf+%10 TiO ₂)+% 8 ZnO içeren ve ısıtıl işlem gören numunenin aşınma bölgesinden optik mikroskopta elde edilmiş görüntüler	79
Şekil 5.34: % 92 (curuf+%10 TiO ₂)+% 8 ZnO içeren ve ısıtıl işlem gören numunenin optik mikroskopta elde edilmiş görüntüleri	80
Şekil 5.35: %92 curuf+%8 ZnO içeren cam numunenin aşınma bölgesinden optik mikroskopta elde edilmiş görüntüler	80
Şekil 5.36: %92 curuf+%8 ZnO içeren ısıtıl işlem numunesinin aşınma bölgesinden optik mikroskopta elde edilmiş görüntüler	81

SEMBOL LİSTESİ

T_f	: Kristallenmenin başladığı sıcaklık
T_g	: Cam geçiş sıcaklığı
η	: Viskozite
A	: Cam için sabit bir değer
T	: Sıcaklık (°K)
R	: Gaz sabiti
E_c	: Viskoz akış aktivasyon enerjisidir.
$\text{\AA}$	: Tane boyutu birimi
$^{\circ}\text{K}$	: Kelvin cinsinden sıcaklık
$T_{\text{ç}}$	: Çekirdeklenme sıcaklığı
T_k	: Kristalizasyon sıcaklığı
$L^* \ a^* \ b^*$	: Renk aralığı

ÖZET

Teknolojinin gelişmesine paralel olarak artan, sanayi tesislerinin atıklarının değerlendirilmesi son zamanlarda üzerinde çok çalışılan konuların başında gelmektedir. Gerek çevre duyarlılığının artması, gerekse yeni ve ileri özellikte malzemelere duyulan ihtiyaç araştırmaların atık malzemeler üzerine yoğunlaşmasına neden olmuştur. Demir-çelik yüksek fırını ve kupol ocağı curufları, termik santral uçucu külleri, hidrometalurjik tesislerin atıkları, cam fabrikalarının atıkları, filtre tozları ve doğal volkanik kayaların cam-seramik malzemelerin üretiminde kullanımına yönelik birçok araştırma yapılmaktadır. Cam-seramikler, kristallenmeye uygun camların çekirdeklenme ve kristal büyütme aşamalarından oluşan kontrollü kristalizasyonuyla üretilen malzemelerdir. Uygun bileşim ve ideal ısı çevrim koşullarının seçilmesiyle, amorf olarak üretilmiş cam malzemenin mikroyapısında ince taneli ve düzenli dağılmış kristaller içeren porozitesiz malzemelerin üretimi mümkündür. Farklı mühendislik uygulamaları için geliştirilmiş birçok cam-seramik sistemi vardır.

Bu doğal ve atık malzemelerin birbiriyle değişik oranlarda kombinasyonu ve çeşitli çekirdeklenme katalistlerinin eklenmesiyle hazırlanabilen cam-seramik malzemeler, yeni kristal fazların ve değişik özelliklerde malzemelerin elde edilmesine olanak sağladığı için bilimsel çalışmalar açısından büyük önem taşımaktadır. Bu sayede, hem çevre dostu bir işlem gerçekleştirilmekte hem de katma değeri düşük olan malzemeler kullanılarak daha yüksek katma değere sahip malzemeler üretilmektedir.

Bu çalışmada, Erdemir curufları kullanılarak renkli cam ve cam-seramik malzeme üretim koşulları ve üretilen malzemelerin aşınma özellikleri araştırılmıştır. DTA analizleri sonucu 780°C çekirdeklenme sıcaklığı ve 905°C kristallenme sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bu sonuçların ışığında cam-seramik üretimi ve renklendirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

PRODUCTION OF THE COLORED GLASS AND GLASS-CERAMICS BY USING BLAST FURNACE SLAG AND INVESTIGATION OF THEIR WEAR PROPERTIES

SUMMARY

With the advancements in technology, the reuse of industrial waste has become a leading research area. The increasing attention on environment together with the arising need for new and advanced materials has lead the research to focus on waste materials. There are numerous researches on production of glass-ceramics by using of blast furnace and coupola furnace slags, thermal plant fly ashes, waste of hydrometallurgical plants, residual of glass industry and volcanic basalts. Glass-ceramics are materials that can be produced by controlled crystallization, nucleation and growth of crystal of special glasses being proper for crystallization. It is possible to produce amorphous porefree glasses which containing fine grained and distributed crystals by choosing proper composition and heat treatment. There are several glass-ceramic systems developed for different engineering applications.

The glass-ceramic materials which can be produced by the various combinations of these natural and waste materials within themselves and by adding different nucleating agents, is important for scientific research as it enables the production of new crystal phases and materials with different characteristics. In this respect, it is possible both to accomplish environmentally friendly production and produce high value-added materials from low value-added ones.

In this study, production of colored glass and glass-ceramic by using Erdemir blast furnace slag, and their wear properties have been investigated. According to results of DTA analysis, nucleation temperature has been determined as 780°C while crystallization temperature as 905°C. In the light of these results, production of glass-ceramic and coloring studies have been carried out.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son otuz yıl boyunca özellikle tükenen kaynaklar karşısında artan geri dönüşüm arayışlarında ilk dikkati çeken dünyanın en büyük kütleli üretimi olan demir-çelik üretimi olmuştur. Endüstriyel atıklar içerisinde en büyük atık grubundan birisi olan yüksek fırın curuflarının ekonomik değerlendirilmesine yönelik çalışmalar, gelişmiş batı ülkelerinde uzun yıllardan beri süregelmektedir [11-16]. Ülkemizde ise her yıl yüzbinlerce ton curuf atığı demir-çelik fabrikalarının içerisindeki veya civarındaki alanlarda stoklanmakta, bunların uzaklaştırılması ve çevreye zararsız hale getirilmeleri büyük maliyet oluşturmaktadır. Demir-çelik curufları çimento endüstrisinin temel ham madde girdilerinden olsa da, bu sektör atık curufların ancak %40'ını tüketmektedir. Curufun günümüzde yaygın olarak kullanılmaya başlanan cam-seramik şeklindeki tüketimi çevre sorunları ve ekonomiye katkısı yönünde büyük bir gelişme göstermiştir. Özellikle eski S.S.C.B.'de aşınma ve iklim şartlarına karşı dirençli uygulamalarda curuf esaslı cam-seramikler yeni binaların dış cephe kaplamalarında senede 600.000 ton'luk bir kullanıma sahiptirler ve yer döşemelerinde kaplama malzemesi ve yer karosu olarak kullanılmaktadır [14,15,16,18].

Cam seramiklere duyulan gereksinimler ve bunun için yapılan araştırmalar otuz yıldır devam eden süreci kapsamaktadır [20]. Cam seramiklerin temel maddesi cam olduğundan cam sanayisi bu açıdan önemli bir role sahiptir. Cam seramik malzemeler üstün mekanik ısı ve elektriksel özellikleri içermesi dolayısı ile birçok endüstriyel uygulamalar için geleneksel metodlarla üretilen cam ve seramik malzemelere tercih edilirler. Cam-seramik malzemelerin uygulama alanlarından başlıcalarını ısıya dayanıklı sofra gereçleri, ısı değiştiriciler, metal-seramik bağ uygulamaları, koruyucu, atmosfer ve kimyasal ortalama dayanıklı bina ve tesislerin dış yüzey kaplamaları ile dekoratif amaçlı çeşitli renklerde üretilebilen içyüzey kaplamaları olarak saymak mümkündür [18-20].

Cam-seramik malzemeler kristalleşmeye uygun camların sıcaklık-zaman katkı malzemesi değiştirilerek düzenli bir ısı işlem sonucu kristal fazların çekirdeklenmesi

ve büyümesiyle üretilen malzemelerdir. Yüksek fırın curuflarından cam-seramik üretimi sıcaklık-zaman parametreleri optimize edilerek özel ısı işlemler sonucu gerçekleştirilir. Granül halde gelen atık curuf seramik öğütücülerde üniform toz parçacığı boyutlarına indirgenir ve homojenize edilir. Cam-seramiklerde genellikle 1 µm dolayında .ve 1 µm'dan daha küçük kristaller (tanecik boyutları) tüm malzeme hacminin yaklaşık % 96 ile % 98'ini kapsamaktadır. Curuf esaslı cam-seramik malzemelerin üretiminde geleneksel cam şekillendirme yöntemleri ve bu yöntemlerin içerisinde çeşitli evrelerde ısı çevrim işlemleri kullanılır. Bu malzemelerde kullanım amaçların uygun olarak aşınma dayanımı ile üstün kimyasal korozyon dayanımı istenir.

Yüksek fırın curuflarından elde edilen cam-seramik malzemeler şu anda yapı malzemesi olarak kullanılan seramiklere oranla daha mukavim, aşınmaya karşı dayanıklı ve özellikle termal genleşme katsayıları düşük olan malzemelerdir. Bu malzemelerin çeşitli ısı işlemler sonucu kesilebilir ve istenilen şekle sokulabilir hale gelmeleri kullanım alanlarını geleneksel seramiklere göre hızla yaygınlaştırmaktadır. İlk olarak Klemantaski ve arkadaşları [11] tarafından patentlenen ve daha sonraları Kitaiigorodskii [12] tarafından yürütülen benzer çalışmalar sonucu bu tür atıklarda yüksek aşınma ve korozyon dayanımına sahip ve aynı zamanda ve aynı zamanda dekoratif amaçlı dış cephe/yüzey kaplamaları geliştirilmiştir .Temel yaklaşım olarak bu çalışmalar $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ sisteminin devitrifikasyonu sonucu cam-seramik mikroyapısının eldesine dayanır [14, 17].

Bu çalışmada ERDEMİR yüksek fırın curuflarından cam ve cam-seramik elde edilmesi; bunların mekanik özelliklerinin araştırılması ve renklendirme çalışmalarının yapılması amaçlanmıştır. Buradan elde edilecek sonuçlar cam ve cam-seramik malzemelerin dekoratif amaçlı ve yer karosu olarak kullanılmasında etkili olacaktır.

2. YÜKSEK FIRIN CURUFLARI

2.1. Yüksek Fırın Curufunun Tanımı, Oluşumu ve Kimyasal Bileşimi

Yüksek fırınlarda curuf; yüksek sıcaklık altında demir cevherlerindeki yabancı oksitlerin, ilave malzemeler ve yanan kokun külü ile birleşerek ergimesi sonucu oluşmaktadır. Yüksek fırın hammaddeleri, gang mineralleri, kok külü ve flakslarla birlikte kireç (CaO) ve magnezya (MgO) içerir. Termal mineral oksitler alümina ve silikadır. Bunlar flaks eklenmesiyle atılmaktadırlar. Sonuçta oluşan sıvı curuf, ergimiş demirin içinde çözünmez ve daha hafif olduğu için bir katman şeklinde sıvı demirin üzerinde birikir [1]. Bazı flakslar sadece asidik bileşiklerin ergime noktasını düşürmek için gerekli değildir, aynı zamanda curufun yeteri kadar sıvılaşmasını ve Mn, Si, S kontrolü ile elde edilecek malzemenin kalitesinin kontrolünü de sağlar. %95-96 oranında bulunan dört ana metal oksidin haricinde -ki bunlar kireç, magnezya, alumina ve silikadır, hammaddeye bağlı olarak az miktarlarda başka oksitler ve kükürt bileşikleri de vardır. Bunlar da genellikle FeO, MnO, FeS, CaS ve alkali oksitlerdir. Curufu oluşturan oksitler; SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃, FeO, MnO ve en fazla CaS bulunan kükürtlü bileşiklerdir. Bazı durumlarda curuf içinde önemsiz miktarlarda potasyum (K), sodyum (Na), krom (Cr), vanadyum (V) ve titan oksitler (TiO₂) de bulunabilir [1].

Curufun oluşum süreci ilk, ara ve son curuf olmak üzere üçe ayrılır. İlk curuf, kolay eriyen bileşimlerin curuf oluşumunun başlangıç safhasında ergimesi sonucu oluşur. Eğer curuf teşekkülünü sağlayan oksitlerden CaO, SiO₂ ve Al₂O₃ son curufun %85-90'ını oluşturuyorsa, bütün oranlarda 1300°-1400°C' den daha aşağı sıcaklıkta akışkan curuf teşekkülü mümkün olmaz. İlk akışkan curuf 1100°-1200°C' de oluşabilir. Sıcaklık yükseldikçe ara curuf bölgesinde curuf içindeki silikatlar ile demir ve mangan oksitlerin yerini alarak etkin durumda bulunan kalsiyum ve magnezyum oksitleri eritirler. Son curuf, yanan kokun külünün ve kireç artıklarının curuf içinde erimesinden, sıvı ham demir ve curuf arasında kükürdün ayrılmasından sonra oluşur. Son curufun bileşimi ile ilk curufun bileşimi arasındaki fark, son curufta

%0.3-0.6'yı geçmeyen demir oksidin bulunmasıdır. Kok külünün yapısı curufun son bileşimini etkiler. Genellikle kok külünde demir ihtiva eden malzemelere göre daha fazla SiO_2 ve Al_2O_3 vardır.

Bir curufun ergimesi için gerekli ısı, bir kg. curuf için gerekli olan kal/jul cinsinden ısı miktarı ile tayin edilir. Bir kg curufun ergimesi için harcanan ısı, curufun ergime sıcaklığına ve ısı kapasitesine bağlıdır. Çeşitli bileşimlerdeki curufların ısı kapasiteleri çok az farklarla değişiklik gösterirler. Belirlenmiş faktörlere göre curufun ergimesi için gerekli ısı miktarı onun ergime sıcaklığıdır. Farklı uygulamalarda bir kg curufun ergimesi için gerekli ısı miktarı 350-450 k.kal arasında değişir.

Erime sırasında sıvı curuf akışkan hale geçer. Viskozite, çeşitli hızlarla yer değiştiren sıvının, farklı tabakalar arasındaki iç sürtünme şartlarına bağlıdır. Akışkanlık, viskozite yani ağırlık kemiyetinin tam tersidir. Bir başka deyişle viskozite akışkanlığa karşı direnç olup birimi poise olarak ölçülür.

$$1 \text{ poise} = \text{dyn.sn/cm}^2 = 0.1 \text{ N.sn/m}^2 \quad (2.1)$$

Viskozitenin tersi olan büyüklükler akışkanlık olarak adlandırılırlar. Yüksek fırında işlemin normal olarak devam edebilmesi için curuf viskozitesinin $0.3-0.8 \text{ new.sn/m}^2$ (3-8 poise)'ı geçmemesi gerekmektedir. Curufun viskozitesi onun bileşimine ve sıcaklığına bağlıdır [2].

Yüksek fırından çıktığında yaklaşık $1400^\circ-1600^\circ\text{C}$ 'de sıvı halde bulunan curuf, havada yavaş soğumaya bırakıldığında gri renkte sert bir malzemeye dönüşür. Yüksek fırından sıvı olarak alınan atık malzemeler soğutma hızına ve yöntemine göre farklı karakteristikler gösterirler:

- a. Önce normal atmosferik koşullarda ve daha sonra su ile soğutulan curuflara, havada soğutulmuş yüksek fırın curufu,
- b. Su, basınçlı hava ve buharla soğutulan curuflara, genleştirilmiş yüksek fırın curufu,
- c. Suda ani olarak soğutma işlemine tabi tutulan curuflara ise granüle yüksek fırın curufu, denilmektedir.

Tablo 2.1: Yüksek fırın curufunun kimyasal kompozisyonu (%) [3].

	ABD-KANADA	GÜNEY AFRİKA	AVUSTRALYA	TÜRKİYE
CaO	29-50	30-40	38-44	34-41
SiO₂	30-40	30-36	33-37	34-36
Al₂O₃	7-18	9-16	15-18	13-19
Fe₂O₃	0.1-1.5	-	0-0.7	0.3-2.5
MgO	0-19	8-21	1-3	3.5-7
MnO	0.2-1.5	-	0.3-1.5	1-2.5
S	0-2	1-1.6	0.6-0.8	1-2

Bir ton sıvı ham demir üretilirken fırından 300-350 kg. curuf alınmaktadır [8, 9]. 1997 yılında tüm dünyada üretilen 793 milyon ton çeliğin 544 milyon tonluk kısmı yüksek fırınlardan karşılanmıştır. Bu durumda aynı yıl 150 milyon tonun üzerinde curuf açığa çıkmıştır. Bu curuflar bileşim ve özelliklerine göre çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar.

2.2. Yüksek Fırın Curuflarının Kullanım Alanları

2.2.1. Aşındırıcı üretiminde kullanımı

Yüksek fırın curufları düşük serbest silisyum (Si) oranı nedeniyle insan ve çevre sağlığına zararsız bir hammadde olarak aşındırıcı üretiminde de kullanılmaktadır. Ancak bu, toplam curufun çok küçük bir kısmını oluşturmaktadır [4]. Yüksek fırın curuflarının büyük kısmı Portland Çimentosu üretiminde kullanılır. Yüksek fırın curuflarının aşındırıcı olarak kullanımının önündeki en büyük engel CaO miktarına bağlı olarak curufta kireç çürüklüğü olarak bilinen olaydır. Curufta dikalsiyumsilikat, katılaşma sırasında hacim artışı sonucu dağılarak tozlaşır. Curufun kireç miktarı (diğer bileşenlerin miktarlarına bağlı olarak) belli limiti aştığında meydana gelen bu olaydan ötürü curuf son derece kolay ufalanır ve aşındırıcı olarak kullanımı mümkün değildir. Yüksek fırın curuflarının aşındırıcı olarak kullanılabilmesi için gerekli olan en az 6 Mohs sertliğinin sağlanması şarttır [4].

2.2.2. Yüksek fırın dolgu maddesi olarak kullanımı

Dolgu maddesi olarak kullanılacak olan curufların kireç çürüklüğüne sahip olmaması gerekir. Daha iyi su özellikleri olması için hızlı soğutma sırasında herhangi bir kristal kalmaması gerekir. Başka bir deyişle curuf sıcaklığı, granüle sahasına girmeden önce normal sıvı sıcaklığının üzerinde olmalıdır. Düzenli olan sıcak curuflarda herhangi bir problem yoktur. Çünkü normal sıvılaşıma sıcaklığının ortalama 100°C üzerinde bir sıcaklığa sahiptir ve kristalleşme olmadan granüle olurlar. Diğer yandan düzenli olmayan ve sıvılaşıma sıcaklığından 20-50°C yüksek ısıdaki curuflar çimento için iyi değillerdir [1].

2.2.3. İnşaat sektöründe kullanım alanları

2.2.3.1. Katkılı çimento ve beton üretiminde kullanımı

Öğütülmüş durumda pozolanik özellik gösteren granüle yüksek fırın curuflarının bağlayıcılık özelliğinden iki şekilde yararlanılmaktadır.

a. Portland çimentosu üretiminde kullanılan klinkerin bir miktar azaltılarak yerine granüle yüksek fırın curufu konulmaktadır. Böylece curuf çimentolar elde edilmektedir. TS 20, curuf çimentoların içerebileceği curuf miktarını en az %20 ve en çok %80 olacak şekilde sınırlandırmıştır [3, 6].

b. Beton içerisinde bağlayıcı madde olarak kullanılan portland çimentosu bir miktar azaltılarak, çimento yerine çok ince öğütülmüş granüle yüksek fırın curufu katılmakta ve curuf katkı beton elde edilmektedir [3].

2.2.3.2. Hafif beton agregası olarak kullanımı

Sıvı haldeki curufa belirli miktarda su, buhar ve hava püskürtülerek gözenekli bir yapıya sahip olan genişletilmiş yüksek fırın curufunun özgül ağırlığı normal agreganınkinden daha düşüktür. Özgül ağırlığı 1100-2200 kg/cm³’dür. Ayrıca ısı izolasyonu, işleme kolaylığı ile ateşe ve donmaya karşı yüksek dayanıklılık özellikleri bulunmaktadır. Bu avantajları sayesinde yapı türüne bağlı olarak toplam maliyette %10-15 oranında tasarruf sağlayabilmektedir.

2.2.3.3. Yol malzemesi ve asfalt betonu agregası olarak kullanılması

Havada soğutulmuş curuflar ve diğer curuflar kireç içerikleri nedeniyle temel stabilizasyonunda, dolguda, yol temelaltı ve temel malzemesi olarak ve asfalt beton

agregası, buzlanmada kaymayı önleyici kum, demiryolu balastı gibi birçok yerde kullanılmaktadır [10].

2.2.4. Cam-seramik üretiminde kullanımı

Yüksek fırın curufları, demir cevherinin ergitme ve redüksiyon reaksiyonları neticesinde dökme demire dönüşümünde elde edilen daha hafif olan oksitli faz olup ergiyik havuzundan yoğunluk farkından istifade edilerek ayrılır ve su jetleriyle soğutularak “köpük curuf” olarak sistemden ayrılırlar. Curuf esaslı cam-seramiklerin geliştirilmesindeki itici güç bu malzemelerin oksit hammaddeleri yerine başlangıç malzemeleri olarak kullanılmasıdır. Klemantaski ve arkadaşlarının [11] çalışmaları bu konudaki ilklerden birisi olup bahsi geçen bu yeni malzemeler "slagceram" olarak adlandırılmıştır. Bunu takip eden yıllardaki çalışmalar daha çok sıradan ticari ürünlerin büyük ölçekte cam-seramik malzemelerden üretimi üzerine odaklanmıştır [12, 14, 17].

3. CAM VE CAM SERAMİKLERİN TANIMI

3.1. Camların Tanımı ve Özellikleri

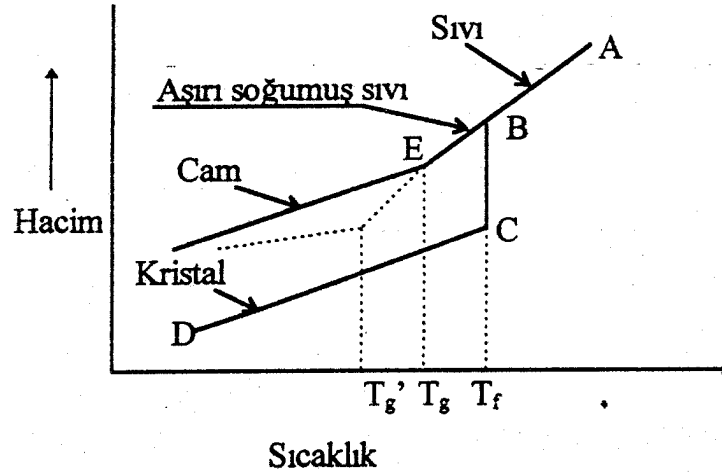
İnsanoğlunun camı ilk kez ne zaman kullandığı konusunda birbiri ile çelişkili iddialar bulunmakla beraber, ilk doğal camın çok eski zamanlarda işlendiği, insan yapısı camın ise ilk olarak M.Ö. 4500-3000 yılları arasında Mezopotamya ve Mısır'da üretildiği bilinmektedir [21]. M.Ö. II. yüzyılda bugünkü Suriye'de cam üflemenin keşfedilmesiyle camın günlük yaşamda kullanımı yaygınlaşmış, Romalılar döneminde önceleri kap, daha sonra ise pencere yapımında kullanılmaya başlanmıştır [23]. Roma'nın çöküşünden sonra Bizanslılar ve Araplar cam üretiminde öne çıkarken, Venedik X. yüzyılın sonlarından itibaren önemli bir cam merkezi haline gelmiştir. Zaman içerisinde teknolojinin ilerlemesi ile cam teknolojisinde de hızlı gelişmeler olmakla beraber, camla ilgili bilimsel çalışmalar ve bunların teknolojiye uygulanması son yüzyılda gerçekleşmiştir [21-23].

Camlar gelişimleri ile birlikte çeşitli şekillerde tanımlanmıştır. Bunlardan bazıları, “kristal olmayan katılar”, “kristallenme olmaksızın bir sıvının katılaşması ile elde edilen malzemeler” ve “kimyasal birleşime bakılmaksızın bir sıvının aşırı soğutulması ile elde edilen bütün amorf katılar” şeklindeki genel ifadelerdir [21, 22]. Amerikan Deney Malzemeleri Standardı (ASTM) tarafından cam kristallenme olmaksızın direngen koşullara soğutulmuş inorganik ergime ürünü olarak belirtilmiş ve cam ile ilgili resmi bir tanımlama yapılmıştır [24, 26]. Buna göre camın bilimsel tanımı şu şekilde yapılabilir: Ergitilmiş maddelerin, soğumaya bırakıldıklarında hiçbir aşamada kristalizasyon veya birden fazla faza ayrışması gibi bir süreksizlik göstermeden amorf katı hale gelmiş şekline “cam” denir. Cam, sıvıdan geçiş sırasında süreksizlik göstermez. Yani geçiş sıcaklığında fiziksel özelliklerinde ani değişiklikler görülmez. Ayrıca soğuma sırasında camın viskozitesi sürekli artar [27]. Son zamanlarda bilimsel tekniklerdeki sürekli gelişmeler ile camların sadece ergitme soğutma yöntemi ile değil, sol-jel, reaktif püskürtme, buhar biriktirme gibi yöntemlerle de elde edilebileceği görülmüştür [20, 21, 26]. Bu yöntemlerle üretilen

camlar, ergitme soğutma yöntemi ile elde edilen aynı kimyasal birleşime ve genellikle aynı özelliklere sahiptirler [26].

Camlar organik veya inorganik esaslı olabilir. Hatta metalik esaslı camlar da vardır. Organik camlara örnek olarak bazı polimerler gösterilebilir: Polietilen ve polistren gibi polimerik organik bileşikler, etilen glikol ve gliserol gibi bazı basit organik bileşikler organik cam yapabilirler [28]. İnorganik camlar, oksitleri (Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , Zr_2O_5 , SbO_3 , V_2O_5 , GeO_2), sülfürleri (As_2S_3 , Sb_2S_3), halejenürleri (BeF_2 , AlF_3 , ZnCl_2), nitratları (KNO_3 , $\text{Ca(NO}_3)_2$), sülfatları (KHSO_4), karbonatları (K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3) ve bazı metalik alaşımları (Ni-Cr, Fe-Ni, Pb-Si) içerebilmektedir. Buradan anlaşılacağı gibi camlar geniş bir malzeme grubunu oluştururlar. Günlük yaşamda kullanılan cam eşyalar, teknolojiye kullanılan cam malzemeler (teknik camlar, cam fiberler) oksit esaslı camlar olup, bunlarda mükemmel bir cam yapıcı olan SiO_2 daima ana bileşendir. Silikanın camlaşma özelliği çok iyi olduğundan cam üretiminde oldukça önemli bir yeri vardır [27]. Bu nedenle oksit esaslı camlar genellikle silikat camlar olarak bilinirler [25, 21, 23, 28].

Camlar kristalin malzemelerden farklı olarak kesin bir ergime noktası göstermezler. Camlaşma özelliği taşıyan bir malzemenin kristalin, amorf ve sıvı durumda hacim-sıcaklık diyagramı Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1: Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisinin şematik gösterimi [28].

Sıvının başlangıçtaki A konumundan itibaren soğutulması sırasında sıcaklığın düz ve sürekli olarak (A-B) azalması ile hacimde de sürekli bir küçülme görülür. Bu hacim küçülmesi kristallenmenin başladığı T_f ile temsil edilen katılaşma noktasına kadar devam eder. Soğutma sırasında hacimdeki bu küçülme, hem sıcaklığın düşmesiyle

daha kompakt olan sıvının yapısındaki değişikliklerden hem de atomik titreşimlerin genişliğinin azalmasındandır. T_f sıcaklığında daha yoğun olan kristal fazın ortaya çıkmasıyla (ortamda çekirdekler mevcut ise) hacim B-C hattı boyunca çok belirgin bir şekilde küçülür ve yoğunluk artışı meydana gelir. T_f sıcaklığının altında soğutmaya devam edildiğinde düz bir hat boyunca (C-D) hacimsel küçülme daha düşük bir hızda devam eder. Eğer soğuma hızı yeterince yüksek ise ve sıvı aşırı soğutulursa T_f sıcaklığında kristallenme meydana gelmez, B-E aralığında aşırı soğumuş sıvı oluşur. Aşırı soğumuş sıvının hacmi B-E hattı boyunca azalmaya devam eder ve aynı zamanda viskozite E noktasına (T_g sıcaklığına) erişilene dek artar. Hacim sıcaklık eğrisinin eğiminde değişimin meydana geldiği bu sıcaklık (T_g) “cam geçiş sıcaklığı” veya “dönüşüm sıcaklığı” olarak isimlendirilir. Malzeme yalnızca T_g sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda cam özelliği taşır. T_g sıcaklığındaki viskozite çok yüksek olup yaklaşık olarak 10^{13} poise (poise=1/10 Ns/m²) değerindedir [26, 29]. Bu viskozite değeri aşırı soğumuş sıvıdaki çekirdeklerin kristal şekline dönüşümünü sağlayacak yeniden düzenleme için çok yüksektir [28]. T_g sıcaklığından sonra sıcaklığın azalmasıyla hacimsel değişim yaklaşık olarak kristalin malzemelerde olduğu gibidir. T_g sıcaklığına karşılık gelen E noktasının konumu soğuma hızına bağlı olarak değişir. Bu nedenle E noktasını (veya T_g sıcaklığını) sabit bir nokta olarak değil dönüşüm aralığı olarak tanımlamak daha doğru olur [26, 29].

Camlar içerdikleri bileşen sayısına göre şu şekilde sınıflandırılabilirler:

- a- Tek bileşenli camlar,
- b- İki bileşenli camlar,
- c- Üç veya daha çok bileşenli camlar.

Cam oluşum işlemi viskozitenin sürekli değişimi ile tanımlanır. Viskozite zaman ve sıcaklıkla değişir. Sıcaklığa karşı viskozitenin değişimi genellikle aşağıdaki denklemlerle verilmektedir [26].

$$\eta = A \exp (E_c/RT) \quad (3.1)$$

Denklemden A cam için sabit bir değer, T sıcaklık (°K), R gaz sabiti ve E_c viskoz akış aktivasyon enerjisidir. Camlarla ilgili bazı önemli viskozite değerleri Tablo 3.1’de sunulmuştur [20, 30]:

Tablo 3.1: Camlarla ilgili bazı önemli viskozite değerleri.

Erime bölgesi	$\eta=10^{1.5} - 10^{2.5}$ poise (cam harmanının tamamen eridiği ve camın hazırlandığı sıcaklıktaki viskozite)
Damla noktası	$\eta=10^3$ poise (camı şekillendirmek için alınan damlanın viskozitesi)
Çalışma aralığı	$\eta=10^4-10^8$ poise (şekillendirmenin başladığı viskozite)
Akma noktası	$\eta=10^5$ poise (camın bir yüzeyde akmaya başladığı değer)
Sinterleşme noktası	$\eta=10^6$ poise (cam parçalarının birbirine yapıştığı değer)
Yumuşama noktası	$\eta=10^{7.65}$ poise (standart çap (0.5-1 mm) ve uzunluktaki (220 mm) cam elyafın kendi ağırlığıyla uzunluğunun bir dakikada 1 mm arttığı sıcaklık)
Tavlama noktası	$\eta=10^{13.4}$ poise (camdaki gerilmelerin 15 dakika içinde giderildiği nokta)
Gerilme noktası	$\eta=10^{14.6}$ poise (camdaki gerilmelerin 4 saatte giderildiği nokta)

Camlaşma gösteren malzemelerin hacim-sıcaklık-viskozite ilişkileri göz önüne alınarak camları “sıvı halden soğutma esnasında herhangi bir sıcaklıkta birden fazla faza ayrışma ve kristalizasyon gibi süresizlik göstermeyen, aynı zamanda soğumayla beraber viskozitesinin de sürekli bir artış olan, düzensiz bir atom yapısına sahip amorf katı hal” şeklinde tanımlamak mümkündür [30].

3.2. Cam Oluşum Kriterleri

Cam yapısının oluşabilmesi için ergime sıcaklığının altına hızlı bir şekilde soğutma yapıp, aşırı soğumuş sıvının kristalizasyonunun önlenmesi gerekir. Bu nedenle kristalizasyon hızı cam oluşumunu kontrol eden önemli bir faktördür [31].

Camlaşan malzemelerde kristalizasyon hızı çok düşük olmalıdır. Eğer bir malzeme, camsı amorf yapıda katılaşması için yeterli hızda soğutulamaz ise kristallenme meydana gelir [22]. Oksit esaslı malzemelerin cam oluşturma eğilimleri için oluşturulan teoriler şunlardır:

3.2.1. Goldschmidt teorisi

Goldschmidt [29] 1926 yılında, A bir metal katyonunu göstermek üzere A_mO_n genel formülü ile ifade edilen bir oksit için camlaşma eğilimi ile iyonik yarıçaplar arasında bir ilişki olduğunu tespit etmiştir. Cam yapıcı oksitlerde $R_A/R_O = 0.2-0.4$ arasındadır. Oksit esaslı iyonik bileşiklerde iyonik yarıçapların oranı koordinasyon sayısını belirler. $R_A/R_O = 0.225$ ile 0.414 arasında olduğunda koordinasyon sayısı dört olmakta ve silikat camlarının çoğunda görülen şebeke yapısı oluşturarak camlaşmayı sağlayan dörtyüzlü (tetrahedral) yapı ortaya çıkmaktadır [21,29].

3.2.2. Zachariasen teorisi

Oksit esaslı camların camlaşma özelliklerini inceleyen Zachariasen [32] 1932 yılında bir oksidin cam yapabilmesi için bazı şartların yerine getirilmesi gerektiğini belirterek şu kuralları ortaya koymuştur:

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

A_2O ve AO şeklinde formülleri olan oksitler bu kurallara uymadıklarından cam oluşturamazlar. Periyodik tablodaki grup I ve II elementlerinin cam yapamaması bu sebepten ötürüdür. A_2O_3 oksitleri, eğer oksijenler her A atomu etrafında üçgenler oluşturacak olursa; AO_2 ve A_2O_5 oksitleri eğer oksijen her A atomu etrafında tetrahedra oluştururlarsa ve AO_3 ile A_2O_7 oksitleri de, eğer oksijenler her A atomu etrafında sekizyüzlü (oktahedra) oluştururlarsa Zachariasen'in kurallarına uyarak cam meydana getiriler. B_2O_3 ve As_2O_3 yapısı üçgen ünitelerden (AO_3) meydana gelmiş camlar için uygun bir örnektir. SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 ise dörtgen birimlerden (AO_4) oluşmuştur [20, 21, 29, 32].

3.2.3. Smekal teorisi

Smekal'a [29] göre kusursuz kovalent bağlar, kesin bir şekilde belirlenen bağ uzunluklarına ve bağ açlarına sahiptir. Bu durum, camda atomların gelişi güzel düzenlenmesiyle zıtlık oluşturmaktadır. Sabit ve direngen yönleriyle tamamen kovalan bağlar (elmastaki C-C bağları) yönsel karaktere sahip olmayan tamamen

iyonik veya metalik bağlardaki gibi düzensiz yapılara izin vermez. Oysaki karışık bağların varlığı cam örneğinde olduğu gibi gelişi güzel düzenlenmeye yol açar. Bir malzemede karışık kimyasal bağlanmanın olması cam oluşumu için gereklidir. Smekal karışık bağlanmayla camlaşan maddeleri şu üç gruba ayırmıştır[21, 29]:

- a- A-O bağlarının kısmen iyonik kısmen de kovalent olduğu SiO_2 , B_2O_3 gibi inorganik bileşikler,
- b- Zincir içinde kovalent bağlara, zincirler arasındaysa Van der Waals kuvvetlerine sahip olan S, Se gibi zincir yapılı elementler,
- c- Molekül içinde kovalent bağ, moleküller arasında Van der Waals kuvvetleri olan geniş moleküller içeren organik bileşikler.

3.2.4. Stanworth teorisi

Stanworth [33] 1946, 1948 ve 1952 yıllarında yapmış olduğu bir seri çalışmada oksitler için, oksidin camlaşma kabiliyeti ve A-O bağının kovalentlik derecesi arasında kantitatif bir ilişki olduğuna dikkat çekmiştir. Pauling [33] ise 1945’de iki elementin elektronegativite değerleri arasındaki farkın bağın iyoniklik yüzdesinin bulunmasına yardımcı olduğunu ifade etmiş ve daha küçük farkların daha fazla kovalent bağ oluşumuna yol açtığını belirtmiştir. Tablo 3.2’de elektronegativite değerleri arasındaki farka bağlı olarak iyonik bağ yüzdesinin değişimi verilmiştir [33]. Si ve O’nin elektronegativiteleri sırasıyla 1.8 ve 3.5’dir. İki elementin elektronegativiteleri arasındaki fark 1.7’dir ve bu da Si-O bağının iyonik bağ yüzdesinin %50 olduğunu gösterir.

Tablo 3.2: Oksit esaslı camlarda elektronegativiteye bağılı olarak iyonik bağ yüzdesinin değişimi [33].

İki Elementin Elektronegativite Farkı	% İyonik Bağ
0.2	1
0.4	4
0.6	8
0.8	15
1.0	22
1.2	30
1.4	39
1.6	47
1.8	55
2.0	66
2.2	70
2.4	76

Camlarda yaygın bir şekilde bulunan bazı elementlerin elektronegativite değerleri Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.3: Oksit camlarda bulunan elementlerin elektronegativite değerleri [21, 33]

1. Grup		2. Grup		3. Grup	
B	2.0	Be	1.5	Mg	1.2
Si	1.8	Al	1.5	Ca	1.0
P	2.1	Ti	1.6 (1.5)*	Sr	1.0
Ge	1.8	Zr	1.6 (1.4)*	Ba	0.9
As	2.0	Sn	1.7 (1.8)*	Li	1.0
Sb	1.8 (1.9)*			Na	0.9
				K	0.8
				Rb	0.8

Stanworth’a [33] göre elementler üç ayrı grupta sınıflandırılmıştır. Birinci grupta tek başlarına eritildiklerinde camlaşan kuvvetli cam yapıcı elementler vardır. Üçüncü gruptaki elementlerin oksitleri camlardaki gelişi güzel şebeke yapısını modifiye edici oksitlerken, ikinci gruptaki elementlerin oksitleri de tek başlarına cam yapma özellikleri olmayan ancak cam şebekesinin oluşumunda yer alabilen oksitlerdir.

Stanworth kriteri bütün oksit camları için aynı sonuçları vermemektedir. Sb Si ile aynı elektronegativiteye sahiptir (1.8). Fakat Sb_2O_3 camını elde etmek SiO_2 camına oranla daha zordur. Oksit camların dışında bu kriter pek geçerli değildir.

Stanworth'un 1948 yılında yapmış olduğu Tablo 3.3'de (*) işaretli olan değerler, 1960'da Pauling tarafından düzeltilmiştir [33].

3.2.5. Sun teorisi

Sun [33] tarafından ileri sürülen kriter, oksitlerdeki tek bağ mukavemetiyle ilgilidir. Bir malzemede kristallenme atomik yeniden düzenlenme sonucu meydana geldiğinden, kristallenme sırasında bazı bağların kopup yeniden düzenlenmeleri gereklidir. Bağlar ne kadar kuvvetli olursa yeniden düzenlenme o kadar yavaş olur ve cam oluşumu kolaylaşır [21, 29, 33].

AO_x formülündeki bir oksitte A-O bağ mukavemeti, oksitin gaz halinde elementlerine ayrılması için gerekli olan enerji miktarları yardımıyla bulunmaktadır. Bu enerji değerlerinin kristalde veya camda A atomu etrafındaki oksijen atomlarının sayısına (koordinasyon sayısı) bölünmesi ile A-O bağının tek bağ mukavemeti hesaplanır [21, 29, 33]. Gerekli enerji değerleri spektroskopik ölçümlerden elde edilir [21].

3.2.6. Rawson teorisi

Sun [21] tarafından ileri sürülen tek bağ mukavemeti yerine bağ mukavemetiyle ergime sıcaklığı arasında ilişki kuran Rawson kriterinin daha doğru ve hassas sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu kritere göre Rawson [21] parametresi olarak adlandırılan, bağ mukavemeti/ergime sıcaklığı ($^{\circ}K$) oranı, bağların kopması için gerekli olan ısı enerjisinin bir ölçüsüdür.

Sun teorisi bütün AO_x formülündeki oksitler için geçerli değildir. Örneğin Sun teorisi CO_2 'e uygulandığında, C-O bağ mukavemeti 120 kcal/mol olmasına rağmen CO_2 molekülleri cam yapmazlar. C-O bağ mukavemeti moleküller arası zayıf Van der Waals kuvvetlerine sahip CO_2 için cam oluşumunu karşılayamamaktadır [21, 33].

Sun teorisine göre yüksek tek bağ mukavemetine sahip olan oksitler cam yapıcılar olarak kabul edilmiştir. Bu teoriye göre kuvvetli cam yapıcı olan SiO_2 ve aslında bir ara oksit olan ZrO_2 cam yapıcı oksitler olarak kabul edilmiş olup, tek bağ mukavemetleri sırasıyla 106 ve 81 kcal/mol'dür. Rawson kriterinde esas alınan bağ mukavemeti/ ergime sıcaklığı ($^{\circ}K$) oranı SiO_2 için 0.053 olup, ZrO_2 için ise yüksek ergime sıcaklığından dolayı 0.023'tür.

İyi bir cam yapıcı olan ve çok zor kristallenen B_2O_3 'ün Rawson parametresi de yüksek olup 0.164 ile 0.122 değerleri arasında değişmektedir. SiO_2 ile karşılaştırıldığında bu durum çelişki göstermektedir ve Sun kriterinde olduğu gibi Rawson kriteri de bazı istisnalara sahiptir [21, 33].

Tablo 3.4'den anlaşılacağı üzere bahsedilen teorilerden hiç biri cam oluşumunu tam olarak açıklamazken her bir teorinin belirli istisnaları vardır. Cam oluşum kriterlerinin incelenmesinde bu konu göz önünde tutulmalıdır.

Tablo 3.4: Bazı oksitlerin ergime sıcaklığı, tek bağ mukavemeti ve Rawson parametresi arasındaki ilişki [21, 33].

Oksit	Tek Bağ Muk. (kcal/mol) B_{A-O}	Ergime Sıcaklığı $T_e(^{\circ}K)$	Rawson Parametresi B_{A-O}/T_e
B_2O_3	119 (B-O)	723	0.164
B_2O_3	89 (B-O)	723	0.122
SiO_2	106 (Si-O)	1993	0.053
GeO_2	108 (Ge-O)	1388	0.078
P_2O_5	88-111 (P-O)	843	0.104-0.131
V_2O_5	90-112 (V-O)	943	0.095-0.119
TiO_2	73 (Ti-O)	2123	0.034
ZrO_2	81 (Zr-O)	2923	0.023
MoO_3	92 (Mo-O)	1068	0.086
WO_3	103 (W-O)	1748	0.059
TeO_2	68 (Te-O)	1006	0.067
MgO	37 (Mg-O)	2913	0.013
CaO	32 (Ca-O)	2773	0.011
BaO	33 (Ba-O)	2193	0.015

3.3. Cam-Seramikler

Camların birçoğunun uygun bir sıcaklıkta yeterli bir süre tutulması halinde kristallenebileceği uzun yıllardan beri bilinmesine rağmen bu fikrin uygulamaya geçirilmesi ve cam-seramiklerin geliştirilmesi nispeten yenidir. Camların kristallendirilmeleriyle ilgili bu bilgiler ilk defa Fransız kimyacı Reamur [20] tarafından 1739 yılında kullanılmıştır. Reamur yapmış olduğu çalışmalarda, cam şişelerin kum ve alçıtaşı karışımına gömülüp yüksek sıcaklıkta uzun süre tutulması halinde opak porselene benzeyen çok kristalli seramiğe dönüştüğünü göstermiştir. Ancak Reamur camları çok kristalli seramiklere dönüştürebilmesine rağmen gerçek cam-seramik üretimi için gerekli olan kontrollü kristalizasyonu gerçekleştirememiştir. Uyguladığı tekniklerle elde ettiği malzemeler düşük mekanik

mukavemete sahipti ve ısıtma işlemi sırasında distorsiyonlar meydana geliyordu [20,21,34].

Bu çalışmalardan yaklaşık ikiyüz yıl sonra A.B.D.'de Corning Glass Works'de yapılan araştırmalar cam-seramiklerin günümüzdeki gelişimine yol göstermiştir. Bu gelişmelerden elde edilen ilk önemli sonuç ışığa duyarlı camların üretilmiş olmasıdır. Bu camlar az miktarda Cu, Ag veya Au metallerini içerirler. Camların ısıtma işlemleri süresince bunlar çok küçük kristaller şeklinde yapıya çökerler. Bu işlemi hızlandırmak için, cam ısıtma işleminden önce ultraviyole ışıkla uyarılır. Uygun bir maske veya negatif kullanılarak selektif uyarma yapıldığında camda fotoğrafik bir imaj oluşturulabilir [20, 21, 35].

Corning Glass Works'de S.D. Stookey [20] ışığa duyarlı olarak opaklaştırılmış camı ısıtma işlemi sırasında kullanılan normal sıcaklıktan daha yüksek bir sıcaklığa ısıttığında, ergime yerine camın çok kristalli opak seramiğe dönüştüğünü belirlemiştir. Bu malzemelerin mekanik mukavemeti ve elektrik yalıtkanlığı gibi diğer bazı özellikleri orijinal camdan çok daha yüksekti. Camdan seramiğe dönüşüm, herhangi bir distorsiyon olmadan sadece boyutlarda küçük değişimlerle gerçekleşmiştir. Bu malzeme ilk gerçek cam-seramik olarak kabul edilmiştir. Burada, küçük metalik kristaller ana fazların camdan kristalizasyonu için çekirdeklenme merkezi etkisi göstermektedir. Çok sayıda çekirdeğin mevcut oluşu ve bunların homojen olarak dağılımı kristal büyümesinin homojen bir şekilde ilerlemesini sağlamıştır. Oluşan kristal şebekesi, camın sıcaklığı yükseltildiğinde direngenliğini korumasını sağlar.

Işığa duyarlı metallerin camların kontrollü kristalizasyonunda çekirdeklenme katalisti olarak başarıyla uygulanması diğer tür çekirdeklenme katalistlerinin geliştirilmesi yolunu açmıştır. Bu yöntemler genellikle, çekirdeklenme merkezi etkisi gösteren kolloidal partiküllerin cam içerisinde çökmesiyle ilgilidir. S.D Stookey çekirdeklenme katalisti olarak TiO_2 içeren geniş bir bileşim aralığına sahip camları geliştirmiştir. Bu tip camlarda TiO_2 'in yanı sıra Cu, Ag ve Au gibi metaller de çekirdeklenme katalisti olarak kullanılmıştır. Camların kontrollü kristalizasyonunda metalik fosfatların kullanımı İngiltere'de Mc Millan tarafından bulunmuştur. Daha sonra yapılan çalışmalarda, değişik araştırmacılar tarafından cam-seramik üretiminde kullanılan çok değişik türde çekirdeklenme katalistleri bulunmuştur [20].

Çok bileşenli oksit sistemleri olan cam-seramik malzemeler, kristalleşmeye uygun camların kontrol altında kristallendirilmesi sonucu üretilen çok kristalli katılardır. Kristalleşme, cam içerisindeki kristalin fazların çekirdeklenme ve büyümelerini sağlayan uygun ve dikkatli bir ısıtma işlemiyle sağlanır. Kristalizasyon çoğu zaman tümüyle tamamlanmamakta ve genellikle 1µm dolayında ve 1µm'den daha küçük kristaller tüm malzeme hacminin yaklaşık % 96-98'ini kapsamaktadır. Bununla beraber, küçük kristallerin yanı sıra kalan cam fazları da bulunmaktadır.

Cam seramiklerde kristal fazların, homojen cam fazından kristal büyümesi ile oluşması, bu tür malzemeleri diğer ticari seramiklerden ayırt eder [36]. Çünkü, seramik malzemelerin hazırlanmasında kullanılan hammaddelerin büyük kısmı kristalin yapıdadırlar ve katı hal tepkimeleri ile yeni kristal tipleri oluşabilmekte veya bir miktar yeniden kristalleşme gerçekleşmektedir. Ayrıca, cam seramikler yapılarının çok büyük bir kısmının kristalin olması nedeniyle, kristalin olmayan amorf yapılı camlardan farklıdırlar [36]. İç yapıları cam malzemeden kristallenme sonucu oluştuğu için cam-seramik olarak adlandırılırlar. Ana cam içinde çökelen kristallerin boyutları bu malzemelerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerini belirleyen en önemli etkidir. İstenilen büyüklüklere ve düzenlerde kristal oluşumunu sağlamak için 1 cm³ hacimde yaklaşık 10¹²-10¹⁵ sayıda çekirdek oluşumunu sağlamak gerekmektedir. Bu yoğunlukta ve çoklukta çekirdek sıklığı elde etmek için, camın ergitilmesi ve şekillendirilmesi işlemleri esnasında çekirdeklenmeyi sağlayan çeşitli katkıları kullanılır. En önemlileri TiO₂, Cr₂O₃, ZrO₂ ve P₂O₅ oksitleriyle platin grubu metalleri, diğer asil metaller ve floritler olan bu katkıları çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek camın kristalizasyonunda etkin rol oynamaktadır. Kristal fazların bu çekirdekler üzerinde büyümesiyle kristalizasyon sırasında bir veya daha fazla sayıda kristal fazın çökmesi sağlanır. Bu büyümenin morfolojisi değişik şekillerde (dendritik, çubuk, levha, spiral, lamelar) olabilir [37].

Cam-seramik üretiminde önce, sıvı veya plastik halde istenen şeklin verildiği cam hazırlanır. Bu parçaya daha sonra, çok kristalli cam-seramiğe dönüştürmek için çeşitli fazların çekirdeklenme ve kristal büyümesini sağlayan kontrollü bir ısıtma işlemi uygulanır. Bu teknik klasik seramiklerin üretiminden farklı olup, birçok avantajlara sahiptir [25].

Cam, homojen yapıda üretilebildiğinden bundan elde edilen cam-seramikte de kimyasal bileşim homojenliği kolayca sağlanabilir. Ana cam fazındaki homojenliği

ilave olarak, ince taneli ve gözeneksiz bir cam-seramik, kontrollü bir şekilde elde edilmektedir. İnce taneli bir yapı, yüksek mukavemet ve iyi elektrik izolasyon özelliklerini sağladığından, malzemeye önemli bir avantaj kazandırmaktadır.

Geleneksel cam şekillendirme yöntemleriyle (üfleme, presleme, çekme, haddeleme, ekstrüzyon, döküm) üretilen cam-seramik malzemelerde amaç, kullanılan çekirdeklendiricilerle ısıtım işlem sıcaklık ve süresinin optimize edilerek amorf olarak üretilmiş camın mikroyapısında ince taneli ve düzenli dağılmış kristallerin elde edilmesidir [25, 35, 37].

Cam-seramik üretiminin önemli bir özelliği, ısıtım işlemin geniş bir bileşim aralığındaki camlara uygulanabilirliği ve böylece kontrollü oranlarda değişik tip kristallerin elde edilebilme imkanıdır. Bu nedenle cam-seramiğin fiziksel özellikleri kontrollü bir şekilde değiştirilebilmektedir. Bu da pratikte değişik uygulamalara yönelik cam-seramiklerin geliştirilmesi açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır [36]. Örneğin; ısıtım genleşme katsayıları çok farklı olabilen cam-seramikler elde edilebilmektedir. Bir taraftan çok düşük genleşme katsayılı ve ısıtım şoklarına karşı iyi bir dirence sahip, diğer yandan metallerin ısıtım genleşme katsayılarına çok yakın özellikte malzemeler üretilmektedir [36].

3.4. Cam-Seramiklerin Bilimsel Önemi

Cam-seramiklerin araştırılma ve geliştirilmesi aşırı soğumuş sıvılarda çekirdeklenme ve kristallenme konularıyla yakından ilgilidir. Bu tür araştırmalar için cam son derece uygun bir malzemedir. Zira cam benzeri sıvılar çok yüksek viskoziteye sahip olduklarından, çekirdeklenme ve kristal büyümesini kontrol eden difüzyonla atomik olarak yeniden düzenlenme kısmen yavaştır. Sıcaklık düşürüldüğünde viskozitenin hızla yükselmesi nedeniyle hızlı soğutmayla kristalizasyonu durdurmak mümkün olmaktadır. Böylece kristal büyümesinin çeşitli aşamaları ve gelişmeler, hızlı soğutma yapılarak klasik muayene yöntemleriyle izlenebilir.

Kristal çekirdeklenmesi ve büyümesi olayı amorf faz ayrışmasıyla yakından ilgilidir. Bu konu, gerek amorf fazın ayrışması olayının esasları açısından ve gerekse yapısal değişimlere eşlik eden cam özelliklerinin modifikasyonu açısından ilginçtir. Ayrıca, faz ayrışmasının camın kristalizasyonu üzerindeki etkisi hem cam-seramiklerin üretimi hem de camın kararlılığı bakımından önem taşır [20].

Amorf halde üretilen geniş bileşim aralıkları, faz dönüşümlerinin farklı kimyasal çevrelerde incelenmesine olanak sağlar. Kararlı ve yarı kararlı fazlarla katı eriyiklerin oluşumunu içeren birçok kristal tiplerinin gelişimi kontrollü şartlar altında araştırılabilir. Zira ergimiş cam birçok oksitler, bazı metaller ve tuzlarla diğer bazı bileşikler için iyi bir çözücü olduğundan, camda mevcut düşük oranlardaki bu bileşenlerin kristal çekirdeklenmesi ve büyümesi üzerindeki etkisi araştırılabilir [20].

Cam-seramik, fizikokimyasal etkilerle ilgili araştırma konularının yanısıra bazı fiziksel özelliklerin araştırılması açısından da uygun malzemelerdir. Bu konulardan biri, gevrek malzemelerin mukavemetleri ve kırılma mekanizmalarıdır. Çok ince bir mikroyapıda üretilbildiklerinden ve değişik tipte kristalleri içerdiklerinden, cam-seramikler bu tür araştırmalar için son derece uygundur. Araştırılmaya uygun diğer bir konu da, aynı kimyasal bileşime sahip cam-seramiklerin amorf halden çok yüksek oranda kristal hale gelene kadar değişebilen durumlarda bulunabilmesidir. Bu özellikleri sadece mekanik özelliklerin incelenmesi açısından değil aynı zamanda iyonik iletkenlik gibi difüzyona bağlı özelliklerin incelenmesi açısından da ilgi çekicidir [20].

Cam-seramik sistemleri üzerindeki temel çalışmalar malzeme biliminin diğer alanlarıyla da ilgilidir. Bu malzemeler, diğer malzeme sınıflarıyla elde edilemeyen birtakım fiziksel özelliklerin kombinasyonlarına sahiptir. Cam araştırmacıları için cam-seramiklerin gelişimi büyük bir ilgi alanı olmuştur. Cam üretim ve şekillendirme yöntemlerini kapsamına almalarının yanısıra aynı zamanda değişik tipteki camların ve cam bileşimlerinin geliştirilmesiyle yeni cam-seramik türlerinin araştırılmasını teşvik eden cam-seramik malzemelerin, geleneksel camların ve üretim yöntemlerinin gelişiminde de önemli katkıları vardır. Malzeme aynı kimyasal bileşime sahipken, kontrollü ısı işlem şartlarının değiştirilmesiyle mevcut kristal fazlar da değiştirilebilir ve farklı kristalografik bileşimler elde edilebilir [20].

Teknolojinin gelişmesine paralel olarak artan sanayi tesislerinin atıklarının değerlendirilmesi son zamanlarda üzerinde çok çalışılan konuların başında gelmektedir. Termik santral uçucu külleri, demir-çelik yüksek fırını ve kupol ocağı curufları, hidrometalurjik tesislerin atıkları, cam fabrikalarının atıkları, filtre tozları ve doğal volkanik kayaların cam-seramik malzemelerin üretiminde kullanımına yönelik birçok araştırma yapılmaktadır [38, 39, 40]. Bu doğal ve atık malzemelerin birbiriyle değişik oranlarda kombinasyonu ve çeşitli çekirdeklenme katalistlerinin

eklenmesiyle hazırlanabilen cam-seramik malzemeler, yeni kristal fazların ve değişik özelliklerde malzemelerin elde edilmesine olanak sağladığı için bilimsel çalışmalar açısından büyük önem taşımaktadır [38, 39, 40].

3.5. Cam-Seramiklerin Teknolojik Önemi

Cam-seramik üretim proseslerinde ilk adım camın hazırlanmasıdır. Sıvı veya plastik haldeyken bu cam, istenilen biçimdeki parçaları hazırlamak için şekillendirilir. Cam parçalara daha sonra çeşitli fazların çekirdeklenme ve büyümesini sağlayan kontrollü bir ısıtma işlemi uygulanmasıyla çok kristalli bir seramik ürün elde edilir. Bu metod, klasik seramiklerin üretim tekniğinden farklı olup, önemli bazı avantajlara sahiptir.

Cam homojen koşullarda üretilebildiğinden, elde edilen cam-seramikte de kimyasal bileşim homojenliği kolayca sağlanabilir. Ana cam fazındaki homojenlikle beraber, ince taneli ve porozitesiz bir cam-seramik kontrollü işlem sayesinde elde edilir. İnce taneli bir yapı yüksek mekanik mukavemet ve iyi elektriksel izolasyon özelliklerini sağladığından malzemeye önemli avantajlar kazandırmaktadır [20, 25, 35].

Cam-seramik prosesinin önemli bir özelliği, ısıtma işleminin geniş bir bileşim aralığındaki camlara uygulanabilirliği ve böylece kontrollü oranlarda değişik tip kristallerin elde edilebilme imkanıdır. Bunun sonucunda cam-seramiğin fiziksel özellikleri de kontrollü bir şekilde değiştirilebilir. Bu da pratikte, değişik uygulamalara yönelik cam-seramiklerin geliştirilmesi açısından önemli bir avantaj sağlar. Örneğin ısıtma genişleme aralıkları geniş bir aralıkta değişebilen cam-seramikler vardır. Bir taraftan, çok küçük genişleme katsayılı ve termal şoklara karşı iyi bir dirence sahip, diğer taraftan metallerin ısıtma genişleme katsayılarına çok yakın özelliklerde cam-seramik, malzemeler üretilebilmektedir [20, 25, 35].

Presleme, üfleme, çekme, haddeme gibi cam işleme prosesleri geleneksel seramiklere uygulanan klasik tekniklere göre bazı avantajlara sahiptir. Çünkü cam, yüksek hızla üretim yapan otomatik makinelerle şekillendirilmeye uygun bir malzemedir. Genel olarak seramiklere uygulanan çamur döküm veya ekstrüzyon gibi klasik şekil verme teknikleri cam şekillendirme tekniklerinden daha düşük hızlara sahiptir [20, 25, 35]. Ayrıca geleneksel seramiklerde parçada distorsiyon ve çatlamları önlemek için genellikle uzun süreli kurutma ve sinterleme işlemlerine gerek duyulur. Cam-seramik üretiminde kurutma ve sinterleme aşamaları yoktur. Geleneksel seramiklerde boşluklu, karmaşık şekilli ve ince kesitli parçaların

üretiminde bazı zorluklar vardır. Bu tür parçaların sinterlenmeleri sırasında önemli ölçüde boyutsal değişimler (hacimce % .40-50) ve distorsiyonlar meydana gelebilir. Cam-seramiklerin üretiminde ise yeterli bir akışkanlığa sahip camdan karmaşık şekilli parçaların dökümle elde edilmesi mümkündür. Dökümden sonra cama uygulanan kontrollü ısı işlem sırasında meydana gelen boyutsal değişimler oldukça küçük olduğundan boyut kontrolü kolaydır. Cam-seramik proseslerinin avantajları özellikle ince kesitli parçaların üretiminde daha belirgindir .Zira burada malzeme kesiti incedir ve sinterlenmemiş bu tip geleneksel seramikler kırılkan olup, cam-seramik prosesindeki ana cam parçalar nispeten daha sağlamdır [20, 25, 35].

Cam-seramik teknolojisinin diğer önemli bir özelliği ve uygulaması cam-seramik kaplı metallerin üretilmesidir [20, 25, 35]. Ergimiş durumdaki cam metallerle iyi bir bağ oluşturabildiğinden ve metal yüzeyini ıslatabildiğinden cam kaplı metallerin kontrollü kristalizasyonu ile koruyucu seramik kaplamaların elde edilmesi mümkündür [20, 25, 35].

Son yıllarda, cam-seramiklerin mikroyapılarının kontrolü konusunda önemli gelişmeler olmaktadır. Örneğin işlenebilir cam-seramiklerle, sürekli veya süreksiz fiber takviyeli ve yönlü mikroyapıya sahip cam-seramikler üretilmektedir [20, 25, 35, 41, 42].

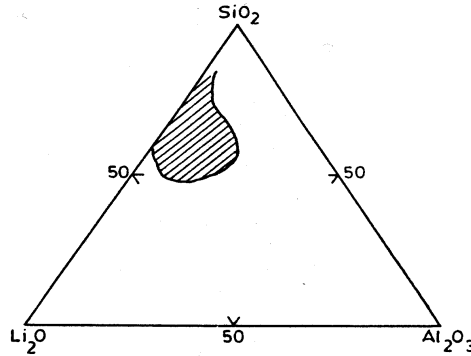
Günümüzde cam-seramikler; metallere nazaran üstün aşınma ve korozyon dayanımı camlara göre üstün tokluk ve darbe direnci özelliklerinden dolayı mutfak malzemesinden yer döşemesine kadar günlük kullanım alanlarının yanı sıra, füze başlığından teleskop aynasına, koruyucu seramik kaplamalardan uzay araçlarının radar cihazlarındaki kubbelere ve vücut protezlerine kadar sayısız ileri teknoloji alanlarında uygulamaya sahip malzemelerdir [20, 25, 35, 41, 42].

3.6. Cam-Seramik Sistemleri

Ticari ve teknolojik anlamda önemli cam-seramik sistemlerini belli başlı dört grupta toplamak mümkündür: 1. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) sistemi, 2. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (MAS) sistemi, 3. $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ (LMS) sistemi, 4. $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SrO}_2$ (LZS) sistemi.

3.6.1. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi (LAS)

Bu sistem ticari anlamda en önemli sistemdir. Düşük ısı genleşme katsayısına sahip cam-seramik malzemelerin üretiminde kullanılır [20]. Düşük ısı genleşme katsayısının anlamı termal şoka karşı direncin fazla olmasıdır. Bu sistemdeki düşük genleşme katsayıları β -spodümen ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$) ve β -ökriptit ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$) fazlarının varlığından dolayıdır [20]. β -ökriptit fazının genleşme katsayısı hem artı hem de eksi değerlikli olabilmektedir. Termal genleşme özellikleri üzerinde Al_2O_3 miktarının da önemli etkisi vardır. Eğer Al_2O_3 miktarı düşük ise lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$) veya silika (kuvars veya kristobalit) fazları meydana gelir ve yüksek genleşme elde edilir. Al_2O_3 miktarının yüksek olması durumunda ise β -spodümen ve β -ökriptit fazları oluşur ve çok düşük termal genleşme katsayılı malzeme elde edilir. Bu sistemin ticari uygulanabilirliği olan değişik bileşimleri mevcuttur. Bileşimi değiştirerek düşük ve yüksek ısı genleşmeli cam-seramiklerin üretimi mümkündür. Çekirdeklenme katalisti olarak TiO_2 , ZrO_2 (yüksek Al_2O_3 'lü bileşimlerde) veya P_2O_5 (düşük Al_2O_3 'lü bileşimlerde) kullanılır [41]. Esas bileşenler olarak $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ve SiO_2 'nin yanısıra diğer bazı oksitler de yapıda yer alabilir. LAS sisteminin cam oluşumuna uygun bileşim bölgesi de Şekil 3.12'de gösterilmiştir [20,41].

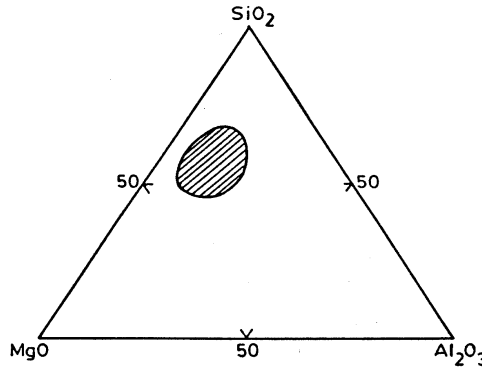


Şekil 3.2: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi [20].

3.6.2. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi (MAS)

Bu sistemdeki cam-seramiklerin elektrik direnci ve mekanik mukavemeti alkali metal iyonlarını içermediklerinden dolayı oldukça yüksektir. Yüksek mekanik mukavemet kordiyerit fazının ($2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$) varlığından ileri gelir [20]. MAS sisteminde kordiyerit fazının yanısıra klinostatit ($\text{MgO}.\text{SiO}_2$), kristobalit (SiO_2), forsterit ($2\text{MgO}.\text{SiO}_2$), mullit ($3\text{MgO}.2\text{SiO}_2$) ve spinel ($\text{MgO}.\text{SiO}_2$) fazları da görülmektedir. Cam karakteristiklerini modifiye etmek için bazen az miktarda alkali

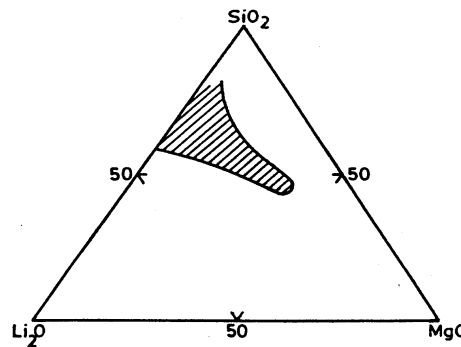
ilavesi yapılır. Çekirdeklendirici olarak TiO_2 (% 7-15), P_2O_5 (% 0,5-6) ve klinkenstatit ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) fazının oluşumu için de genellikle ZrO_2 kullanılır. Şekil 3.3’de $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi görülmektedir.



Şekil 3.3: $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi [20].

3.6.3. $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ sistemi

Bu gruptaki bazı bileşimlerin ısı genleşme katsayıları çok yüksek olup $140 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ’e kadar çıkabilmektedir. Metalik fosfatların kristalizasyon katalisti olarak kullanıldığı camların bileşimi; SiO_2 (51-58), MgO (2-27), Li_2O (9-27) ve P_2O_5 (0,5-6) ağırlık yüzdesi arasında değişir. Şekil 3.4’de $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi görülmektedir.

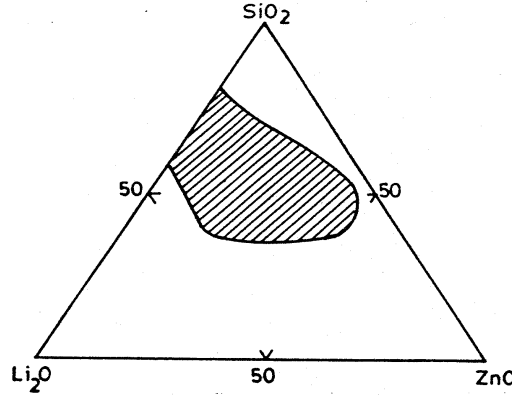


Şekil 3.4: $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi [20].

3.6.4. $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ sistemi

$\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ sistemi içinde yer alan cam-seramikler yüksek mekanik mukavemet, geniş bir aralıkta değişebilen ısı genleşme özelliklerine sahiptirler [20]. Cu, Ag veya Au gibi metaller veya metalik fosfatlar kristalizasyon katalisti olarak kullanılırlar [20]. Esas bileşenlerin ağırlık yüzdeleri SiO_2 : 43-81; ZnO : 10-59; Li_2O : 10-27 arasında değişir. Bu bileşenlerin toplamı % 90’ı geçer. İlave bileşenler alkali metal oksitleri (Na_2O , K_2O), toprak alkali oksitleri (MgO , BaO , CaO), Al_2O_3 , B_2O_3 ve PbO olabilir. Çekirdeklenme katalisti olarak % 0,5-6 P_2O_5 , % 0,02-0,03 Au, % 0,02-0,03

AgCl veya % 0,5-1 Cu_2O kullanılabilir. Bileşimin cam yapıcı bileşim aralığını gösteren denge diyagramı Şekil 3.5'de görülmektedir. Ancak esas cam bileşenlerine ilave olarak diğer bazı oksitler de yapıda yer alırlar. % 30'a kadar PbO içeren cam-seramikler yüksek ısı genleşme katsayısı ve düşük dielektrik kayıp özelliklerine sahiptirler [7].

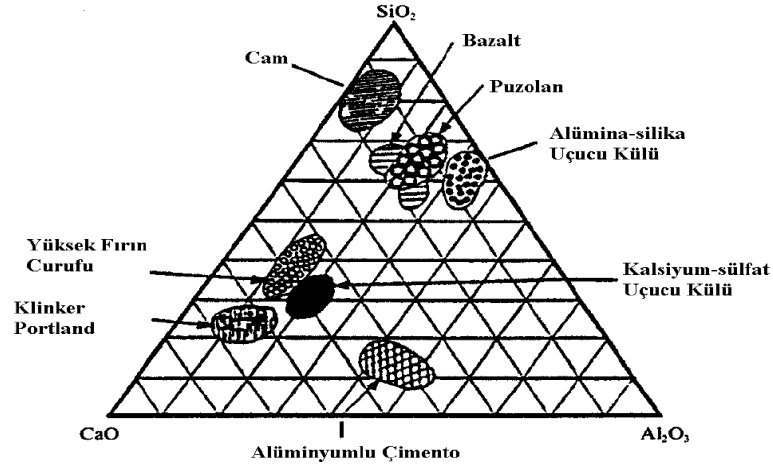


Şekil 3.5: Li_2O - ZnO - SiO_2 sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi [20].

3.6.5. Atıklardan üretilen cam-seramikler

3.6.5.1. Yüksek fırın curuflarından cam-seramik üretimi

Yüksek fırın curufları daha önce de bahsedildiği gibi, demir üretimi esnasında yüksek sıcaklıkta eriyik üzerinden sıyrılarak alınan atık maddelerdir ve büyük bir kısmı atılarak çevre kirliliğine yol açmaktadır. Curuflar bileşim itibari ile genel olarak büyük oranlarda SiO_2 , Al_2O_3 , CaO ve MgO gibi cam yapıcı oksitlerden oluşmaktadır [3]. Yüksek fırın curuflarında kristallenme katalisti olarak TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , P_2O_5 ve Co_2O_3 kullanılmaktadır [14, 43, 44]. Yüksek sertlik, aşınma ve korozyon dayanımına sahip olan curuf esaslı cam-seramik malzemelerden dekoratif amaçlı dış cephe ve yüzey kaplamalarıyla kömür gibi abrasif aşındırıcıların nakil ve depolanmasında kullanılan plaka ve borular üretilebilmektedir [14, 35]. Şekil 3.6'da CaO - Al_2O_3 - SiO_2 sisteminde yüksek fırın curufunun bileşim aralığı görülmektedir.



Şekil 3.6: Yüksek fırın curufunun $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemindeki yeri [45]

3.6.5.2. Uçucu küllerden cam-seramik üretimi

Uçucu küller endüstride yakıt olarak kullanılmayan düşük kalorili kömürlerin toz haline getirilerek yanması sonucu bacadan çıkan gazlarla birlikte yukarıya sürüklenen çok ince kül parçacıklarıdır [46]. Çok büyük miktarlarda ortaya çıkan atık uçucu küllerin (Ülkemizde, 1992 yılında 15 milyon ton) çok az miktarı değerlendirilmekte ve ciddi boyutlarda çevre kirliliğine yol açmaktadır [47]. Genellikle inşaat sektöründe (çimento, tuğla, kiremit) kullanılan uçucu küller çekirdeklendirici ilavesi yapılmadan veya TiO_2 ilavesi ile cam-seramik malzeme üretiminde de kullanılabilir [40]. Uçucu küllerin kimyasal bileşimleri incelendiğinde genellikle % 85 veya daha fazla miktarının SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO ve CaO ' den meydana geldiği görülmekte olup, bu da cam-seramik üretiminde kullanılabilirliklerini mümkün kılmaktadır [45]. Termik santral atık uçucu külleri ve yüksek fırın curuflarının kimyasal bileşimleri Tablo 3.5'de verilmiştir.

Yüksek fırın curufları ile uçucu küllerin çeşitli oranlarda karıştırılmalarıyla da cam-seramikler üretilmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalarda atık uçucu küllerle yüksek fırın curuflarının uygun karışımı ile hazırlanan cam-seramik malzemelerde üstün mekanik özellikler ve düşük ısı iletim katsayısı elde edilmiştir [48].

Tablo 3.5: Ülkemiz yüksek fırın curuflarının ve atık uçucu küllerinin ortalama kimyasal bileşim aralığı (% ağırlıkça) [3].

Oksit	Yüksek fırın curufu	Uçucu küller
SiO ₂	34-36	27.4-56.8
Al ₂ O ₃	13-19	9.1-24.1
Fe ₂ O ₃	0.3-2.5	4.4-10.1
FeO	-	-
CaO	34-41	2.1-47
MgO	3.7-7	1.9-8.1
MnO	1-2.5	-
SO ₃	-	0.3-10.6
S	1-2	-
Na ₂ O+K ₂ O	-	0.3-3
TiO ₂	-	0.6-1.1
H ₂ O	-	0.4-2.4

3.6.6. Doğal kayalardan üretilen cam-seramikler

Bazaltlar, bazik bileşimli (%45-52 SiO₂) olup; bazaltik lavlar çatlaklar, yarıklar veya bir volkan bacası aracılığıyla yeryüzüne çıkarak yayman mağmatik kayalardır. Yeryüzünün 2,5 milyon km²'den fazla yüzeyini bazaltlar örter. Bazaltik lavlar, daha akıcı özellikte olmaları nedeniyle geniş alanlarda yayılım gösterirler [49].

Cam-seramik malzeme üretiminde kullanılan doğal volkanik kayaç bazaltlar, koyu renkli (gri-siyah) ve ince tanelidir. Bazaltlar, kimyasal bileşimine ve mineralojik yapıma göre genellikle üç gruba ayrılmakta olup bunlar, toleitler, olivin bazaltları ve alkali bazaltlardır. Kimyasal bileşimleri esas olarak SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO ve demir oksitler (FeO ve Fe₂O₃)'den meydana gelmektedir. Bu oksitlerden başka, daha az miktarlarda Na₂O, K₂O, P₂O₅, MnO ve TiO₂ de bazaltlarda bulunan kimyasal bileşiklerdir [38].

Bazalt kayaları sert, mukavemetli ve özellikle alkalilere karşı kimyasal direnci yüksektir. Bu özellikleri ile betonlarda ve karayollarında dolgu malzemesi olarak kullanılmakla beraber [50], endüstride aşınmaya ve korozyona dirençli cam-seramik malzemelerin üretiminde, mineral yününde, ses ve ısı yalıtımında kullanılmaktadır [52].

Bazalt cam-seramiklerinin kimyasal dayanımı oldukça yüksektir. Ayrıca 1000°C'ye kadar termal kararlılığa sahiptirler. Sertlik değerleri de birçok camlardan ve ticari cam-seramiklerden daha yüksektir [38].

Yüksek mukavemeti ve termal kararlılığı ile iyi aşınma direnci ve özellikle alkali ortamlardaki kimyasal dayanıklılığı endüstriyel uygulamalar için bazalt cam-seramikleri ucuz ve potansiyel bir malzeme yapmaktadır [53]. Bazalt cam-seramikleri boru, plaka ve dirsek şeklinde pnömatik ve hidrolik sistemlerde, siklon ve seperatörlerde, kanallı ve zincir taşıyıcılarda, silolarda, mikserlerde, tanklarda ve küspe makinelerinde kullanılabilmektedir [53]. Bazalt cam-seramikleri bugün özellikle toz veya çamur taşıma ünitelerinin çok olduğu demir çelik, çimento, yakıt santralleri gibi tesislerde geniş uygulama alanı bulmuşlardır [53].

3.7. Cam-Seramiklerin Özellikleri

Camların kontrollü olarak kristallendirilmesi sonucu üretilen cam-seramik malzemeler oldukça üstün mekanik, termal ve elektrik özelliklere sahiptir. Cam-seramiklerin özellikleri, kimyasal bileşimleri, kristalografik konumları ve mikroyapılarıyla doğrudan ilişkilidir. Bu faktörlerin kontrolüyle cam-seramiklere istenen özellikler kazandırılabilir.

3.7.1. Genel fiziksel ve kimyasal özellikler

3.7.1.1. Mikroyapı ve gözeneklilik

Cam-seramiklerin en belirgin özelliklerinden biri, son derece küçük bir tane boyutuna sahip olması ve tane boyutunun üretilen malzemenin son özelliklerine etki etmesidir. Bu nedenle, cam-seramik bir malzemenin gerçek anlamda bir polikristal yapısına sahip olduğunu ve kristallerin gelişigüzel tüm mikro yapıya dağıldığı söylenebilir. Genelde yapısal uygulamalar için cam-seramik malzemelerdeki ortalama kristal boyutunun mikron altı, yani 500-600 Å dolayında olması tercih edilmektedir [20].

Geleneksel seramiklere kıyasla, cam-seramik malzemelerde kesinlikle çeşitli boşluk ve gözenek gibi yapı hataları yoktur. Yani cam-seramiklerin yapıldığı camlarda herhangi bir gaz kabarcığının oluşmamasından dolayı cam kristalleşip cam-seramik haline dönüşürken herhangi bir boşluk veya gözenek oluşmaz. Bununla beraber, cam/cam-seramik geçişi sırasında gerçekleşen hacim azalması en alt seviyede kalır. Hatta bazı cam-seramiklerde bu geçiş sırasında belirli bir hacim artışı da görülebilmektedir. Bunun nedeni, kristalleşen fazların özgül ağırlıklarının camlara nazaran daha az olmasıdır [20].

3.7.1.2. Özgöl ağırlık

Cam-seramiklerin özgöl ağırlıkları, camlar veya geleneksel seramiklerle aynı mertebededir ve 2.42 ile 5.88 gr/cm³ arasında değişir [20]. Cam fazından cam-seramiğe dönüşme sırasında hacim değişikliği son derece az olduğundan, oksitlerin cam-seramik malzemelerin özgöl ağırlığına olan etkisi, camlardaki etkileri ile hemen hemen aynıdır. Lityumoksit (LiO₂) içeren cam-seramikler düşük özgöl ağırlıklara baryum oksit (BaO) veya kurşun oksit (PbO) içeren cam-seramikler ise yüksek özgöl ağırlıklara sahiptir. Bazı cam-seramikler için ise az oranlarda eklenen oksit fazların malzemenin özgöl ağırlığına oldukça önemli bir etkisi olabilmektedir [20].

3.7.1.3. Kimyasal dayanıklılık

Bir malzemenin su veya diğer bazı kimyasal sıvıların yarattığı etkilere karşı kimyasal dayanıklılığı pratik açıdan oldukça önemlidir. Bazı tür cam-seramik malzemeler kimyasal korozyona karşı oldukça dayanıklıdır. Cam-seramiklere basit korozyon deneyleri uygulandığında, yani cam-seramik numuneler çeşitli asidik ortamlarda tutulduğunda, genellikle mikronaltı tane büyüklüğüne sahip kristallerin kararlı olduğu ve daha büyük taneli kristallerle artık cam fazının asitler tarafından aşındırıldığı gözlenmiştir [20].

3.7.2. Mekanik özellikler

Cam-seramik malzemeler genellikle, camlar ve geleneksel seramik malzemeler gibi oda sıcaklığıyla diğer düşük sıcaklıklarda gevrek ve kırılğandırılar. Bununla beraber, cam-seramiklerin mekanik mukavemetleri camlarla kıyaslandığında daha yüksektir.

Cam-seramiklerin elastik modülleri camlardan ve bazı alışılmış tipteki seramiklerden daha yüksek olup, sinterlenmiş saf oksit seramiklerinden daha düşüktür [20]. Tablo 3.6'da çeşitli seramik, cam ve cam-seramik malzemelerin elastik modül değerleri görölmektedir.

Tablo 3.6: Çeşitli seramik, cam ve cam-seramik malzemelerin elastik modül değerleri [20].

Malzemeler	Elastisite Modülü (10^4 MPa)
Cam-seramikler	8.3-13.8
Fused silika camı	7.2
Na ₂ O-CaO-SiO ₂ camı	6.9
B ₂ O ₃ -SiO ₂ camı (pyrex)	6.6
Sinterlenmiş saf Al ₂ O ₃ (%5 gözeneklik)	36.6
Yüksek Al ₂ O ₃ 'lı seramikler	27.6-36.6
Sinterlenmiş saf MgO (%5 gözeneklik)	20.7
Sinterlenmiş saf BeO (%5 gözeneklik)	31
Yüksek gerilim porseleni	6.6

3.7.3. Termal özellikler

Cam-seramik malzemelerin mekanik dayanım ve kararlılık özelliklerine sahip olabilmesi için oldukça yüksek termal şok direncine sahip olmaları gerekir [20]. Termal şok parametresinin yüksek olması ise, ısı genleşme katsayısının düşük olması, yani malzemelerde ısı çevrim sırasında sıcaklığın etkisiyle oluşan iç gerilmelerin en az seviyede gerçekleşmesi demektir. Isıl genleşme katsayısının çok düşük hatta eksi değerlikli olması, cam-seramik malzemelerin yüksek sıcaklıklarda ve özellikle ısıya dayanıklı uygulamalarda kullanılabilmelerini sağlamaktadır [20].

3.8. Cam-Seramik Üretimi

3.8.1. Camlarda faz dönüşümleri

Camlarda Şekil 3.7' de verilen faz dönüşüm türleri görülmektedir .Camlarda iki esas faz dönüşümü mevcut olup, bunlar;

1. Kristalizasyon ve
2. Faz ayrışması'dır.

Camlarda kristalizasyon iki şekilde gerçekleşmektedir [51]:

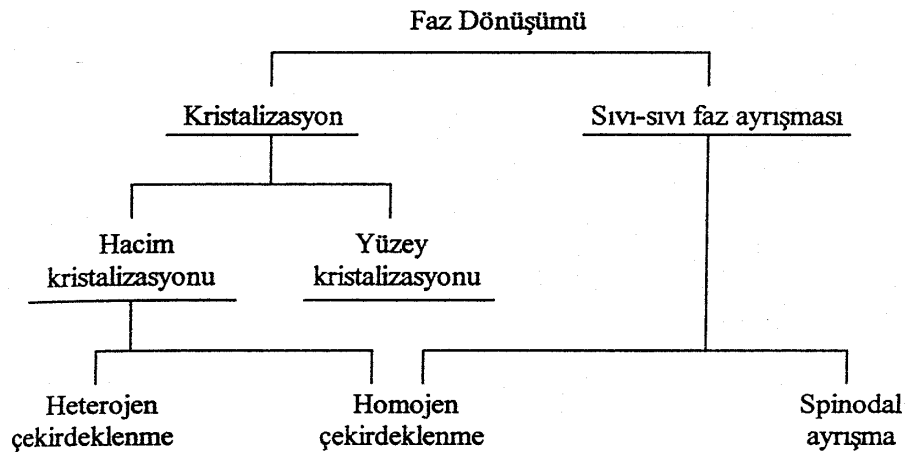
- 1- Yüzey kristalizasyonu ve
- 2- Hacimsel kristalizasyon.

Kristalizasyon, cam fazından bir veya daha fazla sayıda kristal fazın çekirdeklenip büyümesi olup, oluşan bu fazlar camın başlangıç bileşimiyle aynı veya farklı bileşimde olabilirler [20, 29, 41]. Yapılan çalışmalar sonucunda, bir cam bileşiminin dönüşüm ve kristallenme sıcaklığı arasındaki fark ne kadar yüksek olursa cam oluşturma özelliğinin o derece iyi olduğu, kolay işlenebildiği ve ısı işlem ile cam-seramiğe dönüştürülmesinde daha kolay kontrol sağlandığı tespit edilmiştir [29]. Cam-atmosfer arayüzeyinde çekirdeklenen fazların büyümesi sonucu yüzey kristalizasyonu meydana gelir. Yüzey kristalizasyonunda kristallenen fazlar genellikle arayüzeye dik yönde büyürler [29]. Hacim kristalizasyonunda kristal büyümesi, malzeme içindeki çekirdeklenme merkezlerinde başlar ve bütün hacimde kristalizasyon meydana gelir. Çekirdeklenme:

1- Homojen çekirdeklenme

2- Heterojen çekirdeklenme olmak üzere ikiye ayrılır.

Çekirdeklenmeyi başlatan merkezler yabancı maddeler ise "heterojen çekirdeklenme", camı oluşturan bileşenlerden biri ise "homojen çekirdeklenme" olarak isimlendirilir. Yüzey kristalizasyonu sadece cam yüzeyinde meydana geldiğinden camın iç kısımlarında kristalizasyon görülmemektedir. Buna karşılık hacim kristalizasyonunda tüm cam kütlesi kristalize olduğundan cam-seramiklerin üretimi açısından önem taşımaktadır [20, 29].



Şekil 3.7: Camlarda görülen faz dönüşümleri [29].

Bir sıvının ergime sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıktan ergime sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa soğutulması sonucu tüm hacim içerisinde herhangi bir yerde ilk katı parçacıkların oluşmasıyla meydana gelen çekirdeklenme homojen

çekirdeklenme olarak tanımlanır. Homojen çekirdeklenme sırasında iki değişim gerçekleşir. İlk olarak sıvı-katı dönüşümü olur ve sıvı-katı ara yüzeyi oluşur. Oluşan çekirdekler küresel yapıda oldukları kabul edilir.

Heterojen çekirdeklenmede faz dönüşümlerinin meydana geldiği ortamlar genelde o fazla aynı bileşimde olmayan ortamlardır [14]. Bunlar, tane sınırları ile kristal hataların olduğu bölgeler ve ergitmenin yapıldığı cismin yüzeyi olabilir. Bu tür heterojen fazların etkileri, oluşturdukları ara yüzeylerdeki yüzey enerjilerinin kristalleşme için gerekli termodinamik engeli değiştirmesiyle oluşur. Çekirdeklenme süreçlerinde heterojen çekirdeklenme homojen çekirdeklenmeye göre daha baskın bir mekanizmadır. Bunun nedeni, bu dönüşümlerin olduğu ortamlarda mutlaka başka maddelerin olmasıdır.

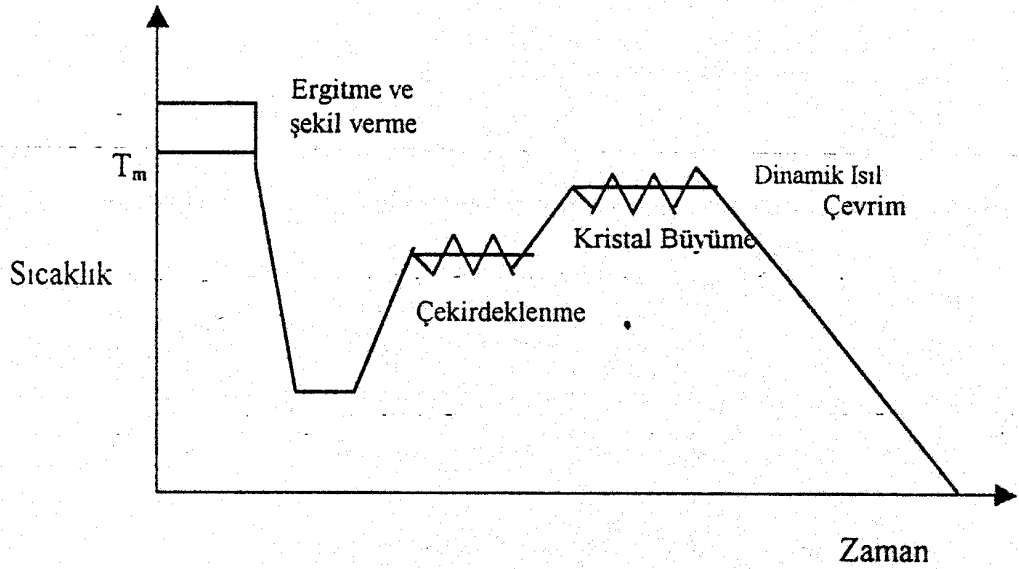
Cam-seramik üretiminde amaçlanan, uygun bir kompozisyon ve proses seçmek, ardından da sonuçta kararlı bir cam oluşturmaktır. Diğer yandan cam-seramik oluşumunun esası, kristal özelliklerinin, yani kristal cinsi, boyutu ve biçimi vasıtasıyla kontrolüne dayanmaktadır. Cam-seramiklerin özelliklerinin iyileştirilmesi genellikle üniform bir kristal büyümesiyle sağlanmaktadır. Bu oluşum ise, çekirdeğin gelişimi, üniform dağılımı ve ardından kristallerin büyümesiyle sonuçlanmaktadır. Sonuçta toplam proses; uygun bileşimin ergimesi, biçimlenmiş cam parçanın oluşumu için soğutma. üniform çekirdek oluşumu ve gelişimi için tekrar ısıtma, çok az miktarda cam kalana kadar ve çekirdeklerin oluşup ardından kristallerin büyümesi için sıcaklığın yükseltilmesi işlemlerinden oluşmaktadır [14].

3.8.2. Isıl işlem süreçleri

Isıl işlem süreçlerinin amacı; camı, orijinal cam özelliklerinden çok daha iyi özelliklere sahip mikrokristalin seramiğe dönüştürmektir [36]. En önemli amaç, mekanik dayanımı daha yüksek değerlere çıkarmak ki bu amaca ulaşmak, ince taneli mikroyapının oluşturulmasıyla gerçekleşir. Bir başka deyişle amaç, neredeyse birbiri içine geçmiş imajını veren küçük taneli kristalleri içeren cam-seramik üretmektir [36]. İstenen büyüklüklerde ve düzenlerde kristal oluşumunu sağlamak için bir santimetreküp hacimde yaklaşık 10^{12} - 10^{15} çekirdek oluşumu gerekir. Daha az ve daha kaba kristaller oluşturmak yerine, daha ince daha sık kristaller oluşturma amacı, ısıtma işleminin çekirdeklenme kademesinde daha dikkatli olunmasını gerektirir.

Cam-seramik üretimi için uygulanan en klasik yöntem, sıcaklık ve zaman ilişkisini kullanarak anafaz camını kontrollü bir şekilde kristallendirmektir. Bu işlem Şekil 3.8'de görülmektedir [54].

Şekil 3.8' den de görüldüğü gibi, cam-seramik üretim prosesi krisralin bir yapının sağlanması için iki kademeli bir ısıtma çevriminden oluşmaktadır. Cam-seramik üretim prosesinde malzeme yüksek sıcaklıklarda ergitilir ve şekillendirilir. Daha sonra düşük sıcaklıklara belirli bir hızla soğutulurak homojen hale gelmesi sağlanır. Bu aşamadan sonra ürün termal şok özelliği göz önüne alınarak belirli bir hızla ısıtılır ve belirli bir çekirdeklenme sıcaklığında tutulur. Bu sıcaklıkta malzemenin viskozitesi yaklaşık 10^{11} - 10^{12} poise civarındadır. İlk oluşan çekirdeklerin boyutu 30-70 Å arasında değişir.



Şekil 3.8: Cam-seramik üretiminde kullanılan ısıtma prosesi [54].

Çekirdeklenme işleminden sonra malzeme ana kristal fazların büyümesine etki etmek amacıyla yüksek sıcaklığa ısıtılır. Büyüme işlemi için seçilen maksimum sıcaklık genellikle kristal büyüme kinetiğini hızlandıran en yüksek sıcaklıktır. Kristalizasyon işleminde çekirdeklenme ve büyümeye etki eden en önemli parametreler sadece sıcaklık ve zaman değildir. Aynı zamanda çekirdeklenme ve büyüme için seçilen sıcaklıkların civarında gerçekleştirilen ısıtma çevrimlerinin de önemli bir rolü vardır [54].

3.8.3. Çekirdeklenme ve kristalizasyon prosesleri

Isıl işlem prosesinin ilk kademesini, camın oda sıcaklığından çekirdeklenme sıcaklığına kadar ısıtılması oluşturur; çekirdeklenme sıcaklığında belirli bir süre tutularak kristal oluşumu için gerekli nüvelerin teşekkülü sağlanır. Çekirdeklenmiş olan camın sıcaklığının, çekirdekler üzerindeki kristal büyümesini sağlamak amacıyla artırmak gerekmektedir [54]. Isıtma hızı da cam-seramiğin deformasyonunun önlenmesi gerektiğinde dikkatli bir şekilde kontrol altında bulundurulmalıdır. Isıtma hızı çok yüksek olursa, direngen kristal iskeletin her sıcaklıkta oluşmasını sağlayabilmek için, kristal büyüme hızı yeterince hızlı olmayabilir. Isıtma kademesi boyunca camın bileşimi değişik kristallere bağlı olarak değişmekte ve pek çok durumda kristalizasyon, kalıntı cam fazının refrakterlik özelliğini artırmaktadır [54]. Deformasyona neden olma etkisinin yanında, cam-seramiğin çatlama ve kırılmasına sebep olması nedeniyle de hızlı ısıtma yapılmamalıdır. Bu tehlikeyi doğuran iki neden vardır. Birincisi, oluşan bazı kristallerin cam fazında daha fazla yoğunluklara sahip olmasıdır, ikincisi ise, kristalizasyon işlemi sırasında meydana gelen hacim değişiminin. hem cam fazı hem de kristal fazları içinde gerilmeler meydana getirmesidir. Isıtma ile bu gerilmeler, cam fazının viskoz akışı sayesinde azaltılabilir. Sıcaklıktaki yavaş artış sınır sıcaklığa erişilinceye kadar sürdürülür. Sıcakta kristalizasyon, sistemde geri kalan cam fazın yumuşaması ve refrakter kristalin tazın ergimesi nedeniyle oluşabilecek deformasyona meydan vermeyecek şekilde gelişir. Cam-seramik malzemeyi üst kristalizasyon sıcaklığında bir süre tutarak. kristalizasyon tamamiyle gerçekleştirilir ve bu sayede sistem içinde kalan cam fazı da çok düşük değerlere indirgenebilir. Camın oda sıcaklığından çekirdeklenme sıcaklığına ısıtılmasında ısıtma hızı kristalizasyon açısından kritik değildir [54]. Üretilecek ürün kalınlığı bu hızı belirleyen ana parametredir. Diğer bir parametre de camın ısıl genleşme katsayısıdır. Düşük genleşme katsayısına sahip camlar, yüksek genleşme katsayısına sahip camlara oranla, çatlama veya kırılma göstermeksizin daha yüksek sıcaklık farklarına dayanabilmektedirler. Genel olarak bu kademede uygulanan ısıtma hızı 2-4°C/dak 'dır. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı, camın viskozitesinin yaklaşık 10^{11} - 10^{12} poise olduğu sıcaklıktır; bu sıcaklık deneysel olarak belirlenir [54]. Çekirdeklenme prosesiyle ilgili önemli bir nokta da şudur: Optimum mukavemete sahip cam-seramiği elde edebilmek için; cam, çekirdeklenme safhası öncesi, maksimum çekirdeklenme sıcaklığının altında bir sıcaklığa soğutulmalıdır. Bu olay çoğu zaman

doğal olarak meydana gelir. Çünkü, malzeme camsı durumda soğutulacaktır ve çekirdeklenme sıcaklığının altında bir sıcaklıkta tavlacaktır. Bu işlemleri, camı oda sıcaklığına soğutma takip edecektir [55]. Isıl işlem prosesinde kristalin oluşumu; oluşan çekirdeklerin sayısına, kristalin büyüme hızına ve camın viskozitesine bağlıdır. İstenen özellikte cam-seramik elde etmek için en önemli parametreler, çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklığı ile bu sıcaklıklardaki bekleme süreleridir [54]. Çekirdekleşme aşamasının ardından, camın sıcaklığı kristal büyümesinin oluşumunu sağlayacak yavaşlıkta ve kontrollü bir şekilde artırılır ve bu sayede cam malzemenin deformasyonu önlenmiş olur. Hakim kristalin fazın sıvılaşma sıcaklığına yaklaşıldıkça, kristalizasyon çok hızlı bir artış gösterir. Fakat, cam fazının hakim olduğu durumlarda, erken aşamalarda deformasyonu önlemek için genelde dakikada 5°C ' yi geçmeyen bir ısıtma hızı uygulanır [55].

Bir cam-seramik için üst kristalleşme sıcaklığı, malzemede aşırı bir deformasyona yol açmayacak şekilde seçilir. Son ürünün deforme olabileceği sıcaklık, yapıda hakim olan kristal fazın sıvılaşma sıcaklığına karşılık gelir. Çünkü, sıcaklığın bu sınırın üstüne çıkarılması, kristalin fazın tekrar çözünmesine neden olur [36].

Sistem içinde yer alan bazı kristalin fazlar, bazı sıcaklık bölgelerinde yapısal değişiklikler gösterebilir ve bu değişiklikler, yoğunluk ve termal genleşme katsayısındaki değişimler ile beraber yürür. Geleneksel seramik malzemelerde bu tipteki yapısal değişimler, seramik kritik sıcaklık bölgesinde oldukça yavaş soğutulmadıkça, kırılmalara yol açabilir. Cam-seramikler için, bu kısıtlamanın aynı ölçüde olmadığı gözlenmiştir. Çünkü kritik sıcaklık bölgeleri boyunca uygulanan oldukça hızlı bir soğutma, malzemenin kırılmasını engeller. Cam-seramiklerin bu üstünlüğü, sistem içinde bulunan kristallerin çok ince boyutlarda olmasına bağlanmaktadır. Çünkü bu durumda, hacimsel değişimlerden dolayı doğan gerilimler daha küçük olmaktadır [55].

3.8.4. Cam-seramik üretiminde kullanılan çekirdeklendiriciler ve özellikleri

Kristalizasyon katalisti veya çekirdeklenme elemanından beklenen özellik, cam içerisinde kolloidal boyutlarda partiküller halinde homojen olarak dağılmasıdır [20]. Bu partiküller kontrollü kristalizasyon sırasında çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler.

Cam-seramik üretiminde çekirdeklendirici olarak metaller veya oksitlerin kullanılmasıyla beraber, metaller daha çok renklendirici olarak camlarda kullanılırlar. Cu, Au, Ag ve pt grubu metaller bu amaçla kullanılırlar. Cam içerisinde sıvı durumdayken çözünen metaller hızlı soğutma ile çözeltide atomik boyutlarda kalırlar. Daha sonra camın ısıtılması sırasında difüzyonla yayınan metal atomları bir araya toplanarak 50-500 Å boyutunda partikülleri oluştururlar. Bu partiküller çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler [20].

Cam-seramiklerde çekirdeklendirici olarak en çok kullanılan oksitler TiO_2 , P_2O_5 ve ZrO_2 olup çekirdeklenme etkileri esas olarak katı halde faz ayrışmasına neden olmalarıdır. Cam içerisinde çözünmüş durumda olan bu oksitler faz ayrışması sırasında genellikle bir oksit bileşiği şeklinde kristallenir ve diğer fazların büyümeleri için çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler. Örneğin $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ sisteminde TiO_2 saf halde değil MgO TiO_2 şeklinde çökmektedir. TiO_2 , P_2O_5 ve ZrO_2 'nin yanısıra bazı sistemlerde Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 de çekirdeklenme etkisi göstermektedir. Çekirdeklenme elemanının türü ve miktarı cam-seramiklerin özelliklerini etkilemektedir [20, 35]. Florürün çekirdeklendirici olarak kullanımı Doğu Avrupa ve Japonya'da incelenmiş, Lungu ve Popescu [45] SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O veya CaO sistemlerine florür ilavelerinin florür çekirdeklerini oluşturduğunu ve ardından kristal büyümesine yol açtıklarını bulmuşlardır [45].

Diğer dönüşümlerde olduğu gibi cam-seramik prosesinde de büyük bir enerji homojen çekirdeklenmeye engel olduğundan cam-seramik üretim prosesinde heterojen çekirdeklenme hakimdir. Ayrıca çekirdekle çekirdeklendirici arasında arayüzey boyunca güçlü bir çekim kuvvetine gereksinim vardır. Bunun dışında teknolojik açıdan cam-seramik üretiminde çekirdeklendiricilerin önemli üç özelliği aşağıda verilmiştir [45]:

- Cam oluşum sıcaklığında çabuk eriyebilmelidir,
- Çekirdeklenme için gerekli enerji homojen çekirdeklenme durumuna göre daha düşük olmalıdır,
- Çekirdeklendirici atom veya iyonlar düşük sıcaklıklarda yayılabilmelidir.

3.9. Cam-Seramiklerin Kullanım Alanları

Cam-seramiklerin mühendislik seramikleri olarak ifade edilen genel malzemeler sınıfı içerisinde yer aldığı kabul edilir. Mühendislik bakımından seramiklerin yük altında, özellikle çekme gerilmesi altında kırılabilirliği sürekli olarak üzerinde durulan bir konudur. Bu nedenle, seramik bir malzemeyi kullanma ihtiyacı ortaya çıktığı zaman dizayncılar çok dikkatli davranırlar ve son çare olarak bu malzemeleri kullanırlar. Cam-seramikleri de içerisinde alan seramik malzemeler grubu, genellikle mühendislik uygulamalarında kullanılan malzemelerdir. Diğer herhangi bir malzeme grubununkinden benzemeyen ve bu malzemelerin karşılayamayacağı sertlik, aşınma direnci, oksidasyona, korozyona ve yüksek sıcaklıklara dayanım, boyutsal kararlılık, optik ve diğer geçirim karakterlerinin yanı sıra elektriksel özelliklerinden dolayı özel birtakım uygulamalarda kullanılırlar. Tablo 3.7'de cam-seramik sistemleri, genel özellikleri ve uygulama alanları özetlenmiştir [35].

Tablo 3.7: Cam-seramik sistemleri ve uygulama alanları [28, 34].

SİSTEM (KATALİST)	ANA KRİSTAL FAZ	ÖZELLİK	UYGULAMA ALANI
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (ZrO_2 , TiO_2)	β -kuvars β -spodümen β -ökriptit	Düşük Isıl Genleşme, Yüksek Sıcaklık Direnci, Transparanlık	Mutfak Eşyaları, Teleskop Aynaları, Fırın Üstleri
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (P_2O_5)	$\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$	Dielektrik Özellikler, Kimyasal Direnç	Elektronik Yalıtım, Optik Kodlama, Manyetik Kayıt Kafası, Elektrik Kovanı
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2(\text{TiO}_2$, $\text{P}_2\text{O}_5)$	Kordierit	Radar Geçirgen, Düşük Genleşme, Yüksek Mukavemet	Füze Başlığı, Radar Kubbesi
$\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (F)	Rankinit	Isı Ve Vakum Yalıtımı	Elektroteknoloji, Mikroelektronik Devreler, Kapasitör
$\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (TiO_2)	Selsian BaTiO_3	Yüksek Mukavemet, Termal Şok Direnci	Mutfak Eşyaları
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{K}_2\text{O}$ (F)	Flogopit Mika	Tornalanabilir, Dielektrik Özellikler	Elektroteknoloji, İzolatör Hermetik Eklemler
$\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ (P_2O_5)	Apatit	Vücuda Uyum, Mukavemetli, Kimyasal Direnç	Dişçilik, Vücut Protezleri
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ (TiO_2)	Mg-Al titanat	Sert, Mukavemetli, Aşınmaya Dirençli	İnşaat Malzemesi
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ (ZnO)	Volastonit	Sert, Mukavemetli, Kimyasal Dirençli	Dış Cephe Malzemesi
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{CaO}$ (sülfür, florit, oksit)	Volastonit, Anortit, Piroksen, Diopsit	Sert, Mukavemetli, Aşınma Ve Kimyasal Direnç	Yer Karosu, Dış Cephe Malzemesi, Pompa, Boru

3.9.1. Düşük genleşme katsayısına sahip cam-seramikler

Sıcaklık değişimlerinde boyutsal kararlılığın gerekli olduğu uygulamalarda, iyi iletkenlik ve mekanik özelliklere sahip düşük genleşme katsayısına sahip cam-seramikler kullanılmaktadır. Örneğin, düşük genleşmeli olarak bilinen sinterlenmiş seramiklerden kordierit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) esaslı olanlar yüksek güç civa ark redresörlerinde kullanılırlar. Diğerleri LAS esaslıdır ve ana kristal faz β -spodümen ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) 'dir. Fakat bunların güvenli bir şekilde sinterlenmeleri zordur ve mekanik mukavemetleri düşüktür. Çok düşük termal genleşmelere sahip camlar mevcuttur. Bunların içerisinde en iyi bilineni ergimiş silikadır ve lineer termal genleşme katsayısı $0,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 'dir. Bu malzeme, yüksek termal şok dayanımının gerekli olduğu birçok uygulamalarda (örneğin ısıtıcı elementlerin kılıfları) kullanım alanı bulmakla beraber, mekanik olarak çok zayıftır. TiO_2 ile silika camının takviye edilmesi sonucu lineer termal genleşme katsayısı yaklaşık olarak "sıfır" olan bir cam malzeme üretilmiştir. Bu camlar genellikle teleskop aynalarında kullanılmaktadır. $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ve daha yukarılarda lineer termal genleşme katsayılarına sahip alumina silikat tipi camlar, ergimiş silika ve daha yüksek genleşmeye sahip camlar arasında genleşme köprüsü oluşturarak conta malzemeleri olarak kullanılır [35].

Bununla birlikte, çok düşük genleşmeye sahip malzemeler üretmenin cazip bir yolu temel kristal fazları β -spodümen veya β -ökrüptit ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) olan LAS esaslı cam-seramikleri hazırlamaktır. Bu kristallerin varlığı -4×10^{-6} ile $4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ arasında değişen lineer termal genleşme katsayılarına sahip cam-seramiklerin elde edilmesini sağlar. Çekirdeklenme ve kristal büyütme ısı işlemlerinin kontrolü; düşük veya sıfıra yakın termal genleşme özellikleriyle beraber, malzemelerde yüksek şeffaflık elde edilebilmesini mümkün kılar [35, 56].

Bu malzemelerde yüksek şeffaflık, yüksek çekirdeklenme yoğunluklarının ($\sim 10^{22}$ çekirdek/ m^3) ve 50-100 nm aralığında kristal boyutlarının elde edilebileceği geniş uzun işlemlerin uygulanmasıyla gerçekleştirilir. Düşük genleşmeli şeffaf cam-seramiklerin son yıllardaki en önemli uygulamaları teleskop aynalarıdır. Yüksek şeffaflık ve düşük termal genleşme, cam-seramiklerin lazer uygulamalarında pencere olarak kullanılabilmelerine olanak sağlar [20].

Düşük genleşmeli cam-seramikler ısı değiştiricileri olarak da kullanılır [20]. Bilindiği gibi ideal bir ısı değiştirici için yanma odasından açığa çıkan ısıнын tekrar kazanılması çalışan motorun ekonomik verimi açısından çok önemlidir. Bu

uygulama oldukça yüksek kimyasal ve boyutsal kararlılığı olan ve termal şok açısından yüksek, yani ısı genleşme katsayısı sıfıra yakın veya eksi değerlikli cam-seramik malzemeler için oldukça uygundur [20].

Düşük genleşmeli şeffaf LAS cam-seramiklerinin diğer bir uygulama alanı da ısıya dayanıklı sofra gereçleriyle ocak ve fırın üstlerinde kullanılabilmeleridir. Yüksek mukavemetin yanı sıra, mekanik ve termal şoklara dirençli olan ısıya dayanıklı sofra gereçleri ve ocakla fırın üstleri üretiminde en büyük ticari üreticiler Schott (Almanya) ve Corning (A.B.D.) firmalarıdır [35].

3.9.2. Altlık ve devre uygulamalarında kullanılan cam-seramikler

Alümina seramikler, bir organik bağlayıcı içeren sistemde gerçekleştirilen tozların şerit dökümü gibi tekniklerin kullanımıyla ince kesitli ve ucuz olarak hazırlanabilmekte olup, mikroelektronik altlık ve devre uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte son gelişmeler, diğer altlık ve devre malzemelerinin araştırılmasını ve geliştirilmesini gerekli kılmaktadır [20, 35]. Bunlar:

- 1) Geniş alanlı donanımlar (örneğin, solar hücreler), burada altlığın silisyum gibi aktif elementle, geniş sıcaklık aralıkları üzerinde termal çevrime dayanabilmesi için termal genleşme açısından uyması gerekir.
- 2) Çipe hasarı önlemek için aktif elementten ve devreden ısının uzaklaştırılmasının gerekli olduğu yüksek termal dağılma güç uygulamaları ve
- 3) Yüksek frekans uygulamalarıdır.

Bunların tümünde cam-seramikler kullanılabilmektedir .

Geniş alanlı donanımlar için altlık ve devre uygulamalarında kullanılan cam-seramikler GEC (Alstom Engineering Research Centre, İngiltere) tarafından geliştirilmiştir [35]. Cam-seramiklerin termal genleşme özellikleri bu tür uygulamalar için uygundur. Bu malzemeler klasik yöntemle üretilmiş ana malzemedan dilimler halinde kesilip, daha sonra lazer gibi tekniklerle devre parçaları hazırlamak için işlenirler. Alternatif olarak, şerit döküm gibi yöntemler de kullanılabilir. Şerit döküm yöntemleriyle yapılan cam-seramiklerin diğer bir uygulaması çok katlı devrelerdir. Burada cam-seramikler; ince film kondaktörlerinin çoğunun pişirildiği sıcaklıklar olan 850-900°C sıcaklık aralığında pişirilecek şekilde

dizayn edilirler. Bu yöntem A.B.D.'de IBM firması tarafından uygulanmakta olup, 1600°C sıcaklık aralığının gerekli olduğu alümina çok katlı devrelerine göre önemli avantajlar sağlar [35].

Mikrodalga ve milimetredalga frekanslarında 5-6 arasında değişen dielektrik sabitine, düşük dielektrik kayıplarına, yüksek mukavemetlere ve diğer devre elamanlarına uygun termal genleşmelere sahip cam-seramikler, yüksek frekanslı devrelerde başarıyla kullanılabilir. Bu tip uygulamalarda temel kristal fazın kordierit olduğu MAS esaslı cam-seramikler kullanılır. Bu malzemeler klasik cam-seramik veya şerit döküm yöntemleriyle hazırlanıp yaklaşık olarak 900°C'de pişirilir. Klasik yöntemle hazırlanan malzemeler, mükemmel yüzey kalitesinin elde edilebilmesinden dolayı ince film devre uygulamaları için daha uygundur [35] .

3.9.3. Isıya dayanıklı cam-seramikler

Bir seramik malzemenin yüksek sıcaklıklara dayanma özelliği üretim ve kullanma sıcaklıklarının oldukça yüksek olması gereken birçok uygulamalar için çok önemlidir. Malzemelerin yüksek sıcaklık dayanımlarını arttırarak, daha yüksek refrakterlik özelliği kazandırmak için sialon seramiklerde cam faz yapma ihtiyacından dolayı azot içeren cam-seramikler üretilmiştir [35]. Si-Al-O-N cam-seramikler, sinterleyici olarak çok az miktarda Al_2O_3 ilavesiyle silisyum nitrürün pişirilmesi sonucu elde edilir. Seramik sistemleri üzerindeki takip eden çalışmalarla geniş aralıklarda cam ve cam-seramik bileşimleri hazırlanmıştır. Basınç altında çok daha yüksek azot oranları, yaklaşık olarak % 30'a kadar azot içeren camlar üretilmiştir [35, 41].

Özellikle azotun daha sıkı bağlı bir cam yapısı üretmesinden dolayı camların azot içermesi, özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Yoğunluk, sertlik, elastik modül ve cam geçiş gibi özelliklerin tümü azot miktarının artmasıyla artarken, camların termal genleşmesi azalır [35]. Oksinitrür camlar genellikle kristallendirilebilir. TiO_2 'nin daha ince bir mikroyapı sağlamasına ve camdaki florürün varlığının kristallenmeyi arttırmasıyla birlikte, rafinasyon katalisti olarak da rol oynamasına rağmen bu tür camlarda çekirdeklendirici katalistlere gerek görülmez. Cam-seramiklerde oluşan fazların birazı oksidik yapıdadır. Fakat birçoğunun oksijen ve azotu birlikte içerdikleri de belirlenmiştir. Bu oksinitrür fazların birçoğu, yüksek sıcaklıkta kararlıdır. Örneğin, Nd-Si-Al-O-N sisteminde geliştirilen kristal fazlar 1400-1450°C gibi yüksek sıcaklıklarda kararlıdır.

Oksinitrür cam-seramikler, benzer silikat esaslı cam-seramiklerden daha yüksek mukavemete ve sertliğe sahiptir. Ayrıca yüzeylerinde yavaşça oluşan bir oksit tabakası ile oksidasyona karşı oksinitrürler daha dirençlidir [35].

3.9.4. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan cam-seramikler

Seramik malzemeler, biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılırlar. En çok kullanılan seramik malzeme, aşınmaya ve vücut sıvılarına karşı dayanıklı olan saf alümina ($\text{Al}_2\text{O}_3 > \% 99,5$) 'dır. Cam-seramikler biyomedikal uygulamalarda kemik implantlarıyla diş dolguları olarak kullanılabilirler ve biyo inert (kemikle veya diğer dokularla reaksiyona girmeyen) ya da biyoaktif (kemikle reaksiyona giren ve böylece yekpare yapı oluşturan) olarak sınıflandırılırlar [35].

3.9.4.1. Kemik yerine cam-seramiklerin kullanımı

İnsan kemiğindeki ana inorganik madde biyolojik apatit'dir. Biyolojik apatit, saf olmayan hidroksiapatitin ($\text{Ca}_{10}(\text{PO})_6(\text{OH})_2$) bir türevidir ve Na^+ , K^+ ve $(\text{CO}_3)^{-2}$ gibi diğer iyonları da yapısında bulundurabilir. Bu iyonlar aynı zamanda insana ait fizyolojik ortamda da mevcuttur [57].

Kemik yerine kullanılabilen cam-seramiklerin en büyük avantajı, biyoaktif malzemeler olarak sahip oldukları potansiyellerindedir. Diğer bir avantajı da Al_2O_3 'den daha az aşınma direncine sahip olmasıyla beraber bio inert malzemeler olarak kullanımlarıdır [35]. Apatit gibi kristal fazlara sahip olan cam-seramikler faal kemikle bioaktivite sergilerler. Bu alandaki son gelişmeler malzemenin mukavemetinin artırılmasına ve son ürün şekline yakın şekillendirme kolaylığına doğru yönelmiştir [35]. İnsan kol ve bacaklarıyla karşılaştırılabilen mukavemet değerleri, ortalama kristal boyutu 30 μm olan ve ana kristal fazları $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ile $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_5$ olan $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ bileşimindeki cam-seramiklerle elde edilmiştir. Silisyumun varlığı, kemiğin minerallenme hızının artmasını ve normal iskeletin gelişimini sağlar [35].

Kemik yerine kullanılan diğer bir cam-seramik bileşimi mika tipi kristaller içeren $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}-\text{SiO}_2$ şeklinde kompleks bir bileşimi içeren cam-seramiklerdir. Eğme mukavemetleri 130-180 MPa arasında değişen bu tip cam-seramiklerde ilk kristal faz apatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}/\text{OH})_2$) olup, daha sonra mika kristalleri ($(\text{Na}/\text{K})\text{Mg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) oluşur. Mika kristallerinin olması cam-seramiğin işlenebilmesini sağlamakta ve tıbbi operasyon sırasında daha kolay bir uyumun

oluşmasına neden olmaktadır. Bu tip cam-seramikler, özellikle omurgalarda ve diş kökü implantlarında başarıyla kullanılmaktadır [57].

350 MPa gibi yüksek bir eğme mukavemeti sergileyen, çekirdeklenme katalisti olarak TiO_2 'nin kullanıldığı alüminasilikat tipi cam-seramiklerin yanısıra; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ve MgAl_2O_4 spinel şeklinde iç içe iki kristal faz içeren kompozit yapılı seramiklerde kemik yerine kullanılabilmektedir [57].

3.9.4.2. Dişçilikte cam-seramiklerin kullanımı

Cam-seramiklerin avantajlarından birisi de biyomedikal uygulamalarda kullanılabilmesidir. Doğal dişlere benzer görünüşte yapılan cam-seramiklerin uyumu kişiden kişiye değişmektedir. Diş tacı olarak kullanım için farklı bileşimlerde birçok cam-seramik sistemi çalışılmıştır [35]. Metalik diş protezlerinin üzerine kaplanan potasyum alümina-silikatlar, doğal dişlere benzemesi için renklendirilebilen ve toz yöntemiyle üretilen LAS esaslı cam-seramikler, hassas dökümle dişlerin şekillendirildiği mika içeren cam-seramikler ve hassas döküm yöntemi ile de şekillendirilebilmesine rağmen bütün bir diştten ziyade ince bir kaplama şeklinde uygulanan kalsiyum magnezyum fosfor silikat tipi cam-seramikler bu amaçla çalışılan cam-seramik sistemlerine örnek olarak verilebilir [35].

Çürümüş kısmın temizlenmesinden sonra yerine diş dolgusu yapılması dişçilikteki en önemli uygulamalardan birisidir. Bu amaçla yıllardır metal amalgamlar kullanılmakla beraber son zamanlarda cam ve yukarıda bahsedilen bileşimlerdeki cam-seramikler de kullanılmaya başlamıştır. Bu malzemeler, organik bir reçine ile karıştırılmış cam tozları şeklinde kullanılır. Karışımdaki reçine diş oyuklarını kavrar. Cam-seramiklerin kullanımı ise renklendirmenin yanısıra aşınmaya karşı direnç de sağlar [35].

3.9.5. Aşınmaya dayanıklı boru, plaka, pompa ve yataklarda kullanılan cam-seramikler

Cam-seramiklerin üstün sertlik ve aşınma dirençleri bu tür malzemelerin pompa, valf, plaka ve boru hatlarında kullanılabilmelerini sağlamaktadır. Yine cam-seramiklerin oldukça iyi kimyasal kararlılığı ve korozyon direnci bunların kimya endüstrilerinde yüksek sıcaklıklarda kimyasal sıvıları taşıyan, ileten, depolayan parça uygulamalarında biçilmiş kaftan yapmaktadır [20]. Bu amaçla üretilen cam-seramik malzemeler daha çok yüksek fırın curuflarından ve doğal volkanik kayaç bazaltlardan yapılmaktadır [35].

1960'lardan sonra özellikle demir-çelik curuflarının değerlendirilerek cam-seramik ürünler halinde geliştirilmeleri önem kazanmış ve eski Sovyetler Birliği'nde yürütülen çalışmalar sonucu, bu atıklardan yüksek aşınma ve korozyon dayanımına sahip ve aynı zamanda dekoratif amaçlı dış cephe yüzey kaplamaları ile yer karoları üretilmiştir [14, 35]. Temel yaklaşım olarak bu çalışmalar $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ sistemine ait bazı kimyasal bileşimlerin TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , P_2O_5 ve Co_2O_3 gibi çekirdeklendirici katalistler kullanılarak kristalizasyonu sonucu cam-seramiklerin elde edilmesine dayanır [14].

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ esaslı olan bazalt ince taneli bir volkanik kayadır. Doğal volkanik kayaç bazaltlardan üretilen bazalt cam-seramikleri yüksek sertlik ve aşınma direnci özellikleri ile kimyasal ve mekanik aşınmalara karşı dayanım gerektiren yerlerde (boru, plaka, pompa) kullanılırlar [38, 52].

Cam-seramiklerin atölyede işlenebilmeleri ve mekanik özellikleri bu malzemelerin geleneksel seramiklere göre özel sürtünme yataklarında kullanılabilmelerini sağlamaktadır. Yine oksitlenmeye ve kimyasal etkilere karşı üstün özellikleri sayesinde bu malzemeler, bu tür uygulamalar için çok az kaydırıcı gerektirir [20].

3.9.6. İşlenebilir cam-seramikler

Şimdiye kadar bahsedilen cam-seramik malzemeler, şekillendirme ve ısıtma işlem kademelerinden sonra uygun işleme yöntemleri ile son ürün şekline getirilebilirler [35]. Bunun için, bu tür malzemelerin iyi fiziksel özelliklerinden dolayı sert kesici uçların (elmas, SiC) kullanılması gereklidir [35].

Hacim kristallenmesi gösteren fluormika kristallerinin mevcut olduğu cam-seramik sistemleri en iyi işlenebilir cam-seramik grubudur [20]. Mika tipi cam-seramiklerde

ana kristal faz fluoflogopit ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)'dir [20]. Yaklaşık 20 yıldır işlenebilir mika cam-seramikleri "Macor" markası adı altında A.B.D.'de Corning firması tarafından ticari olarak üretilmekte ve hassas elektrik izolatörleri, vakum besleme yolları, mikrodalga tüp parçaları için pencereler, alan iyon mikroskopları için numune tutucular, sismograf bobinleri ve γ -ışınli teleskop iskeletleri gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. "Macor" malzemelerin geleneksel metal işleme yöntemleri ile hassas olarak işlenebilmesi özellikle yüksek vakum uygulamaları için çok önemlidir.

Son yıllarda diğeri ticari bir mika cam-seramik "Dicor" ismiyle Dentsply firması tarafından dişçilik uygulamaları için geliştirilmiştir. Dicor cam-seramikleri tetrasilisik mika kristallerini ($\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) içermekte olup, Macor'dan daha iyi mukavemet (~ 150 MPa), kimyasal dayanım ve yarı şeffaflık sergilemektedir [20].

3.9.7. Bağlanma uygulamalarında kullanılan cam-seramikler

Cam-seramiklerin en önemli özelliklerinden birisi de sinterlenmiş seramikler ve metaller gibi diğeri malzemelerle bağlanabilme özellikleridir. Böylece yüksek mukavemetli, emniyetli bağlantılar elde edilir. Cam-seramiklerin bağlanmasında geliştirilen temel alanlar aşağıda verilmiştir :

- Yüksek kaliteli sızdırmaz bağlantılar elde etmek için cam-seramiklerin metallerle bağlanması.
- Metallerin kaplanması.
- Yüksek sıcaklık bağlanma ortamında seramiklerin seramikler veya metallerle bağlanması.

3.9.7.1. Cam-seramiklerin metallerle bağlanması

Bu teknoloji özellikle yüksek vakum bütünlüğü gösteren cam-seramik-metal kaplamaların ve contaların üretimi için kullanılır. Cam-seramiklerin ısı genleşme özellikleri çok geniş bir aralıkta değişebildiğinden birçok metal ve alaşıma uyan genleşmelerde malzemeler üretilebilmekte, ayrıca cam-seramikler metal ve alaşımlarla bağlanabilmektedir [58]. Cam-seramiklerin metallerle bağlanmasındaki en önemli avantaj, direk bağlanmanın gerçekleştirilebilmesidir.

Direk bağlanmanın olduğu contalar ilk defa A.B.D.'de General Electric ve İngiltere'de GEC Alstom firmaları tarafından %17 Cr içeren Cr-Fe alaşımının LAS

tipi cam-seramiklerle kaplanmasıyla elde edilmiştir [58]. Bu cam-seramik iyi elektriksel özelliklerinin yanı sıra yüksek mekanik mukavemet (~240 Mpa)'de göstermektedir. Ön oksitlenmiş metal parçalar üzerine erimiş camın santrifüj dökümü veya preslenmesiyle bağlantı gerçekleştirilir. Bu kaplamalar, yüksek voltaj ve akımları değiştirme özelliği ile demiryolu elektrifikasyonunda kullanılabilir. Ayrıca, yüksek vakum ve mekanik bütünlüğün gerekli olduğu vakum cihazlarında da başarıyla uygulanabilmektedir [58].

Direk bağlanmanın olduğu conta kaplamalarına diğer bir örnek olarak Mo'nin ZnO-Al₂O₃-SiO₂ tipi cam-seramiklerle kaplanması verilebilir. Bu kaplama, bağlantı sayesinde yüksek voltaj beslemesi ve vakum sızdırmazlığı sağlar [58].

3.9.7.2 Metallerin cam-seramiklerle kaplanması

Metallerin cam-seramiklerle kaplanma uygulaması direk bağlanma teknolojisinin özel bir durumudur. Uygun bir metal altlığa uygulanabilecek cam-seramik kaplama yöntemleri aşağıda verilmiştir [41, 58]:

1. Daldırma kaplama,
2. Islak sprey,
3. Serigrafi baskısı,
4. Elektroforetik biriktirme,
5. Elektrostatik biriktirme,
6. Plazma sprey,
7. Transfer.

Hemen hemen bütün prosesler, toz şeklindeki camın ya pişirme ya da sonraki ısıtma işlemle kristallendirilmesiyle oluşan cam-seramiğin metale bağlanması ile meydana gelir. Bu metodlar genellikle 50-150 µm kalınlığındaki kaplamaların elde edilmesi için uygulanabilirler. Cam-seramiklerle kaplanmış olan metaller 500 ve daha yukarı voltajlara dayanıklıdır. Daha ince kaplamalar (0,5-5 µm) sol-jel prosesiyle elde edilebilir.

Cam-seramik kaplamalar, farklı birçok uygulamalar için değişik metal ve alaşımlara uyumlu ve kuvvetli bağlanmış olarak elde edilebilirler. Bu tür kaplamalarda cam-

seramiklerin sertlik, aşınma ve korozyon dayanımlarının yanısıra termal dayanım ve elektrik izolasyonu özelliklerinden faydalanılır [41, 58].

3.9.7.3 Cam-seramiklerin bağlanma ortamı

Cam-seramiklerin metallerle bağlanması ve metallerin cam-seramiklerle kaplanması bölümlerinde bahsedilenlerden başka bağlanma teknolojisinin başka bir uygulaması camların camlara, seramiklerin seramiklere veya seramiklerin metallere bağlanmasını gerçekleştirmek için cam-seramiklerin kullanımınıdır [58].

Kurşun borat tipi cam-seramikler, televizyon tüplerinin konik tüp ve ön plaka bölümlerinin bağlanması için kullanılırlar. Bu cam-seramikler, toz süspansiyonların kullanımıyla bağlanma yüzlerine uygulanır. Bağlanmayı sağlamak için yapılan pişirme cam parçaların deformasyonuna yol açarak veya tüp içerisindeki parçalardan herhangi birinin hasarına sebep olacak sıcaklıklardan daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Bunun için 500°C'nin üzerinde bir pişirme sıcaklığına çıkılmaz [58].

Cam ergitme tank fırınlarındaki ana problem, tankın inşa edildiği refrakter bloklar arasındaki bağlantılara camın nüfuz etmesidir. Bu da tank için daha kısa çalışma ömrüne ve aşın korozyona neden olmaktadır. Bu korozyonu azaltmak ve tankın ömrünü arttırmak için $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ cam-seramiklerin kullanımının problemin çözümünde etkili sonuçlar verdiği ve tanktaki refrakter bloklar arasında iyi bağlantılar sağladığı görülmüştür. Blok ve bağlanma malzemesi arasındaki iyi termal genişleme uyumundan dolayı bu bağlar hızlı soğutma oranlarına dayanabilir [58].

Cam-seramik bağlanma ortamı seramik ve metal parçaların bağlanması için kullanılmaktadır. Bu tip bağlantılar için bağlanan parçaların termal genişmeleri geniş bir sıcaklık aralığında termal çevrim özelliğine sahip düşük gerilmeli bir bağlantı sağlamak için birbirine oldukça benzer olmalıdır. GEC Alsthom tarafından geliştirilen bu tip bir bağlantıyla; Y_2O_3 ile stabilize edilen ZrO_2 , LAS cam-seramiğinin kullanımı ile krom çeliğine bağlanmıştır [48].

3.9.8. Motorlarda kullanılan cam-seramikler

Seramik malzemelerin motorlarda kullanımı verimi arttırmakta ve motora daha yüksek sıcaklıklarda çalışma imkanı vermektedir. SiC, Si₃N₄ ve ZrO₂ gibi seramik malzemelerin dizel motorlarında ve gaz türbinlerinde kullanımına yönelik yapılan araştırmalar devam etmektedir [58]. Özellikle oksit olmayan seramikler 1200-1400°C sıcaklık aralığında yüksek mukavemetlerini muhafaza eden turbo yükleyici ve gaz türbinleri için düşünülmektedir. Gaz türbinlerinde seramiklerin kullanımıyla ilgili talebin oldukça yüksek olacağı ve 2000'li yıllarda 40 milyon dolarlık bir pazar bulacağı tahmin edilmektedir. Dizel motorlarının yanma odalarında ve silindirlerde ısı kayıplarını azaltmak ve bir turbo yükleyici yardımıyla daha fazla enerji sağlayarak ısıyı muhafaza etmek için motorlarda ZrO₂ kullanımı geniş bir şekilde araştırılmaktadır.

Cam-seramiklerin genel özellikleri bu malzemelerin dizel motorlarında ve gaz türbinlerinde kullanımına imkan vermektedir. Fakat bu malzemelerin mevcut faydalı birçok özelliğine, yapışkan kaplamalar sağlamasına ve iyi bir şekilde bağlanmış kompozit yapılarına sahip olmasına rağmen cam-seramiklerin bu alanda kullanımına yönelik çok az çalışma yapılmıştır [58]. En önemli cam-seramik gelişmelerinden biri düşük genleşmeli LAS'ın döner ısı değiştiricileri olarak kullanılabilmesidir. Giren havanın ısıtılabilmesi için sürekli dönen cihazın kanatları motordan kaynaklanan sıcak gazları ısıtır. Bu amaçla seramik yataklar ve contalar geliştirilmiştir [58].

Korozyon dayanımını arttırmak için nikel esaslı türbin bıçaklarının cam-seramiklerle kaplanması ve cam-seramiklerin silindirlerde kullanılabilmesine yönelik sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Buna rağmen yakın bir gelecekte cam-seramiklerin dizel motorlarında korozyon dayanımını arttırması ve termal bariyer görevi görmesi amacıyla kullanılması kaçınılmaz olacaktır. Cam-seramiklerin üretim teknikleri ve genel özellikleri bu malzemelerin motorlarda kullanılan çeşitli metal ve alaşımlara yüksek kalitede bağlanabilmesine ve termal genleşme açısından iyi bir uyum sağlayabilmesine olanak vermektedir [58].

3.9.9. Lazerlerde kullanılan cam-seramikler

LAS esaslı düşük genleşme gösteren transparan cam-seramikler Cr⁺³, Nd⁺⁵ veya Eu⁺³ iyonları ile dop edilebilir. Bu iyonlar dop edildikleri malzemelerin ayarlanabilir

lazerler veya ışık veren solar toplayıcılar olarak kullanılabilmelerini sağlarlar. Bu tür malzemeler ayrıca yüksek termal şok direncine sahiptir [58].

Işık veren solar toplayıcıların ve ayarlanabilir lazerlerin verimlilik, absorpsiyon ve emisyon spektra ayrımı ve kararlılık gibi özelliklere sahip olmaları gerekir. Bütün bu özellikler genellikle Cr^{+3} ile dop edilmiş transparan cam-seramiklerde elde edilebilmektedir [58].

3.9.10. Radyoaktif atıkların depolanmasında kullanılan cam-seramikler

Bu zor problemin çözümü için birçok çözüm önerilmiştir. Radyoaktif atıkların depolanması için kullanılan herhangi bir malzeme yalnızca atıklar için değil, aynı zamanda çevreleyen ortam içinde sızmalara karşı nüfuz edilemeyen bir özelliğe sahip olmalıdır [58]. Atık malzemenin cam veya seramik bileşenlerinden biri olduğu durumlar için bu atıkların depolanmasında camlar ve seramikler düşünülmektedir. Cam-seramikler de bu alanda önemli bir potansiyele sahiptir [58]. Ağırlıkça % 20'ye kadar nükleer yakıt atıklarının simülasyonu ile hazırlanan malzemeyi içeren $Na_2O-Al_2O_3-CaO-TiO_2-SiO_2$ tipi cam-seramikler üretilmiştir. Uranyumun camsı fazda toplandığı bu malzemede geliştirilen temel faz sfin ($CaTiSiO_5$)'dir [58].

Nükleer yakıtların depolanmasında bazalt cam-seramiklerinin kullanımına yönelik çalışmalar da yapılmıştır. $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO-Fe_2O_3-Na_2O$ esaslı bazaltlara ağırlıkça % 50'ye kadar radyoaktif atık simülasyon malzemelerinin ilave edilmesiyle temel kristal fazı ojit ($CaFeMg(SiO_3)_2$) olan bazalt cam-seramikleri üretilmiştir [58].

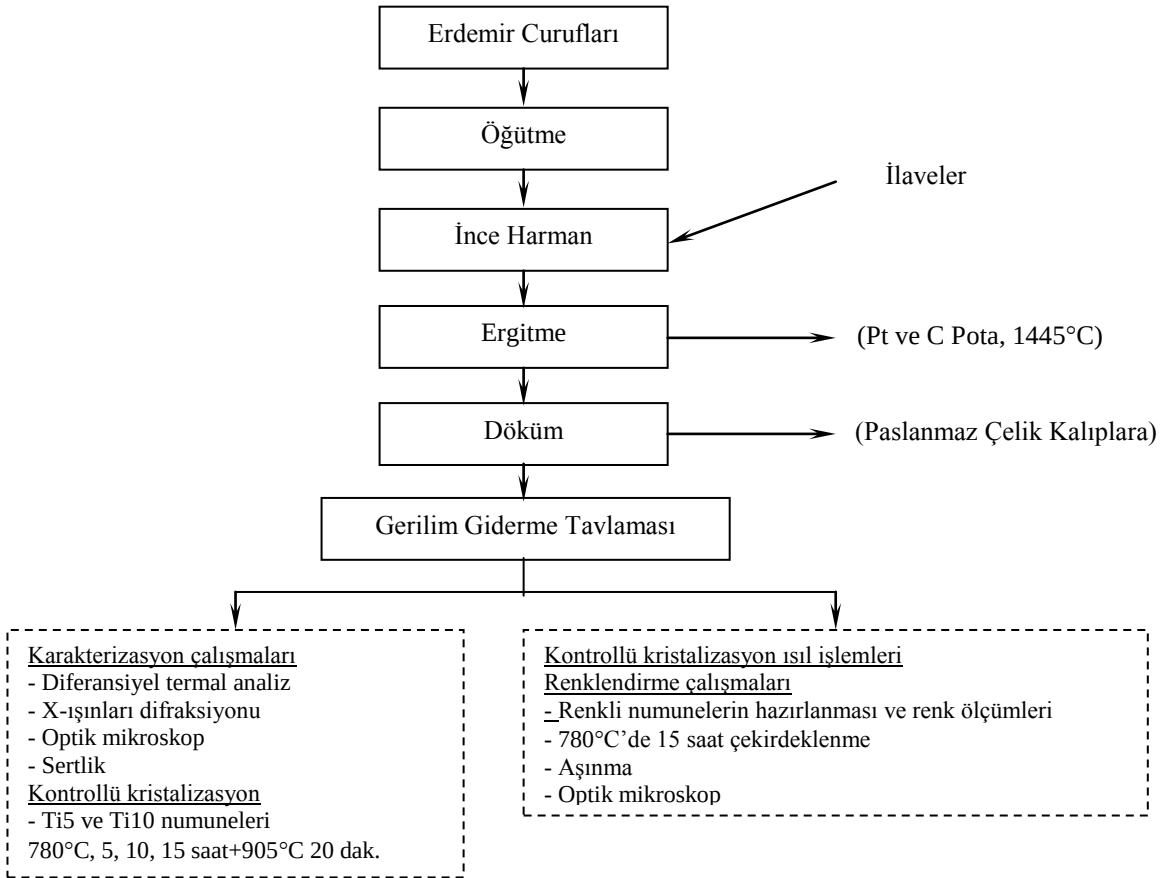
Sfin ve bazalt cam-seramikleri, seramiklere ve camlara (özellikle borosilikat camları) göre daha iyi kimyasal, termal ve mekanik özelliklere sahiptirler. Bu özellikleriyle, radyoaktif atıkların depolanmasında kullanılan borosilikat esaslı camların yerini almaya aday malzemelerdir [58].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yüksek fırın curuflarından renkli cam, cam seramik üretimi ve aşınma özelliklerinin araştırılması kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda Ereğli Demir Çelik Fabrikalarından alınan curuflar kullanılmış ve cam, cam seramik üretimine yönelik olarak Şekil 4.1’deki çalışma programı uygulanmıştır.

4.1. Çalışma Programı

Bu çalışma çerçevesinde Ereğli Demir Çelik Fabrikalarından alınan curuflar kullanılarak cam, cam seramik malzeme üretimi amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda izlenen süreçler Şekil 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.1: Deneysel çalışmalar akım şeması.

4.2. Hammadde Karakterizasyonu

4.2.1. Cam ve cam-seramik üretiminde kullanılan hammaddeler

Yüksek fırın curuflarından cam ve cam-seramik üretiminin deneysel çalışmalarında Ereğli Demir Çelik Fabrikası'ndan sağlanan curuflar kullanılmıştır. Demir-çelik üretimi sırasında fırından alınan curuf bileşimleri az da olsa birbirinden farklı olmaktadır. Bu nedenle Erdemir'den alınan üç ayrı numune, homojenliğin sağlanabilmesi için karıştırılıp etüvde rutubeti giderildikten sonra deneylerde kullanılmıştır.

Bu bileşime cam-seramik ve renkli cam elde etmek için çeşitli oksit katkıları belirli %'lerde eklenerek toz harmanları oluşturulmuştur.

4.2.2. Cam numunelere diferansiyel termal analiz uygulanması

Üretilen numunelerin diferansiyel termal analizleri, Rigaku Thermoflex Thermal Analyzer cihazı ve buna bağlı olan PTC-10A sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Diferansiyel termal analizleri cam ve cam-seramik araştırmalarının ilk adımı ve temelini oluşturmuştur. Numunelerin cam geçiş sıcaklığı (T_g), çekirdeklenme sıcaklığı (T_c) ve kristalizasyon sıcaklığı (T_k) gibi dönüşüm sıcaklıkları bu analizler sonucu belirlenmiştir.

4.3. Numunelerin Hazırlanması

4.3.1. Öğütme işlemi

Curufların öğütme işlemi Fritsch Pulverisette-5 marka hızlı devirli top değirmeni kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca çekirdeklendirici ve renklendirici katkıların ilavesinden sonra da homojenizasyon için aynı değirmenden faydalanılmıştır. Karıştırma işlemlerinde farklı boyutlarda alümina topraklar kullanılmıştır. Alümina topraklar, karıştırma işlemleri boyunca sürekli tartılarak toz karışımının safiyeti kontrol altında tutulmuştur.

Dökümden önce toz hale getirilen numunelere X-ışınları difraktometresi yardımıyla toz analizi yapılmıştır. X-ışınları analizleri için Philips Model PW3710 cihazında $\text{CuK}\alpha$ tüp, 40 kV, 30 mA değerleri kullanılarak 2θ açısı 10° - 70° aralığında çekilmiştir.

4.3.2. Ergitme ve döküm işlemleri

Hazırlanan toz karışımları Heraus marka cam ergitme fırını kullanılarak ergitilmişlerdir. Ergitme sıcaklığı olarak 1445°C belirlenmiş ve bu sıcaklıkta 20 dakika fırında tutulan toz karışımlarının ergimesi sağlanarak 600°C’ de ön ısıtmaya tabi tutulmuş paslanmaz çelik kalıplara döküm yapılmıştır. Dökümle elde edilen cam numuneler 600°C’ ye ısıtılmış olan ısıl işlem fırınlarına konularak gerilim giderme tavlamaşı gerçekleştirilmiştir.

4.3.3. Üretilen cam numunelere uygulanan ısıl işlemler

Diferansiyel termal analiz sonucu belirlenen cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıklarına göre cam numunelere ısıl işlem uygulanmıştır. Bunun için ısıl işlem fırını kullanılmıştır. Bu işlem sırasında çekirdeklenme sıcaklığı 780°C ve kristallenme sıcaklığı 905°C olarak seçilmiştir.

4.4. Cam-Seramik Numunelerin Karakterizasyonu

4.4.1. X-ışınları analizi

Dökümle elde edilen cam numunelerin çekirdeklendirme ısıl işlemi sonrası X-ışınları analizleri yapılmıştır. X-ışınları analizleri için Philips Model PW3710 cihazında CuK α tüp, 40 kV, 30 mA değerleri kullanılarak 2 θ açısı 10°-70° aralığında çekilmiştir.

4.4.2. Optik mikroskop çalışmaları

Elde edilen cam, cam-seramik ve renklendirilmiş numunelerin mikroyapıları Leitz ve Zeiss marka optik mikroskoplar kullanılarak incelenmiş ve değişik büyütmelerde yapı fotoğrafları çekilmiştir.

4.5. Mekanik Testler

Cam-seramik numunelerin mekanik özelliklerini belirlemek için numuneler sertlik ve aşınma testlerine tabi tutulmuşlardır.

4.5.1. Sertlik değerlerinin ölçümü

Numunelerin sertlik deneyleri Vickers elmas karo ucuyla LL Model Tukon Tester mikrosertlik cihazında gerçekleştirilmiştir. Her numuneden ortalama onbeş

mikrosertlik ölçümü yapılmış, bu ölçümlerin ortalama aritmetik ortalamasıyla standart sapmaları belirlenmiştir.

4.5.2. Aşınma değerlerinin ölçümü

ASTM G40-93 standardına göre aşınma, “kullanılan malzemelerin başka malzemelerle (katı, sıvı veya gaz) teması sonucu mekanik etkilerle yüzeyden küçük parçacıkların ayrılmasıyla meydana gelen ve istenilmeyen yüzey bozulması” olarak tanımlanmaktadır [59].

Numunelerin aşınma deneyleri Plint marka pin-on-disk aşınma cihazı kullanılarak yapılmıştır. Malzemeleri aşındırmak için alümina top kullanılmıştır. Burada numuneler için 2N yük ve 500m aşınma mesafesi seçilmiş, 8mm çapında aşınma izi oluşturulmuş ve her numunenin aşınma deneyi sonrası iz profilleri profilometre yardımıyla çıkarılmıştır. Her bir aşınma deneyi sonunda malzemelerin sürtünme katsayıları belirlenmiştir.

4.6. Renk Ölçümleri

Uluslararası standartlarda renkleri ifade etmek için CIE LAB* [60] sistemi kullanılmaktadır. Bu sistem, günümüzde nesnelerin renklerini ölçmede en popüler renk aralıklarından biri ve hemen hemen tüm alanlarda geniş kullanım olanağı bulan $L^* a^* b^*$ renk aralığıdır. Renk aralığı, bir nesnenin ya da ışık kaynağının renginin numaralar gibi bir takım notasyonlar kullanılarak ifade edilmesi metodudur. Buna göre her rengin üç boyutlu bir koordinasyon sisteminde ifade edildiği bir $L^* a^* b^*$ değeri vardır ve bu değerler o nesnenin renginin üç boyutlu bir sistemdeki koordinatlarıdır. $L^* a^* b^*$ de L^* parlaklığı gösterirken, a^* ve b^* renk koordinatlarıdır. $+a^*$ kırmızı yönü, $-a^*$ yeşil yönü, $+b^*$ sarı yönü ve $-b^*$ mavi yönü temsil etmektedir. Üretilen renkli numunelerin $L^* a^* b^*$ değerlerini ölçmede Minolta CM 503i spektrofotometresi kullanılmıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin termal analizi yapılmış, elde edilen cam numunelerin X-ışını difraksiyonu çıkarılmış, optik mikroskop çalışmaları gerçekleştirilmiş, sertlik değerleri ölçülmüş ve Ti5 ve Ti10 kod adlı numunelerin kontrollü kristalizasyonu ile elde edilen cam-seramiklerin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Renklendirme çalışmaları çerçevesinde ise çeşitli bileşimlerde hazırlanan karışımların dökümleri yapılmış ve elde edilen numunelerin renk ölçümleri spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Çeşitli renklerde elde edilen numunelere kontrollü kristalizasyon sonrası aşınma deneyleri uygulanmış, aşınma izi profilleri çıkarılmış ve optik mikroskop görüntüleri alınmıştır.

5.1. Cam ve Cam-seramik Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan Erdemir curufunun kimyasal bileşimi ve tane irilik dağılımı Tablo 5.1’de verilmiştir. Buradan da görüldüğü üzere yapıdaki en büyük bileşenler %35-40’la CaO, %33-38’le SiO₂ ve %13-19 değeriyle Al₂O₃’dır.

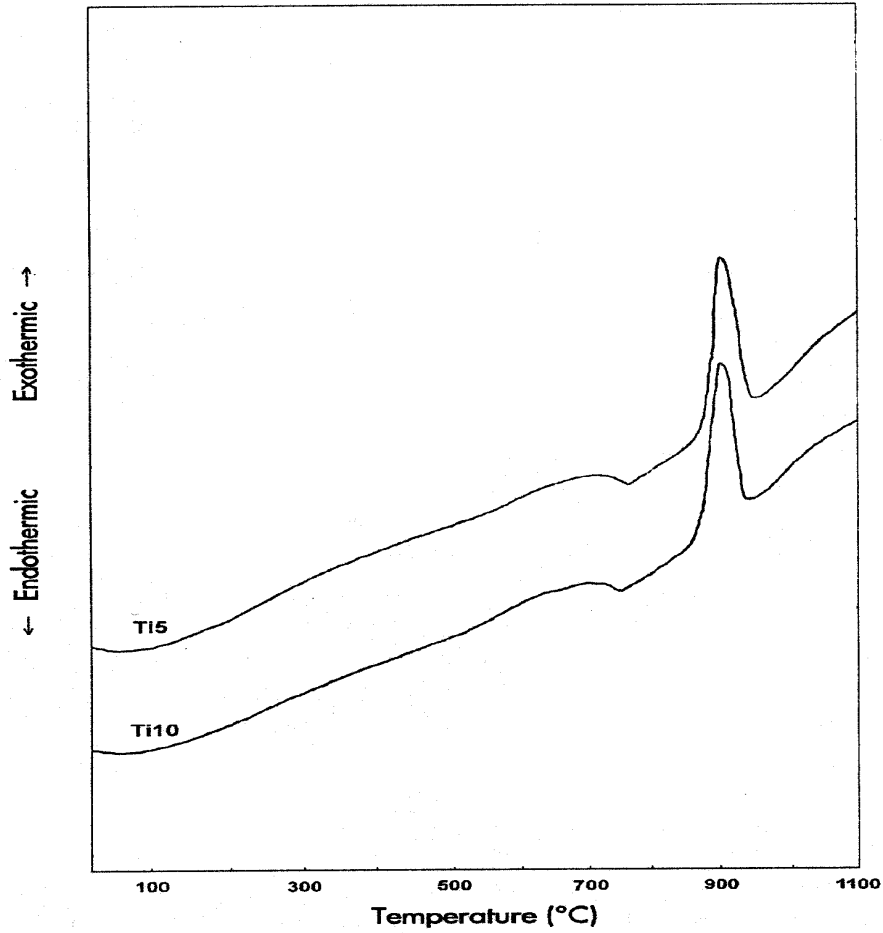
Tablo 5.1: Kullanılan Erdemir curufunun kimyasal bileşimi ve tane irilik dağılımı.

Kimyasal Bileşim		Tane İriliği Dağılımı	
CaO	% 35-40	+ 6.35 mm	% 2.5 max.
MgO	% 5-10	-6.35, +3.15 mm	% 2.5-7.5
SiO ₂	% 33-38	-3.15, +1.60 mm	% 20-40
Al ₂ O ₃	% 13-19	-1.60, +1.00 mm	% 20-30
S	% 1.5 max.	-1.00, +0.40 mm	% 5-15
MnO	% 2.5 max.	-0.40, +0.15 mm	% 5-15
FeO	% 1 max.	-0.15 mm	% 5 max.
K ₂ O	% 2 max.	Rutubet	% 20 max.
TiO ₂	% 1.5 max.	Yığın ağırlığı	0.8-1.2 t/m ³

Toz karışımında çekirdeklendirici katkı olarak TiO₂ kullanılmıştır. Renklendirme çalışmalarıdaysa, cam ve seramik sistemlerde renk verici olarak bilinen oksitlerle birlikte kimi pigment ve metalik katkıları da denenmiştir.

5.2. Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları

Çekirdeklenme ve kristalizasyon şartlarının belirlenebilmesi için %5TiO₂ (Ti5 kod adlı) ve %10TiO₂ (Ti10 kod adlı) katkılı toz numunelerine diferansiyel termal analiz uygulanmıştır. Yaklaşık 9°C/dak ısıtma hızına sahip muful fırında dökümle üretilen cam numunelerin çekirdeklenme ve kristalizasyon deneyleri yapılmıştır. Bu nedenle Şekil 5.1’de verilen DTA eğrilerindeki veriler 10°C/dak ısıtma hızıyla çekirdeklenme ve kristalleşmenin referansı olarak alınmıştır. Burada görüldüğü üzere her iki numune de tek bir ekzotermik pik göstermektedir ve buna bağlı olarak cam geçiş sıcaklığı da gözlenmektedir. Numunelerin cam geçiş sıcaklıkları birbirine yakın olup yaklaşık 760°C’dir. Çekirdeklenme sıcaklığı, cam geçiş sıcaklığının yaklaşık 20°C üzerindeki 780°C olarak belirlenmiştir. Kristalizasyon, maksimum pik sıcaklığı olan 905°C’de gerçekleşmiştir ve tek bir ekzoterm olarak tüm DTA eğrilerinde gözlenmiştir.



Şekil 5.1: Ti5 ve Ti10 numunelerinin diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri.

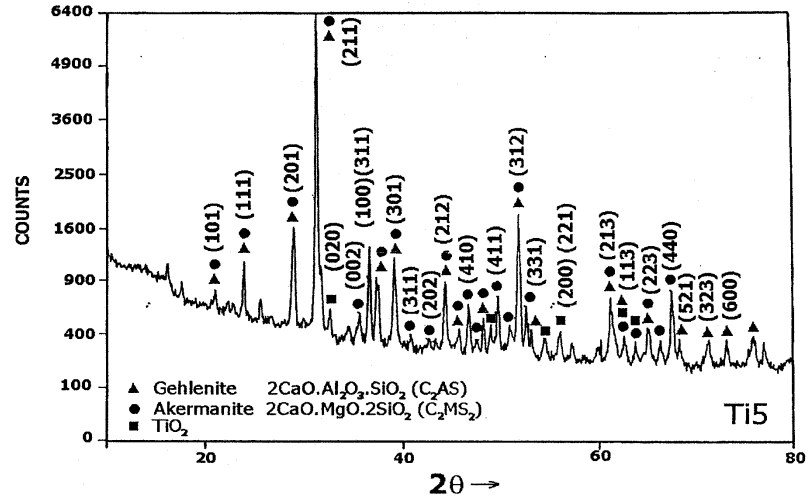
5.3. Cam Numunelerin Mikroyapı ve X-ışınları Analizleri

5.3.1. Ti5 ve Ti10 numunelerinin X-ışınları analizleri

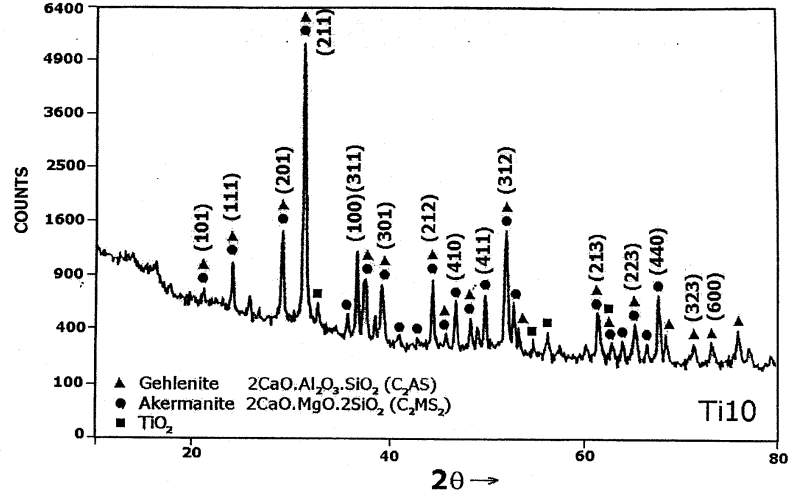
Çekirdeklenmiş curuf esaslı cam-seramik numunelere X-ışınları analizi yapılmıştır. Beklenildiği gibi çekirdeklenme sıcaklıkları bünyede büyük oranda kristalleşmeye yol açmayacağından hiç kristal piki elde edilmemiştir.

Şekil 5.2'de %5 TiO₂ ve Şekil 5.3'de %10 TiO₂ içeren curuf esaslı cam-seramiklerin X-ışınları difraksiyon paternleri sunulmuştur.

Şekil 5.2 ve 5.3'de görüldüğü gibi piklerin gehlenit (Ca₂Al₂SiO₇) ve akermanit (Ca₂MgSi₂O₇) fazlarından olduğu gözlenmiştir. Bu fazların her ikisi de tetragonal kristal yapısına sahiptirler ve kafes parametreleri sırasıyla a = 0,769nm, c = 0,507 nm ve a = 0,783, nm c = 0,501 nm'dır. Ölçülen difraksiyon piklerinin d değerleri standarttan hafif sapmalar gösterdiğinden dolayı kristal fazlarının akermanit ile gehlenit bileşiğinin bir karışımı, hatta katı çözeltisinden olduğu söylenebilir. Gehlenit ve akermanit fazlarını kapsayan melilit katı çözeltisi oluşumu 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda monoklinik mervinit'in (Ca₃MgSi₂O₈) tam dönüşümü ile gerçekleşir.



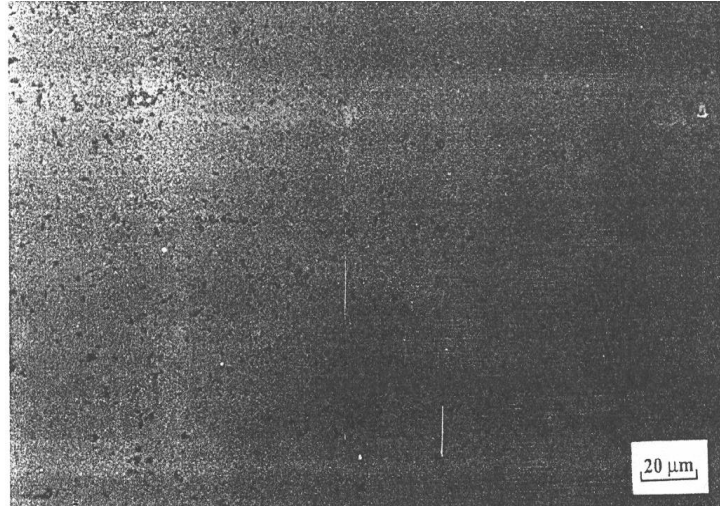
Şekil 5.2: %5 TiO₂ içeren Ti5 numunesinin X-ışınları difraksiyon paterni.



Şekil 5.3: %10 TiO₂ içeren Ti10 numunesinin X-ışınları difraksiyon paterni.

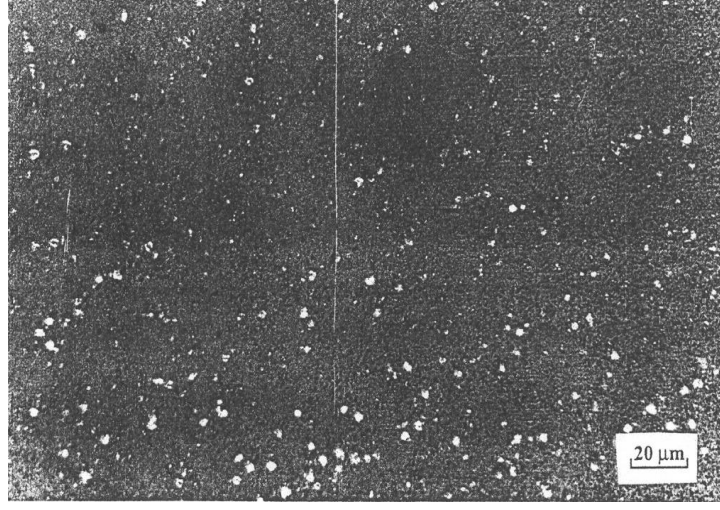
5.3.2. Ti5 numunesinin mikroyapı analizleri

Optik mikroskopu çalışmaları farklı sürelerde çekirdeklenme işlemi uygulanan numunelerde oluşan çekirdek sayılarını belirlemek amacıyla yapılmıştır. Şekil 5.4 ve 5.5'te %5 TiO₂ içeren numunenin 780°C sıcaklığında sırasıyla 5, 10 ve 15 saat çekirdeklenme işlemi sonunda elde edilmiş optik mikroskop fotoğrafları görülmektedir.



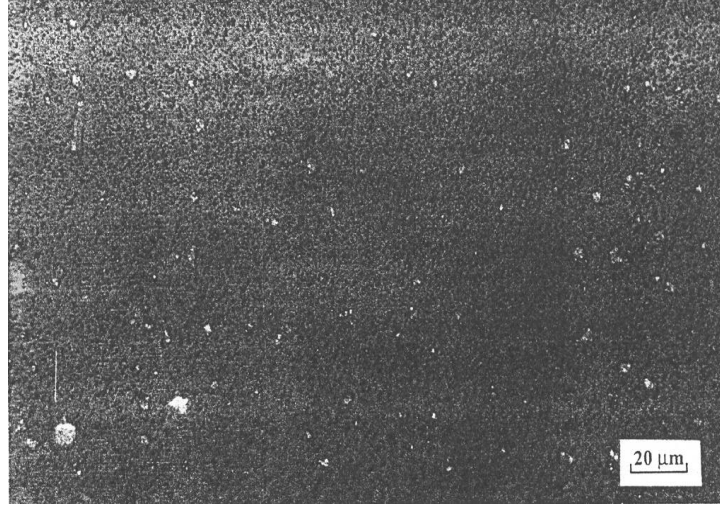
Şekil 5.4: Ti5 (%5 TiO₂ içeren curuf) numunesinin optik mikroskop resmi; 780°C sıcaklığında 5 saat çekirdeklenme işlemi sonucu havada soğutulmuştur.

5 saat çekirdeklenme sonunda yapıda ortalama 4-5 μm boyutlarında gelişigüzel dağılmış koyu oluşumlar matriks yapısında henüz homojen bir dağılımın olmadığını belirtmektedir.



Şekil 5.5: Ti5 (%5 TiO_2 içeren curuf) numunesinin optik mikroskop resmi; 780°C sıcaklığında 10 saat çekirdeklenme işlemi sonucu havada soğutulmuştur.

10 saat çekirdeklenme süresinin sonunda ise koyu oluşumlara sahip partiküller ana cam fazı içerisine dağılmış buna karşın yaklaşık 3-4 μm boyutlarında açık renkli kümeler ortaya çıkmıştır.



Şekil 5.6: Ti5 (%5 TiO_2 içeren curuf) numunesinin optik mikroskop resmi; 780°C sıcaklığında 15 saat çekirdeklenme işlemi sonucu havada soğutulmuştur.

15 saat çekirdeklenme süresi sonunda mikroyapıda oldukça homojen olarak dağılmış yaklaşık 2 μm boyutlarındaki koyu kümeler çekirdeklendirici fazla bunu etrafında kümelenmiş faz oluşumunu göstermektedir. Gerek mikroyapıdaki homojen dağılımı gerekse de boyut olarak nispeten küçük olması dolayısıyla maksimum sayıdaki çekirdek yuvaları 15 saat bekleme sonunda meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu

deneylerin sonucunda, curuf esaslı cam-seramik numuneler için en uygun çekirdeklenme süresi deneysel olarak 15 saat olarak belirlenmiştir .

5.4. Sertlik Ölçümleri

Cam-seramik numunelerin her birinden onbeş değişik noktadan ölçüm yapılarak ortalama sertlik değerleri belirlenmiştir. Tablo 5.2’de farklı ısıtma süreleri için numunelerin ölçülen sertlik değerleri verilmiştir. Bu sonuçlara göre TiO_2 miktarının artışı mikrosertlik değerinin artışı sağlayabilir. Çekirdeklenme süresinin Ti5 numunesi sertlik değerine bir etkisi olmazken Ti10 numunesinin değerlerinde artan çekirdeklenme süresiyle birlikte bir artış olmuştur.

Tablo 5.2: 780°C’de çekirdeklenmiş Ti5 ve Ti10 cam-seramik numunelerinin mikrosertlik değerleri.

Sistem	Çekirdeklenme süresi (780°C’de)	Vickers sertliği
Ti5	5 saat	779.68
	10 saat	759.82
	15 saat	
Ti10	5 saat	784.36
	10 saat	811.20
	15 saat	821.25

Tablo 5.3’de çeşitli sürelerde çekirdeklendikten sonra 905°C sıcaklığında 20 dakika süreyle kristallenmiş numunelerin sertlik değerleri verilmiştir. Bu iki tablo kıyaslandığında, herhangi bir numunenin çekirdeklenme sonrası sertlik değeri kristallenme sonrası sertlik değerinden yaklaşık olarak 130-140 kg/mm² daha fazla olduğu görülebilir. Bu hemen hemen tüm numuneler ve bekleme süreleri için geçerli olan bir durumdur. Yani kristallenme ısıtma işlemi sonunda tüm numuneler, çıkılan yüksek sıcaklığın etkisiyle yumuşamışlardır. Bu da oluşan kristallerin, sıcaklığın etkisiyle matriks fazı içinde büyümesiyle açıklanabilir.

Tablo 5.3: 780°C’de çekirdeklendikten sonra 920°C’de 20 dakika kristallenen Ti5 ve Ti10 cam-seramik numunelerinin mikrosertlik değerleri.

Sistem	Çekirdeklenme süresi Kristallenme:920°C/20dak.	Vickers sertliği (kg/mm2)
Ti5	5 saat	592.80
	10 saat	642.16
	15 saat	600.83
Ti10	5 saat	590.10
	10 saat	602.93
	15 saat	593.40

5.5. Renklendirme Çalışmaları

Renklendirme çalışmalarında amaç, demir-çelik üretiminin bir yan ürünü olan ve büyük bir kısmı atık olarak depolanan curufların dekoratif amaçlı cam-seramik üretiminde kullanılabilmesini sağlayabilmektir.

Renklendirme çalışmalarında karşılaşılan sorun, katkı olmaksızın ergitilip döküldüğünde koyu bir renk veren curufun rengini açmak olmuştur. Bunun için çeşitli renk açıcı katkıları kullanılmıştır. Koyu renkli curuf, renk açıcı olarak düşünülen CoO ve CuO’ e yanıt vermeyip ZnO ilave edildiğinde uygun bir renk vermiştir. Çalışmalar, ZnO’ in farklı oranlarda curufa ilavesinin renk değişimine etkisini belirleme yönünde yapıldığında ise en ideal bileşimin %92 curuf-%8 ZnO olduğu ortaya çıkmıştır. Burada yapılan araştırmalarda curufa farklı miktarlarda eklenen ZnO miktarlarının renk oluşumundaki etkisini belirlemek için denenen tüm curuf- ZnO oranları için L* a* b* değerleri ölçülmüştür. Buna göre Tablo 5.4’de bu değerlerin karşılaştırılması verilmiştir:

Tablo 5.4: Farklı curuf-ZnO bileşimleri için ölçülen L* a* b* değerleri.

Numune Bileşimi	Ortalama L* Değeri	Ortalama a* Değeri	Ortalama b* Değeri
%90curuf-%10ZnO	80.41	-7.936	2.21
%92curuf-%8ZnO	84.36	-7.356	1.61
%95curuf-%5ZnO	74.596	0.6	8.89
%97curuf-%3ZnO	70.963	1.473	9.316

Tablo 5.4’den de görüleceği üzere ZnO %’sinin artışına bağlı olarak ortalama L* değerleri de artmaktadır. Ancak %8’in üzerine çıkıldığında ise ortalama L* değeri tekrar düşmektedir. %90 curuf-%10 ZnO ve %92 curuf-%8 ZnO bileşimleri Tablo 5.4’den de anlaşılacağı gibi birbirine en yakın renkleri vermiştir. %90 curuf-%10 ZnO bileşiminde, L* değerindeki düşüşünün elde edilen renge kötü bir kontrast

vermesi seçimde belirleyici olmuştur. Buna dayanarak %8 ZnO bileşiminin en ideal parlaklık değerini verdiği belirlenmiştir.

Daha sonra yapılan çalışmalarda seramik sistemlerde ve camlarda kullanılan renklendirici katkıları, değişik renkte numuneler elde etmek için %92curuf-%8ZnO bileşimine %1 oranında eklenmiştir. Al_2O_3 , Sb_2O_3 , V_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , ZrO_2 , MnO , CoO , MoO_3 , NiO , P_2O_5 , MgO , Bi_2O_3 ana bileşime eklenen oksitler olup kimi zaman tek tek, kimi zaman da birbirleriyle kombinasyonları denenmiş ve renklendirici etkileri araştırılmıştır. Ayrıca bazı hazır pigmetler, saf Cu ve metalik durumdaki elementler de denenmiştir.

Yapılan dökümlerden elde edilen sonuçlara göre bazı ilavelerin renklenmeye katkıları olmadığı belirlenmiştir. Bi_2O_3 ve Sb_2O_3 ' in renk gelişimine görülür bir katkıları olmadığı görülmüştür. Bunu desteklemek için ölçülen L^* a^* b^* değerleri Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.5: Bi_2O_3 ve Sb_2O_3 ' in renk gelişimine etkilerinin görülmesi için ölçülen L^* a^* b^* değerleri.

Numune Bileşimi	Ortalama L^* Değeri	Ortalama a^* Değeri	Ortalama b^* Değeri
%92curuf-%8ZnO	84.36	-7.356	1.61
%92curuf-%8ZnO +%1 Bi_2O_3	80.506	-6.756	3.43
%92curuf-%8ZnO +%1 Sb_2O_3	78.2	-4.796	1.64
%92curuf-%8ZnO +%1CoO	56.393	-5.06	-16.56
%92curuf-%8ZnO +%1CoO+%1 Bi_2O_3	50.756	-3.12	-16.72
%92curuf-%8ZnO +%1CoO+%1 Sb_2O_3	57.11	-3.53	-15.16

Tablo 5.5'den de görüldüğü üzere %92curuf-%8ZnO bileşimine %1 oranında eklenen Bi_2O_3 ve Sb_2O_3 , L^* a^* b^* değerlerinde bariz değişimler sağlamamaktadır. Burada L^* değerlerindeki çok küçük miktarlardaki düşüşler ile a^* ve b^* değerlerindeki ufak farklılıklar yeni bir renk oluşumunu desteklememektedir. Sadece %92curuf-%8ZnO ile elde edilen rengin gözle ayırt edilemeyecek tonları olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Yine aynı şekilde %92curuf-%8ZnO +%1CoO bileşimine eklendiklerinde de renk gelişimine katkıları olmadığı daha belirgin bir şekilde görülebilmektedir. Ana bileşimde elde edilen “mavi” renk, Bi_2O_3 ve Sb_2O_3 eklendiğinde de değişmeksizin gözlenmektedir. Bu katkıların, %92curuf-%8ZnO

+%1CoO bileşimine eklenmesiyle L^* a^* b^* değerlerinde rakamsal olarak hemen hiç bir değişiklik olmaması bunun ispatıdır

Yapılan deneyler sonunda %92curuf-%8ZnO bileşimine çekirdeklendirici olarak ilave edilen TiO_2 ' nin cam numunelerin rengine olumsuz etki ettiği görülmüştür (Şekil 5.7 ve 5.8).



Şekil 5.7: %92curuf-%8ZnO bileşiminin 1445°C' de dökümüyle elde edilen renk.



Şekil 5.8: %92(curuf+%10TiO₂)-%8ZnO bileşiminin 1445°C' de dökümüyle elde edilen renk.

Renklendirme çalışmalarındaki amaçlardan biri de kullanılan oksitlerin çekirdeklendirici etkilerinin araştırılması olmuştur. Zira daha önce belirlendiği, ve Şekil 5.7 ve 5.8'den de açıkça görüleceği üzere, TiO_2 ' nin varlığında renk koyuya doğru gitmiştir. Buradan hareketle toz karışımlarına renklendirici olarak eklenen oksitlerin çekirdeklendirici etkileri de olabileceği düşünülmüştür. Bu nedenle ilave oksitlerin renklendirici etkilerinin yanısıra çekirdeklenmeye etkileri de önemli konuma gelmiştir.

Seçilen bir grup numune 780°C' de 15 saat çekirdeklenme ısı işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işlem sonrası yapıda meydana gelebilecek bir değişikliğin neden olabileceği renk değişimini belirlemek için, ısıl işlem görmüş ve görmemiş numunelerin fotoğrafları çekilmiştir. Şekil 5.9, 5.10, 5.11, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 ve 5.16 da bunlardan birkaçı verilmiştir. Elde edilen gerçek renklerin, numunelerin iç yapısında hakim oldukları düşünülerek, numuneler fotoğraflanırken en uygun renkleri görebilmek ve bu bölgelerden görüntü alabilmek için çoğu zaman

numuneleri kırmak gerekmiştir. Aşağıdaki sekiz şekilde aynı bileşime sahip numunelerin ısıtıl işlem gören ve ısıtıl işlem görmeyen parçalarının fotoğrafları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Şekil 5.9’da numunelerin üst kısımlarında görülen kalıntı parçacıkları grafit potada ergitme sırasında oluşup sıvı camın üzerinde gözle gözlenebilen ve dökümde cam numunelerin üst yüzeylerinde kalan ince curuf tabakasına aittir.



a



b

Şekil 5.9: a- %92curuf-%8ZnO karışımının 1445°C’ de grafit pota kullanılarak dökümüyle elde edilen cam numune, b- Aynı şartlarda dökülmüş cam numunenin 780°C’ de 15 saat çekirdeklenme ısıtıl işlemi uygulandıktan sonraki fotoğrafı.

Şekil 5.10’da %92curuf-%8ZnO ana bileşiminin platin potada 1445°C’ de yapılan dökümü görülmektedir. Bu şekillerden de görüldüğü üzere, döküm yapıp gerilme giderme tavlaması yapılan cam numune parlak ve şeffaf bir yapıya sahipken 780°C’ de 15 saat çekirdeklenme ısıtıl işlemi gören numune mat bir görünüme sahiptir.



a



b

Şekil 5.10: a- Isıtıl işlem görmemiş numunenin resmi b- 780°C’ de 15 saat çekirdeklenme ısıtıl işlemi gören numunenin resmi.

%92 curuf-%8 ZnO + %1 CoO bileşiminin grafit pota kullanılarak yapılmış dökümlerinde ise Şekil 5.11'deki sonuçlar elde edilmiştir. Burada da bir önceki şekilde değinilen ısıtım işlem sonrası rengin matlaşması net bir biçimde görülmektedir.



a



b

Şekil 5.11: a- 1445°C' de grafit potada yapılan dökümün resmi, b- Aynı şartlarda dökülmüş cam numunenin 780°C' de 15 saat çekirdeklenme ısıtım işlemi uygulandıktan sonraki resmi.

Yine %92 curuf-%8 ZnO + %1 CoO bileşiminin aynı döküm şartlarında platin pota kullanılarak yapılan dökümüyle elde edilen numunelerin ısıtım işlem öncesi ve ısıtım işlem sonrası görüntüleri Şekil 5.12'de verilmiştir:



a



b

Şekil 5.12: a- Isıtım işlem görmemiş numunenin resmi, b- 780°C' de 15 saat çekirdeklenme ısıtım işlemi gören numunenin resmi.

Açık kobalt pigment kullanılarak yapılan denemelerde ise daha canlı renkler elde edilmiş ve bu numuneye de 780°C'de 15 saat çekirdeklenme ısıtım işlemi uygulanmıştır. Isıtım işlem öncesi ve sonrası elde edilen renkler Şekil 5.13'de verilmiştir.

Şekil 5.13, 5.14, 5.15 ve 5.16'da farklı bileşimler denenerek elde edilen renkler verilmiştir.



a



b

Şekil 5.13: a- %92Cu-8ZnO + 1% açık kobalt bileşiminin 1445°’ de grafit potada yapılan dökümünün resmi, b- 780°C’ de 15 saat çekirdeklenme ısıt işlemleri gören numunenin resmi.



a



b

Şekil 5.14: a- %92Cu-8 ZnO + 1% Al₂O₃ + 1% Sb₂O₃ bileşiminin grafit potada dökümüyle elde edilen numunenin resmi, b- 780°C’ de 15 saat çekirdeklenme ısıt işlemleri gören numunenin resmi.



a



b

Şekil 5.15: a- %92Cu-8 ZnO + 1% V₂O₅ bileşiminin grafit potada dökümüyle elde edilen numunenin resmi, b- 780°C’ de 15 saat çekirdeklenme ısıt işlemleri gören numunenin resmi.

Burada da ısıtıl işlem görmüş ve görmemiş numuneler arasındaki yüzey farkı net bir biçimde görülebilmektedir. Daha önceki örneklerde olduğu gibi, ısıtıl işlem görmeyen parça parlak bir yüzey görüntüsü sergilerken diğerinde mat bir görünüm söz konusudur.



a



b

Şekil 5.16: a- %92curuf-%8 ZnO + %1 Fe₂O₃ bileşiminin grafit potada dökümüyle elde edilen numunenin resmi, b- 780°C’ de 15 saat çekirdeklenme ısıtıl işlemi gören numunenin resmi.

Bu değerlendirmeler sonucu aynı numunelerin ısıtıl işlem öncesi ve sonrası, uygulanan çekirdeklenme ısıtıl işleminin numunelerde meydana getirebileceği olası bir yapı değişikliğine paralel olarak renk değişimleri olup olmadığı gözlenmiştir. Numunelerden ısıtıl işlem öncesinde ve ısıtıl işlem sonrasında alınan L* a* b* değerleri bu konuda ışık tutmuştur. Tablo 5.6’da bu değerler görülmektedir:

Tablo 5.6: ısıtıl işlem öncesi ve sonrası L* a* b* değerlerinin karşılaştırılması.

Numune Bileşimi	Isıl İşlem Öncesi L* a* b*	Isıl İşlem Sonrası L* a* b*
%92curuf-%8ZnO-Grafit Pota	86.38 -5.41 4.93	85.86 -5.80 2.88
%92curuf-%8ZnO-Platin Pota	29.92 -0.12 -0.33	33.56 -1.39 -4.91
%92curuf-%8ZnO + %1CoO-Grafit Pota	54.71 -5.48 -16.93	55.59 -4.80 -13.23
%92curuf-%8ZnO + %1CoO-Platin Pota	32.74 0.83 5.30	30.99 0.90 5.78
%92curuf-%8ZnO + %1Açık kobalt pigment-Grafit Pota	57.03 -9.18 1.14	57.43 -10.92 2.69
%92curuf-%8ZnO+ %1Al ₂ O ₃ + %1Sb ₂ O ₃ -Grafit Pota	69.88 -1.30 5.28	70.92 1.17 5.06
%92curuf-%8ZnO + %1V ₂ O ₅ -Grafit Pota	69.54 -0.43 4.04	69.31 -0.53 5.23
%92curuf-%8ZnO + %1Fe ₂ O ₃ -Grafit Pota	68.32 -2.44 8.07	67.30 -0.54 11.10

Tablo5.6'dan da görüleceği üzere uygulanan ısıt işlemin, numunelerin renklerini değiştirmeye yönelik bir etkisi olamamıştır. Ana renkler korunmakla birlikte sadece ton farklılıkları olmuştur. 780°C' de 15 saat çekirdeklenme ısıt işlemi gören numunelerin renklerinde ilk duruma göre bir matlaşma olduğu gözlenmiştir.

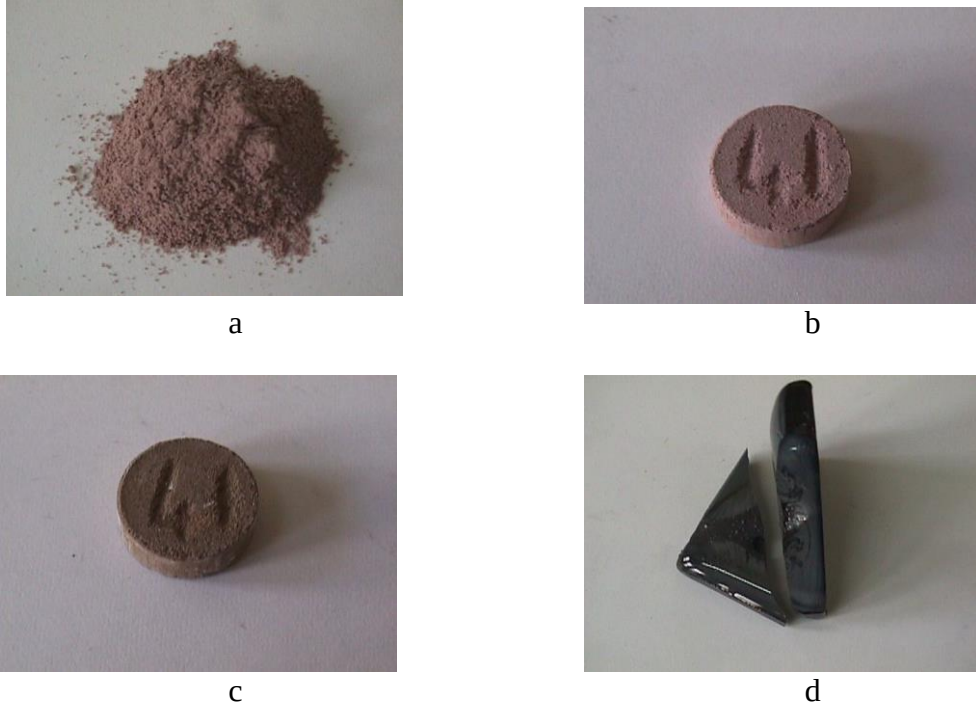
Yapılan deneylerde, seri döküm yapabilmek için grafit pota kullanılmıştır. Bazı bileşimler için ise hem grafit hem de platin potada ergitme yapıp döküm yapılmıştır. Tüm dökümler 600°C' de ön ısıtmaya tabi tutulmuş kalıplara yapılmıştır. Bu dökümlerde ilginç sonuçlar elde edilmiştir; öyle ki, aynı bileşime sahip toz karışımlarının grafit ve platin pota kullanılarak yapılan dökümleri ile elde edilen camların renkleri birbirinden farklılık göstermiştir. Bunun nedeninin, ergitme sırasında grafit potadan yüksek sıcaklıkta az miktarda da olsa ergimiş durumdaki cama karbon yayınması olduğu düşünülmektedir.

Elde edilen renkli camların yeniden dönüşümü sadece birkaç bileşim için denenebilmiştir. Renk tekrarlanabilirliğini de belirlemek için yapılan deneylerde platin pota kullanılmıştır. Yapılan ilk dökümden sonra üretilen cam, değirmende alümina bilyeler kullanılarak öğütülmüş ve daha sonra yeniden döküm yapılmıştır. Aynı işlem bir kez daha tekrarlanıp daha önceki şartlarda tekrar döküm yapılmıştır. Bu üç dökümde de aynı renk gözlenmiştir. Buna dayanarak renklerin tekrarlanabilirliğinden söz etmek mümkün olmuştur.

Yapılan bir diğer çalışmayla, hazırlanan toz karışımlarından sinterleme yoluyla renk değişimi olup olmayacağı araştırılmıştır. Bunun için 4.5 ton yük uygulanarak 12 mm çapında numuneler hazırlanmıştır. Burada amaç, numuneleri cam geçiş sıcaklığının altında bir sıcaklığa çıkarıp, renk değişimlerinin gözlenmesi ve sinter sonrası yoğunluklarının belirlenmesi olmuştur. Böylelikle sinterlemek suretiyle, hazırladığımız numunelerde, cam ve cam-seramik malzemelerin yoğunluklarına ulaşıp ulaşılamayacağı araştırılmıştır. Pres numuneler farklı birkaç sıcaklığa çıkarıldıklarında 1300°C ve 1150°C' lerde deney şartları nedeniyle 1 saat sonunda erimişlerdir. Ancak deney sıcaklığı olarak 1000°C seçildiğinde ise numunelerin sinterlenmesi başarılabilmektedir. Daha sonra numunelere Arşimet Yoğunluk Ölçümü' ne göre bir takım prosedürler uygulanmış ve yoğunlukları hesaplanmıştır. Ortalama 2.07-2.30 gr/cm³ olarak bulunan değerler, cam-seramikler için 2.42-5.88 gr/cm³ arasında dağılım gösteren yoğunluk değerleriyle karşılaştırıldığında istenilen sonuçlara ulaşılamadığı görülmüştür. Ancak deney şartlarından kaynaklanan

olumsuzlukların giderilmesiyle daha yüksek sıcaklıklarda pres numunelerinin ergimeden sinterlenmesinin gerçekleştirilebilmesi durumunda yukarıda belirtilen yoğunluk değerlerine ulaşılacağı düşünülmektedir. Bu şartlar sağlandığında sinter yoluyla da döküm ile elde edilen renklere ulaşılması olası olabilecektir.

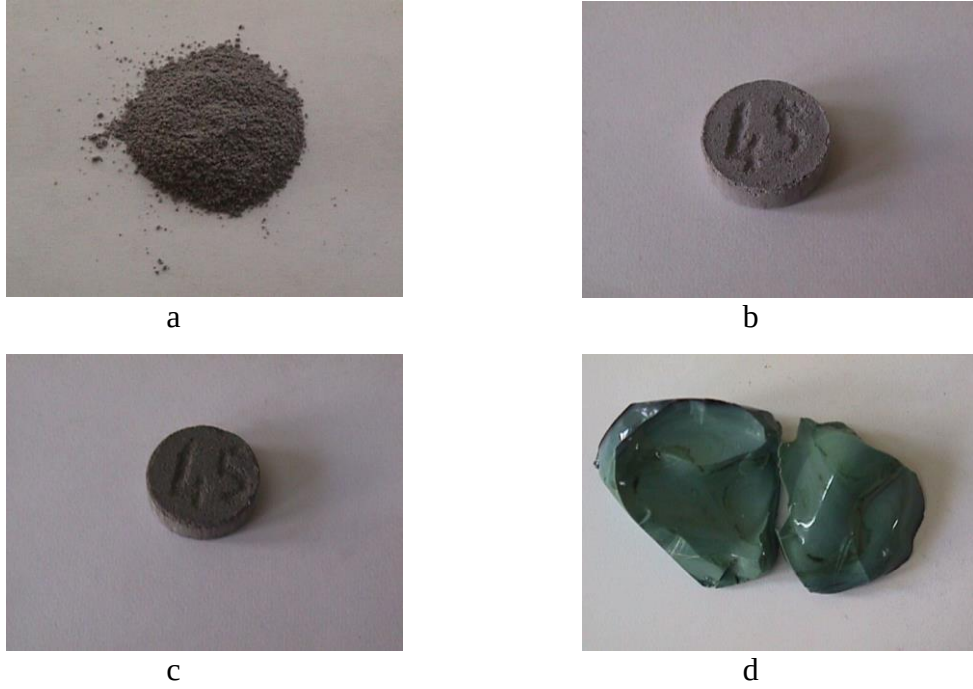
Şekil 5.17 ve 5.18, numunelerin toz halindeki renkleri, preslenmiş ancak sinterlenmemiş haldeki renkleri, 1000°C’ de sinter sonrası renkleri ve 1445°C’ de dökümle elde edilmiş cam numunelerin renkleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Toz numuneleri hazırlanırken karıştırma işleminin homojen olması istendiği için, tüm toz harmanları standart olarak alümina bilyeler kullanılarak 30 dakika süreyle değirmende karıştırılmıştır. Curuftan gelen iri tanelerin de öğütülmesi sağlanarak optimum bir tane boyutuna ulaşılmıştır. Ayrıca burada yapılan döküm çalışmalarında aksi belirtilmedikçe grafit pota kullanılmıştır.



Şekil 5.17: a- Toz numune, b- Pres numune, c- Pres + sinterlenmiş numune , d- Cam numune.

%92curuf-%8ZnO + %1Fe₂O₃ + %1NiO bileşimi için yapılan çalışmada yapılan işlemlerin akışı yukarıdaki şekillerde görüldüğü gibi olmuştur. Burada toz numune, ana bileşimimize diğer iki katkı oksit eklendikten sonra karıştırılmak suretiyle hazırlanmıştır. Başlangıç toz karışım rengi kırmızıyken, uygulanan ısıl işlemle pres numunede ve yapılan dökümle cam numunede bu renk görülmemiştir. NiO’ in döküm renginde etkili olduğu düşünülebilir. Çünkü NiO bulunan tüm bileşimlerde

Şekil 5.17’de d-şıkında görülen cam numunenin rengine yakın renkler elde edilmiştir. Bu da NiO’ in renk üzerinde dominant bir etkisi olabileceğini akla getirmiştir.



Şekil 5.18: a- Toz numune, b- Pres numune, c- Pres + sinterlenmiş numune, d- Cam numune.

Yukarıdaki şekilde de %92curuf-%8ZnO + %1 açık kobalt (doğa) bileşiminin üretim akışı görülmektedir. Ana bileşime sadece bir katkı maddesi eklenmiştir. Eklenen kobalt pigmenti beklenenin aksine mavi renk yerine hoş bir yeşil renk vermiştir. Ancak yine sonuç cam numunesinde görülen renk sinterlenen numunede gözlenememiştir.

Şekil 5.19’da %92curuf-%8ZnO + %1 açık kobalt (doğa) + %1turkuaz bileşiminin karıştırma, sinterleme ve döküm işlemleri sonrası görüntüleri verilmiştir. Burada bir önceki şekilde verilen bileşime, turkuaz pigmenti eklenerek yeni bir toz karışımı hazırlanmıştır. Toz karışımında ve sinter numunede turkuaz rengi hakim görünürken, döküm ile elde edilen cam numunede kobalt pigmentinin verdiği yeşil rengin hakim oluşu görülmüştür. Yani döküm sonucunda yapıda hakim olan renk bir önceki şekilde de görüldüğü gibi kobalt pigment tarafından sağlanmıştır.



a



b



c

Şekil 5.19: a- Toz numune, b- Sinter numune, c- Cam numune.



a



b



c

Şekil 5.20: %92(curuf+%5TiO₂)-%8ZnO bileşimi için: a- Pres numune, b- Sinter numune, c- Cam numune.

Şekil 5.20’de çekirdeklendirici katkı olarak ilave edilen TiO_2 ’ nin 100 gr’ lık bir toz karışımındaki yüzdesi %4.6 olmaktadır. Bu oranda eklenen TiO_2 ’ nin cam rengini yeşilden koyu gri bir renge döndürdüğü görülmüştür. Oysa %1 oranında eklendiğinde ana toz bileşeninin renginin korunduğu bilinmektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere artan TiO_2 %’ si sonuç rengimize etki etmiştir; bu etki artan % ile rengin yeşilden daha koyu olan gri ve tonlarına doğru kayması olarak belirlenmiştir. Amacımız daha canlı olan renkleri üretmek olduğuna göre yüksek %’lerde TiO_2 ’ in renk oluşumunu kötü yönde etkilediğini düşünebiliriz.

Şekil 5.21’de görüldüğü üzere, Fe_2O_3 ’ in toz karışımlarına kırmızı renk pigmenti olarak eklenmesi düşünülmüştür. Ancak ana bileşimimize ne tek olarak eklendiğinde, ne de diğer katkılarla eklendiğinde kırmızı renk elde edilememiştir. Toz karışımında hakim olan kırmızı renk, sinterleme ile hemen hemen ortadan kalkmış, dökümden sonra ise farklı bir renk oluşmuştur.



a



b

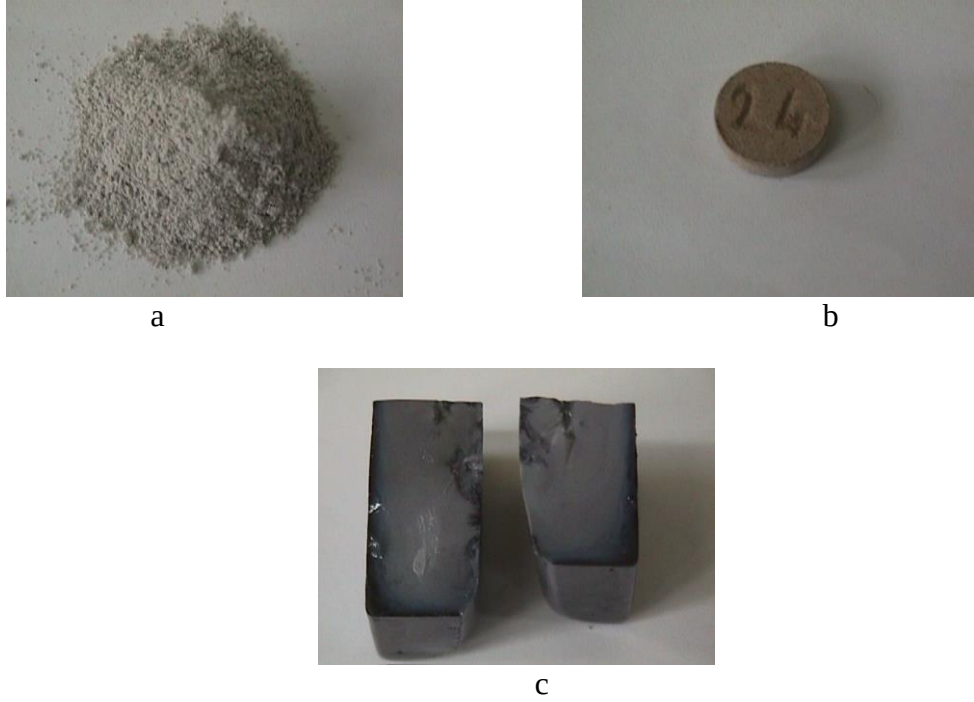


c

Şekil 5.21: %92curuf-%8ZnO + %1 Fe_2O_3 + %1 V_2O_5 bileşimi için: a- Toz numune, b- Sinter numune, c- Cam numune.

Şekil 5.22’de, %92curuf-%8ZnO + %1 TiO_2 + %1NiO bileşimi için yapılan çalışmanın sonuçları resimlenmiştir. Renk değişimine etki eden iki oksit katkının bir arada etkisini görmek için bir çalışma yapılmış ve her bir katkıdan ana bileşime %1 oranında ilave edilmiştir. Burada da, daha önceki bir çalışmada denendiği üzere NiO renklendirici katkı olarak kullanıldığında mavi-gri tonunda elde edilen renge yakın

bir renk elde edilmiştir. Her iki dökümde de ortak katkı maddesinin NiO olduğu düşünülürse sonuç renge etki eden katkının NiO olduğu düşünülebilir.



Şekil 5.22: a- Toz numune, b- Sinter numune, c- Cam numune.

Şekil 5.23’de görülen %92 curuf-%8ZnO + %1MoO₃ bileşimi üzerinde çalışılırken ilginç bir sonuçla karşılaşılmıştır. Tüm numunelere uygulanan ergitme ve döküm şartlarının değiştirilmeden uygulandığı bu bileşimde döküm sırasında tam olarak ergime olmadığı görülmüştür. Bunun sonucu olarak döküm numunesi d ve e’ de daha net görüldüğü gibi bir yapı sergilemiştir. Burada da görüldüğü üzere yapıda ergimemiş toz karışımı ve kısmi ergimeler sonucu oluşan cam bir arada bulunmaktadır. Bunun nedeninin %1 oranında renklendirici katkı olarak eklenen ve yüksek bir ergime sıcaklığına sahip olan MoO₃’ in, toz karışımın ergime sıcaklık aralığını yükseltmesi olduğu düşünülmüştür. Toz karışımında MoO₃ tozları konsantrasyonunun yüksek olduğu bölgelerde tam olarak ergime gerçekleşmemiş ve şekildeki döküm sonucu elde edilmiştir. Farklı bir çok bileşeni olan toz karışımının tek bir ergime sıcaklığı olmasından bahsedilemez, bu nedenle sıcaklık ergime aralığı ifadesi kullanılmıştır.



a



b



c



d



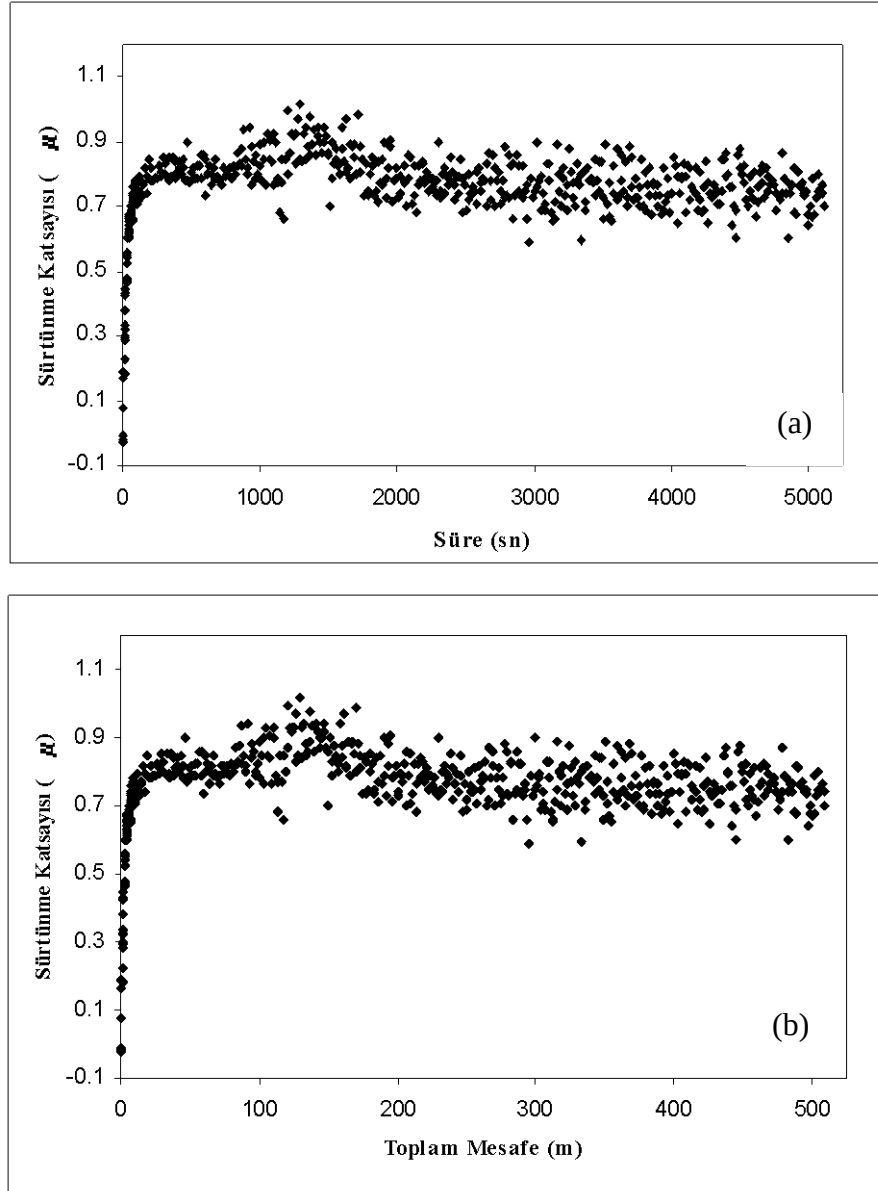
e

Şekil 5.23: a- Toz numune, b- Pres numune, c- Pres + sinterlenmiş numune, d- Dökümü yapılan numunenin üstten görünüşü, e- Dökümü yapılan numunenin kesitten görünüşü.

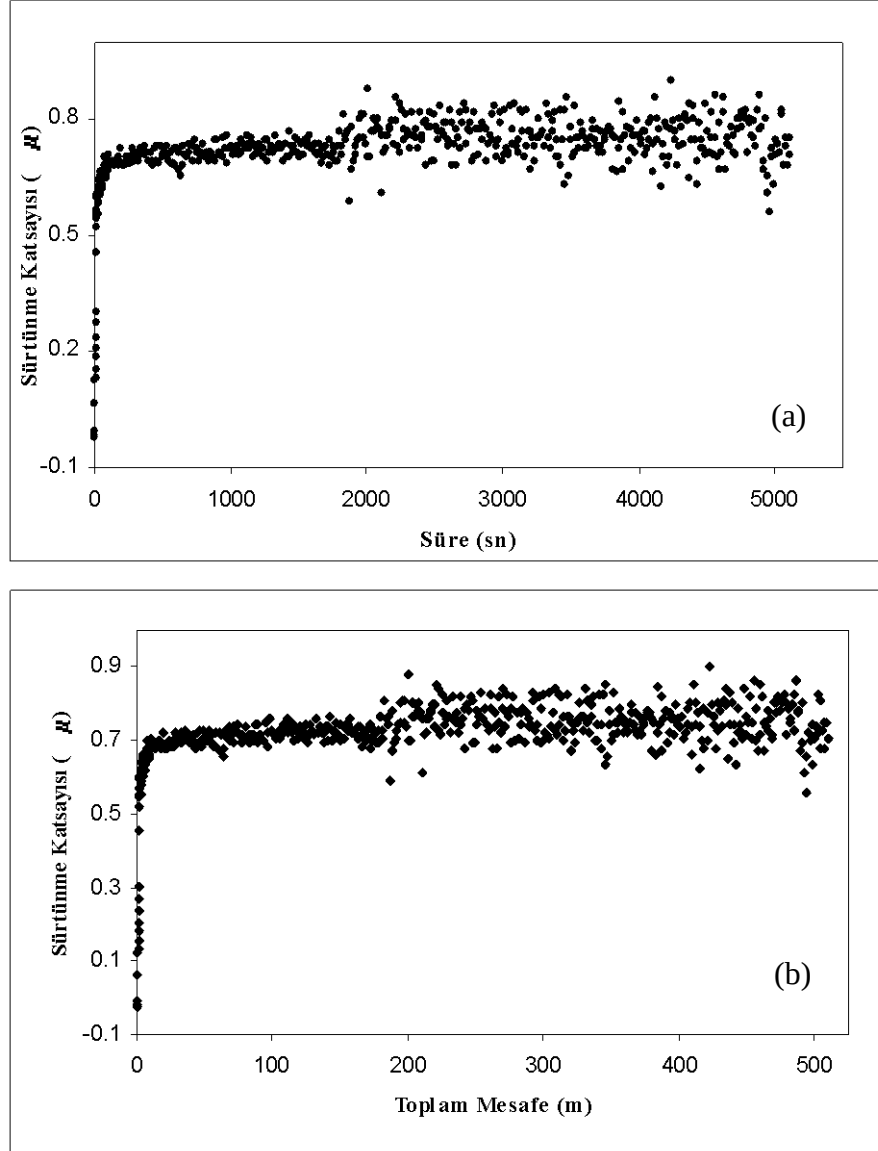
5.6. Renkli Numunelerin Aşınma Deneyleri

1445°C’de dökümleri gerçekleştirilen numunelerin aşınma özelliklerinin belirlenmesi için disk üzerinde top (pin-on-ball) deney düzeneği kullanılmıştır. Sürtünme katsayıları belirlenerek aşınma izleri incelenmiştir. Aşınma deneyleri 2N normal yükte, 4 mm iz yarıçapında, 0.1 m/sn (238 rpm) hızda, 500 m kayma mesafesinde alümina bilye kullanılarak yapılmıştır.

%92 curuf-%8ZnO bileşimindeki cam ve 780°C’de 15 saat çekirdeklendirme ısıt işlemleri görmüş numunelere uygulanan aşınma testleri sonunda elde edilen sürtünme katsayısı-zaman, sürtünme katsayısı-mesafe ilişkileri, Şekil 5.24 (a, b) ve Şekil 5.25 (a, b)’de grafiklendirilmiştir. Ayrıca oluşan izlerin derinlik ve genişliğini belirleyebilmek için profilometre kullanılarak her bir numunenin iz profilleri çizilmiştir.



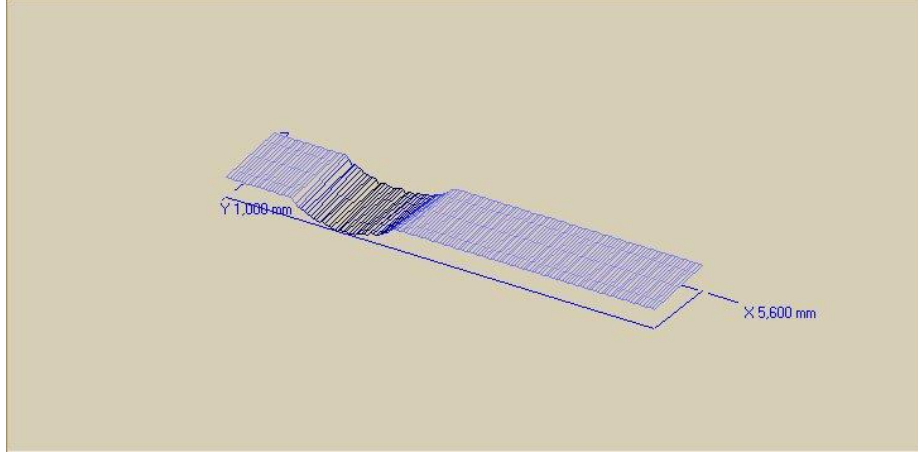
Şekil 5.24: %92 curuf-%8ZnO bileşimindeki cam numuneye uygulanan aşınma testine göre; (a). Sürtünme Katsayısı-Süre, (b) Sürtünme Katsayısı-Mesafe arasındaki ilişki.



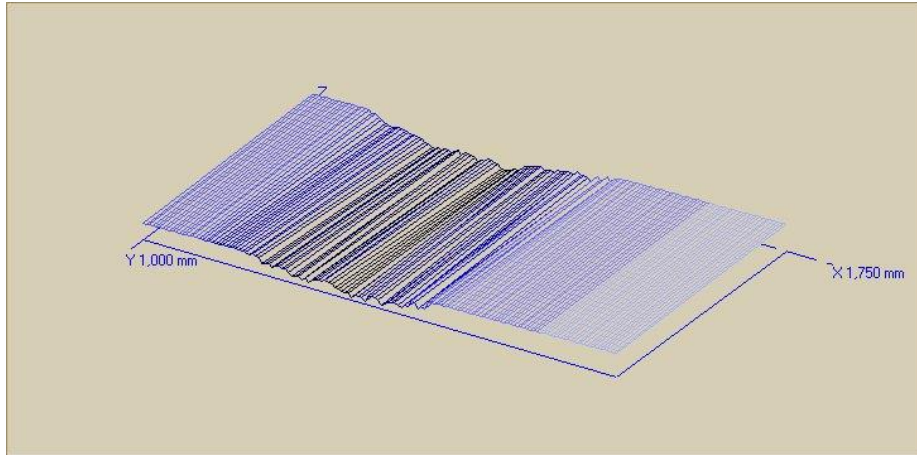
Şekil 5.25: 780°C’de 15 saat çekirdeklendirme ısıt işlemi görmüş %92 curuf-%8ZnO bileşimindeki numuneye uygulanan aşınma testine göre; (a). Sürtünme Katsayısı-Süre, (b) Sürtünme Katsayısı-Mesafe arasındaki ilişki.

Şekil 5.24 ve 5.25’den de görüldüğü üzere deneyin ilk 200 m’sinde cam numunenin sürtünme katsayısı ortalama 0.85 civarlarındayken, ısıt işlem gören numune için bu değer ortalama 0.73 olmuştur. Daha sonra mesafedeki artışla cam numunenin sürtünme katsayısı ortalama 0.75’e düşerken, ısıt işlem numunesinin sürtünme katsayısı ortalama 0.76’lara çıkmıştır.

Şekil 5.26 ve 5.27’de %92 curuf-%8ZnO bileşimindeki ısıt işlem görmüş ve görmemiş numunelerin aşınma deneyi sonrası alınan iz profilleri görülmektedir.



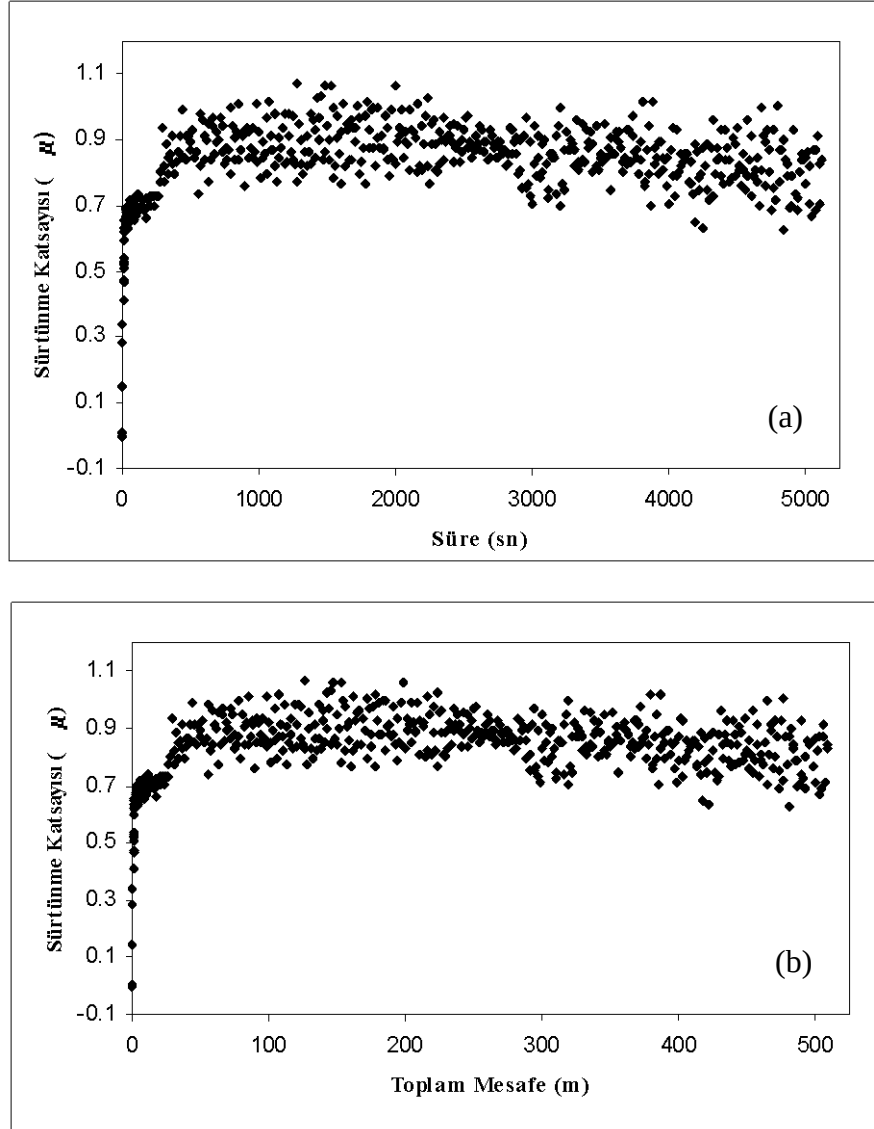
Şekil 5.26: %92 curuf-%8 ZnO içeren cam numunenin aşınma profili.



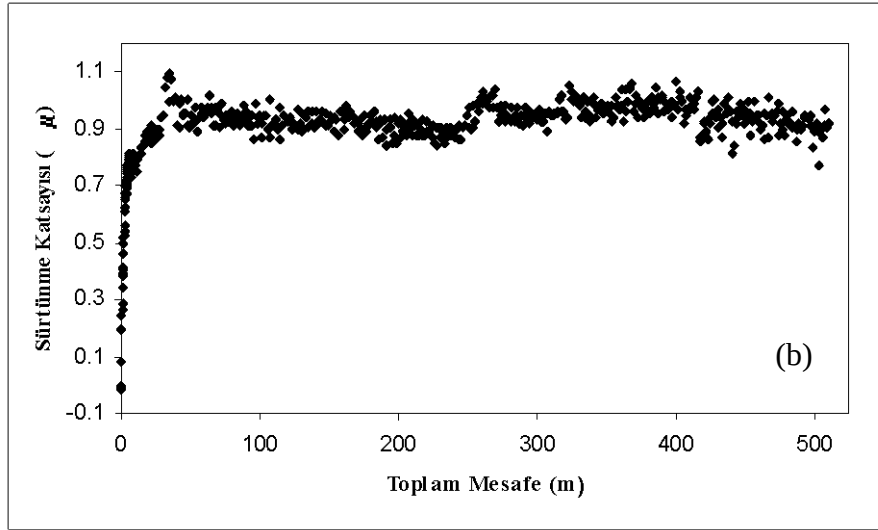
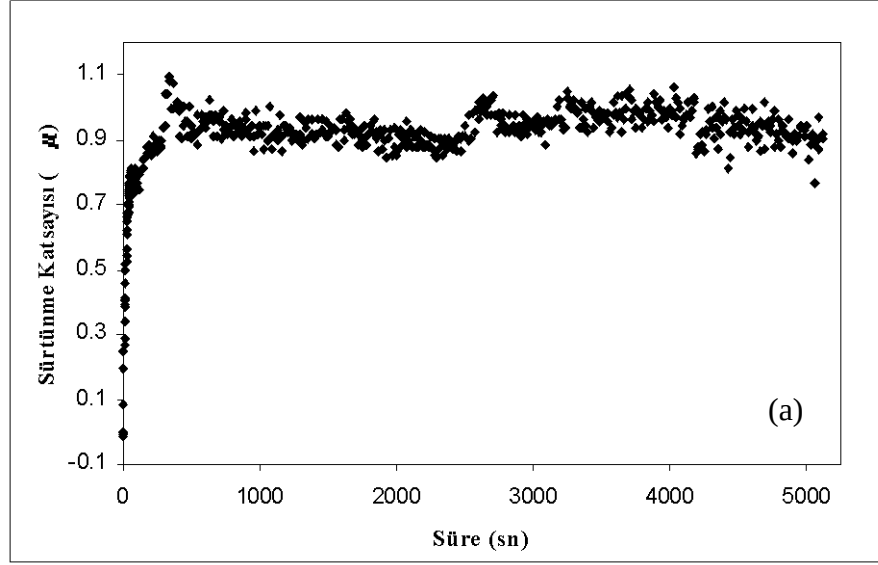
Şekil 5.27: 780°C’de 15 saat çekirdeklendirme ısıt işlemi görmüş %92 curuf-%8 ZnO içeren numunenin aşınma profili.

Şekillerden görüldüğü üzere, cam numunenin aşınma iz derinliği 50 μm olurken ısıt işlem numunesinde oluşan izi derinliği 20 μm olarak belirlenmiştir. Yine aynı şekilde cam numunede oluşan izin genişliği 1.32 mm iken ısıt işlem numunesindeki iz genişliği sadece 0.92 mm olarak ölçülmüştür. Cam numunede meydana gelen aşınma oranı 9.7×10^{-5} g/g olarak hesaplanmıştır. Bu değer ısıt işlem numunesi için 6.03×10^{-5} g/g olmuştur. Buradan da anlaşılabacağı gibi ısıt işlem gören numunenin aşınma özellikleri cam numuneye oranla daha iyi hale gelmiştir.

%92 (curuf+%10TiO₂)-%8ZnO cam ve 780°C’de 15 saat çekirdeklendirme ısıt işlemleri görmüş numunelere uygulanan aşınma testleri sonunda elde edilen sürtünme katsayısı-zaman, sürtünme katsayısı-mesafe ilişkileri, Şekil 5.26 (a, b) ve Şekil 5.27 (a, b)’de grafiklendirilmiştir.



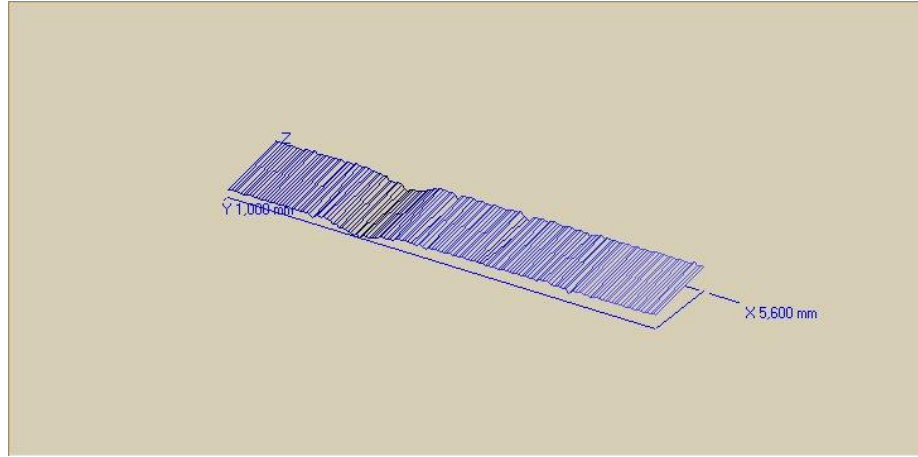
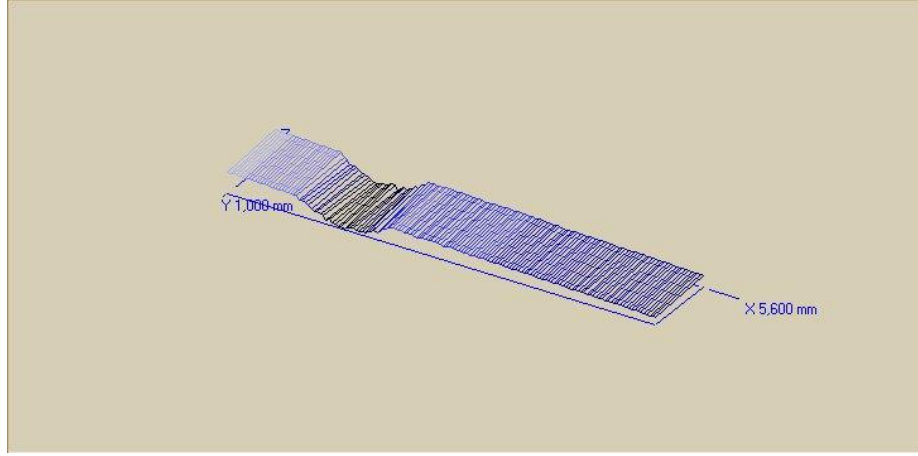
Şekil 5.28: %92 (curuf+%10TiO₂)-%8ZnO bileşimindeki cam numuneye uygulanan aşınma testine göre; (a). Sürtünme Katsayısı-Süre, (b) Sürtünme Katsayısı-Mesafe arasındaki ilişki.



Şekil 5.29: 780°C’de 15 saat çekirdeklenme ısıtıl işlemi görmüş %92 (curuf+%10TiO₂)-%8ZnO bileşimindeki numuneye uygulanan aşınma testine göre; (a). Sürtünme Katsayısı-Süre, (b) Sürtünme Katsayısı-Mesafe arasındaki ilişki.

Şekil 5.28 ve 5.29’den da görüleceği üzere her iki numunenin de yaklaşık 270 m civarlarında sürtünme katsayılarında bir değişim gözlenmektedir. Cam numunenin bu mesafeye kadar olan ortalama sürtünme katsayısı değeri 0.86, ısıtıl işlem görmüş olan numunenin sürtünme katsayısı 0.91 olurken; bu mesafeden sonra ise cam numune için ortalama 0.81, ısıtıl işlem görmüş numune için 0.96 olarak belirlenmiştir.

Bu numunelerin aşınma deneyi sonrası profilometreyle belirlenen iz profilleri Şekil 5.30 ve 5.31’de verilmiştir.



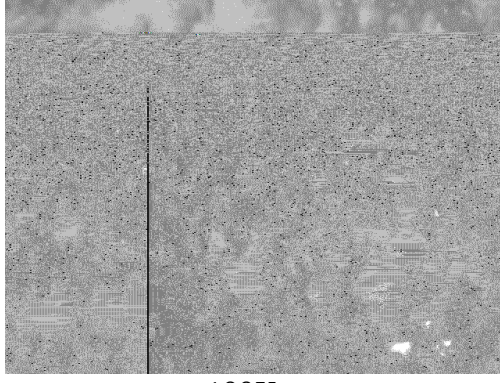
Şekil 5.30: % 92 (curuf+%10 TiO₂)+% 8 ZnO içeren cam numunenin aşınma profili.

Şekil 5.31: 780°C’de 15 saat çekirdeklendirme ısıt işlemi görmüş % 92 (curuf+%10 TiO₂)+% 8 ZnO içeren numunenin aşınma profili.

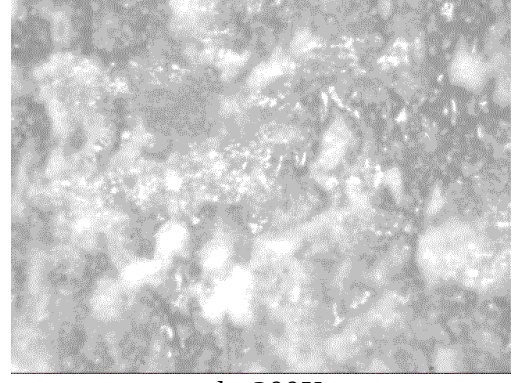
Şekil 5.30 ve 5.31’den de görüleceği üzere, cam numunenin yüzeyinde oluşan izin derinliği ısıt işlem numunesine göre daha derindir. Yine aynı şekilde iz genişlikleri de ısıt işlem numunesinde diğerine göre daha azdır. İz derinlikleri cam numune için 46 µm, ısıt işlem numunesi için 21 µm; iz genişlikleri ise cam numune için 1.2 mm ve ısıt işlem gören numune için 0.92 mm olarak belirlenmiştir. % 92 (curuf+%10 TiO₂)+% 8 ZnO bileşimindeki cam numune için aşınma oranı 1.17×10^{-4} g/g, ısıt işlem numunesi için 6.5×10^{-5} g/g olarak belirlenmiştir.

Şekil 5.32, 5.33 ve 5.34’de % 92 (curuf+%10 TiO₂)+% 8 ZnO bileşimindeki ısıt işlem gören ve görmeyen numunelerin aşınma deneyi sonrası çekilen optik mikroskop görüntüleri görülmektedir.

Şekil 5.35 ve 5.36’da ise %92 curuf+%8 ZnO bileşimine sahip ısıt işlem görmüş ve görmemiş numunelerin optik mikroskop görüntüleri verilmiştir.

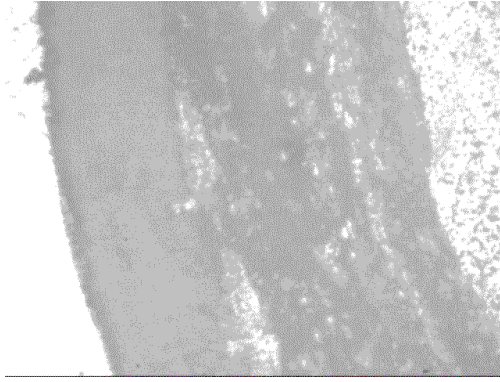


a- 100X

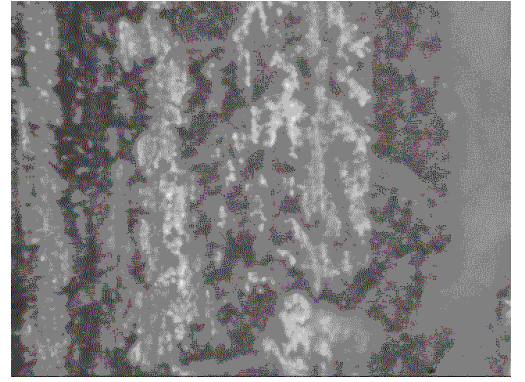


b- 200X

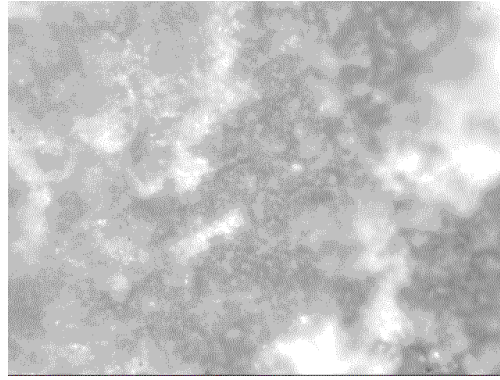
Şekil 5.32: % 92 (curuf+%10 TiO₂)+% 8 ZnO içeren cam numunenin aşınma bölgesinden optik mikroskopta elde edilmiş görüntüler.



a- 50X



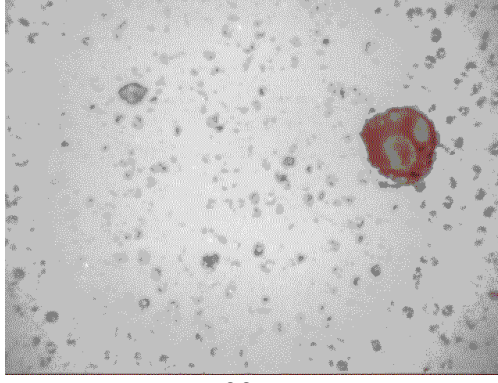
b- 100X



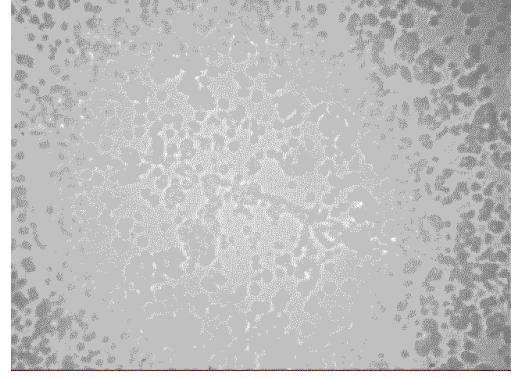
c- 400X

Şekil 5.33: % 92 (curuf+%10 TiO₂)+% 8 ZnO içeren ve ısıtılmış numunenin aşınma bölgesinden optik mikroskopta elde edilmiş görüntüler.

Şekil 5.32 ve 5.33'de aşınma bölgelerinden alınan resimler görülmektedir. Cam numunede aşınma yüzeylerinin daha girintili çıkıntılı olduğu gözlenirken ısıtılmış numunesinde daha düz bir aşınma yüzeyi olduğu görülmüştür.

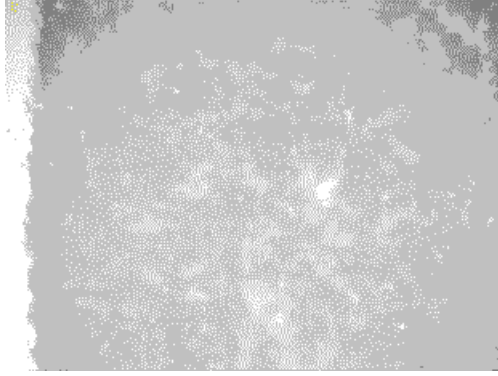


a- 200X

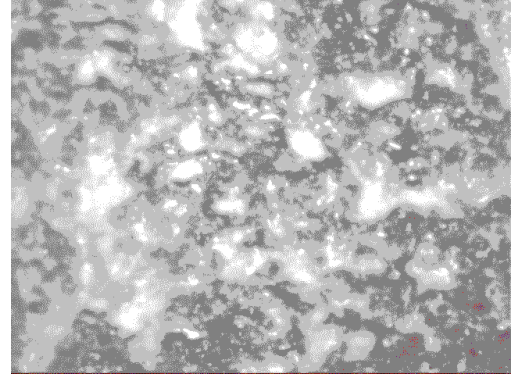


b- 400X

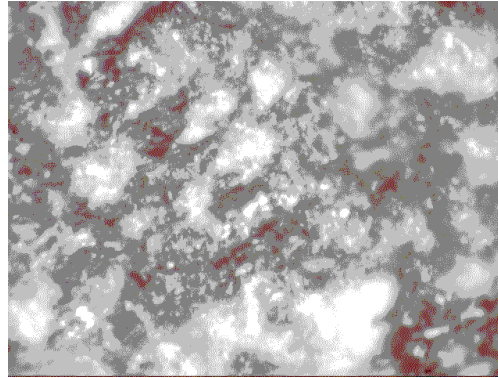
Şekil 5.34: % 92 (curuf+%10 TiO₂)+% 8 ZnO içeren ve ısıtılmış numunenin optik mikroskopta elde edilmiş görüntüleri.



a- 50X

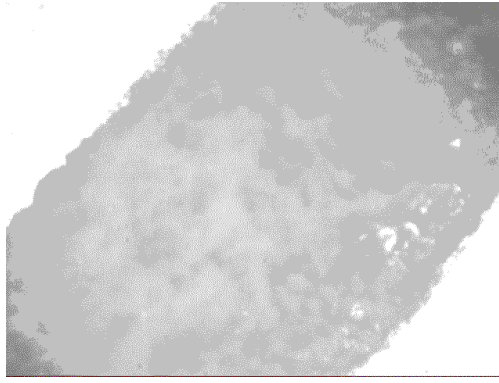


b- 100X

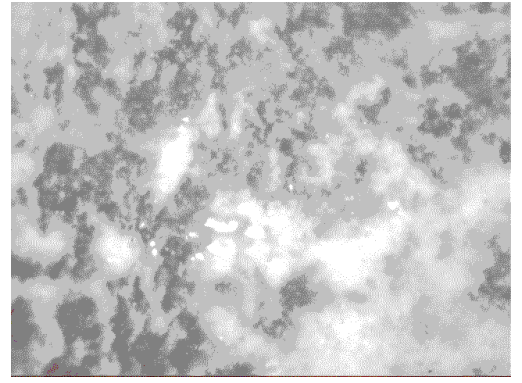


c- 200X

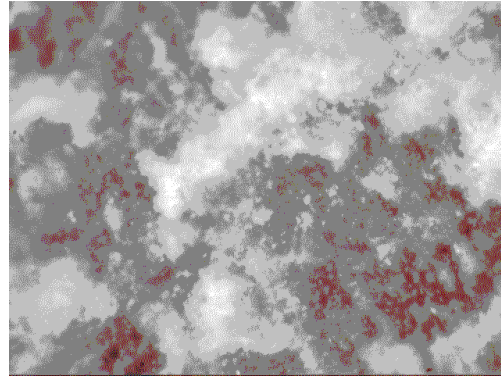
Şekil 5.35: %92 curuf+%8 ZnO içeren cam numunenin aşınma bölgesinden optik mikroskopta elde edilmiş görüntüler.



a- 50X



b- 100X



c- 200X

Şekil 5.36: %92 curuf+%8 ZnO içeren ısıt işlem numunesinin aşınma bölgesinden optik mikroskopta elde edilmiş görüntüler.

Şekil 5.34'de 780°C'de 15 saat ısıt işlem görmüş olan numune yüzeyindeki çekirdekler görülmektedir.

Şekil 5.35 ve 5.36'da da görüldüğü gibi, %92 curuf+%8 ZnO bileşiminin kullanıldığı cam ve ısıt işlem numunelerinde de daha öncekine benzer bir aşınma bölgesi özelliği görülmüştür. Isıt işlem gören numunede aşınma bölgesi daha düz bir görünüm sergilerken, cam numune daha pürüzlü bir aşınma bölgesi sergilemiştir. Aşınma deneyleri sonunda aşınma yüzeylerinde beyaz renkte alümina parçacıkları gözlenmiştir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar maddeler halinde şu şekildedir:

- 1) Katışıksız curuf ile TiO_2 katkılı curuf esaslı numunelerin cam-geçiş sıcaklığı 760°C olduğundan çekirdeklenme işlemleri 780°C sıcaklığında ve 15 saat bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Tüm katkılı curuf numunelerinin DTA eğrilerinde $T=905^\circ\text{C}$ sıcaklığında kristalizasyon pikine rastlandığından kristallenme işlemleri bu sıcaklıkta çok kısa bir süre bekletilerek yapılmıştır.
- 2) Curufa katılan oksit çekirdeklendiricilerin cinsi ve miktarı çekirdeklenme ve kristallenme sonrası oluşan mikroyapı üzerinde direkt etkilidir. TiO_2 katkılı curuf esaslı cam-seramiklerde çekirdeklenme sonrası mikroyapıda düzenli dağılmış küçük boyutlu çekirdekler görülmüştür. Curuf esaslı cam-seramik numunelerin çekirdeklenme sonrası mikrosertlik değerleri kullanılan çekirdeklendirici miktarına ve cinsine bağlıdır. Genel olarak çekirdeklendirici miktarı arttıkça sertlik değerlerinde belirgin bir artış olmuştur.
- 4) Kristallenmiş cam-seramik numunelerin çekirdeklenmiş olanlara oranla sertlik değerleri yaklaşık $130\text{-}140 \text{ kg/mm}^2$ daha azdır. Bunun nedeni çekirdeklendiricilerin ve matriks fazın kristallenme sırasında birlikte büyümesidir.
- 5) Curuf esaslı cam-seramiklerin renklendirilmesinde en uygun renk açıcının ZnO olduğu belirlenmiştir. En az %5-6 oranında katıldıktan sonra açılabilen curuf rengi %8 ZnO oranında en ideal rengi vermiştir.
- 6) Toz bileşimine katılan CuO , MnO , Bi_2O_3 , Al_2O_3 ve MoO_3 'ün curufu renklendirmesi bakımından fazla bir etkisi olmadığı görülmüştür. Bu nedenle, özellikle yüksek ergime sıcaklıklarına sahip olan Al_2O_3 ve MoO_3 'ün çekirdek oluşumuna etkisi araştırılıp, çekirdeklendirici katkıları olarak kullanılması mümkün olabilir.

- 7) ZnO, CoO, Cr₂O₃, NiO ve V₂O₃'in baskın olarak renk katkısı ve geçişleri sağladığı belirlenmiştir. Bu oksitlerin renk verici katkılar olarak Erdemir yüksek fırın curuflarına eklenmelerinin mümkün olabileceği düşünülmektedir.
- 8) Renk verici katkılar olarak seçilen bu oksitler, farklı yüzdelerde toz bileşimine eklenerek renk gelişimine ve cam-seramik malzemenin yapısına etkileri araştırılabilir.
- 9) Curuf esaslı cam-seramik üretiminde en ideal çekirdeklendirici olan TiO₂, cam-seramik oluşumunda verdiği katkıyı renk oluşumunda verememiştir. TiO₂'nin artan miktarları çekirdek oluşumunda etkili olurken, renk oluşumunu negatif etkilemektedir. Bu nedenle cam-seramik üretiminde hedeflenen amaca uygun olarak katkı seçimleri yapılmalıdır.
- 10) Seçilen numunelere uygulanan aşınma deneyleri de göstermiştir ki ısıtıl işlem gören numunelerin aşınma özellikleri daha üstün hale gelmiştir. Aşınma rejimleri incelendiğinde, cam numunelerin pürüzlü bir aşınma yüzeyine sahip oldukları, buna karşılık ısıtıl işlem gören numunelerin ise daha pürüzsüz aşınma yüzeylerine sahip oldukları belirlenmiştir. Buradan da cam numunelerde aşınma mekanizmasının daha çok yüzeyden parçacıkların kopması şeklinde olduğu söylenebilir.
- 11) Isıl işlem gören numunelerde daha sık ve daha dar aşınma izleri ölçülmüştür. Bu da ısıtıl işlem sonucu bu numunelerde çekirdek oluşumunun gerçekleştiğini gösterir. Çekirdek oluşumuyla bu numunelerin sertlikleri ve kırılgenlıkları azalmış; daha tok, aşınma dayanımı daha iyi malzemeler haline gelmişlerdir.
- 12) Dikkat çeken bir sonuçta, 780°C'de ısıtıl işlem gören numunelerin ve cam numunelerin sürtünme katsayılarındaki değişimlerde gözlenmiştir. Deney mesafesinin 250 m.'lik ilk yarısında cam numunelerin sürtünme katsayıları daha yüksek iken deney sonunda ısıtıl işlem numunelerinin sürtünme katsayıları daha fazla ölçülmüştür. Yani deney başında cam numuneler kendileri için en yüksek sürtünme katsayısını gösterirken mesafe ilerledikçe sürtünme katsayıları düşmüştür. Isıl işlem numunelerinde ise deney başında nispeten daha düşük olan sürtünme katsayıları artan mesafeyle artmıştır. Buradan da daha önceki sonuçları destekleyen bir sonuca varabilmek

mümkündür. Cam numunelerde aşınma yüzeyden parçacıkların kopmasıyla gerçekleşmiş olabilir. Zira deneyin ilk bölümünde sürtünme katsayılarının yüksek olmasıyla aşınmaya karşı daha fazla direnç gösterdiklerini, ancak yüzeyden kopmaların başlamasıyla bu direncin gittikçe azaldığını ve deney sonunda daha geniş ve daha derin bir aşınma yüzeyinin gözlemlendiği söylenebilir. Yine aynı şekilde ısıtılma işlem numuneleri de deneyin başlarında iç bölgelere oranla daha az homojen bir yapı gösterebilecek olan yüzey katmanını aşınmaya kadar düşük bir sürtünme direnci göstermiş olabilir. Aşınmayla birlikte homojen yapının olduğu çekirdeklenmeyle birlikte daha düzenli bir yapının oluştuğu iç bölgelere ulaşıldığıdaysa aşınmaya karşı direnç artmış olabilir. Bunun sonucu da ısıtılma işlem numunelerinde daha küçük aşınma izleri gözlemlenmiştir.

- 13) Deney öncesi ve sonrası ağırlıkları tartılarak belirlenen aşınma oranları da ısıtılma işlem numunelerinin daha az aşındığını göstermektedir.
- 14) Sonuç olarak, Erdemir yüksek fırın curuflarından cam-seramik elde edilmesi mümkün olup, üretilecek cam-seramik malzemenin kullanım amaçlarına uygun olarak yeni ve spesifik çalışmalar yapılabilir. Dekoratif amaca yönelik malzeme üretilmek isteniyorsa ve renk oluşumu ön plandaysa, çekirdeklendirici katkı olarak eklenen TiO_2 miktarı azaltılarak istenen renkler elde edilebilir. Azalan TiO_2 miktarının cam-seramik üretimini etkilememesi için farklı ısıtılma işlem çevrimlerinin uygulanması olumlu sonuç verebilir ya da çekirdeklendirici olarak diğer cam-seramik sistemlerinde kullanılan katkıları denenebilir.
- 15) Erdemir yüksek fırın curufları söz konusuysa, mekanik özellikler ön planda ise, %10 oranında TiO_2 ilavesi ile en uygun sonuçlara ulaşmak mümkün olabilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Yüksek Fırın Prosesi, 1991, Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları T.A.Ş., Eğitim Müdürlüğü Yayınları.
- [2] Demir Çelik Ders Notları.
- [3] **Erdoğan, Y.T.**, 1993, Atık Maddelerin İnşaat Endüstrisinde Kullanımı Uçucu Kül ve Yüksek Fırın Curufu Endüstriyel Atıklarının İnşaat Sektöründe Kullanımı Sempozyumu Bildiriler Kitabı, s.1-8.
- [4] “Solving Surface Preparation Problems”, 1996, Journal of Protective Coating and Linings SSPC.
- [5] **Çevik, M.**, 1993, Yüksek Fırın Curufu ve Uçucu Külden Taşıyıcı Hafif Agreganın Üretimi Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanımı Sempozyumu Bildiriler Kitabı, s.235-242.
- [6] TS 20 Çimento-Yüksek Fırın Curufu Çimentoları, 1992, Türk Standartları Enstitüsü.
- [7] **Güner, A.**, 1993, Günümüzde Yüksek Fırın Curufunun İnşaat Sektöründe Kullanımı Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe kullanımı Sempozyumu Bildiriler Kitabı, s.215-222.
- [8] **Fredericci, C., Zanutto, E.D., Ziemath, E.C.**, 2000, “Crystallization Mechanism and Properties of a Blast Furnace Slag Glass”, Journal of Non-Crystalline Solids, 273, pp. 64-75.
- [9] “Yüksek Fırın”, Erdemir Eğitim Notları, 1997.
- [10] **Onat, O.B.**, 1998, “Türkiye’de Üretilen Yüksek Fırın Curuflarının Çimento Özelliklerine Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü.
- [11] **Klemantaski, S., Archibald, W.A., Scholes, S., Sikorski, A.P.&Rogers, P.S.**, 1965, British Patent 986.289.
- [12] **Kitaigorodski, I.I.**, 1970, “Glass Crystalline Substances From Metallurgical Slag”, German Patent 1.496.570.
- [13] **Davies, M.W., Hazeldean, G.S.F.&Robson, M.J.**, 1970, “Nucleation and Crystallization in Fe-S and Fe-Cr Containing Glass-Ceramics based on Slag”, Science of Ceramics, ed. Brosset, C.&Knopp, E., Swedish Institute for Silicate Research, Gothenburg.
- [14] **Davies, M.W., Kerrison, B., Gross, W.E., Robson, M.J.&Wichell, D.F.**, 1970, “Slagceram: A Glass-Ceramic from Blast-Furnace Slag”, Journal of Iron Steel Inst., 208(4), 348-370.
- [15] **Bondarev, K.T.**, 1971, “Slag-Sitall-A Material of The Future”, 9th. International Congress on Glass, Versailles, p. 1237.

- [16] **Bereznoi, A.I.**, 1972, "Glass-Ceramics&Photo Sitalls", Plenum Press, New York-London, p. 257-262.
- [17] **O'Keefe, J.**, 1975, "How Blast Furnace Slag is Being Turned into Profit", Canadian Machinery and Metalworking, 8, p. 48-49.
- [18] **Scholes, S.**, 1974, "Glass-Ceramics in U.S.S.R.", The Glass Industry, Paper III, Part 2, p. 20-21.
- [19] **Topping, J.A.**, 1976, "The Fabrication of Glass-Ceramic Materials Based on Blast Furnace Slag- A Review", Journal of The Canadian Ceramic Society, 45, p. 63-67.
- [20] **McMillan, P.W.**, 1979, "Glass-Ceramics", Second Edition, Academic Press, London.
- [21] **Zarzycki, J.**, 1991, "Glasses and the Vitreous State", Cambridge Solid State Science Series, Cambridge.
- [22] **Vogel, W.**, 1971, "Structure and Crystallization of Glasses, Pergamon Press, Oxford.
- [23] Cam Teknolojisinin Temel İlkeleri, 1983, Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş., Araştırma Müdürlüğü Teknik Yayınları, No.2, s.1-4.
- [24] American Society for Testing and Materials, ASTM C162-71.
- [25] **Uhlmann, D.R. and Kreidl, N.J.**, 1983, Glass: Science and Technology, Vol.1, Glass-Forming Systems, Academic Press, New York.
- [26] **Rawson, H.**, 1980, Properties and Applications of Glass, Glass Science and Technology 3, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- [27] **Öveçoğlu, M.L.**, Metal Dışı Ders Notları.
- [28] **Ganguli, D. and Kumar, S.**, 1984, Elements of Ceramic Science, Vol.2, Indian Institute of Ceramics, Calcutta.
- [29] **Paul, A.**, 1990, Chemistry of Glasses, Second Edition, Chapman and Hall, London.
- [30] **Jones, G.O.**, 1956, Glass, Pitman Press, London.
- [31] **Uhlmann, D.R.**, 1985, "Crystallization and Glass Formation", Journal of Non-Crystalline Solids, 73, pp.585-592.
- [32] **Cooper, A.R.**, 1991, W.H. Zachariasen-the Melody Lingers on, Part 1, Glass Structure, a dedication to Zachariasen, Journal of Non-Crystalline Solids, 49, pp.1-17.
- [33] **Rawson, H.**, 1967, Inorganic Glass-Forming Systems, academic Press, London.
- [34] **Kuban, B.**, 1991, Hammadde Atıklarından Cam-Seramik Yapımı, 7. Cam Probemleri Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Türkiye Şişe Cam Fabrikaları A.Ş. Teknik Grup, s.67-76.
- [35] **Partridge, G.**, 1994, An Overview of Glass-Ceramics, Part 1, Development and Principal Bulk Applications, Glass Technology, Vol.35, No.3, pp.116-127.
- [36] **Denizkurt, S.**, 1988, "Cam-Seramik Prosesleri", Bitirme Ödevi, İ.T.Ü., Eylül.

- [37] **Öveçoğlu, M.L.**, 1991, “Atık Uçucu Küller ve Curuflardan Geliştirilen Cam-Seramikler”, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fak., Endüstriye Yönelik İleri Teknoloji Seramik Malzemeler Seminer Notları, İstanbul.
- [38] **Beall, G.H. and Rittler, H.L.**, 1976, “Basalt Glass-Ceramics, American Ceramic Society Bull., 55, pp.579-582.
- [39] **Kuban, B.**, 1993, Diopsit Cam-Seramik, 7. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt 2, s.765-775.
- [40] **Cioffi, R., Pernice, P., Aronne, A., Catauro, M. And Quattroni, G.**, 1994, “Glass-Ceramics From Fly Ash with Added MgO and TiO₂”, Journal of the European Ceramic Society, 14, pp.517-521.
- [41] **Lewis, M.H.**, Glasses and Glass-Ceramics, Chapman and Hall, London, 1989.
- [42] **Prewo, K.M., Brennan, J.J. and Layden, G.K.**, 1994, “Fiber Reinforced Glasses and Glass-Ceramics for High Performance Applications”, Amer. Ceram. Soc. Bull., Vol.65, No.4, pp.171-182.
- [43] **Öveçoğlu, M.L.**, 1994, “Karabük Yüksek Fırın Curuflarından Geliştirilen Cam-Seramiklerin Fiziksel Özellikleri”, II. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt 1, s.393-404.
- [44] **Göktaş, A.A.**, 1995, “Curuf Bazlı Cam ve Cam-Seramikler”, Metalurji Dergisi, İleri Malzemeler Özel Sayısı, Sayı 97, s.61-69.
- [45] **Barbieri, L., Manfredini, T., Queralt, L., Rincan, J.M., Romero, M.**, 1997, “Vitrification of Fly Ash From Thermal Power Stations”, Glass Technology, 38(5), pp.165-170.
- [46] Türkiye Uçucu Küllerinin Özellikleri ve Kullanılma Olanakları, 1979, E.İ.E. Genel Direktörlüğü Yayın No.81-45, Ankara.
- [47] **Tokyay, M.**, 1993, “Betonda Uçucu Kül Kullanımı (Türkiye Deneyimi)”, Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanımı Sempozyumu, s.29-35, Ankara.
- [48] **Öveçoğlu, M.L.**, 1993, “Endüstriyel Atıkların Yapı Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi: Cam-Seramikler”, Teknik Bülten Mart Sayısı, Şişecam Araştırma Müdürlüğü, s.22-23.
- [49] **Uz, B.**, 1991, Petrografi Ders Notları, Mağmatik Kayaçlar, İ.T.Ü. Matbaası, s.218-230, Gümüşsuyu-İstanbul.
- [50] **Beall, G.H. and Rittler, H.L.**, 1971, “Process for Forming a Basaltic Glass-Ceramic Product”, United States Patent Office, 3.557.575.
- [51] Introduction to Glass Science, 1972, Plenum Press.
- [52] **Znidarsic, V. and Kolar, D.**, 1991, “The Crystallization of Diabase Glass”, Journal of Materials Science, 26, pp.2490-2494.
- [53] **Yılmaz, Ş. ve Günay, V.**, Yayınlanmamış Rapor.
- [54] **Kara, H.**, 1992, “%7 ve %15 Kemik Külü Katkılı Atık Karabük Curufundan Gerçekleştirilen Cam-Seramiklerin Mikroyapısal ve Fiziksel Karakterizasyonu”, İ.T.Ü., Bitirme Ödevi.
- [55] **Seçkin, C.**, 1991, “Yüksek Fırın Atıklarından Cam-Seramik Üretimi”, İ.T.Ü., Bitirme Ödevi.

- [56] **Partridge, G. And Phillips, S.V.**, 1990, “A Review of Transparency in Glass-Ceramics”, Glass Technology, Vol.31, pp.7-10.
- [57] **Niederauer, G.G. and McGee, T.D.**, 1991, “Evaluation of a Bioactive Ceramic Composite as a Dental Implant”, Amer. Ceram. Soc. Bull., V.70, No.6, pp. 1010-1015.
- [58] **Partridge, G.**, 1994, “An overview of Glass-Ceramics”, Part 2, Joining, Minor Application and The Future, Glass Technology, V.35, No.4 pp.171-182.
- [59] American Society for Testing and Materials, ASTM G40-93.
- [60] **Herbst, W.&Hunger, K.**, 1997, Industrial Organic Pigments, 2nd Edition, Revised, Weinheim.

ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Aydın, Nazilli’de dünyaya geldi. Nazilli’de başladığı ilköğrenimine, Soma’da devam edip, Fethiye’de bitirdi. Ortaöğrenimini yine Fethiye’de Merkez Ortaokulunda bitirdi. Liseye ise Fethiye’de başlayıp K.Maraş Lisesinden başarıyla mezun oldu. 1991 yılında girdiği İ.T.Ü.Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümünden 1997’de Metalurji Mühendisi olarak mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji A.B.D. Malzeme Programında lisansüstü eğitimine başladı. Okul hayatı boyunca tiyatroyu çok sevdi ve hatta bir süre fakülte bünyesinde kurdukları “Düşün Oyuncuları” grubunda tiyatro yaptı. 1991 yılında başlayan İ.T.Ü. macerası mayıs 2002’ de, yüksek lisans tez çalışmasının tamamlanması ile sona erdi.