

**DEĞİŞEN ORANLARDA POTASYUM MİKASI VE
KORDİERİT İÇEREN İŞLENEBİLİR CAM SERAMİKLERİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Seramik Müh. Ahmet SEÇKİNER
(506031302)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Mayıs 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 14 Haziran 2006**

**Tez Danışmanı : Doç.Dr. Gültekin GÖLLER
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN
Prof. Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)**

HAZİRAN 2006

ÖNSÖZ

Maddi ve manevi her türlü katkıyı sağlayarak, yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen sayın hocam Doç. Dr. Gültekin GÖLLER'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmam süresince yardım ve önerileri ile katkılarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında her zaman ilgilerini esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. E. Sabri KAYALI'ya, üretim aşamasındaki yardımlarından dolayı Prof. Dr. Onuralp Yücel'e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm deneysel çalışmalarımın gerçekleşmesinde emeği geçen ve manevi desteğini esirgemeyen değerli ağabeyim Tek. Hüseyin SEZER'e, tez çalışmam esnasında yardımlarını ve desteklerini gördüğüm çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. İpek AKIN'a, Met. Yük. Müh. Can ÇEKİLİ'ye ve Araş. Gör. Berk ALKAN'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bana her türlü katkıda bulunan bölüm hocalarıma teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca destek ve anlayışlarını esirgemeyen departman müdürüm Nazlı ATEŞTÜRK ŞENSOY'a, bölüm yöneticim Yeşim AYGÜN'e, Halit DAMLARCA'ya ve tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyerek bugünlere gelmemi sağlayan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2006

Ahmet SEÇKİNER

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÖZET	x
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
2. CAMLAR	3
2.1. Camların Genel Tanımı	3
2.2. Camların Yapıları	4
2.3. Camların Özellikleri	8
2.3.1. Camların termal genişmesi	8
2.3.2. Camların kimyasal kararlılıkları	8
2.4. Bileşim ve Özelliklerine Göre Camlar	9
2.4.1. Soda-Kireç-Silikat Camları ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$)	9
2.4.2. Bor-Silikat Camları ($\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)	10
2.4.3. Kurşun-Silikat Camları ($\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$)	11
2.4.4. Alumina-Silikat Camları	12
2.4.5. Fosfat Camları	12
2.5. Cam Oluşum Kriterleri	12
2.5.1. Goldschmidt Teorisi	13
2.5.2. Zachariasen Teorisi	13
2.5.3. Sun Teorisi	14
2.5.4. Stanworth Teorisi	14
2.6. Camların Faz Dönüşümleri	15
2.6.1. Camların kristalizasyonu	15
2.6.2. Çekirdeklenme	15
2.6.2.1. Homojen çekirdeklenme	16
2.6.2.2. Heterojen çekirdeklenme	17
2.6.3. Camlarda faz ayrışması	18
3. CAM SERAMİKLER	20
3.1. Cam Seramiklerin Tanımı ve Tarihçesi	20
3.2. Cam Seramik Malzemelerin Üretimi	21
3.2.1. Klasik cam seramik üretim yöntemi	21

3.2.1.1. Cam üretimi	21
3.2.1.2. Camın şekillendirilmesi	22
3.2.1.3. Camın kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi	22
3.2.2. Toz yöntemleri ile cam seramik üretim yöntemi	24
3.2.3. Sol-Jel tekniği ile cam seramik üretimi	25
3.3. Cam Seramik Üretiminde Kullanılan Çekirdeklendiriciler ve Özellikleri	25
3.4. Cam Seramiklerin Özellikleri	26
3.4.1. Mikroyapı ve porozite	26
3.4.2. Kimyasal kararlılık	27
3.4.3. Özgül ağırlık	27
3.4.4. Termal özellikler	28
3.4.4. Mekanik özellikler	28
3.5. Cam Seramiklerin Kullanım Alanları	28
4. İŞLENEBİLİR CAM SERAMİK MALZEMELER	30
4.1. Mika Esaslı Cam Seramikler	30
5. DİELEKTRİK MALZEMELER VE İZOLATÖRLER	32
5.1. Dielektrik Malzemeler ve İzolatörlerin Genel Özellikleri	33
5.2. Dielektrik Mukavemet	34
5.3. Termal Şok Direnci	34
5.4. Düşük Geçirimli Seramik Dielektrik ve İzolatörler	35
5.4.1. Elektriksel Porselenler	35
5.4.1.1. Kil Bazlı Seramikler	35
5.4.1.2. Talk Bazlı Seramikler	37
5.4.2. Camlar	38
5.4.3. İşlenebilir Cam Seramikler	38
5.5. İzolatörlerin Tasarım Kriterleri	39
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
6.1. Tozların Hazırlanması	41
6.2. Camların Diferansiyel Termal Analizleri	43
6.3. Camlara Uygulanan Isıl İşlemler	43
6.4. Cam Seramiklerin X-Işınları Difraksiyon Analizi	44
6.5. Mikroyapı Karakterizasyonu	45
6.6. Mikrosertlik Testleri	45
6.7. İşlenebilirlik Testleri	45
6.8. Kimyasal Dayanımın Belirlenmesi	45
6.9. Elektriksel Özelliklerin Tayini	45

7. DENEY SONUÇLARININ İNCELENMESİ	46
7.1. Bileşimlerin Camlaşma ve Döküm Özellikleri	46
7.2. Camların Diferansiyel Termal Analizleri	46
7.3. Isıl İşlem Uygulanan Numunelerin XRD Analizleri	49
7.4. Mikroyapı Karakterizasyonu	54
7.5. Mikrosertlik Testleri	67
7.6. İşlenebilirlik Testleri	68
7.7. Kimyasal Dayanımın Belirlenmesi	69
7.8. Elektriksel Özelliklerin Tayini	70
7.9. Genel Sonuçlar	71
7.10. Öneriler	72
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	75

KISALTMALAR

XRD	: X-ışınları Difraksiyonu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
50M50C	: Ağırlıkça %50 Potasyum Mikası ve % 50 Kordierit içeren bileşim
60M40C	: Ağırlıkça %60 Potasyum Mikası ve % 40 Kordierit içeren bileşim
70M30C	: Ağırlıkça %70 Potasyum Mikası ve % 30 Kordierit içeren bileşim

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Spinodal ayrışma ile çekirdeklenme ve büyüme mekanizması arasındaki farklar.....	19
Tablo 3.1. Cam seramiklerde mikroyapı – özellik ilişkileri.....	27
Tablo 3.2. Cam seramik sistemlerinin kullanım alanları	29
Tablo 4.1. Macor işlenebilir cam seramiğinin temel kompozisyonu	31
Tablo 5.1. İşlenebilir cam seramiklerin elektriksel özellikleri.....	39
Tablo 6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan cam bileşimlerinin ağırlıkça yüzdeleri.....	42
Tablo 6.2. X-ışınları, mikroyapı ve mikrosertlik karakterizasyonu için numunelere uygulanan ısıl işlemler.....	44
Tablo 7.1. Numunelerin ısıl işlem rejimine göre sertlik değerleri	68

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Camsı, sıvı ve katı haller arasındaki ilişki	3
Şekil 2.2 : Silikat yapıları için çeşitli anyon grupları	5
Şekil 2.3 : SiO ₂ ile Na ₂ O arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon sonucu oluşan camın yapısı.....	6
Şekil 2.4 : SiO ₂ ile CaO arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon ile oluşan camın yapısı.....	7
Şekil 2.5 : Camlarda Faz Dönüşümleri	15
Şekil 2.6 : Katı alt tabaka üzerinde çekirdek oluşumu.....	17
Şekil 2.7 : Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının sıcaklıkla değişimi.....	18
Şekil 3.1 : Cam seramiklerin ısıtılması.....	22
Şekil 3.2 : Çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarının yakın olduğu sıcaklık – hız grafiği.....	23
Şekil 3.3 : Çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarının farklı olduğu sıcaklık – hız grafiği.....	24
Şekil 4.1 : Macor'un mikroyapısı	31
Şekil 5.1 : Taşıyıcı hat izolatörü	36
Şekil 5.2 : MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ üçlü denge diyagramındaki fazlar.....	37
Şekil 7.1 : 60M40C bileşiminin DTA grafiği.....	46
Şekil 7.2 : %2CaO içeren 60M40C bileşiminin DTA grafiği.....	47
Şekil 7.3 : 50M50C bileşiminin DTA grafiği.....	48
Şekil 7.4 : 70M30C bileşiminin DTA grafiği.....	48
Şekil 7.5 : 660°C sıcaklıkta 1 saat ve 1010°C sıcaklıkta 15 dakika ısıtılması uygulanan 60M40C bileşiminin XRD grafiği.....	49
Şekil 7.6 : 660°C sıcaklıkta 1 saat ve 1010°C sıcaklıkta 2 saat ısıtılması uygulanan 60M40C bileşiminin XRD grafiği.....	49
Şekil 7.7 : 670°C sıcaklıkta 1 saat ve 960°C sıcaklıkta 15 dakika ısıtılması uygulanan ve %2 CaO içeren 60M40C bileşiminin XRD grafiği.....	51
Şekil 7.8 : 670°C sıcaklıkta 1 saat ve 960°C sıcaklıkta 2 saat ısıtılması uygulanan ve %2 CaO içeren 60M40C bileşiminin XRD grafiği.....	51
Şekil 7.9 : 685°C sıcaklıkta 1 saat ve 1015°C sıcaklıkta 15 dakika ısıtılması uygulanan numunenin XRD grafiği.....	52
Şekil 7.10 : 685°C sıcaklıkta 1 saat ve 1015°C sıcaklıkta 2 saat ısıtılması uygulanan numunenin XRD grafiği.....	52
Şekil 7.11 : 635°C sıcaklıkta 1 saat ve 945°C sıcaklıkta 15 dakika ısıtılması uygulanan numunenin XRD grafiği.....	53
Şekil 7.12 : 635°C sıcaklıkta 1 saat ve 945°C sıcaklıkta 2 saat ısıtılması uygulanan numunenin XRD grafiği.....	53
Şekil 7.13 : 60M40C bileşimine ait SEM görüntüsü.....	54
Şekil 7.14 : 60M40C bileşimine ait SEM görüntüsü.....	55

Şekil 7.15 : 60M40C bileşimine ait X-ışını haritalaması.....	56
Şekil 7.16 : 660°C sıcaklıkta 1 saat ve 970°C sıcaklıkta 1 saat ısıtma işlemi uygulanmış %2 CaO içeren 60M40C bileşiminin X-ışını haritalaması.....	58
Şekil 7.17 : 670°C sıcaklıkta 1 saat ve 960°C sıcaklıkta 1 saat ısıtma işlemi uygulanmış %2 CaO içeren 60M40C bileşiminin SEM görüntüsü.....	59
Şekil 7.18 : 670°C sıcaklıkta 1 saat ve 960°C sıcaklıkta 1 saat ısıtma işlemi uygulanmış %2 CaO içeren 60M40C bileşiminin SEM görüntüsü.....	59
Şekil 7.19 : 670°C sıcaklıkta 1 saat ve 960°C sıcaklıkta 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış %2 CaO içeren 60M40C bileşiminin SEM görüntüsü.....	60
Şekil 7.20 : 670°C sıcaklıkta 1 saat ve 960°C sıcaklıkta 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış %2 CaO içeren 60M40C bileşiminin SEM görüntüsü.....	60
Şekil 7.21 : 670°C sıcaklıkta 1 saat ve 960°C sıcaklıkta 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış %2 CaO içeren 60M40C bileşiminin X-ışını haritalaması.....	62
Şekil 7.22 : 50M50C bileşimine ait SEM görüntüsü	63
Şekil 7.23 : 50M50C bileşimine ait X-ışını haritalaması	64
Şekil 7.24 : 70M30C bileşimine ait SEM görüntüsü	65
Şekil 7.25 : 70M30C bileşimine ait karakteristik X-ışını haritalaması.....	66
Şekil 7.25 : İşlenebilirlik testi için delinen numune	69

DEĞİŞEN ORANLARDA POTASYUM MİKASI VE KORDİERİT İÇEREN İŞLENEBİLİR CAM SERAMİKLERİN ÜRETİM VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

İşlenebilir cam seramikler, diğer tüm cam seramik malzemelerde olduğu gibi, ergitme ve döküm sonrasında elde edilen cama kontrollü çekirdeklenme ve kristalizasyon ısıl işlemleri uygulanması sonucunda elde edilen malzemelerdir. İşlenebilir cam seramiklerin diğer cam seramik malzemelerden farklı olması, uygun çekirdeklendirme ve kristalizasyon ısıl işlemleri sonucunda, malzemenin mekanik şekillendirmeye imkan sağlayan uygun mikroyapı ve mikrosertlik değerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. İşlenebilir cam seramikler; mekanik şekillendirmenin yanı sıra iyi elektriksel ve mekanik özelliklere sahiptirler.

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında, farklı oranlarda potasyum mikası ve kordierit içerecek cam bileşimleri hazırlanıp, karıştırıldıktan sonra uygun sıcaklıklarda dökülmüşlerdir. Cam bileşimlerine stabilizör olarak %4 CeO₂ ve ergitici ajan olarak %2 CaO ilave edilmiştir. Elde edilen camlar uygun boyutlara öğütülüp elendikten sonra diferansiyel termal analizleri (DTA) yapılmıştır. Bu analizler sonucunda endotermik ve ekzotermik ısıl etkiler belirlenerek bu ısıl etkilerin hangi fazlara ait olduğunu tanımlamak için X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizleri yapılmıştır.

Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında mikroyapı karakterizasyonu, mikrosertlik ve işlenebilirlik testleri için silindir ve disk şeklinde numuneler dökülmüştür. Elde edilen numunelere belirlenen sıcaklıklarda ısıl işlemler uygulanarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı karakterizasyonu, mikrosertlik testleri ile sertlikleri ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda disk numunelere matkapla delerek işlenebilirlik testleri uygulanmıştır. İşlenebilirlik testinden sonra üretilen disk numunelerin kimyasal dayanımları ve elektriksel dirençleri belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucunda, CeO₂ ilavesinin kordierit oluşumunu desteklediği ve ergitici ajan olan CaO'nun camların ergime sıcaklıklarını düşürdüğü belirlenmiştir. Kullanılan kompozisyonlarda yapı içerisinde işlenebilirliği sağlayan kıvrımlı mika ve kordierit fazlarının bulunduğu gözlemlenmiştir. Bileşimlere CaO ilavesi ve artan ısıl işlem süresi ile mikrosertlik değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Yapılan işlenebilirlik testlerine göre üretilen cam seramik malzemeler mükemmel işlenebilirlik özelliğine sahiptirler. Bileşimlerin kimyasal kararlılıkları oldukça yüksek bulunmuş ve CaO ilavesinin kimyasal kararlılığı düşürdüğü gözlemlenmiştir. Cam-seramik numunelerin yüksek elektriksel dirençleri bu malzemelerin izolatör olarak kullanılabilmesini ifade etmektedir.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF MACHINABLE GLASS CERAMICS CONTAINING DIFFERENT RATES OF POTASIMUM MICA AND CORDIERITE

SUMMARY

Machinable glass ceramics are materials produced by the similar production methods of melting and casting that all glass ceramics undergo with controlled nucleation and crystallization. The property that makes machinable glass ceramics different and special is that they obtain proper microstructure and microhardness value that allows machinability after a heat treatment is applied. Machinable glass ceramics have high electrical and mechanical properties besides mechanical forming.

In the first stage of the study, glass composition containing different ratios of potassium mica and cordierite have been prepared, mixed and casted at proper temperatures. 4% CeO₂ as a stabilizer and 2%CaO as melting agent were added to glass compositions. The glass produced after casting is milled and sieved for differantial thermal analysis (DTA). According to DTA results, exothermic and endothermic heat effects are determined. In order to figure out which heat effect belongs to which phase, XRD analysis was applied to the powder specimens.

In the second stage of the experimental studies, disc and cylindrical shaped samples were prepared to determine the microstructural and mechanical properties in terms of microhardness and machinability. Heat treatment methods were applied to the glass specimens in order to make microstructural characterization by using scanning electron microscope (SEM) and microhardness test for determining hardness values of the specimens and according to the obtained results, machinability test was applied by drilling. After machinability tests, chemical durabilities and electrical resistivities of produced materials were determined.

As a result of experimental studies, it was determined that CeO₂ addition promotes cordierite forming and CaO addition as a melting agent decreases the melting point of glasses. In selected glass compositions, curved mica that provides machinability and cordierite phases precipitated in glass base matrix. It was observed that microhardness values increase with CaO addition and increasing heat treatment time. According to machinability tests, produced glass-ceramic materials have perfect machinability properties. Chemical durabilities of compositions have found relatively high and CaO addition has reduced the chemical durability. High electrical resistivities of glass-ceramic samples mean that these materials can be used as electrical insulator.

1. GİRİŞ

Cam seramikler; özel bileşimlere sahip camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen, camlardan çok daha yüksek mekanik mukavemete ve darbe direncine, daha yüksek refrakterlik özelliğine ve daha düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olabilen çok kristalli malzemelerdir [1].

Genel olarak seramik malzemeler metallere oranla yüksek sıcaklıklarda kimyasal etkilere ve aşınmaya karşı daha dayanıklı ve kullanım yerine göre metal parçalardan daha düşük yoğunluğa sahiptir. Bu avantajlarına karşın geleneksel seramik malzemelerin tokluk ve sürekliliklerinin düşük olması kullanım amaç ve alanlarını sınırlamaktadır. Bu durumu düzeltmek için, seramik malzemelerde mikro yapının geliştirilmesi ile mekanik özelliklerin iyileştirilmesi yoluna gidilmektedir. Mekanik özellikleri iyileştirilmiş ve endüstriyel uygulamada metallerin yerine kullanılmaya yönelik ileri teknoloji seramikleri içerisinde en önemli grup cam seramik malzemelerdir. Kullanılacağı yerin hizmet şartlarına göre geliştirilen cam seramikler çoğunlukla saf malzemelerin karıştırılmasıyla üretilmekle beraber, doğal kayalardan (bazalt) ve metalurjik atıklardan da (curuf, uçucu kül) üretilmektedir [1].

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

Seramiklerin elektronik endüstrisinde ilk kullanımı korozif ortam şartlarına uyumluluklarından ve yüksek elektriksel dirençlerinden dolayı tercih edilmiştir. Geleneksel seramikler için geliştirilen birçok üretim yöntemi elektrik hatlarından dirençlere kadar uzanan uygulamalar için üretilen taşıyıcı ve izole edici bünyelerin tasarımı için yeniden düzenlenmiştir. İlk başlarda elektronik seramiklerin en belirgin özellikleri kimyasal kararlılık ve yüksek dirençken, daha sonra birçok daha önemli özelliğe sahip oldukları anlaşılmıştır [2].

Kapasitörler için dielektrik seramikler kırılgenlik ve üretim zorlukları gibi dezavantajlara sahiptirler. Ancak; mika kapasitör teknolojisinde yoğun olarak kullanılır ve oluşan ürünler son derece kararlıdır [2].

İzolatörler yüksek elektrik direncine sahip malzemeler olarak tanımlanabilir. İzolatörler temel olarak iletken elementlerin diğerleri ile temas etmesini engelleyerek onları korumak için kullanılırlar [2].

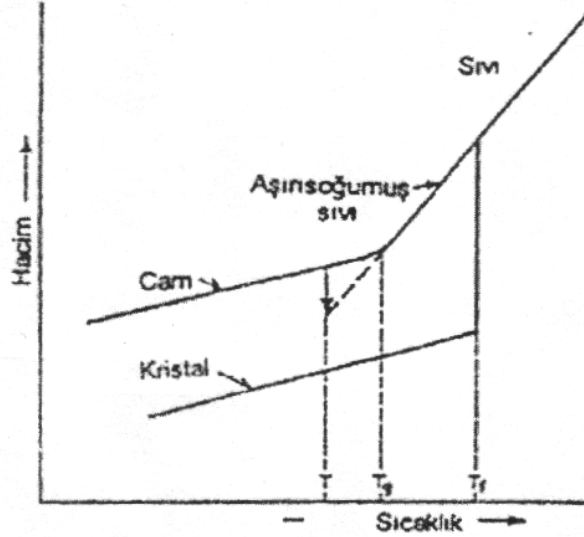
Seramik ve cam-seramikler elektronik ve enerji uygulamalarında izolatör olarak yoğunlukla kullanılmaktadırlar. Kordierit bazlı cam seramikler ($MgO-Al_2O_3-SiO_2$) düşük termal genişleme düşük dielektrik sabiti ve iyi bir izolasyon direncine sahiptirler. Bu tür cam-seramikler radar uygulamalardan elektronik altlığa kadar birçok alanda kullanılırlar. Cam-seramikler için özel uygulamalar elektriksel, mekaniksel ve termal özelliklerin uygun kombinasyonlarını gerektirir. Yapısal uygunluğun önemli olmasının yanı sıra; dielektrik bozunum mukavemeti malzemenin çeşitli alanlardaki kullanım ömrünü kısaltmasından dolayı önemlidir [3].

Bu çalışmada ağırlıkça %50 potasyum mikası-%50 kordierit ve %60 potasyum mikası-%40 kordierit içeren bileşimlerin kristalizasyon davranışları incelenmiş ve mikroyapı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. İşlenebilirlik ve elektriksel özellikler üzerine değişen mika-kordierit oranının etkisi belirtilerek, bileşime stabilizör ilavesinin mikroyapı ve kristalizasyon davranışına etkisi araştırılmıştır.

2. CAMLAR

2.1. Camların Genel Tanımı

Sıvı halden soğutma esnasında herhangi bir sıcaklıkta kristalizasyon veya birden fazla faza ayrışma gibi süreksizlik göstermeyen, aynı zamanda soğuma ile viskozitesinde sürekli bir artış olan amorf katı hale cam denir. Camsı hal, kristal ve sıvı hal arasındaki ilişkinin seçilen bir fiziksel özellik (hacim) ile nasıl değiştiği Şekil 2.1.' de görülmektedir [4].



Şekil 2.1. Camsı, sıvı ve katı haller arasındaki ilişki.

Şekil 2.1'e göre sıvı halden soğutma sırasında iki farklı davranış söz konusudur. Birinci durum yavaş soğutma halidir. Bu şartlarda sistemde atomların yayınması için gerekli zaman sağlanır ve bu zaman içerisinde atomlar düzenli bir yapı oluşturur. Atomların düzenli bir yapı oluşturduğu bu duruma kristalin hal denir ve kristalleşme sonucu sıkı paketlenme meydana geldiğinden kristalizasyon sıcaklığında ani bir hacim düşüşü görülür. İkinci durum ise hızlı soğutma halidir. Bu durumda atomların yayınması için yeterli zaman yoktur. Hızlı soğutma ile sıvı faz içerisindeki atomların düzenli bir yapı oluşturmalarını sağlayan itici güç ortadan kaldırılır ve atomlar

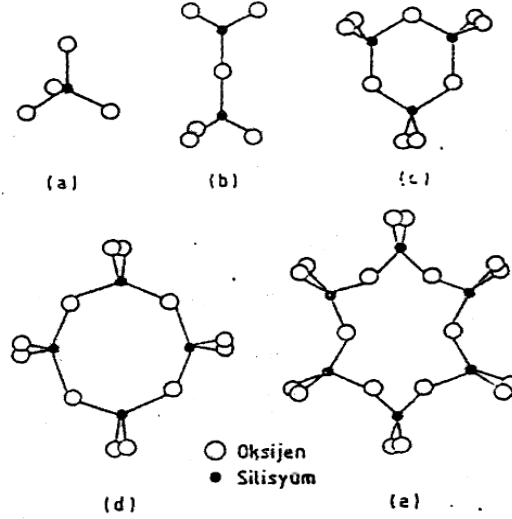
buldukları pozisyonlarda donmuş olarak kalırlar. Bu durum ise amorf hale geçişi beraberinde getirir ve bu geçişte süreksizlik yerine fiziksel özelliklerin sıcaklığa göre tedrici bir değişimi söz konusudur [4].

Cam ve diğer kristal olmayan maddelerin sıcaklık değişimleri karşısındaki davranışları doğrudan doğruya bunların yapı ve atomsal bağları arasındaki benzerlikleriyle ilgilidir. Camlar belirli bir katılma sıcaklığına sahip olmayıp, belirli bir sıcaklık aralığında yavaş yavaş daha viskoz duruma gelerek sonuçta rijit bir katıya dönüşürler. Katılaşmakta olan camın rijit bir kütle şekline girmeye başladığı sıcaklığa cam-geçiş sıcaklığı, t_g , denir. Bu sıcaklığın altında cam kırılğan bir özellik gösterirken, üzerinde ise viskoz bir sıvı gibi akar [1].

2.2. Camların Yapıları

Camlar organik, inorganik ya da metalik esaslı olabilirler. Günlük kullanımda sıklıkla karşımıza çıkan cam eşyalar geniş hammadde seçeneğiyle üretilirler. Ancak pencere camı, çeşitli amaçlarla kullanılan cam elyaflar ve cam seramik malzemeler oksit esaslı camlar olup, silika (SiO_2) ile birlikte diğer bazı oksitlerden oluşur. Cam yapma kabiliyeti çok yüksek olan silika bu özelliğinden dolayı geliştirilen pek çok cam bileşiminde temel cam yapıcı olarak bulunur [5].

Silika ve silikatların temel yapı birimi, silisyum ve oksijen atomlarının oluşturduğu tetrahedradır. Silikat camlarının üç boyutlu ağ yapısında, SiO_4^{4-} tetrahedraları arasında çok sayıda köprü yapıcı oksijen bulunmaktadır. Silikatlar ile silika tetrahedraları arasında bir fark vardır; silika tetrahedrasında SiO_4^{4-} birimi birbirleri ile zincir şeklinde bağlanırken, silikatlarda ise zincir noktalarında Mg^{+2} veya Na^+ gibi diğer katyonlar bulunur. SiO_4^{4-} birimi ve farklı yapılar ile Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi katyonlarla elektrik yükünün eşitlenmesi sonucu silikat kristalleri oluşturulur. SiO_4^{4-} ve diğer anyon yapıları Şekil 2.2'de gösterilmektedir.

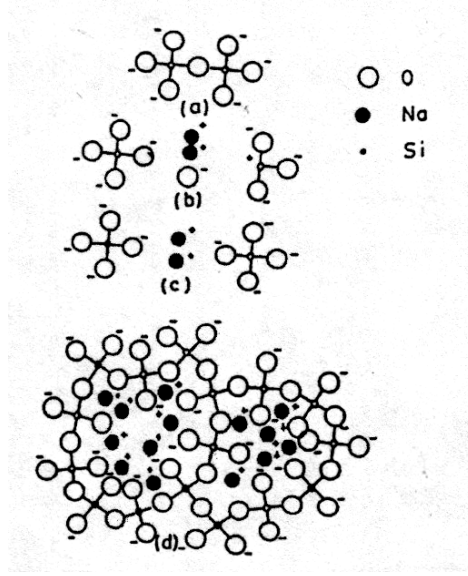


Şekil 2.2. Silikat yapıları için çeşitli anyon grupları.

- a. SiO₄⁴⁻ b. Si₂O₇⁶⁻ c. Si₃O₉⁶⁻ d. Si₄O₁₂⁸⁻ e. Si₆O₁₈¹²⁻

Bu yapıda Si-O ve O-O bağ uzunlukları kristalin silikatlardaki uzunluklara oldukça yakındır. Ancak cam içinde benzer bağlar arasındaki açılar her bir tetrahedrde aynı olmayıp, belirli sınırlar içinde değişir. Bağ açılarındaki bu düzensizlikler atomlar arası uzaklığın değişmesine ve kristalin malzemelerin karakteristik özelliği olan simetrisinin bozulmasına neden olur [1,7].

Silikat kristallerinde Si⁴⁺ ve O²⁻ iyonları dışındaki Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ gibi diğer iyonlar kristal yapısının belirlenmesinde işlevsel bir rol oynarlar. Bu tür iyonlar SiO₄⁴⁻ ağındaki arayer boşluklarında veya “hollerde” gelişigüzel biçimde yer alırlar. Cam içerisinde tetrahedrler arasındaki bağ açılarının sabit olmayışı, düzensiz boyut ve şekle sahip hollerin artmasına neden olur. Cam bileşiminde bulunan sodyum ve kalsiyum gibi katyonların ağ yapısı üzerindeki etkileri ve ağ içindeki konumları Şekil 2.3 ve 2.4’ de iki boyutlu olarak gösterilmiştir [1,7].

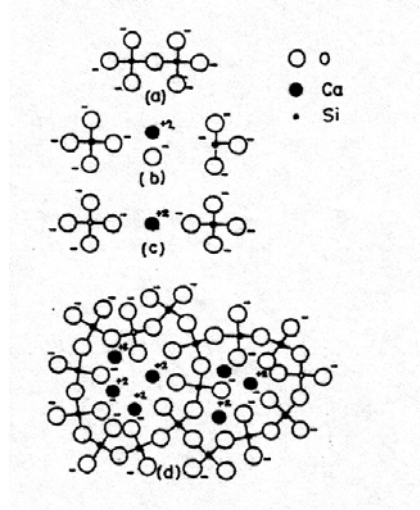


Şekil 2.3 SiO₂ ile Na₂O arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon sonucu oluşan camın yapısı.

- (a) SiO₂ yapısı
- (b) Na₂O' in yapıya girmesi
- (c) Na₂O' in oksijen bağı kırılması
- (d) Na⁺ iyonlarının hollere yerleşmesi

Şekil 2.3.(a)'da Si-O ağı yapıları gösterilmiştir; (b) de, bu yapıya giren Na₂O'nun Si-O bağı kırarak köprü yapıcı oksijeni çıkardığı; (c) de ise çıkarılan köprü yapıcı oksijenin, bir oksijen atomu eksik olan sağdaki tetrahedrin silisyum atomu tarafından kuvvetli bir şekilde çekilmesi temsil edilmiştir. Yapıya çok sayıda Na₂O moleküllerinin girmesi durumunda bunların her biri Si-O bağlarını kırar ve tetrahedrlerdeki doymamış oksijen iyonları sodyum iyonları tarafından nötralize edilirler. Sonuçta oluşan cam yapısı Şekil 2.3(d)'de gösterilmiştir. Bu yapıdan anlaşıldığı gibi, sodyum iyonları, elektriksel nötralizasyonu sağlayacak şekilde silikatın "açık yapısında" (hollerde) yer alırlar. Cam yapısındaki Na⁺ iyonlarının O₂ iyonlarını tutma kuvveti, daha küçük çaplı fakat daha yüksek valanslı Si⁴⁺ iyonlarından daha düşüktür. Bu nedenle sodyum iyonları yapı içinde hareket etme eğilimi gösterirler. Eğer Na⁺ iyonu içeren bir cama elektrik potansiyeli uygulanırsa sodyum iyonları katoda doğru hareket ederler ve camın anot tarafındaki Na⁺ iyonu konsantrasyonu azalır ve sonuçta akım iletilmez. Cam yapısına sodyum iyonları

yerine kalsiyum iyonlarının girmesi ve CaO-SiO₂ cam yapısını oluşturması Şekil 2.4’ de gösterilmiştir [6].



Şekil 2.4. SiO₂ ile CaO arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon ile oluşan camın yapısı.

(a) SiO₂ yapısı

(b) CaO'nun yapıya girmesi

(c) CaO'nun oksijen bağına koparması

(d) Ca²⁺ iyonlarının hollere yerleşmesi

Genel mekanizma yine SiO₄⁴⁻ tetrahedrlerindeki köprü yapıcı oksijenlerin Si-O bağlarının koparılması sonucu çıkarılması, pozitif ve negatif yüklerin dengelenmesidir. Ancak, Ca²⁺ iyonları yaklaşık olarak Na⁺ iyonları ile aynı boyutta olmakla beraber elektrik yükü sodyum iyonunun iki katı olduğundan, oksijen iyonlarını tutma kuvveti daha yüksektir. Bağ kuvvetinin yükselmesi, ağ yapısındaki hollerde Ca⁺ iyonlarının hareketinin daha sınırlı olmasına neden olur ve camın elektriksel iletkenliği düşer. Buna göre cam yapısındaki katyonların hareket yetenekleri boyut, valans ve ağ yapıcı oksijenlerle olan bağ kuvvetlerine bağlıdır [6].

2.3. Camların Özellikleri

2.3.1. Camların Termal Genleşmesi

Termal genleşme, atomların bir katı içinde harmonik olmayan vibrasyonlarından kaynaklanır. Katı malzemelerde atomlar arasında çekme ve itme kuvvetleri vardır. Bu kuvvetlerin dengelendiği mesafe atomlar arası denge mesafesidir. Denge mesafesini bozacak şekilde atomların birbirine yaklaştırılması veya uzaklaştırılması, karşı kuvvetleri harekete geçirir [7].

$$\text{Lineer termal genleşme katsayısı} \rightarrow \alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{Hacimsel termal genleşme katsayısı} \rightarrow \beta = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Bu denklemlerde; L = uzunluk, V = hacim, P= sabit basınç olarak ifade edilmiştir. Cam gibi izotropik cisimler için $\beta = 3\alpha$ 'dır. Yapısal kimya açısından termal genleşme, atomlar arası çekim kuvvetlerinin yüksek olması durumunda, zayıf bağlardakine oranla daha düşük olacaktır.

Kompleks yapılu bileşiklerde birden fazla türde bağ olabilir ve farklı bağlardaki çekim kuvvetleri de birbirinden farklı olabileceğinden termal genleşme katsayısında anizotropi meydana gelir. Basit sıkı paketli bir latisin termal genleşmesi, simetri derecesi daha düşük ve daha kompleks yapılara göre daha yüksektir [7].

Camların termal genleşmesi şu açılardan önemlidir:

- Temperlenmiş camda olduğu gibi yüksek iç gerilmeler istendiği zaman genleşme büyük olmalıdır.
- Metal cam bağlantılarında olduğu gibi birleştirme işlemlerinin uygulandığı sistemlerde, termal genleşme katsayılarının uyumlu olması gerekir.

2.3.2. Camların Kimyasal Kararlılıkları

Kimyasal dayanım, kullanım koşulları altında, camın; sulu çözeltiler ve atmosferik koşullar altındaki kararlılığını belirleyen bir özelliktir. Böyle bir özellik, cam bileşimi, ortam koşulları (test koşulları) tarafından kontrol edilir. Esas olarak su, asidik çözelti ve bazik çözeltiler göz önüne alınırlar [7].

Camların sulu çözeltiyle temasları gerçekleştiğinde yüzeyden alkalilerin liç işlemi başlar ve yüzey silikaca zengin duruma geçer. Silikaca zenginleşmiş olan bu tabaka koruyucu film görevi yapar.

Asidik ortamda, çözeltideki H^+ iyonu ile camdaki alkali iyonunun yer değiştirmesi gerçekleşir. Alkali iyon ekstraksiyonu nispeten kısa sürelerde veya düşük sıcaklıklarda zamanın karekökü ile lineer olarak değişirken, uzun sürelerde veya yüksek sıcaklıklarda zamanla lineer olarak değişir [7].

Kimyasal dayanım ölçümlerini etkileyen faktörler:

1. Cam tanelerinin miktarı ve yüzey alanı
2. Cam ağırlığının liç çözeltisinin hacmine oranı
3. Liç çözeltisinin özellikleri ve çözeltinin yenilenme sıklığı
4. Liç sıcaklığı

2.4. Bileşim ve Özelliklerine Göre Camlar

Camlar; tek bileşenli, iki bileşenli ve çok bileşenli camlar olarak 3'e ayrılırlar. Bu sistemler içerisinde en önemli olanları soda-kireç-silikat, bor-silikat, kurşun-silikat, alumina-silikat ve fosfat camlarıdır.

2.4.1. Soda-Kireç-Silikat Camları ($Na_2O-CaO-SiO_2$)

Ticari camların çoğu bu bileşim sisteminde yer alırlar. SiO_2 mükemmel cam yapma özelliği, kolay bulunabilirlik ve ucuzluk avantajlarına sahiptir. Ergime sıcaklığı yüksektir ($1700\text{ }^\circ C$). Bu sisteme Na_2O ilavesi ile ergime sıcaklığı ve viskozite düşürülür. CaO bu tür camların kimyasal kararlılığını arttırmak amacıyla kullanılır. Bu üç temel bileşenin dışında kontrollü olarak veya cam hammaddesinden istenmeden yapıya giren bazı bileşenler vardır. Özellikle kontrollü olarak kullanılan bileşenler MgO ve Al_2O_3 'dür. Her ikisi de camın kimyasal kararlılığını arttırmaları. MgO özellikle viskozitenin sıcaklıkla değişim hızının kontrolü amacıyla kullanılır. Al_2O_3 ise kimyasal kararlılığı arttırmasının yanı sıra camın devitrifikasyon eğilimini bastırdığı için tercih edilir. Kimyasal kararlılığın arttırılması için toplam alkali miktarı düşürülerek %14'ün altında tutulmaya çalışılır. Diğer camlarda olduğu gibi soda-kireç-silikat camlarında da alkaliler kimyasal kararlılığı düşürürler [7].

Tipik bileşimleri ağırlıkça %72,19 SiO₂ , %13,96 Na₂O , %9,55 CaO, %1,81 AL₂O₃ , %1,51 MgO, %0,59 K₂O, %0,17 BaO, %0,16 SO₃ , %0,12 Fe₂O₃ içermektedir.

Ticari soda-kireç camlarında, cam banyosundaki kabarcıkların (bubble) uzaklaştırılması için kullanılan bileşimlere iyileştirme katkıları (fining agents) katılır. Arsenik ve Antimon bu amaçla kullanılır [7].

Na₂O-SiO₂ ikili sistemi sıvı-sıvı- faz ayrışması gösterir. Üçüncü bileşen olarak CaO'nun ilave edilmesi ile karışmazlık bölgesi genişler. Bu bölgede kontrollü veya kontrolsüz bir şekilde meydana gelecek kristalleşme, ergitme işlemi ve ergitme atmosferinden önemli ölçüde etkilenebilir. Örneğin, vakum altında çekirdeklenme ve büyüme eğilimi artarken, aşırı oksijen bu eğilimi düşürür. OH ve F viskoziteyi düşürür ve kristalleşme eğilimini arttırmaları. Soda-Kireç camları en çok pencere camı gibi düz camların, şişe, kavanoz, elektrik ampulü gibi birçok cam eşyasının üretiminde kullanılırlar [7].

Ayrıca cam bileşimine CaO ilave edilmesi ergimeye yardımcı olur ve camın kimyasal kararlılığını arttırır. Yüksek miktarda CaO ilavesi camın devitrifikasyon eğilimini arttırabilir. [7].

2.4.2. Bor-Silikat Camları (B₂O₃-SiO₂)

Bu sisteminde yarı kararlı karışmazlık vardır. Karışmazlık likidüs eğrisinin üstünde ise kararlı karışmazlık, altında ise yarı kararlı karışmazlık adını alır. Li, Ca gibi kuvvetli kasyonların ilavesi ile yarı kararlı karışmazlık teşvik edilir. Amorf yapıdaki bor-silikat, etilsilikat ve boratların hidroliziyle elde edilir ve antikorozyon kaplama olarak kullanılır Sol-gel prosesi ile elde edilen B₂O₃-SiO₂ jelleri ise sıcak presleme ile cama dönüştürülebilirler. Esas önemli olan sistemler R₂O-B₂O₃-SiO₂ sistemleridir. Na₂O içeren bor-silikat camları en yaygın kullanılan teknik cam bileşimlerini oluştururlar [7].

Alkali içeren bor-silikat camlarının karakteristik özelliği yarı kararlı faz ayrışması göstermeleridir. Bu ayrışma özelliğinden yararlanılarak, silis içeriği %96'ya ulaşan yüksek saflıkta ve çok düşük ısıl genleşmeye sahip silikat camları ve bunlardan meydana gelen ürünler elde edilir. Bunlar Vycor camları olarak adlandırılırlar ve elde edildikleri prosese de Vycor prosesi adı verilir [7].

Prosesin dayandığı prensip, uygun bileşimdeki cama ısıtılarak faz ayrışması meydana getirmek, kimyasal kararlılıkları (asit dirençleri) birbirinden farklı olan bu fazlara bir liç işlemi uygulamak ve daha sonra tekrar ısıtarak yapıda yoğunluk artışına ve çekilmeye neden olan bir ısıtma işlemidir [7].

Uygun bileşimdeki cam döküldükten sonra, faz ayrışmasına neden olacak ısıtma işlemi uygulanır. Bu işlem sonucunda silikata zengin camı ile Na_2O ve B_2O_3 'ce zengin ikinci camı faz oluşur. Silis konsantrasyonunun çok yüksek olduğu camı fazın asit direnci B_2O_3 ve alkali içeren camı fazdan yüksektir. Bu özellikten yararlanarak ısıtma işlemi sonrası 3N HCl ve 5N H_2SO_4 çözeltisinde 100°C 'de liç işlemi uygulanır. Bu işlemde öncelikle Na sonra da B asit çözeltisine geçer ve geride SiO_4 iskeletini bırakırlar. Bu yapıdaki silis miktarı %96 mertebesindedir. Bu yapıya uygulanan sinterleme işlemi ile amorf yapılı silikanın viskoz akma sonucunda poroziteleri kapanır. Asit direnci yüksek, termal genişleme katsayısı düşük, ergime sıcaklığı yüksek silikat camı elde edilir [7].

Liç işleminden sonra, sinterleme işlemi uygulanmaz ise poroz yapılı malzeme filtre, katalist veya membran olarak kullanılabilir.

Vycor camının tipik bileşimi ağırlıkça %60 SiO_2 , %27,6 B_2O_3 , %8,9 Na_2O ve %3,5 Al_2O_3 içermektedir. Bu bileşimin modifikasyonu ile özel aparat camları elde edilir. Bu tip camların kullanım alanları, büyük teleskop aynaları, laboratuvar eşyaları, yüksek voltajlı elektronik tüpleri ve yüksek sıcaklık termometreleridir.

2.4.3. Kurşun-Silikat Camları ($\text{Na}_2\text{O-PbO-SiO}_2$)

Soda-kireç camlarının bileşimlerinde CaO 'nun yerine PbO 'nun eklenmesiyle türetilen camlardır. Ancak soda-kireç camlarında CaO miktarı yaklaşık %15 ile sınırlı iken, kurşun silikat camlarında PbO oranı %80 ve üzerine kadar çıkabilir [7].

PbO ergitici etkisi gösterir, yumuşama noktasını düşürür ve camın işlenebilirliğini artırır. Dekoratif olarak kullanımı yaklaşık olarak 300 yıl öncesine kadar gider. Cama yüksek derecede parlaklık özelliği verir. Dekoratif amaç dışında, elektriksel amaçlı uygulamalarda ve yüksek absorpsiyon özelliği nedeniyle de X-ışınları gibi radyasyona karşı kalkan amaçlı kullanımı mevcuttur [7].

2.4.4. Alumina-Silikat Camları

Teknolojik öneme sahip alumina-silikat camları silis ve alüminanın dışında R_2O ve RO (alkali ve toprak alkali) oksitleri de içerirler. Al_2O_3 sisteminin önemli bir özelliği faz ayrışması göstermesidir. Nispeten düşük sıcaklıklarda, %7-%55 mol Al_2O_3 bileşim aralığında faz ayrışması cam içinde cam faz ayrışması şeklinde olur. Alkali ve toprak alkalilerin ilavesi bu faz ayrışmasını bastırıcı bir etki gösterir. $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$, $LiO_2-Al_2O_3-SiO_2$ ve $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ alumina-silikat camlarının önemli türlerindedir. $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ sistemine az miktarlarda alkalilerin yanı sıra F ilavesi yapıldığında fluorophlogopite olarak adlandırılan işlenebilirliği sağlayan mika fazı oluşturulur [7].

Alkali içermeyen alumina-silikat camları yüksek yumuşama sıcaklıkları, düşük sıcaklıklarda çok yüksek viskoziteleri ve nispeten düşük termal genişleme katsayıları ile karakterize edilirler. Bu tür camlar, cam fiber üretiminde, deşarj lambalarında, yanma tüplerinde ve mutfak gereçlerinde kullanılırlar [7].

2.4.5. Fosfat Camları

Fosfat camlarının yapıları özellikle alkali oranı düşük olduğunda veya alümina oranı yüksek olduğunda silikat camlarının yapılarına çok benzerler. 5 valanslı P ve 4 valanslı Si iyonlarının boyutları birbirine yakın olup, Y iyonundaki fazla yük 3 valanslı Al ve bazen 2 valanslı Mg, Ca gibi iyonlarla nötralize edilir [7].

Saf fosfat camlarında 5 valanslı fosforun yapıya köprü yapmayan oksijenleri sokması nedeniyle, yapı çok zayıf hale gelir ve ergime sıcaklığı düşer. Bu nedenle alkali fosfat camlarının ergime sıcaklıkları bile saf fosfat camlarından daha yüksektir [7].

2.5. Cam Oluşum Kriterleri

Malzemelerin, ergime sıcaklığının altına aşırı soğutulmaları sonucunda cam oluşumu sağlanmaktadır. Aşırı soğuma miktarı, sıvının kristalleşmesi ve çekirdeklenmesi açısından termodinamik şartlarda bir engel oluşturur. Bir maddenin cam oluşturma kabiliyeti, ergime noktasının ya da likidüs sıcaklığının artması ile azalmaktadır. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda entropinin de yüksek olmasıdır. Cam oluşumunu etkileyen faktörlerden biri de soğuma hızıdır. Teorik olarak sıvı fazdan başlayarak kristalizasyonu önleyecek kadar hızlı soğutulabilen her malzeme cam haline

dönüştürülebilir. Ancak pratikte gerçekleştirilebilecek soğuma hızları sınırlı olduğundan, pratik olarak sağlanabilen soğuma hızlarıyla kristalizasyonun önlenmesi durumunda camsı faz elde edilebilir. Kolayca camlaşabilen malzemelerde ise, yüksek soğuma hızına ihtiyaç olmaz ve bu malzemelerde kristalleşme olursa çok düşük miktarda olur. Ayrıca, bu malzemelerde kristalizasyon hızı da oldukça düşüktür. Camları kalıcı kılan faktörlerden düşük kristalizasyon hızına ek olarak kristalleşmeye karşı direnç (viskozite) gösterilebilir. Viskozite değerinin ergime sıcaklığı civarında yüksek olması kalıcı cam oluşturmak için gereklidir [5].

Oksit esaslı malzemelerin cam oluşturma eğilimleri için önerilen değişik teoriler şunlardır;

1. Goldschmidt Teorisi
2. Zacharjasen Teorisi
3. Sun Teorisi
4. Stanworth Teorisi

2.5.1. Goldschmidt Teorisi

A, bir metal katyonunu temsil etmek üzere, A_mO_n genel formülü ile ifade edilen bir oksit için, camlaşma eğilimi ile iyonik yarıçaplar arasında bir ilişki söz konusudur. 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 4 olmakta ve silikat camlarının çoğunda görülen tetrahedral yapı ortaya çıkmaktadır. Tetrahedrler ise ağ yapısı oluşturarak camlaşmayı teşvik eder [1].

2.5.2. Zachariasen Teorisi

Zachariasen cam yapısının oluşabilmesi için şu kuralların gerekliliğini ortaya koymuştur;

1. Oksijen iyonları ikiden fazla katyona bağlı olmamalıdır.
2. Merkezi katyon etrafındaki oksijen iyonları koordinasyon sayısı 4 veya daha düşük olmalıdır.

3. Tetrahedrler birbirleri ile kenar ve yzeylerinden değil, kőşelerinden bağlı olmalıdır.

4. Tetrahedrlerin en az üç kőşeleri diğerleri tarafından paylaşılmalıdır [1].

2.5.3. Sun Teorisi

Bu teori oksitlerdeki tek bağ mukavemeti ile ilgilidir. Bir malzemede kristalleşme atomik yeniden düzenlenme sonucu oluştuğundan, kristalleşme sırasında bazı bağların kopup yeniden düzenlenmeleri gerekmektedir. Bağlar ne kadar kuvvetli olursa yeniden düzenlenme o kadar yavaş olacak ve cam oluşumu kolaylaşacaktır. Ancak tek bağ mukavemeti yerine bağ mukavemeti ile ergime sıcaklığı arasında ilişki kuran kriter daha doğru ve hassas sonuçlar vermektedir. Bu kriter gere bağ mukavemeti ile ergime sıcaklığı oranı, bağların kopması için gerekli ısı enerjisinin bir ölçüsüdür [1].

2.5.4. Stanworth Teorisi

Bu teoriye göre oksitlerin cam yapıcı özellik taşıyabilmeleri için;

1. Katyon valansı 3 veya daha fazla olmalıdır.

2. Cam yapma eğiliminin artması için katyon boyutunun küçültülmesi gerekir.

3. Anyon ve katyonun elektronegativiteleri arasındaki fark Pauling skalasında 1,5 - 2,1 arasında olmalıdır.

Stanworth bu kriterlerin ışığında oksitleri 4 ana grupta toplamıştır;

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

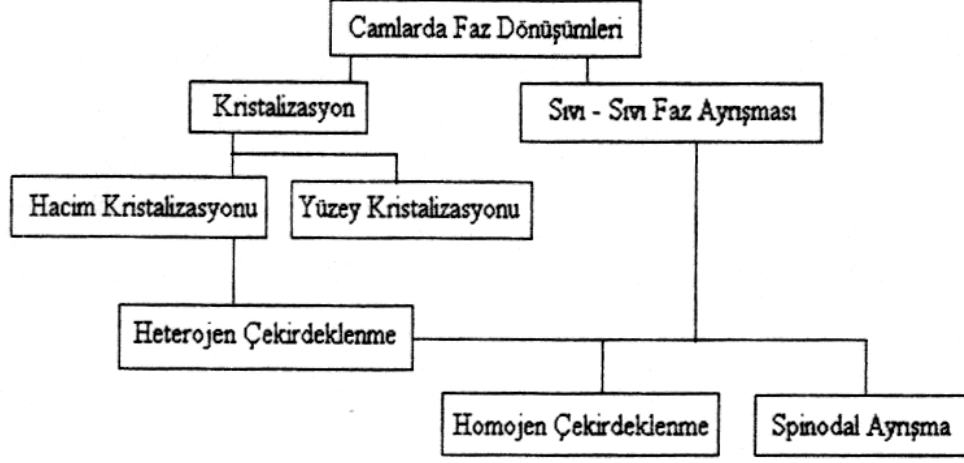
2. Orta derecede cam yapma eğilimi gösterenler; bunlar ancak hızlı soğutma ile cam oluşturabilirler. Sb, V, W, Te gibi metallerin oksitleri bu sınıfa girer.

3. Ara oksitler; bunların hızlı soğutma ile tek başlarına cam yapabilme özellikleri yoktur. Ancak cam oluşturan oksitlerle ikili kombinasyonlarında cam yapabilirler. Al, Ga, Ti, Ta, Nb, Zr gibi metallerin oksitleri bu özelliği taşır. Örneğin alümina tek başına cam oluşturamazken, cam şebekesinin oluşumunda yer alabilmektedir.

4. Cam yapmayan oksitler; yukarıda açıklanan bu kriterler değişik oksitlerin camlaşma özelliklerini açıklamakla birlikte, bu kriterlere uymayan bazı istisnalar da vardır [1].

2.6. Camların Faz Dönüşümleri

Camların faz dönüşümleri Şekil 2.5.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Camlarda Faz Dönüşümleri [7].

2.6.1. Camların Kristalizasyonu

Cam fazından bir veya daha fazla sayıda kristal fazın çekirdeklenip büyümesine kristalleşme denir. Çekirdeklenen kristal fazlar, başlangıçtaki cam bileşimi ile aynı ya da farklı bileşimde olabilir.

Camların kristalleşmesi iki farklı şekilde olur. Bunlar hacim kristalizasyonu ve yüzey kristalizasyonudur. Hacim kristalleşmesinde, kristal büyümesi malzeme içindeki çekirdeklenme merkezlerinde başlar ve bütün hacimde kristalizasyon oluşur. Cam-atmosfer ara yüzeyinde çekirdeklenen fazların büyümesi ile yüzey kristallenmesi meydana gelir. Yüzey kristalleşmesinde, kristallenmiş fazlar genellikle ara yüzeye dik yönde büyürler [8].

2.6.2. Çekirdeklenme

Kristallerin gelişimi çekirdeklenme adı verilen bir prosesle meydana gelmektedir. Hacim kristalleşmesinde çekirdeklenmenin başladığı merkezler çözeltide mevcut bazı katı maddelerden oluşmakta ise heterojen çekirdeklenme meydana gelir. Çekirdeklenmenin gerçekleştiği merkezler cam bileşenlerinde bulunan moleküllerden oluşmakta ise homojen çekirdeklenme meydana gelir. Yüzey kristalizasyonu cam yüzeyinde gerçekleştiğinden iç kısımlarda kristalleşme olmaz. Hacim kristalleşmesi tüm cam külesinde gerçekleştiğinden cam seramik üretiminde

daha önemli bir yer tutmaktadır. Atom grupları, çekirdek oluşturana kadar oluşur ve bozulurlar. Pek çok çekirdek oluşur ve yüzey alanlarının büyük olması nedeniyle yüksek serbest enerjileri vardır [8].

2.6.2.1. Homojen Çekirdeklenme

Çözünen moleküller (kristal gelişim sağlanacak olan) çözültide bulunduğu çoğu zaman çözücü moleküller ile sarılmaktadırlar. Saf halde katı olan bileşiklerde ise, çözünen moleküller arasında bir çekim kuvveti meydana gelmektedir. Çözünen moleküller sıklıkla birbirleri ile karşılaştıklarında, kısa bir süre birlikte kalacak, fakat daha sonra diğer kuvvetler sonucunda tekrar ayrılacaklardır. Bazı durumlarda ise iki molekül, üçüncü veya dördüncü molekül ile karşılaşacak kadar birlikte kalabilirler.

Homojen çekirdeklenmenin gerçekleşmesi için, çekirdeklerin belirli bir kritik boyuta ulaşmaları gerekir. Kritik boyut olarak adlandırılan durum, belirli sayıda çözünen molekülün bir araya geldiği durumdur. Bu durumda bir ön kristal formu olan prokristal, çekirdeklenme merkezi haline gelir. Meydana gelen bu prokristal, çözülti üzerinde yüzerken, diğer çözücü moleküllerle karşılaşır ve sahip olduğu çekim gücü ile moleküllerin yapıya katılmasına neden olur. Böylece kristal büyümeye başlar [8].

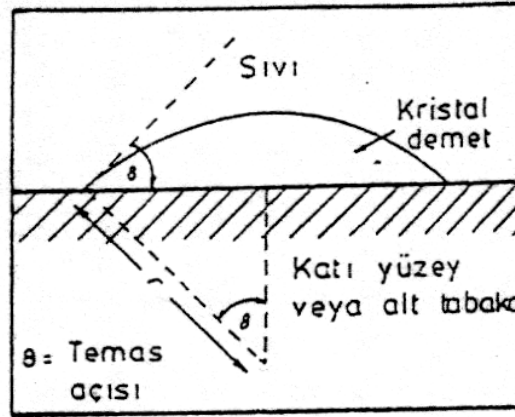
Çözünen moleküllerin meydana getirdikleri çekirdeklerin kritik boyutu aşmadığı durumlarda, oluşan yapıya embriyo adı verilir. Embriyolar kararsız yapıya sahiptirler ve oluşuktan sonra tekrar çözünürler. Oluşan embriyoların kritik boyuta ulaştığı ve çekirdek adını aldığı değerinde, serbest enerji artışı da maksimum değerine ulaşır. Bunu takip eden çekirdeğin büyümesi aşaması boyunca serbest enerji artış miktarı azalmaya başlar [1].

Çekirdek, çözültide çözünmüş duruma gelene kadar büyüme devam eder, daha sonra çözültiden ayrılma başlar. Ayrılmadan sonra diğer çözünen moleküller, kristalin yüzeyinde büyümeye başlarlar ve kristaldeki çözünen moleküller ile çözünmüş durumdaki moleküller arasındaki denge oluşuncaya kadar da büyümeye devam ederler.

2.6.2.2. Heterojen Çekirdeklenme

Heterojen çekirdeklenme, prensip olarak homojen çekirdeklenmeye benzemektedir. Farklı olmaları, homojen çekirdeklenmede çözünen moleküller çekirdeklenme merkezini oluştururken, heterojen çekirdeklenmede hazır çekirdeklenme merkezlerinin (katı bir yüzey) sistemde bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bu farklılık sonucunda camların kristalizasyonu, heterojen çekirdeklenme ile daha kolay ve hızlı gerçekleşmektedir [8].

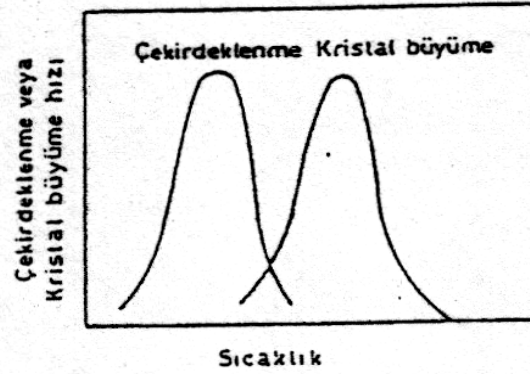
Katı yüzey, çözünen moleküllerin birleşmesi için bir alt tabaka oluşturur. Bu alt tabakayı, camın konulduğu kabın duvarı ya da sıvı içerisinde dağılmış bir katı oluşturabilir. Çözünen moleküller oluşan bu alt tabaka yüzeyi ile karşılaşılır, bu yüzeye absorbe olurlar ve çözeltideki diğer kuvvetlerle karşılaşmadan bir süre bu yüzey üzerinde kalırlar. Çözünen moleküller, yüzeye adsorbe olma ve toplanma eğilimi gösterirler. Toplanmanın meydana geldiği yerler, protokristalin olduğu yerlerdir ve homojen çekirdeklenme esnasında gerçekleşen prosesler aynı şekilde prokristal oluşumunu takiben meydana gelmektedir. Katı alt tabaka üzerinde çekirdek oluşumu Şekil 2.6'da gösterilmiştir [1].



Şekil 2.6. Katı alt tabaka üzerinde çekirdek oluşumu [1].

Heterojen çekirdeklenme prosesi, konsantrasyonun doyma sınırına ulaştığı bir çözeltide, kristallerin en hızlı biçimde büyümelerinin nedenini açıklamaktadır. Belirli bir hacimde çözünen molekül miktarının artması sonucu moleküllerin birbirleri ile karşılaşma olasılığının artmasını sağlar. Bu olasılığın artması sonucunda büyüme hızlanırken; çözeltilerin ısıtılması molekül gruplarının birbirlerinden ayrılmalarına neden olacağından büyümeyi yavaşlatır ve istenmeyen bir olaydır [1].

Tek veya iki aşamalı ısıl işlemler uygulanarak çekirdeklenme ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sonucu çizilen çekirdeklenme ve büyüme eğrileri, çakışma gösterirse, partiküllerin çekirdekleneceği ve büyüyeceği tek bir ısıtma sıcaklığı kullanılabilir. Eğrilerde çakışma az ise çekirdeklenme bir sıcaklıkta gerçekleştirilir ve daha yüksek bir sıcaklıkta çekirdeklerin belirlenebilecek büyüklüğe ulaşması sağlanır. Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimini gösteren eğriler Şekil 2.7’de verilmiştir [1].



Şekil 2.7. Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının sıcaklıkla değişimi [1].

2.6.3. Camlarda Faz Ayrışması

Cam yapıcı bazı sistemlerin ısıl işlemi sonucunda, amorf yapıda iki faza ayrışma gerçekleşebilir. Likidüs sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta gerçekleşen faz ayrışması kararlı, altında gerçekleşen faz ayrışması ise yarı kararlı veya sıvı-sıvı faz ayrışması adını alır [9].

Camlarda gerçekleşen amorf faz ayrışmasının, kristal çekirdeklenmesi ve büyümesi prosesi ile bağlantılı olduğu kanıtlanmıştır. Belirli kompleks bileşimlerinde meydana gelen faz ayrışması sonucunda; yüksek oranda hacimsel çekirdeklenme ve dolayısıyla, ince taneli cam seramik oluşumu kolaylaşmaktadır. Günümüze kadar bu konuyla ilgili pek çok çalışma yapılmış olsa da; camlarda amorf faz ayrışmasının, camların kontrollü kristalizasyonu prosesine olan etkileri araştırmaya açık bir konudur [9].

Camlarda faz ayrışmasını birinci mekanizma olarak, kristallerin çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasına benzer çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ve ikinci mekanizma olarak kristalizasyon için çekirdeklenmenin gerekli olmadığı spinodal faz ayrışması mekanizması ile gerçekleştirmek mümkündür [9].

Camlarda kristalizasyonun gerçekleşmesinden önce amorf faz ayrışmasının gerçekleştiği durumda, camın kristalizasyon davranışı ve mikro yapısı önemli derecede etkilenmektedir [9].

Amorf faz ayrışması sonucu ayrışan fazlar, bu aşamayı takip eden kristalizasyon aşamasında heterojen çekirdeklenme merkezlerini oluştururlar. Ayrışan fazların difüzyon aktivasyon enerjilerini yükseltmesi ve çekirdeklenme yoğunluğundaki artış, faz ayrışması gösteren camların kontrollü kristalizasyonu ile elde edilen ince mikro yapının meydana gelmesini sağlamaktadır [9].

Tablo 2.1. Spinodal ayrışma ile çekirdeklenme ve büyüme mekanizması arasındaki farklar.

	Fazların Bileşimi	Fazlar Arasındaki Arayüzey	Morfoloji
Çekirdeklenme ve Büyüme Mekanizması	Çekirdeklerin oluşum aşamasından itibaren ayrışan fazın bileşimi sabittir.	Fazlar arasında belirgin bir arayüzey söz konusudur.	Kristallenen fazlar genellikle küresel şekillidir. Fazlar arası mesafelerde düzensizlikler vardır ve tanelerin birbirileri ile temas derecesi düşüktür.
Spinodal Ayrışma	Dengeye ulaşıncaya kadar bileşimde değişim gözlenir.	Arayüzey başlangıçta belirgin değildir, ileri aşamalarda belirginleşir.	Temas derecesi yüksek iğnesel şekilli kristaller vardır. Ayrışma olan bölgeler düzgün olarak birbirlerinden ayrılırlar.

3. CAM SERAMİKLER

3.1. Cam Seramiklerin Tanımı ve Tarihçesi

Cam seramikler; özel bileşimlere sahip camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen, camlardan çok daha yüksek mekanik mukavemete ve darbe direncine, daha yüksek refrakterlik özelliğine ve daha düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olabilen çok kristalli malzemelerdir [1].

Genel olarak seramik malzemeler metallere oranla yüksek sıcaklıklarda kimyasal etkilere ve aşınmaya karşı daha dayanıklı ve kullanım yerine göre metal parçalardan daha düşük yoğunluğa sahiptir. Bu avantajlarına karşın geleneksel seramik malzemelerin tokluk ve sürekliliklerinin düşük olması kullanım amaç ve alanlarını sınırlamaktadır. Bu durumu düzeltmek için, seramik malzemelerde mikro yapının geliştirilmesi ile mekanik özelliklerin iyileştirilmesi yoluna gidilmektedir. Mekanik özellikleri iyileştirilmiş ve endüstriyel uygulamada metallerin yerine kullanılmaya yönelik ileri teknoloji seramikleri içerisinde en önemli grup cam seramik malzemelerdir. Kullanılacağı yerin hizmet şartlarına göre geliştirilen cam seramikler çoğunlukla saf malzemelerin karıştırılmasıyla üretilmekle beraber, doğal kayalardan (bazalt) ve metalurjik atıklardan da (curuf, uçucu kül) üretilmektedir [1].

Camdan cam seramik malzemeye dönüşümü sağlayan kristalizasyon, cam içerisinde kristal fazların çekirdeklenme ve büyümelerini sağlayan uygun ve dikkatli bir ısıl işlem programı ile elde edilir. Bu malzemelerde genellikle $1\mu\text{m}$ dolayında ve $1\mu\text{m}$ ' den daha küçük kristaller mevcuttur. Bu küçük kristallerin yanı sıra ısıl işlem koşullarına ve camın bileşimine bağlı olarak artık kalan kalıntı cam fazlar da bulunmaktadır [1].

İç yapıları cam malzemedeki kristallenme sonucu olduğundan cam seramik olarak isimlendirilirler. Ana cam içinde çökelen kristallerin boyutlarının küçük olması bu tür malzemelerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma direnci gibi mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkidir. İstenilen büyüklüklerde ve düzenlerde kristal oluşumunu sağlamak için 1cm^3 hacimde yaklaşık 10^{12} - 10^{15} çekirdek oluşumu

gerekmektedir. Bu yoğunlukta ve çoklukta çekirdek sıklığı elde etmek için camın ergitilmesi ve şekillendirilmesi süreci sırasında çeşitli katkılar (çekirdeklendiriciler) kullanılır. En önemlileri TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 ve P_2O_5 oksitleri ile platin grubu metalleri, diğer asil metaller ve floritler olan bu katkılar; çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek camın kristalizasyonu sırasında bir veya daha fazla sayıda kristal fazın çökmesi sağlanır. Bu büyümenin morfolojisi çeşitli biçimlerde (dendritik, çubuk, levha, spiral, lamelar, sferülit, epitaksal) olabilir [1].

Geleneksel cam şekillendirme yöntemleri ile üretilen cam seramik malzemelerde amaç, kullanılan çekirdeklendiriciler ile ısıl işlem sıcaklık ve süresinin optimize edilerek, amorf olarak üretilmiş camın mikro yapısında ince taneli ve düzenli dağılmış kristallerin elde edilmesidir [1].

3.2. Cam Seramik Malzemelerin Üretimi

3.2.1. Klasik Cam Seramik Üretim Yöntemi

Klasik cam seramik üretimi; homojen bir camın hazırlanması, istenilen şekilde şekillendirilmesi ve cam-seramiğe dönüştürülmesi için kontrollü ısıl işlem prosesinin uygulanarak kristalizasyonu aşamalarından oluşmaktadır [10].

3.2.1.1. Cam Üretimi

Cam seramik üretimi uygun özelliklere sahip camların üretimi ile başlar. Cam üretiminde kullanılan birçok hammadde vardır. Hammadde seçiminde dikkat edilmesi gereken en önemli noktalar; saflığı, fiyatı ve basit bileşimli olmasıdır. Ayrıca hammaddelerin hazırlanması, karıştırılması ve ergime dereceleri de göz önünde bulundurulması gereken diğer faktörlerdir.

Camın ergime ve işleme özellikleri ile cam seramiğin fiziksel ve mekanik özellikleri cam bileşimi ile kontrol edilir. Küçük miktarlardaki empüritelere bile camların ve cam seramiklerin özelliklerini etkileyebilir. Bu nedenle cam üretiminde kullanılan başlangıç malzemelerinin mutlaka yüksek saflıkta olması gerekir. Başlangıç malzemeleri (hammadde) tartılıp karıştırıldıktan sonra cam fırınında ergitilirler. Ergitme küçük çaplı üretimlerde potalarda, büyük miktardaki üretim için tank fırınlarında cam bileşimine bağlı olarak 1250-1600°C sıcaklıkları arasında

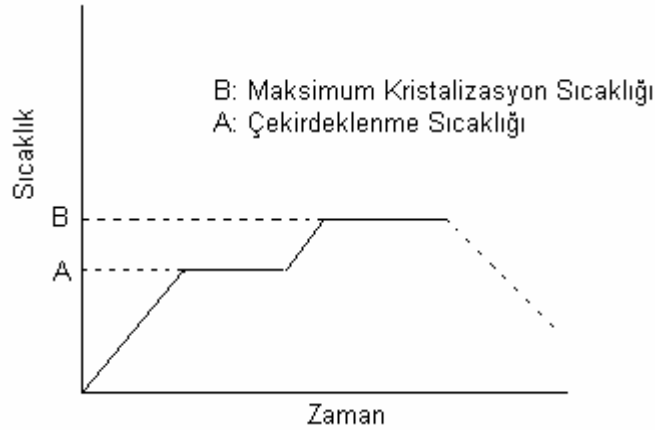
yapılır. Reftakter olarak yüksek kaliteli mullit esaslı, refaktörler, mullit-zirkon refraktörleri ve bazı bileşimler için platin kaplı potalar kullanılır [10, 11].

3.2.1.2. Camın Şekillendirilmesi

Camlara şekil vermede kullanılan teknikler, cam seramik üretiminde kullanılacak camların şekillendirilmesinde de kullanılmaktadır. En basit teknik döküm olup bunun yanı sıra; haddeleme, çekme, üfleme, presleme gibi tekniklerle levha, şerit, boru, tüp veya çubukların üretimi mümkün olmaktadır. Üretilen camlarda soğuma sırasında meydana gelen gerilmeleri gidermek için kristalizasyon ısıl işleminde önce gerilme giderme tavlama yapılır. Tavlama sıcaklığında camın viskozitesi 10^{12} - 10^{14} poise'dir [10].

3.2.1.3. Camın Kontrollü Kristalizasyon Isıl İşlemi

Cam-seramik üretiminde ısıl işlem prosesinin amacı, camı orijinal cam özelliklerinden çok daha iyi özelliklere sahip mikrokristalli seramiğe dönüştürmektedir. Burada geliştirilmek istenen en önemli özellik, mukavemet ve aşınma özellikleridir. Mukavemetin artırılması, ince taneli bir mikro yapının oluşturulması ile sağlanır. Bu amaçla uygulanan ısıl işlemin genel karakteri Şekil 3.1'de verilmiştir.



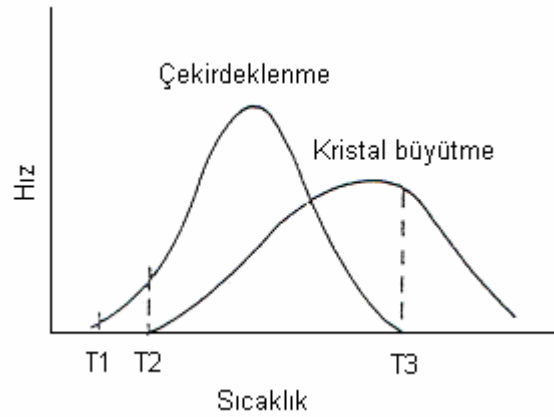
Şekil 3.1. Cam seramiklerin ısıl işlemi [10].

Daha az ve daha kaba kristaller üretmek yerine, daha sık ve daha ince kristaller üretme hedefi ısıl işlem çekirdeklenme kademesinde daha dikkatli ve daha kontrollü olunmasını da beraberinde getirir. Isıtma kademesi boyunca camın bileşimi çökelen değişik kristallere bağlı olarak değişmekte ve pek çok durumda kristalizasyon, kalıntı cam fazının refrakterlik özelliğini arttırmaktadır. Isıl işlem sırasındaki ısıtma ve

soğutma hızı çok önemlidir ve dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Isıl işlem sırasında oluşan bazı kristal fazların yoğunluğunun orjinal cam faza göre değişebilmesinden dolayı cam ile kristal fazlar arasında oluşan gerilmelerin cam seramiklerde çatlama ve kırılmalara yol açmasını önlemek için hızlı ısıtmadan kaçınılmalıdır. Yavaş ısıtma sayesinde bu gerilmeler cam fazın viskoz akışkanlığı ile önlenir [10, 12].

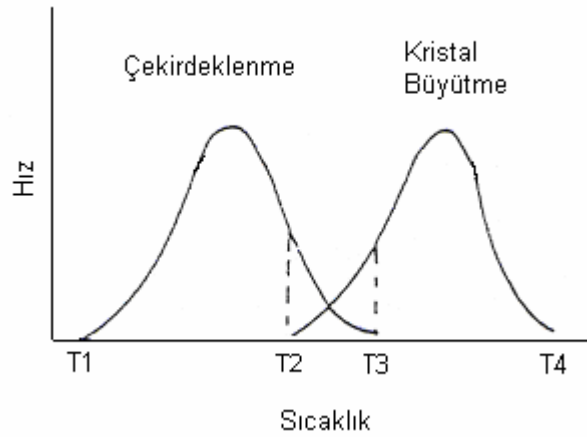
Kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi iki kademedен oluşmaktadır. İlk kademedе, cam çekirdeklenme sıcaklığına kadar 2-10°C/dk'lık ısıtma hızı ile ısıtılır. Viskozitenin 10^{11} - 10^{12} poise olduğu sıcaklık optimum çekirdeklenme sıcaklığıdır. Cam bileşimine bağlı olarak bu sıcaklıkta bekleme süresi 0,5-2 saat arasında değişmektedir. Çekirdeklenmenin sağlanmasından sonra ikinci kademe olan kristallerin büyümesinin sağlandığı daha yüksek bir sıcaklığa kontrollü bir hızla ısıtılma gelir. En yüksek kristalizasyonun gerçekleştirildiği ve parçada önemli bir distorsiyonun olmadığı sıcaklık kristal büyüme sıcaklığı olarak kabul edilebilir. Yapılan iyi bir kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi sonucunda ortalama tane boyutu 1 µm olan mikro yapı elde etmek mümkündür [1].

Kristallerin oluşumu çekirdek sayısına, kristal büyüme hızına ve camın viskozitesine bağlıdır. Uygulanan kontrollü kristalizasyon ısıl işleminde çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıkları birbirlerine yakın olurlarsa kontrol etmek mümkün olmayacağından iyi bir sonuç almak da mümkün olmaz [1].



Şekil 3.2. Çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarının yakın olduğu sıcaklık-hız grafiği [1].

Uygulanan ısıtma işlemi Şekil 3.2.'deki gibi olursa, T_2 ve T_3 sıcaklıkları arasında oluşan çekirdekler oluşmaz büyümeye başlarlar ve sonuçta yapıda kalın kristallerin oluşmasına neden olurlar. Şekil 3.3.'de de gösterildiği gibi T_1 ve T_2 sıcaklıkları arasındaki fark ne kadar büyük olursa bu iki kademe birbirinden o kadar iyi ayrılır ve kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemi prosesini gerçekleştirmek de o kadar kolay olur. Bunun sonucunda yeterli sayıda çekirdek oluşturularak, daha sonra sıcaklığın T_3 ve T_4 sıcaklıklarına artırılması ile hızlı kristal büyümesini sağlamak mümkün olur [1].



Şekil 3.3. Çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarının farklı olduğu sıcaklık-hız grafiği [1].

3.2.2. Toz Yöntemleri ile Cam Seramik Üretimi

Klasik cam ve cam seramik hazırlamaya alternatif bir üretim yöntemi de toz tekniğidir ve tozların preslenip sinterlenmesi ile gerçekleşmektedir. Bu yöntemin geleneksel seramik üretim yöntemlerine göre farkı, başlangıçtaki tozların amorf olmasıdır. Bu yöntemde fırınlarda ergitilmiş olan sıvı cam su içerisine dökülerek hızlı bir şekilde soğutulur. Küçük taneler halinde elde edilen camlar öğütülerek toz haline getirilir. Bu şekilde cam seramik üretiminde kullanılan tozlar genellikle 1-30 μm arasında değişen tane boyut dağılımına sahiptirler [8].

Preslenen cam tozlarının sinterlenmesiyle cam seramik üretiminde iki yol izlenir. Birinci yöntemde preslenen kompakt cam malzeme camsı bir yapı olacak şekilde sinterlenir ve daha sonra ısıtma işlemi uygulanır. Diğer yöntemde ise, sinterleme adımı için kullanılan aynı pişirme süreci boyunca kontrollü çekirdeklenme ve kristalleme meydana gelir. Tozların direk sıcak preslenmesiyle de bir safhada cam seramik üretmek mümkündür. Bu, camların akışkanlığı ile gerçekleşir ve sinterleme sıcaklığı

camların yumuşama ve oluşum sıcaklıkları arasındadır. Kristallerin oluşumu, cam tanelerinin kırılma yüzeyinde tüm numune boyunca homojen bir şekilde gerçekleşir. Fakat burada, presleme sırasında sinterleme ve kristalizasyonun birlikte gerçekleştirilebilmesi için şartların çok iyi ayarlanması ve kontrol edilmesi gereklidir [8].

3.2.3. Sol -Jel Tekniği ile Cam Seramik Üretimi

Camların ve cam seramiklerin diğer bir üretim yöntemi ise sol-jel tekniğidir. Bu yöntemin geleneksel cam üretiminden farkı; yüksek sıcaklıklarda erimiş camdan değil, oda sıcaklığında çözeltilerden yola çıkılmasıdır. Bu yüzden, bu yöntem soğuk metot olarak da tanımlanmaktadır. Başlangıç malzemeleri genelde alkoksitler ve metal tuzlarıdır. Su, asit veya alkol ile karıştırılarak hazırlanan çözeltiler hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu jel haline dönüşür. Daha sonra jeller ısıtma işlemi tabii tutularak cam haline dönüştürülür. Bu yöntem ile büyük boyutlu camların elde edilmesinde zorluklar vardır. Hidroliz ürünlerinin ve organik kalıntıların kurutma ile uzaklaştırılması sırasında numunede çatlaklar oluşabilir. Sol jel yöntemiyle elde edilen amorf tozların preslenip sinterlenmesiyle cam seramik üretilir. Sol jel ile üretilen cam tozlarından cam seramik üretiminde, yukarıda bahsedilen presleme + sinterleme + ısıtma işlemi, presleme + sinterleme veya sıcak presleme yollarından birisi izlenir. Sol-jel tekniğinin geleneksel klasik cam üretimine karşı en önemli avantajları; başlangıç malzemelerinin çok temiz olmasının yanı sıra molekül bazında karıştırılmasından dolayı çok saf ve temiz camların elde edilebilmesiyle, çok daha düşük sıcaklıklarda camların üretilmesidir. Ayrıca, sol-jel tekniği kullanılarak fiber takviyeli cam-seramiklerin üretimi de mümkündür [8].

3.3. Cam Seramik Üretiminde Kullanılan Çekirdeklendiriciler ve Özellikleri

Cam seramiklerin üretiminde kullanılan çekirdeklendirici veya kristalizasyon katalistlerinin, cam içerisinde kolloidal boyutlarda partiküller halinde homojen olarak dağılması istenmektedir. Yapıya homojen olarak dağılan bu partiküller camların kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemi prosesi esnasında çekirdeklenme merkezlerini oluştururlar [8].

Çekirdeklendirici olarak metaller veya oksitler kullanılmaktadır. Metallerin (Cu, Au, Ag ve Pt grubu) renklendirici olarak kullanıldığı uygulamalar da vardır.

Çekirdeklendirici olarak sıklıkla kullanılan oksitler ise TiO_2 , P_2O_5 ve ZrO_2 'dir. Bu oksitlerin çekirdeklenme etkileri katı halde faz ayrışmasına neden olmalarıdır. Cam yapısı içerisinde bu oksitler çözülmüş halde bulunurlar ve faz ayrışması esnasında oksit bileşiği oluşturarak çekirdeklenme merkezlerinin meydana gelmelerini sağlarlar [8].

$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (MAS) sisteminde, kordierit esaslı cam-seramiklerde çekirdeklenme katalisti olarak TiO_2 ya da ZrO_2 kullanılmaktadır. Bu sistemde aynı zamanda çekirdeklenme katalisti olarak CeO_2 de kullanılmaktadır. CeO_2 çekirdeklenme katalisti olmasının yanı sıra kordieritin kristalizasyon sıcaklığını düşürür ve difüzyonu tetikleyerek kordierit oluşumunu kolaylaştırır. Bu konu ile ilgili yapılan araştırmalarda cam bileşimine %4 CeO_2 ilavesinin kordierit oluşumunu en uygun seviyede desteklediği sonucuna varılmıştır [13,14].

Teknolojik olarak cam seramik üretiminde çekirdeklendiricilerde olması gereken önemli özellikler aşağıda verilmiştir;

- Çekirdek ile çekirdeklendirici arasında ara yüzey boyunca güçlü bir çekim kuvveti,
- Atom veya iyonların düşük sıcaklıklarda difüze olabilmeleri,
- Cam oluşum sıcaklığında çabuk eriyebilmeleri,
- Çekirdeklenme için gerekli enerjinin, homojen çekirdeklenme durumundan daha düşük olmasıdır.

3.4. Cam Seramiklerin Özellikleri

3.4.1. Mikroyapı ve Porozite

Cam seramik malzemelerin sahip oldukları en belirgin özellikleri çok küçük tane boyutları olması ve bu özelliklerinin malzemenin son özelliklerini de etkilemesidir. Bu özelliklerinden dolayı cam seramik malzemeler; mikro yapısında kristallerin gelişigüzel tüm mikro yapıya dağıldığı, gerçek anlamda bir polikristal mikro yapısı gösterirler. Çoğunlukla uygulamalarda cam seramik malzemelerin ortalama kristal boyutunun mikron altı (500-600 Å) mertebesinde olması istenmektedir. Cam seramik malzemelerin mikro yapılarında çeşitli boşluk veya gözenek gibi hatalar bulunmaz. Camdan cam seramiğe geçiş esnasında gerçekleşen hacimde azalma, minimum

seviyededir; bazı cam seramiklerde ise kristalleşen fazların özgül ağırlıklarının camlara oranla daha az olmasına bağlı olarak geçiş esnasında hacimde artış da gerçekleşebilmektedir. Cam seramik malzemelerde mikro yapının özelliklerle olan ilişkisi Tablo 3.1.'de verilmiştir [1].

Tablo 3.1. Cam seramiklerde mikroyapı-özellik ilişkileri [1].

Mikroyapı	Özellik
Porozite	Mukavemet
Tane boyutu	Optik özellikler
Kristal konsantrasyonu	Elektriksel özellikler
Kristal bileşimi	Termal özellikler
Kristal yapısı	Kimyasal özellikler
Kristal yönelmesi	
Malzemenin uniformluğu	

3.4.2. Kimyasal Kararlılık

Kullanılacak olan cam seramik malzemelerden su yada diğer bazı kimyasal sıvıların yarattığı etkilere karşı kimyasal açıdan dayanıklı olması beklenmektedir. Bazı tip cam seramikler korozyona karşı yüksek dayanıklılık göstermektedir. Yapılan basit korozyon deneyleri sonucunda, cam seramik numunelerin mikro yapısında, asidik ortamlarda genellikle mikronaltı tane büyüklüğü mertebesindeki kristallerin kararlılık gösterdiği, daha büyük taneli olan kristallerin ve artık cam fazın ise asitler tarafından aşındırıldığı gözlemlenmiştir [1].

3.4.3. Özgül Ağırlık

Cam seramiklerin özgül ağırlıkları ile camların veya geleneksel seramiklerin özgül ağırlıkları 2,42 ile 5,88 g/cm³ arasında değişen, benzer seviyelerdedir. Bileşimde yer alan oksitlerin özgül ağırlığa olan etkisi camlardaki ile aynıdır. Bunun nedeni camdan cam seramiğe geçiş esnasındaki hacim azalmasının minimum olmasıdır. Yapılarında BaO veya PbO içeren cam seramikler yüksek özgül ağırlıklara, yapılarında LiO₂ içeren cam seramikler ise düşük özgül ağırlıklara sahiptirler. Bileşimlere ilave edilen bazı oksit fazlarının, bazı cam seramiklerin özgül ağırlıklarına önemli miktarda etkisi olabilmektedir [1].

3.4.3. Termal Özellikler

Cam seramik malzemelerde yüksek mekanik dayanıklılık ve kararlılığın sağlanabilmesi için oldukça yüksek termal şok dayanımına sahip olmaları gerekmektedir. Isıl genleşme katsayısının çok düşük olması ile oldukça yüksek termal şok dayanımının sağlanması mümkün olmaktadır. Cam seramik malzemelerin çok yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesinin nedeni de bu malzemelerin çok düşük hatta eksi değerlikli ısı genleşme katsayılarına sahip olmalarıdır [1].

3.4.4. Mekaniksel Özellikler

Camlar ve diğer geleneksel seramiklerde de olduğu gibi, cam seramik malzemeler de düşük sıcaklıklar ve oda sıcaklığında gevrek ve kırılğan davranış göstermektedir. Ancak cam seramik malzemelerin mekanik mukavemetleri camlara oranla daha yüksektir. Cam seramik malzemelerin elastik modülleri de camlardan ve bazı seramiklerden yüksektir, fakat sinterlenmiş saf oksit seramiklerden daha düşüktür [1].

3.5. 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 kırılğanlığı sürekli olarak üzerinde durulan bir konudur. Bu nedenle, seramik bir malzemeyi kullanma ihtiyacı ortaya çıktığı zaman tasarımcılar çok dikkatli davranırlar ve son çare olarak bu malzemeleri kullanırlar. Cam seramikleri de içerisinde alan seramik malzemeler grubu, genellikle mühendislik uygulamalarında kullanılan malzemelerdir. Diğer herhangi bir malzeme grubununkine benzemeyen ve bu malzemelerin karşılayamayacağı sertlik, aşınma direnci, oksidasyona, korozyona ve yüksek sıcaklıklara dayanım, boyutsal kararlılık, optik ve diğer geçirim karakterlerinin yanı sıra elektriksel özelliklerinden dolayı özel birtakım uygulamalarda kullanılırlar. Tablo 3.2’de cam seramik sistemleri, genel özellikleri ve uygulama alanları özetlenmiştir [1].

Tablo 3.2. Cam seramik sistemlerinin kullanım alanları [1,9,10].

Sistem (katalist)	Ana Kristal Faz	Özellik	Uygulama Alanı
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{ZrO}_2, \text{TiO}_2$)	β -kuvars, β -spodümen, β -ökrüptit	Düşük ısıl genleşme, yüksek sıcaklık direnci, transperanlık	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 dirençli	Elektronik yalıtım, optik kodlama, manyetik kayıt kafası, elektrik kovani
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$)	Kordierit	Radar geçirgen, düşük genleşme, yüksek mukavemet	Füze başlığı, radar kubbesi, izolatör
$\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (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 özellik	Elektroteknoloji, izolatör, hermetik eklemler
$\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ (P_2O_5)	Apatit	Vücuda uyum, mukavemetli, kimyasal dirençli	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 dirençli	Yer karosu, dış cephe malzemesi, pompa, boru

4. İŞLENEBİLİR CAM-SERAMİK MALZEMELER

İşlenebilir cam-seramik malzemeler diğer tüm cam-seramik malzemeler gibi ergitme ve döküm işlemleri sonucunda elde edilen cam malzemeye kontrollü olarak çekirdeklendirme ve kristalizasyon ısıl işlemleri uygulanması sonucunda oluşturulan malzemelerdir. İşlenebilir cam-seramik malzemeleri özel kılan taraf çekirdeklendirme ve kristalizasyon ısıl işlemleri sonucunda malzemenin mekanik şekillendirmeye imkan sağlayan uygun bir mikro yapıya sahip hale gelmesidir [1].

Cam-seramik malzemelerin bu grubu; mekanik şekillendirmenin yanında iyi elektriksel ve mekanik özellikleri birleştiren cam-seramik malzemeleri kapsar. Bu malzemeler, kristal faza dönüşüm sonrasında, çeliğin hızlı-şekillendirilmesi ve metallerin işlenmesinde yararlanılan aletler kullanılarak şekillendirilebilir. Bahsedilen şekillendirme işlemleri; kesme, ezme, delme ve öğütme proseslerini içerir [1].

4.1. Mika Esaslı İşlenebilir Cam Seramikler

İşlenebilir cam seramikler yeni, hızlı yayılan bir araştırma konusudur. Bütün cam ve cam seramikler ile makinelerde çalışılabilmesine rağmen, örneğin parlatma, elmas kesim vs. gibi, işlenebilir cam seramikler daha özellikli parçaların imalinde kullanılmaları ile karakterize edilebilen yeni malzemelerdir [11].

İşlenebilir cam seramik, metaller gibi delinebilen, tormalanabilen, frezelenen veya tel haline getirilebilen cam seramik olarak tanımlanabilir. Bu cam seramikler, metalleri işlemekte kullanılan aletler ile işlemeye yatkın olmaları açısından diğerlerinden ayrılırlar (far-reaching application). Geleneksel cam veya cam-seramik uygulamalarında makineler çalışılan parça üzerinde çatlama ve kırılmalara neden olur [11].

Bu camlardaki gelişmenin temeli, mika fazının belirli ana cam fazından kontrollü çöktürülmesidir. İşlenebilir cam seramikler ilk defa Corning' de geliştirilmiştir (Patentleri Stoskey, Beall ve Grossman) ve Beall ve Grossman tarafından

yayınlanmıştır. Uluslararası ilk ürün Macor adındadır ve aşağıdaki temel kompozisyonudur [11].

Tablo 4.1. Macor işlenebilir cam-seramiğin temel kompozisyonu

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	F
Ağırlık (%)	44	16	8	16	10	6

Cam yapımı ve seramikleştirme işlemi tipik diğer cam seramik prosesine benzer. Çökelen kristalin faz potassium phlogopite (KMg₃(AlSi₃O₁₀F₂) dir. Toplam hacmin 2/3 den fazlasını oluşturan mika fazı işlenebilirliği sağlar [11].

Bu malzeme çok hızlı gelişen, çoğu uygulamalarda kullanılan, kısmi olarak da metallere yerini alan bir malzemedir. Ancak bu cam seramikler doğal olarak metallere sünekliliği ile yarışamaz. Tümüyle yeni özellik kombinasyonları sunar [12].



Şekil 4.1. Macor'a ait mikroyapı görüntüsü [12].

Mika esaslı işlenebilir cam-seramikler birçok uygulamanın yanı sıra enerji sektöründe izolator ve kapasitor olarak kullanılmaktadırlar. İşlenebilir cam – seramiklerin diğer malzemelere göre en büyük avantajları yüksek sıcaklıklarda kararlılıklarını sürdürmeleri ve yüksek voltaj gerektiren uygulamalarda bozulmaya uğramadan çalışabilmeleridir. Mika esaslı işlenebilir cam-seramiklerin dielektrik uygulamalarda izolator ve kapasitor olarak kullanılmasının en büyük nedeni elektriksel direnci ve enerji depolama yeteneğini arttıran tabakalı yapıya sahip olmalarıdır [1].

5. DİELEKTRİK MALZEMELER VE İZOLATÖRLER

Elektriksel iletkenlik bir iletken malzemeye uygulanan elektriksel alan etkisinde elektriksel yük taşıyıcıların uzak mesafeli hareketleri ile oluşur. Malzemelerde iletkenliğe neden olan dört tür yük taşıyıcı vardır. Metallerde serbest elektronlar, eksi kutuptan artı kutba doğru hareket negatif yüklü elektriksel yük taşıyıcılarıdır. Kovalent bağlı malzemelerde elektriksel alan etkisi ile kovalent bağdan kopan elektron artı kutba doğru giderek negatif yük taşıyıcı olur. Kovalent bağda elektron eksilmesinden oluşan elektron boşluğu eksi yönden koparak gelen başka bir elektron ile doldurulur. Bu durumda eksi yönde yeni bir elektron boşluğu oluşur. Sonuçta elektron boşluğunun konumu eksi kutba doğru yer değiştirdiği için pozitif yük taşıyıcı sayılır. İyonik bağlı malzemelerde yayılan artı yüklü iyon, eksi kutba doğru hareket ederek pozitif yük taşıyıcı, eksi yüklü iyon ise artı yüklü kutba doğru hareket ederek negatif yük taşıyıcı adını alır. Bu tür iletkenlik sıvı çözeltilerde görülmektedir [15].

Boyu L (m) ve kesiti $A(m^2)$ olan bir iletken V (volt) gerilimi etkisinde geçen I (amper) akımı gerilimle orantılıdır ve orantı katsayısı iletkenin R (ohm) direncidir. Bir malzemenin direnci boyu ile doğru ve kesit alanı ile ters orantılıdır. Malzemenin elektriksel direncini belirleyen bir diğer parametre de öz dirençtir ve birimi $ohm.m'$ dir [15].

Malzemeler direnç değerlerine göre üç sınıfta toplanırlar. Direnci $1ohm$ 'dan düşük olan malzemeler iletken, $1-100$ arasında olan malzemeler yarı-iletken ve $100ohm'$ dan büyük olan malzemeler yalıtkan olarak tanımlanırlar [15].

Elektriksel yalıtkanlarda, diğer bir deyişle dielektrik malzemelerde serbest elektron yoktur, enerji aralığı $4eV'$ dan büyüktür ve öz dirençleri $10^4ohm.m'$ 'nin üzerindedir. Yalıtkan malzemelerin öz dirençleri metallerin yaklaşık 10^{20} katı kadardır. Yalıtkan malzemeler elektriği iletmemelerine rağmen uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektriksel alan etkisinde elektriksel yüklü elektronlar, iyonlar yer değiştirir ve sürekli kutuplu moleküller yön değiştirirler. Bunun sonucunda elektriksel yük

merkezleri kayar ve elektriksel kutuplaşma oluşur. Oluşan elektriksel kutuplar malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlarlar ve bu nedenle kondansatör üretiminde kullanılırlar. Diğer taraftan bazı dielektrik malzemelerde malzeme boyutu uygulanan elektrik alan ile birlikte değişir. Aynı zamanda uygulanan mekanik kuvvet etkisi ile malzemenin uçları arasında gerilim farkı meydana gelir. Piezoelektrik olarak adlandırılan bu özelliğe sahip kristaller transduserde ses iletim araçlarında ve benzeri yerlerde kullanılırlar. Ayrıca, değişken elektriksel alan altında kutupların sürekli yön değiştirmesi ile meydana gelen sürtünmeden dolayı ısı enerjisi oluşur. Bu özellikten faydalanılarak mikrodalga ısıtıcıları geliştirilmiştir [15].

Elektrik devrelerinde yalıtkan olarak kullanılacak malzemelerin öz direnci ile dielektrik mukavemeti yüksek, dielektrik sabiti ve dolayısıyla dielektrik kaybı düşük olmalıdır. Yalıtkan malzemelerin öz dirençleri 10^{10} ohm-m değerinin üzerinde ve dielektrik mukavemetleri de 10-20kV/mm arasındadır [2].

İletken malzemelerin yalıtımı için genellikle polimerler kullanılır. Üretimleri kolay ve ucuzdur, ancak yüksek sıcaklık uygulamalarına elverişli değildirler. Seramik malzemeler yüksek sıcaklık ve yüksek gerilime maruz kalan devrelerde yalıtkan olarak kullanılmaya daha uygundur. Örneğin aşırı sıcaklık ve gerilim etkisinde kalan motor bujileri için en uygun malzeme alüminadır. Yüksek gerilim hatlarında kullanılan porselen yalıtkanlar %50kil, %25 silika ve %25 feldspat içerirler. Porselen malzemelerin yüzeyi bozunmaları önlemek amacı ile düzgün ve gözeneksiz olmalıdır. Yüksek frekanslı uygulamalarda ise alkali içermeyen ve dolayısıyla dielektrik kaybı düşük olan seramikler kullanılırlar [15].

5.1. Dielektrik Malzemelerin ve İzolatörlerin Genel Özellikleri

Dielektrik malzemeler ve izolatörler yüksek elektriksel dirence sahip olan malzemeler olarak tanımlanabilirler. Dielektrik malzemeler uygun geçirgenlikleri ve kayıp faktörleri ile elektriksel devre fonksiyonları için kullanılırlar. İzolatörler ise iletken elementleri uygun bir konumda tutarak birbirleri ile temas etmelerini engellerler. İyi bir dielektrik malzeme iyi bir izolatör olabilir ancak; bu durumun tersi doğru değildir. Yani iyi bir izolatör aynı zamanda iyi bir dielektrik malzeme olamaz [2].

Seramiklerin izolatör olarak kullanımı oldukça yoğun ve çeşitlidir. Çeşitli talepleri karşılayabilmek için çok farklı ürünlerin geliştirilmesine rağmen belirli trendleri ayırt etmek mümkündür. Bunlardan biri enerji iletim hatlarındaki voltaj artışını karşılamak üzere dizayn edilmiştir [2].

Dielektrik malzemelerin ve izolatörlerin uygulamalarını inceleyebilmek için dielektrik mukavemet ve termal şok direnci kavramlarının detaylı olarak incelenmesi gerekir. Bu iki özellik de dielektrik ve izolatör malzemelerin uygulamaları için oldukça önemlidir [2].

5.2. Dielektrik Mukavemet

Dielektrik mukavemet dielektrik malzemenin bozunmaya başladığı elektrik alanı olarak tanımlanır. Elektriksel gerilme altındaki dielektrik bozulmalar pratik uygulamalarda büyük öneme sahip karmaşık bir kavramdır. Teoriler genellikle malzemenin asıl mukavemetinin ne anlama geldiğini açıklamak üzerine kurulmuştur. Bu ölçümü yapabilmek için dikkatli olarak kontrol edilen ortam şartları, örnek geometrisi ve elektrot düzenlemesiyle birlikte tek kristalli malzemeler kullanılırlar.

Dielektrik mukavemet, malzeme homojenitesine, örnek geometrisine, elektrotların şekline ve yerleştirilmesine, direnç moduna (AC veya DC) ve ortam koşullarına bağlıdır. Endüstriyel uygulamalarda en çok karşılaşılan direnç modu termal bozunumdur. Bir diğer bozunum mekanizması da poroziteden kaynaklandığı için seramiklerde önemli olan deşarj bozunmasıdır [2].

5.3. Termal Şok Direnci

Termal şok direnci elektronik seramiklerin hem üretim hem de kullanım süreçleri boyunca oldukça önemli bir role sahiptir.

Termal şok direncinin tam bir değerlendirmesini yapabilmek birçok sebepten dolayı oldukça zordur. Bunlardan biri uygulamaya bağlı olan hata kriterlerinin belirlenmesidir. Örneğin, fırın içindeki refrakterler termal çevrim boyunca tekrar tekrar çatlayabilirler ancak malzemenin yapısı düzgün olarak dizayn edildiği için malzemede hiç hata görülmez. Bununla birlikte cam ağızlar kırıldığı zaman hatalı olarak tanımlanırlar. Bu sebeplerden dolayı hata kriterleri her kullanım durumu için

ayrı ayrı tanımlanmalıdır. Termal şok direnci aynı elektriksel mukavemet gibi elektronik malzemelerin tasarımında oldukça büyük bir öneme sahiptir [2].

5.4. Düşük Geçirimli Seramik Dielektrik ve İzolatörler

Düşük geçirimli dielektrik malzemeler izolasyon için yoğun olarak kullanılırlar. Bu amaçla kullanılan malzemelerin mekaniksel özellikleri dielektrik özelliklerinden daha önemlidir ve endüstriyel olarak düşünüldüğünde bu malzemeler aynı zamanda düşük maliyetli olmalıdırlar. Düşük geçirimli seramikler bazı uygulamalarda kapasitör olarak da kullanılabilirler [2].

Silikon bazlı seramikler doğal olarak bulunan minerallerden üretilirler ve belirli sınırlar içinde safsızlaştırılırlar. Örneğin çözünebilen kirlilikler yıkanarak uzaklaştırılırlar veya manyetik olarak demir içerikli kirlilikler uzaklaştırılırlar. Kapasitör için kullanılan daha saf oksitler karmaşık prosesleri gerektirirler. Bu tartışma izolator hammaddelerinin doğal mineraller olarak tanımlanmasıyla başlamıştır [3].

5.4.1. Elektriksel Porselenler

5.4.1.1. Kil Bazlı Seramikler

Elektrik dağıtan kabloları destekleyen izolatörler izole edici kil bazlı seramiklere bir örnektir. Elektrik akımını yüksek voltajlarda taşımamanın nedeni temel olarak şudur; eğer belli miktardaki enerjiyi taşımak için tasarlanmış hatlar üzerindeki voltaj iki katına çıkarılırsa akım yarıya indirilir. İletken malzemelerin miktarının yarıya inmesinin sonucu olarak enerji kayıpları azalır. Ancak; daha fazla izole edici eleman, daha yüksek elektrik direkleri ve iletkenler arasındaki boşluğun artmasından dolayı maliyet artar. Transformatörler ve anahtarlar daha pahalı hale gelirler. Her durumda olduğu gibi, hat voltajının seçimi de ekonomik bir konudur. Örneğin İngiltere’ de kullanılan voltaj 400kV iken bazı ülkelerde bu değer 750kV’dir. Eğer çok uzun hatlar kullanılıyorsa voltaj 1000kV kadar yüksek bir değere sahip olabilir.

Yüksek voltaj elektriksel porselen üretiminde kullanılan hammaddeler killer, ergiticiler ve dolgu malzemeleridir. Killer küçük tabakalı partiküllere sahip alüminasilikatlardır. Kaolin $[(Al_2(Si_2O_5)(OH)_4]$ en yaygın kil mineralidir. Genellikle kullanılan ergiticiler feldspatlardır. Feldspatlar sodyum, kalsiyum ve potasyum

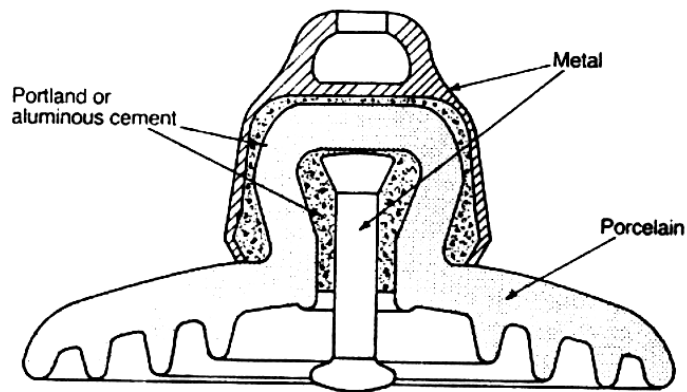
içeren alüminasilikatlar olarak tanımlanırlar. Ergiticiler kısmen düşük sıcaklıkta eriyerek camsı faza dönüşürler. Dolgu malzemesi olarak kullanılan malzeme genelde kuvarstır (SiO_2) ve kum ve flintten elde edilir. Tipik bir porselen kompozisyonu şöyledir; ağırlıkça %40-60 kil, %15-25 ergitici ve %30-40 kuvars.

İzolatör hammaddesinin hazırlanması ve şekillendirilmesi diğer geleneksel seramik üretim yöntemleri gibidir. Şekillendirme işleminden sonra izolatör sırlanır. Sırlama işleminden sonra malzeme 1200°C ' de hem bünye hem de sır vitrifiye olana kadar pişirilir.

Genel anlamda mikro yapı kil veya ergiticilerden üretilen kristal veya camsı faz içine yerleşmiş kuvars ve alumina parçacıklarından oluşur. Yüksek dielektrik mukavemet elde edebilmek için yapıda hiç açık porozite bulunmamalı ve toplam porozite de %4'ü aşmamalıdır.

Birçok izolatör fırınlama işlemi sonrası bileşenlerin birleştirilmesiyle üretilir. Disk tipi hat izolatörlerde seramik parçalar ve metal parçalar hidrolik çimento ile birbirine bağlanırlar. Disk tipi izolatörler Şekil 5.1.'de görülmektedir.

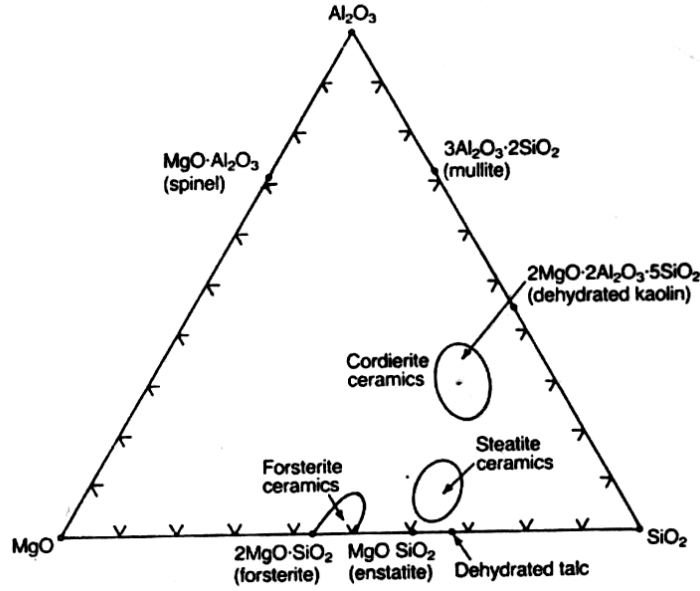
Silikon bazlı porselen bünyelerin düşük voltaj izolatörü olarak kullanıldığı birçok örnek vardır. Bu örnekler anahtar bazlı veya sigorta tutacağı şeklindedirler [2].



Şekil 5.1. Taşıyıcı hat izolatörü [2]

5.4.1.2. Talk Bazlı Seramikler

Talk bazlı seramikler Şekil 5.2.'de de gösterildiği gibi pişirilmiş seramiklerin üçlü denge diyagramında özel kristal bileşenlerine sahip önemli elektriksel porselenlerdir. Bu seramikler için kullanılan temel hammadde talktır ($Mg_3Si_4O_{11}.H_2O$) [2,16].



Şekil 5.2. MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü denge diyagramındaki fazlar [2].

Talk steatit olarak adlandırılır ve seramiklerde hammadde olarak talk kullanıldığında bu malzemeler steatite porselen olarak adlandırılırlar. Ancak sinterleme sırasında talk farklı bir kristal yapıya dönüşür. Sabun kayası olarak bilinen steatit minerali, kolayca şekillendirilebilir ve pişirim sırasında kristal yapısında değişiklik meydana gelir. Bu değişim malzeme boyutlarını az miktarda arttırırken malzemenin tokluğu ve mukavemeti büyük miktarda artar.

Kordierit seramikler mükemmel termal şok direnci ve düşük ısıl genleşme katsayısına sahip malzemeler olarak bilinirler. Kordierit sinterlenirken oluşan temel faz $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ ' dir. Temel bileşenler kil ve talktır. Talk miktarı genellikle ağırlıkça %20 civarındadır ve pişirim sıcaklığı ile pişirim aralığını düzenlemek için birçok katkı maddesi kullanılır. Bileşenler genelde ekstrüzyon ve kuru pres ile şekillendirilirler ve pişirim sıcaklığı 1150-1400°C arasındadır. Kordierit bazlı seramiklerin en önemli avantajlarından biri de yüksek kimyasal dayanıma sahip olmalarıdır. Yüksek elektriksel direnç ile birlikte iyi bir termal şok dayanımının gerektiği durumlarda kordierit bazlı seramikler kullanılırlar. Bu malzemelerin

kullanım alanları arasında yüksek voltaj elektrik sigorta tutucuları, yüksek voltaj kablo resistörleri ve fan ısıtıcı elemanları bulunur [2,16,17].

5.4.2. Camlar

Tek kristalli malzemeler gibi camlar da dielektrik olarak önemli avantajlara sahip homojen bünyelere kolayca dönüştürülebilirler. Camlar yumuşama noktalarının üzerinde ince (25µm kalınlığında) bir şerit şeklinde uzatılabilirler. Camlar seramiklerle karşılaştırıldıklarında oldukça yüksek bir dielektrik mukavemete sahiptirler. Düşük maliyet, kolay bulunabilirlik ve kolay üretilebilmeleri camların izolatör olarak kullanımlarını cazip kılmaktadır. Bunun yanında camların dezavantajları ise düşük geçirgenliğe ve düşük ısı iletkenliğe sahip olmalarıdır [1,2].

Soda-kireç-silis camları yüksek gerilim hattı ve telefon hattı izolatörü olarak kullanılırlar. Kurşun-alkali camlar ergime sıcaklığı düşük ve alkali oranı yüksek camlar olup ampullerde ve hava yalıtım sistemlerinde kullanılırlar. Potasyum ve kurşun içerikli camlar kapasitör uygulamalarında kullanılırken borosilikat camları altlık malzeme olarak kullanılırlar. Alümina-silikat camlarından yüksek basınçlı cıva lambalarında faydalanılır. Silika ve fosfat-silikat camları da yarı iletken teknolojisinde kullanılan cam türleridir [1,2].

5.4.3. İşlenebilir Cam Seramikler

İşlenebilir cam-seramik malzemeler diğer tüm cam-seramik malzemeler gibi ergitme ve döküm işlemleri sonucunda elde edilen cam malzemeye kontrollü olarak çekirdeklendirme ve kristalizasyon ısıl işlemleri uygulanması sonucunda oluşturulan malzemelerdir. Cam-seramik malzemelerin bu grubu; mekanik şekillendirmenin yanında iyi elektriksel ve mekanik özellikleri birleştiren cam-seramik malzemeleri kapsar [1,2].

İşlenebilir cam-seramikler yeterli mekaniksel özelliklerinin yanında 800°C'ye varan kullanım sıcaklıklarıyla da büyük avantaja sahiptirler. Bu malzemelerin birçoğunun ısıl genleşme katsayıları metallerle uyum gösterir ve bu yüzden metal parçalarla bir arada kullanımları kolaydır. İşlenebilir cam-seramikler farklı sıcaklık ve frekans değerlerinde bile iyi bir elektriksel izolatör olarak kullanılabilirler. İzolatör olarak kullanılabilirliğinin en önemli nedeni sıfır poroziteye sahip olmalarıdır. Tablo 5.1. işlenebilir cam-seramiklerin elektriksel özelliklerini göstermektedir [2].

Tablo 5.1. İşlenebilir cam-seramiklerin elektriksel özellikleri.

Dielektrik sabiti	6,03
Kayıp faktörü (tan δ)	$4,7 \times 10^{-3}$
Dielektrik Mukavemeti	62,4KV/mm
Özdirenç	10^{16} ohm-cm

5.5. İzolatörlerin Tasarım Kriterleri

İzolatör olarak kullanılacak bir malzeme tasarlanırken öncelikle son ürünün iyi bir izolatörün sahip olduğu özelliklere sahip olması istenir. Bir malzemenin izolatör olarak kullanılabilmesi için şu özellikleri taşıması gerekir [2].

- Dielektrik sabiti 30'dan küçük veya eşit olmalı.
- Özdirenci 10^{12} Ω cm 'den büyük veya eşit olmalı.
- Kayıp faktörü (tan δ) 0,001'den küçük veya eşit olmalı.
- Dielektrik Mukavemeti 5KV/mm'den büyük veya eşit olmalı.

Burada dielektrik sabiti malzemenin enerji depolama yetisi olarak tanımlanırken, dielektrik mukavemet malzemenin bozunmadan dayanabileceği en yüksek elektrik voltajı olarak tanımlanabilir. Ancak bu özellik dışsal bir özelliktir. Yani malzemenin kullanıldığı ortam koşullarına bağlıdır. Örneğin izolatör açık alanda kullanılıyorsa atmosfer etkileri bu değeri değiştirebilir. Kayıp faktörü dielektrik saçınım sabitidir ve bir saçınımda kaybolan enerji miktarını ifade eder.

Seramik malzemelerde elektriksel iletkenlik serbest iyonların hareketi ile sağlandığından dolayı yapıda serbest iyon bulunmaması ve dolayısıyla seramik malzemenin kimyasal dayanımının yüksek olması oldukça önemli bir faktördür.

Tüm bu elektriksel özelliklerin yanında üretilen malzemede yapı hatalarının bulunmaması da son derece önemlidir. Çünkü yapıda bulunan hatalar ortam koşulları ile birleştiğinde bozunum mekanizmalarını tetikleyebilirler. Bu şekilde izolatör bozunuma uğrayarak özelliklerini yitirir ve işlevini yerine getiremez.

Ayrıca ürünlerin yeterli mekaniksel özelliklere de sahip olması gerekmektedir. İzolatör malzeme iklim şartlarından kaynaklanan olumsuz etkilere karşı yeterli fiziksel ve kimyasal dayanıma sahip olmalıdır. Örneğin dış etkilerle sürekli ısınıp soğuyan izolatör malzemenin yüksek ısı iletkenliğe ve iyi bir ısı şok dayanımına

sahip olması istenmektedir. İzolatörler elektrik devresinde beraber kullanıldıkları metallere uyumlu ısı genleşme katsayısına sahip olmalıdırlar.

İzolatör malzemelerde olması gereken özellikler göz önüne alındığında işlenebilir cam-seramiklerin bu alanda kullanılabilme potansiyellerinin oldukça yüksek olduğu ortaya çıkmaktadır. İşlenebilir cam-seramikler mükemmel şekillendirilme avantajlarının yanında iyi elektriksel özelliklere, yüksek safsızlık ve yoğunluktan dolayı yeterli mekaniksel özelliklere sahip malzemelerdir. Ayrıca içerdiği fazlara bağlı olarak işlenebilir cam-seramik malzemelerin sahip oldukları düşük ısı genleşme katsayısı ve yüksek termal şok direnci bu malzemelerin önemli avantajları arasında yer alır [2,16,17].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda sırasıyla ağırlıkça %60 potasyum mikası ve $K(Mg_3AlSi_3O_{10})F_2$ ve % 40 kordierit $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (60M40C), %50 potasyum mikası ve %50 kordierit (50M50C), %70 potasyum mikası ve %30 kordierit (70M30C) içeren cam-seramik sistemlerinin kristalizasyon davranışı, mikroyapı karakterizasyonu, kimyasal dayanımları, işlenebilirlik özellikleri ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda yapılan deneysel çalışmalar aşağıdaki aşamalardan oluşmaktadır.

- Cam bileşiminin hazırlanması ve dökümü
- Döküm sonrasında elde edilen camların termal analizleri
- Üretilen camlara ısı işlem uygulanması
- Isıl işlem uygulanmış camların X-ışınları difraktometresi yardımı ile faz analizi
- Mikroyapı karakterizasyonu
- Isıl işlem uygulanan silindir numunelerin sertliklerinin belirlenmesi
- İşlenebilirlik testi
- Kimyasal Dayanımın Belirlenmesi
- Elektriksel özelliklerin tayini

6.1. Tozların Hazırlanması

Cam bileşimlerinin hazırlanmasında Merck kalitesinde ve yüksek saflıkta başlangıç malzemeleri kullanılmıştır. Üç farklı kompozisyon için cam bileşimi ve kullanılan başlangıç malzemelerinin ağırlık yüzdeleri Tablo 6.1. de verilmiştir.

Tablo 6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan cam bileşimlerinin ağırlıkça yüzdeleri.

Bileşenler	Başlangıç Malzemesi	60M40C (ağ%)	60M40C (ağ%) (%2CaO)	50M50C (ağ%) (%2CaO)	70M30C (ağ%) (%2CaO)
SiO ₂	SiO ₂	44,335	43,488	44,254	42,641
MgO	MgO	16,322	15,995	15,491	16,499
MgF ₂	MgF ₂	8,523	8,352	6,960	9,745
K ₂ O	K ₂ CO ₃	6,444	6,578	5,262	7,366
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	20,379	19,971	22,114	17,828
CeO ₂	CeO ₂	4	4	4	4
CaO	CaCO ₃	-	2	2	2

Kullanılan başlangıç malzemelerinden SiO₂, MgO, MgF, K₂CO₃ ve Al₂O₃ cam bileşiminden çöktürmek istediğimiz kordierit ve K-mika fazlarının temel bileşenleri olarak kullanılırken, CeO₂ kısmen zor olan kordierit oluşumunu kolaylaştırmak için kullanılmıştır. CaO ise ergime sıcaklığını düşürmek ve dolayısıyla döküm şartlarını iyileştirmek amacı ile bileşimlere eklenmiştir [7,13]

Verilen başlangıç malzemeleri homojen bir karışım oluşturmak için 2 saat boyunca karıştırıcıda karıştırılmış ve 950°C sıcaklıkta 1 saat boyunca kalsinasyon işlemine tabii tutulmuşlardır. Kalsinasyon sonrası toz karışımı 1550°C sıcaklıkta platin potada ergitilmiştir. Ergitme işleminden sonra homojenizasyonu sağlamak amacıyla camlar 2 kez suya dökülmüşlerdir. Camlar daha sonra öğütülerek ileri aşamalar için önceden ısıtılmış 500°C sıcaklıktaki silindir ve disk şeklindeki grafit kalıplara dökülmüşlerdir. Önceden ısıtılmış silindirik (çap 10 mm yükseklik 15 mm) ve disk numune kalıplarına (çap 50 mm yükseklik 10 mm) dökülen camlar ise tavlama sıcaklığındaki fırına yerleştirilerek oda sıcaklığına yavaş soğutularak elde edilmiştir.

Suya dökülerek granül hale getirilen cam, öğütülerek daha küçük parçalar haline getirilip elenmiştir. Bu camlardan, -1,6+1mm tane boyutuna sahip olan kısmın diferansiyel termal analizleri; geri kalan kısmın ise X-ışını difraksiyonu yöntemiyle faz analizleri yapılmıştır.

6.2. Camların Diferansiyel Termal Analizleri (DTA)

Diferansiyel termal analizler (DTA), cam bileşimlerinin cam geçiş sıcaklıkları, yapıda oluşan fazların kristalleşme sıcaklıkları ve kristalleşme eğilimlerini karakterize etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışılan bileşimlerdeki 30-40 mg ağırlığındaki -1,6+1mm tane boyutuna sahip olan ısı işlem görmemiş döküm halindeki camlar DTA analiz cihazında, 10°C /dak. ısıtma hızı ve maksimum 1200°C sıcaklıkta diferansiyel termal analizleri yapılmış ve bileşimlerin cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları tespit edilmiştir.

6.3. Camlara Uygulanan Isıl İşlemler

DTA analizlerinden elde edilen bilgiler doğrultusunda belirlenen sıcaklıklarda; mikroyapı, sertlik ve cam fazından çökelen kristalleri karakterize etmek amacıyla ısı işlemler yapılmıştır. X-ışınları difraksiyon analizleri için toz numunelere, taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı karakterizasyonu ve mikrosertlik testleri için silindir numunelere uygulanan ısı işlemler Tablo 6.2'de verilmiştir. Isıl işlem süresi seçiminde, sıcaklığın numunelere homojen olarak dağılması esas alınmıştır.

Tablo 6.2. X-ışınları ve Mikroyapı-mikrosertlik karakterizasyonu için numunelere uygulanan ısıl işlemler.

Bileşim	X-Işınları (toz)	Mikroyapı - Mikrosertlik
60M40C	660°C/1s + 1010°C/15dk	660°C/1s + 1010°C/1s.
	660°C/1s + 1010°C/2s.	660°C/1s + 1010°C/2s.
	-	660°C/1s + 1010°C/3s.
	-	660°C/1s + 1010°C/4s.
60M40C %2 CaO	670°C/1s + 960°C/15dk	670°C/1s + 960°C/1s.
	670°C/1s + 960°C/2s.	670°C/1s + 960°C/2s.
	-	670°C/1s + 960°C/3s.
	-	670°C/1s + 960°C/4s.
50M50C	685°C/1s + 1015°C/15dk	685°C/1s + 1015°C/1s.
	685°C/1s + 1015°C/2s.	685°C/1s + 1015°C/2s.
	-	685°C/1s + 1015°C/3s.
	-	685°C/1s + 1015°C/4s.
70M30C	635°C/1s + 945°C/15dk	635°C/1s + 945°C/1s.
	635°C/1s + 945°C/2s.	635°C/1s + 945°C/2s.
		635°C/1s + 945°C/3s.
		635°C/1s + 945°C/4s.

6.4. Cam Seramiklerin X-Işınları Difraksiyon Analizi

X-ışını difraksiyon analizleri, Philips marka X-ışını (CuK α) difraktometresi kullanılarak 0-90° 2 Θ değerleri arasında, DTA analizinden elde edilen sonuçlar ışığında belirlenen ısıl etkilerin hangi fazların kristalizasyonu ile ilgili olduğunu ve fazların hangi sırayla çökeldiklerini karakterize etmek için yapılmıştır.

6.5. Mikroyapı Karakterizasyonu

Tablo 6.2’de verilen sıcaklık ve sürelerde ısıl işlem uygulanmış olan silindir numuneler, metalografik yüzey hazırlama işlemleri sonrası %2,5HF çözeltisi ile 15 sn süreyle dağlanmıştır. Dağlama sonrası, yüzeyler altın kaplanarak, mikroyapıda oluşan fazların morfolojilerini belirlemek amacıyla elektron mikroskobu incelemeleri yapılmıştır. Mikroyapı karakterizasyonunda Jeol JSM7000F Field Emission Gun tarama elektron mikroskobu kullanılmıştır.

6.6. Mikrosertlik Testleri

Tablo 6.2’de verilen sıcaklık ve sürelerde ısıl işlem uygulanmış olan silindir numunelerin, yüzey parlatma işlemlerine tabi tutulduktan sonra Leica VMHT MOT marka mikrosertlik ölçüm cihazı kullanılarak 1 kg yük altında mikrosertlikleri belirlenmiştir.

6.7. İşlenebilirlik Testleri

Disk şeklinde dökülen numuneler, yapılan ısıl işlemler sonrasında 4 mm ve 5 mm elmas uçlu, kontrolsüz yük uygulanan matkap ile 700 devir/dak hızla delinerek işlenebilirliğinin bileşim ve süre ile değişimi belirlenmiştir.

6.8. Kimyasal Dayanımın Belirlenmesi

Üretilen malzemelerin kimyasal dayanımlarını belirlemek amacı ile ağırlıkları ve boyutları ölçülen malzemeler %5’lik HCl çözeltisi içerisinde 95 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca bekletilmişlerdir. Bu işlem sonunda örneklerin mg/cm^2 cinsinden ağırlık kayıpları bulunarak kimyasal dayanımları belirlenmiştir [18].

6.9. Elektriksel Özelliklerin Tayini

İzolatör malzemelerin tasarımında önemli bir kriter olan elektriksel direncin belirlenmesi için 6cm çapında ve 3mm kalınlığında silindir numuneler hazırlanmıştır. Üretilen numunelerin 25°C sıcaklıkta ve 500V gerilim altında ohm-cm cinsinden hacimsel dirençleri ölçülmüştür [2,16,17].

7. DENEY SONUÇLARININ İNCELENMESİ

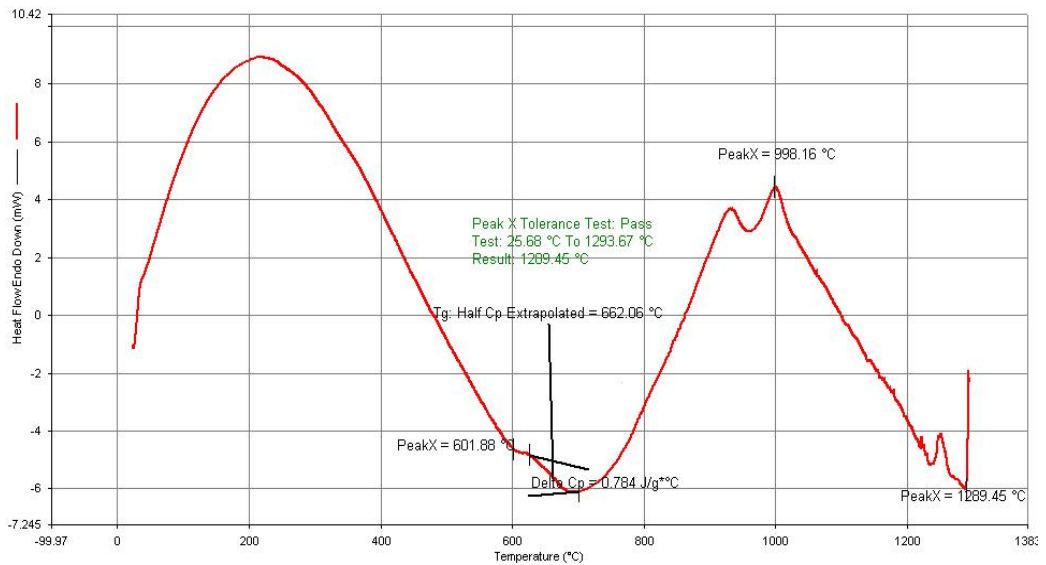
7.1. Bileşimlerin Camlaşma ve Döküm Özellikleri

60M40C bileşiminin dökümü 1550°C’ de; %2 CaO içeren 60M40C, 50M50C ve 70M30C bileşimlerinin ise 1500°C’ de sıcak kalıba dökülerek gerçekleştirilmiştir. Dökülen camların tümü saydamdır.

7.2. Camların Diferansiyel Termal Analizleri

Şekil 7.1’de de görüldüğü gibi 60M40C bileşiminin diferansiyel termal analizi sonucunda kristaslizasyon sıcaklığını temsil eden bir ekzotermik pik belirlenmiştir. Cam geçiş sıcaklığını belirten endotermik pik ise 662°C civarındadır. Ayrıca DTA eğrisinden 970°C sıcaklıkta yarı kararlı bir faz oluştuğu görülmektedir.

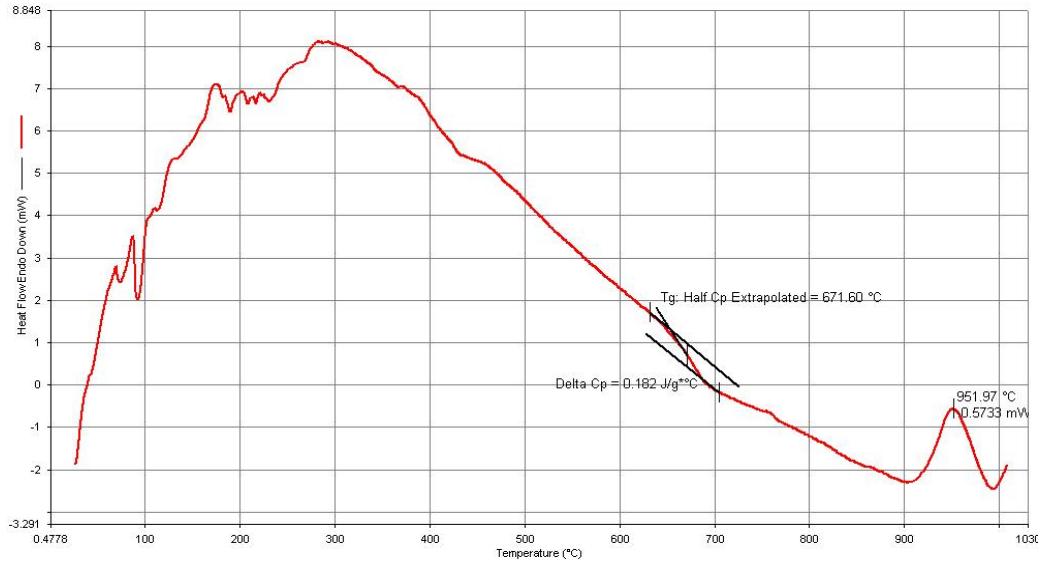
Elde edilen DTA verilerine göre camların uygun çekirdeklenme ve kontrollü kristalizasyon ısıl işlem sıcaklıklarının belirlenmesi planlanmıştır. 60M40C bileşimine 660°C sıcaklıkta çekirdeklenme ısıl işlemi yapılırken kristal büyütme ısıl işlem sıcaklığı 1010°C olarak belirlenmiştir.



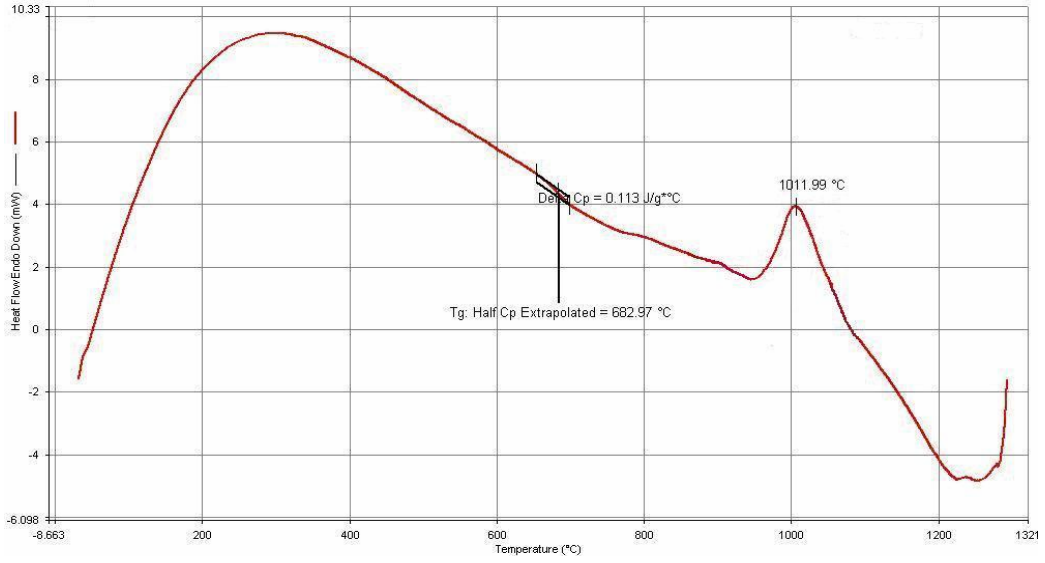
Şekil 7.1. 60M40C bileşiminin DTA grafiği

%2 CaO içeren 60M40C bileşimine ait DTA grafiği Şekil7.2’de verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda kristalizasyon sıcaklığını temsil eden bir ekzotermik pik ve cam geçiş sıcaklığını temsil eden bir endotermik pik gözlemlenmiştir. %2 oranında CaO içeren 60M40C bileşimine elde edilen DTA verileri ışığında 670°C sıcaklıkta çekirdeklendirme ve 960°C sıcaklıkta da kristal büyütme ısıl işlemleri uygulanmıştır.

50M50C bileşiminde, yapılan DTA analizi sonucunda 682°C sıcaklıkta bir endotermik etki ve 1011°C sıcaklıkta da bir ekzotermik etki gözlemlenmiştir. Bu bileşime ait DTA grafiği Şekil7.3 de görülmektedir. Buna göre 50M50C bileşimine 685°C sıcaklıkta çekirdeklenme ve 1015°C sıcaklıkta da kristal büyütme ısıl işlemi uygulanmıştır.

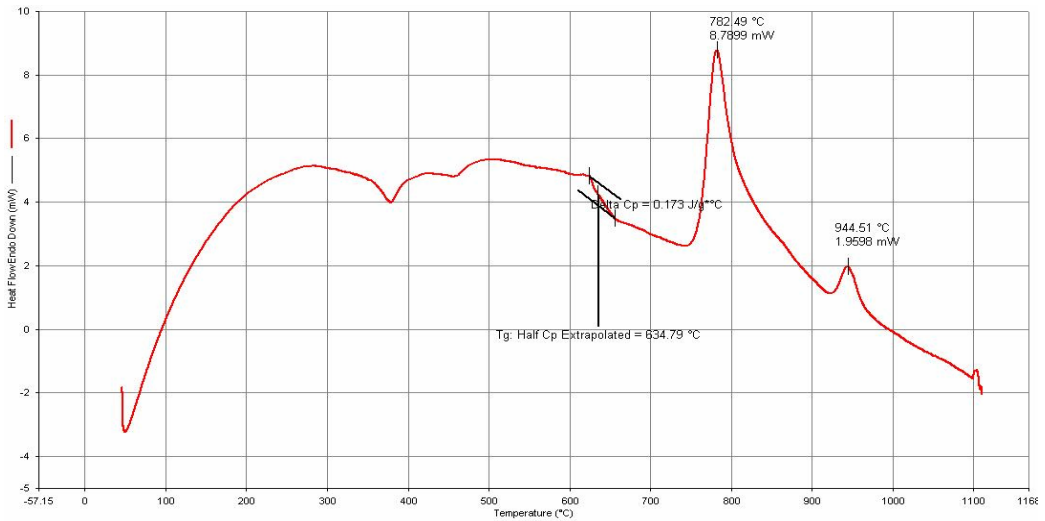


Şekil 7.2. %2 CaO içeren 60M40C bileşiminin DTA grafiği.



Şekil 7.3. 50M50C bileşiminin DTA grafiği.

Şekil 7.4’de de görüldüğü gibi 70M30C bileşiminin diferansiyel termal analizi sonucunda kristaslizasyon sıcaklığını temsil eden ve 785°C ile 945°C sıcaklıkta bulunan iki ekzotermik pik belirlenmiştir. Cam geçiş sıcaklığını belirten endotermik pik ise 635°C civarındadır. Bu veriler ışığında cam numunelere 635°C sıcaklıkta çekirdeklenme ısıl işlemi yapılırken kristal büyütme ısıl işlem sıcaklığı 945°C olarak belirlenmiştir.

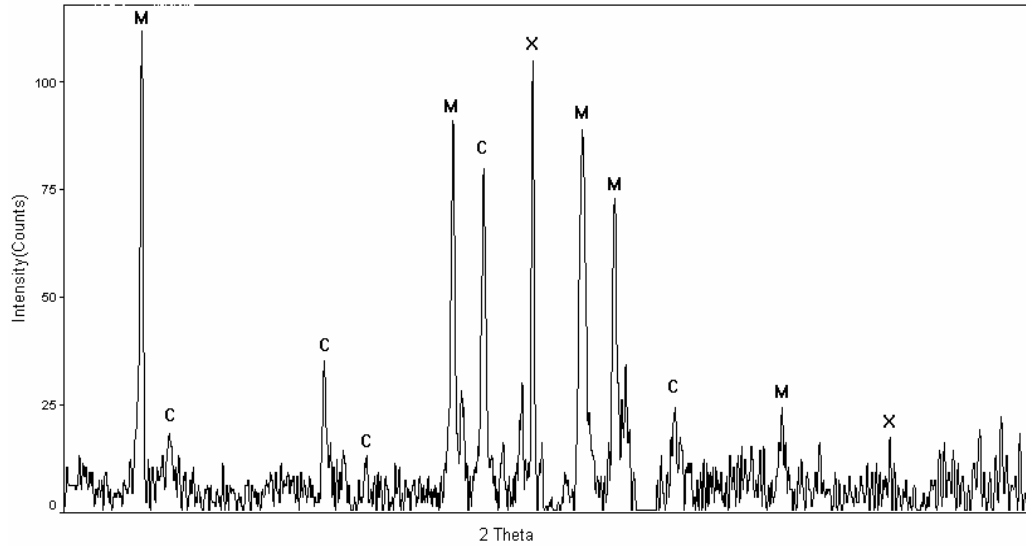


Şekil 7.4. 70M30C bileşiminin DTA grafiği.

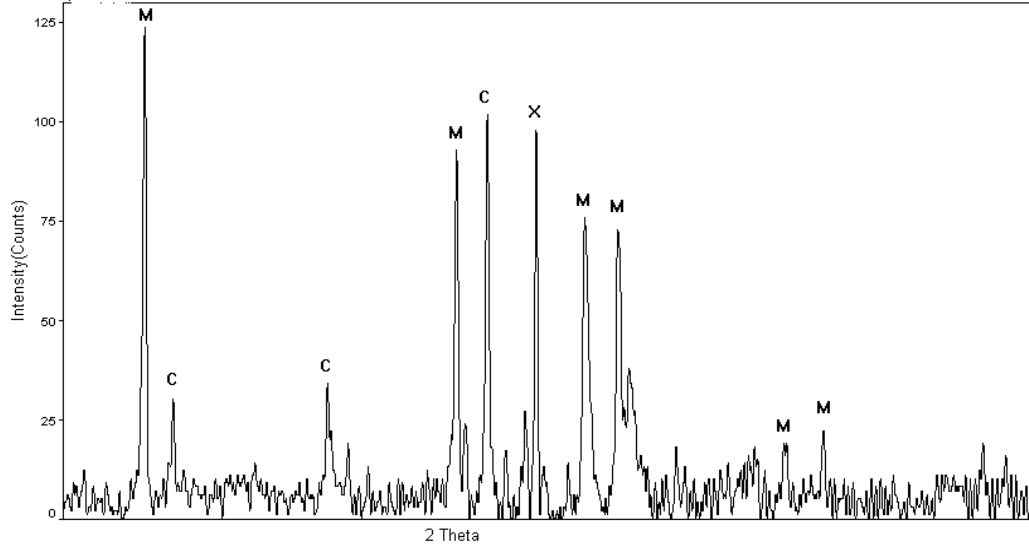
7.3. Isıl İşlem Uygulanan Numunelerin XRD Analizleri

DTA verilerinden elde edilen ekzotermik pik sıcaklıklarında cam tozlarına uygulanan ısıl işlemler sonucunda oluşan fazların karakterizasyonu için X-ışınları difraksiyon analizleri yapılmıştır. 60M40C bileşimine çekirdeklenme sıcaklığı olan 660°C sıcaklıkta 1 saat ve kristalizasyon sıcaklığı olan 1010°C’ de 15 dakika ve 2 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Şekil7.5’de cam geçiş sıcaklığı olan 660°C ‘de 1 saat ve kristalizasyon sıcaklığı olan 1010°C’de 15 dakika ısıl işlem uygulanan numuneye ait X-ışınları difraksiyon analizi görülmektedir. Elde edilen verilere göre kordierit ve mika fazları oluşmuş bunu yanında yapıda çok az sayıda (Mg,Al)SiO₃ fazına ait piklerin bulunduğu gözlemlenmiştir.

Aynı malzemeye cam geçiş sıcaklığı olan olan 660°C ‘de 1 saat ve kristalizasyon sıcaklığı olan 1010°C’de 2 saat ısıl işlem uygulandığında ise kordierite ait piklerin şiddetinin arttığı gözlenmiştir. 660°C ‘de 1 saat ve 1010°C’de 2 saat ısıl işlem uygulanan 60M40C bileşimine ait XRD eğrileri Şekil 7.6’da görülmektedir.

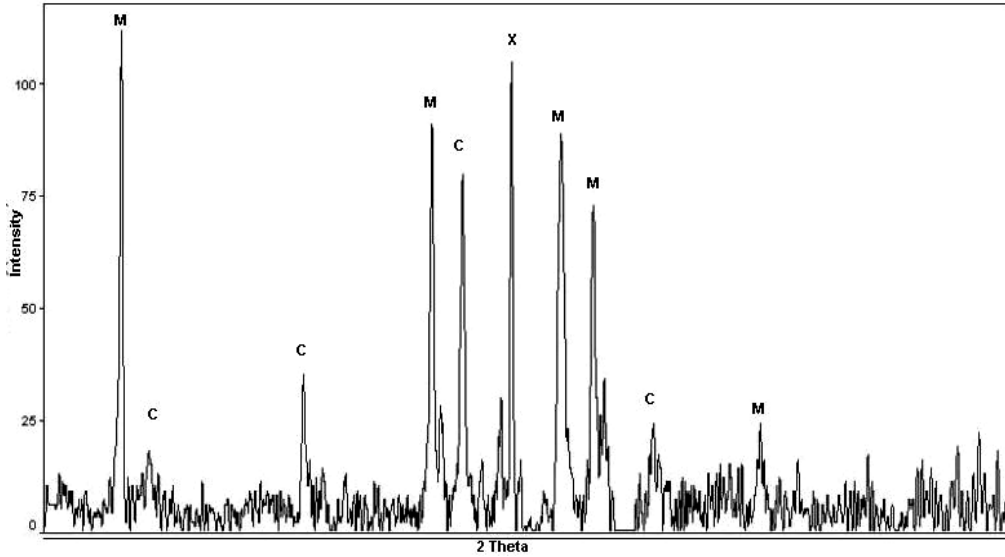


Şekil 7.5. 660°C sıcaklıkta 1 saat ve 1010°C sıcaklıkta 15 dakika ısıl işlem uygulanan 60M40C bileşiminin XRD grafiği. M: K-Mika, C: Kordierit , X: (Mg,Al)SiO₃

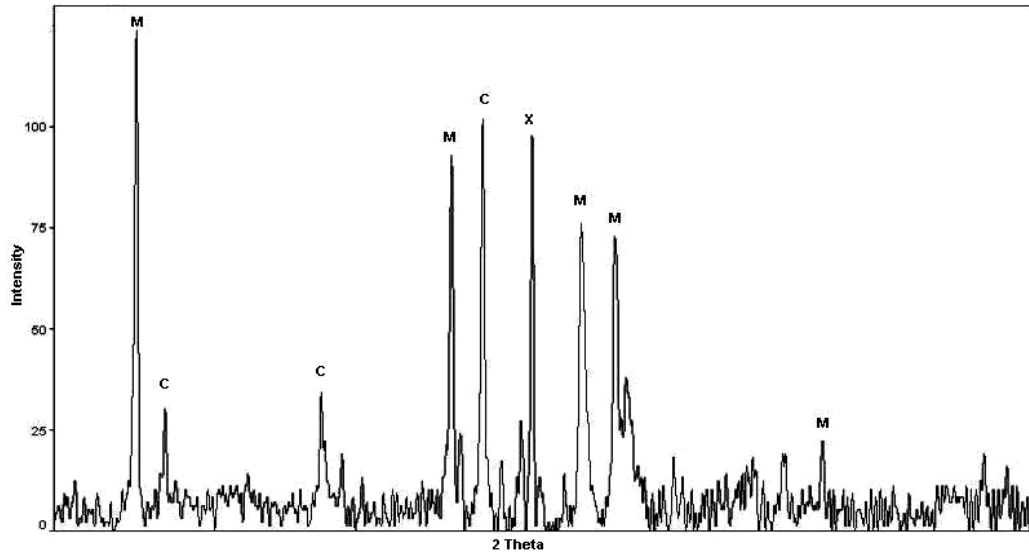


Şekil 7.6. 660°C sıcaklıkta 1 saat ve 1010°C sıcaklıkta 2 saat ısıtım uygulanan 60M40C bileşiminin XRD grafiği. M: K-Mika, C: Kordierit , X: (Mg,Al)SiO₃

%2 CaO içeren 60M40C bileşimine çekirdeklenme sıcaklığı olan 670°C sıcaklıkta 1 saat ve kristalizasyon sıcaklığı olan 960°C’ de 15 dakika ve 2 saat ısıtım uygulanmıştır. Isıtım işlemi sonucunda elde edilen ve Şekil7.7’de verilen XRD verilerine göre cam geçiş sıcaklığı olan 670°C ‘de 1 saat ve kristalizasyon sıcaklığı olan 960°C’de 15 dakika ısıtım uygulanan numunede kordierit ve mika fazlarının oluştuğu gözlemlenmektedir. Yapıda aynı zamanda (Mg,Al)SiO₃ fazının oluştuğu görülmüştür. Aynı numuneye çekirdeklenme sıcaklığı olan 670°C sıcaklıkta 1 saat ve kristal büyütme sıcaklığı olan 960°C sıcaklıkta 2 saat ısıtım uygulandığında kordierite ait piklerin şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu ısıtım rejimine ait XRD grafiği Şekil 7.8’de görülmektedir.

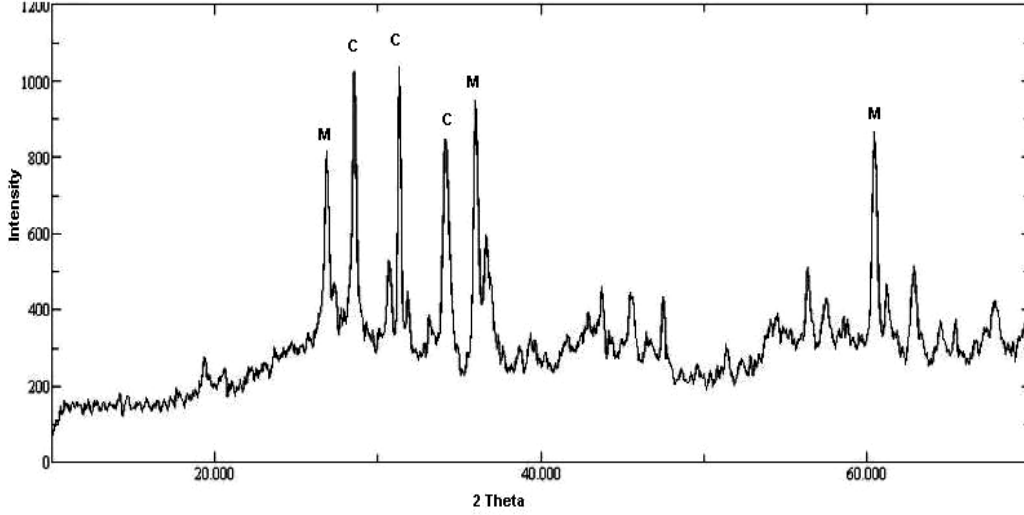


Şekil 7.7. 670°C sıcaklıkta 1 saat ve 960°C’ de 15 dakika ısıtılma uygulanan ve %2 CaO içeren 60M40C bileşiminin XRD grafiği. M: K-Mika, C: Kordierit , X: (Mg,Al)SiO₃

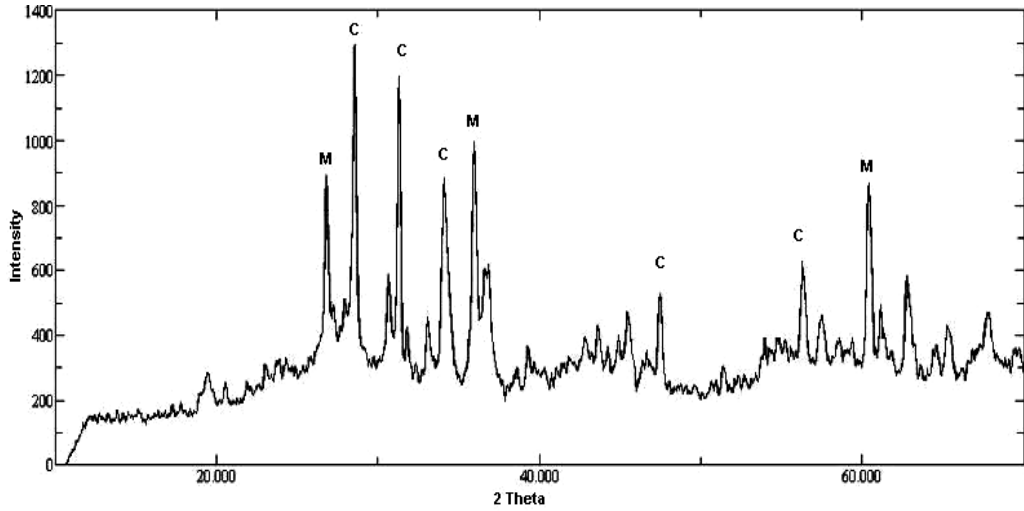


Şekil 7.8. 670°C sıcaklıkta 1 saat ve 960°C’ de 2 saat ısıtılma uygulanan ve %2 CaO içeren 60M40C bileşiminin XRD grafiği. M: K-Mika, C: Kordierit , X: (Mg,Al)SiO₃

50M50C bileşimine 685°C sıcaklıkta 1saat çekirdeklenme ve 1015°C sıcaklıkta 15dk kristal büyütme ısıtılma işlemi uygulandığında elde edilen XRD grafiği Şekil 7.9’da verilmiştir. Elde edilen verilere göre 50M50C bileşimi mika ve kordierit fazlarının karakteristik piklerini sergilemektedir.



Şekil 7.9. 685°C sıcaklıkta 1 saat ve 1015°C sıcaklıkta 15dk ısı işlem uygulanan numunenin XRD grafiği. M:Mika, C: Kordierit

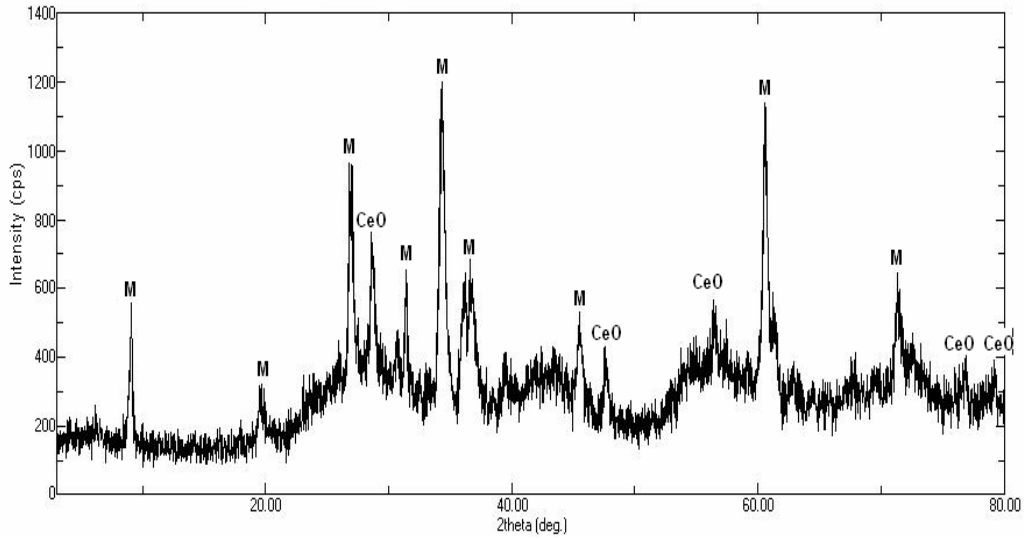


Şekil 7.10. 685°C sıcaklıkta 1saat ve 1015°C sıcaklıkta 2 saat ısı işlem uygulanan numunenin XRD grafiği. M:Mika, C: Kordierit

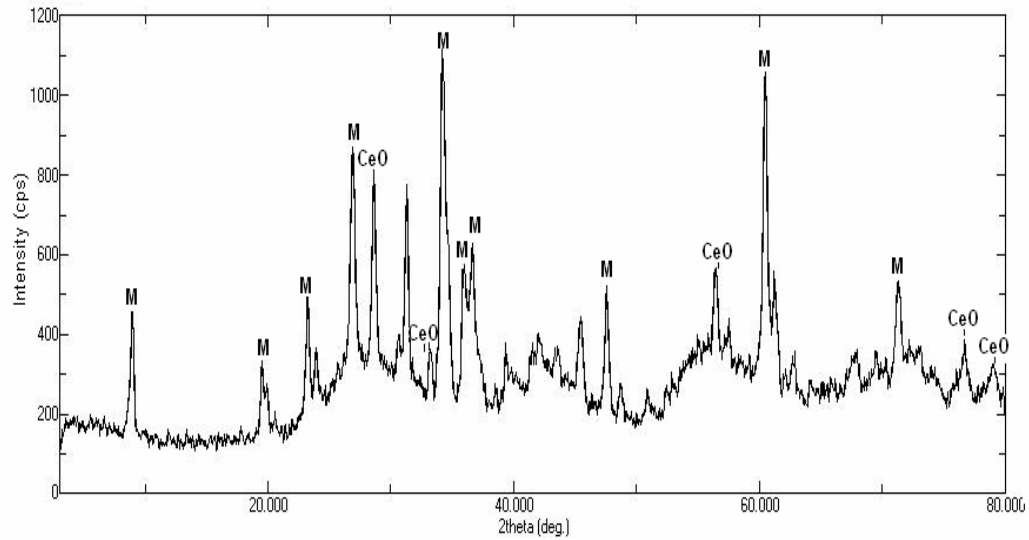
Aynı bileşime 685°C sıcaklıkta 1 saat ve 1015°C sıcaklıkta 2 saat ısı işlem uygulandığında yapıda herhangi bir bozulma görülmemiş aynı zamanda kordierite ait piklerin şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. 685°C sıcaklıkta 1 ve 1015°C sıcaklıkta 2 saat ısı işlem uygulanan 50M50C bileşimine ait XRD grafiği Şekil 7.10'da verilmiştir.

Şekil 7.11'de 635°C sıcaklıkta 1 saat ve 945°C sıcaklıkta 15 dakika ısı işlem uygulanan 70M30C bileşimine ait XRD grafiği görülmektedir. Elde edilen verilere göre bu bileşimde kordierit fazının kristalize olmadığı ve 945°C sıcaklıkta potasyum

mikası ve CeO₂ fazlarının birlikte kristalize olduğu belirlenmiştir. Aynı bileşime 635°C sıcaklıkta 1 saat ve 945°C sıcaklıkta 2 saat ısıl işlem uygulandığında yapıda yine sadece potasyum mikası ve CeO₂ fazlarının kristalize olduğu gözlenmiştir. 635°C sıcaklıkta 1 saat ve 945°C sıcaklıkta 2 saat ısıl işlem uygulanan 70M30C bileşimine ait XRD grafiği Şekil 7.12’de verilmiştir.



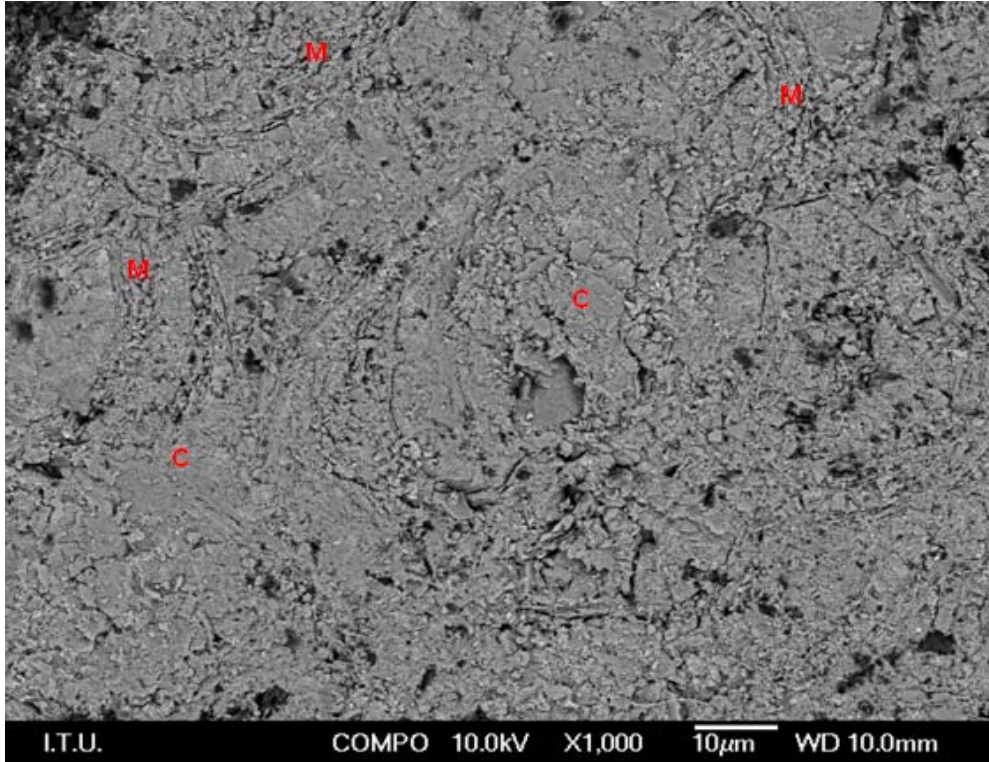
Şekil 7.11. 635°C sıcaklıkta 1saat ve 945°C sıcaklıkta 15 dakika ısıl işlem uygulanan numunenin XRD grafiği. M:Mika.



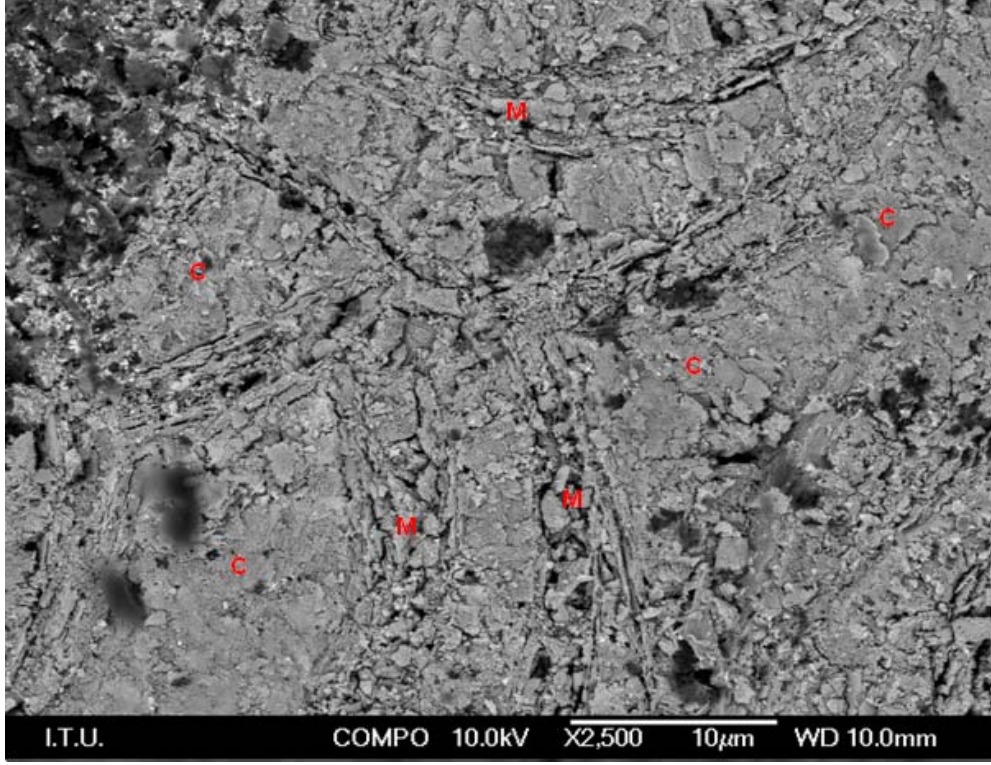
Şekil 7.12. 635°C sıcaklıkta 1saat ve 945°C sıcaklıkta 2saat ısıl işlem uygulanan numunenin XRD grafiği. M:Mika.

7.4. Mikroyapı Karakterizasyonu

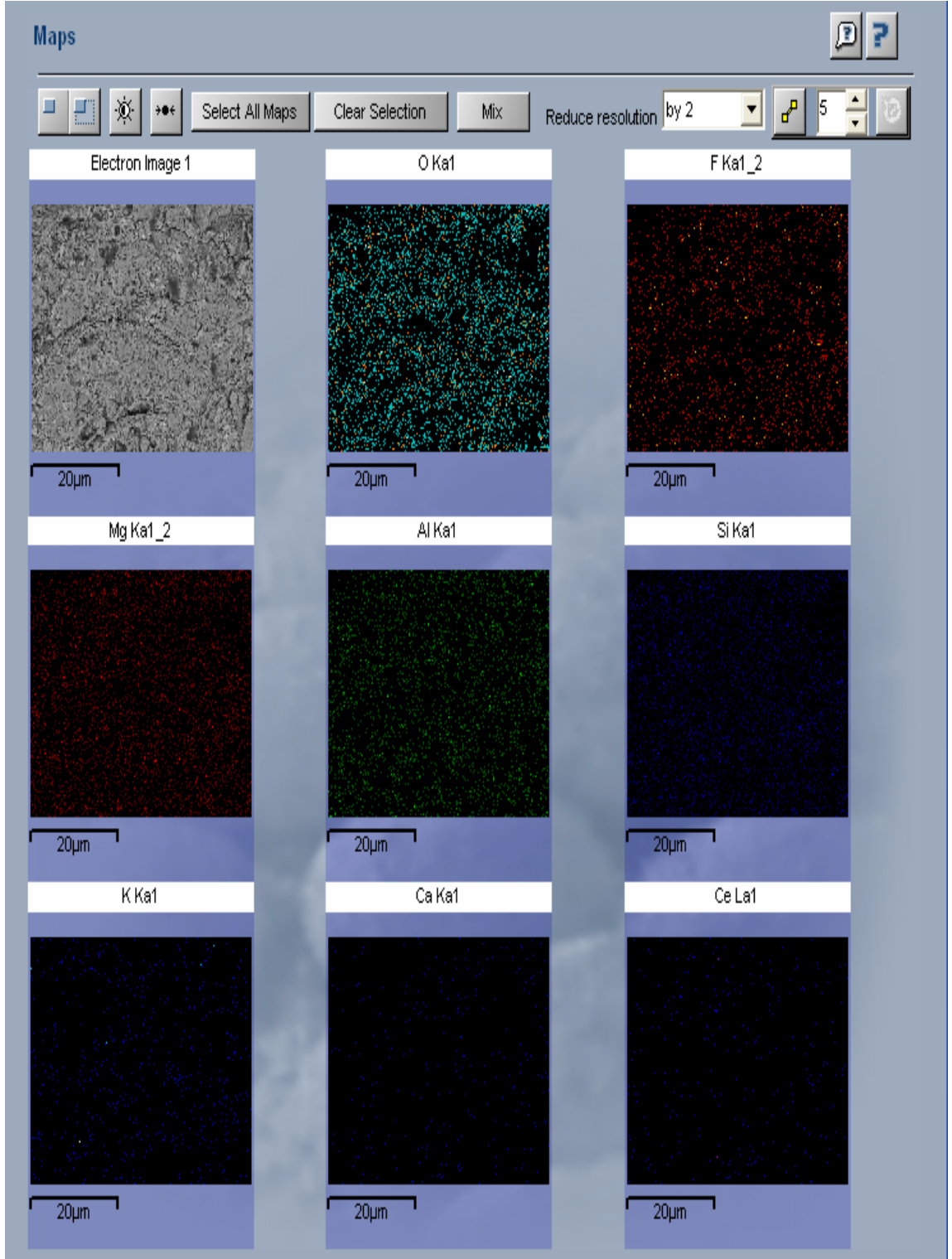
60M40C bileşimine ait 660°C’ de 1saat çekirdeklendirme ve 1010°C’ de 1 saat kristalizasyon ısıl işlemi uygulanmış olan numunenin tarama elektron mikroskobu geri saçınımlı elektron görüntüsü Şekil 7.13 ve 7.14’ de verilmiştir. Bu görüntülere göre malzemenin mikroyapısının BioveritII®’ de gözlemlenen karakteristik mikroyapı ile benzerlik gösterdiği görülmüştür. Yapıda boyutları yaklaşık 5µm olan kıvrımlı mika ve kordierit kristalleri bulunmaktadır. Mika kristalleri küresel şekildedirler ve kordierit kristalleri mika tabakalarının arasına dağılmışlardır. Yapıda ayrıca döküm şartlarından dolayı önemli miktarda porozite olduğu gözlenmiştir. Bu problem daha sonraki bileşimlere %2 oranında CaO ilave edilerek ortadan kaldırılmıştır [7]. Ayrıca bu bileşime ait karakteristik X-ışını haritalamasında CeO₂ in kordierit yapısına girdiği görülmektedir. 60M40C bileşimine ait karakteristik X-ışını haritalaması Şekil 7.15’ de görülmektedir.



Şekil 7.13. 60M40C bileşimine ait geri saçılmış elektron tarama elektron mikroskobu görüntüsü. M: Mika, C: Kordierit.



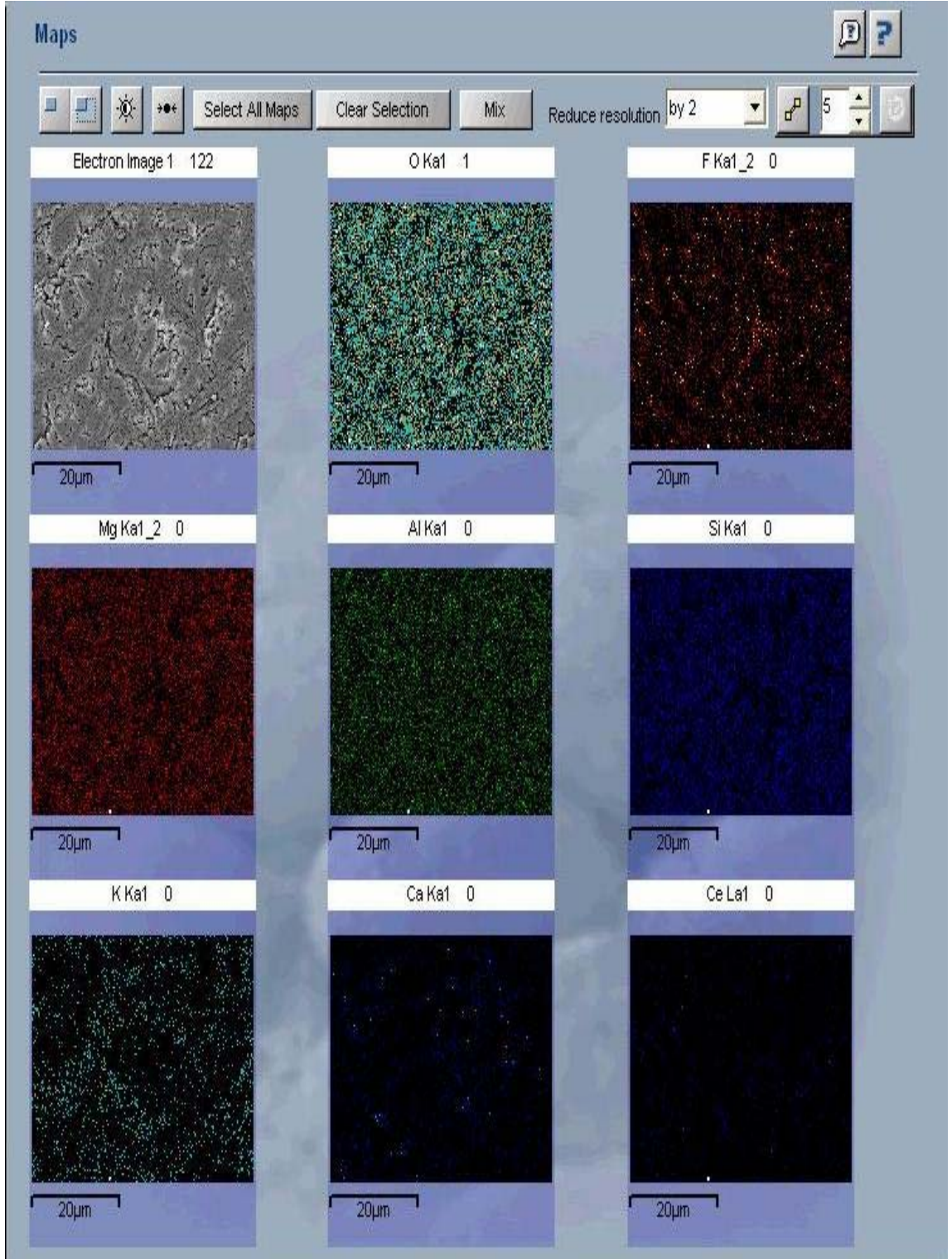
Şekil 7.14. 60M40C bileşimine ait geri saçılmış elektron tarama elektron mikroskobu görüntüsü. M: Mika , C: Kordierit



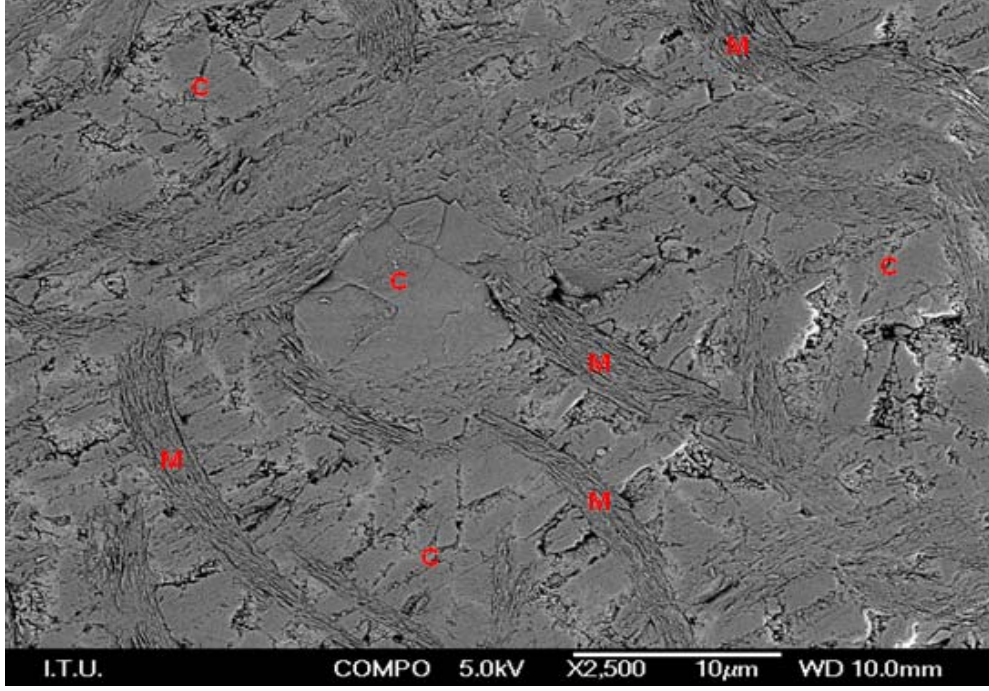
Şekil 7.15. 60M40C bileşimine ait karakteristik X-ışını haritalaması.

%2 CaO içeren 60M40C bileşimine ait 670°C’ de 1 saat çekirdeklendirme, 960°C’ de 1 saat ve 4 saat kristalizasyon ısıl işlemi uygulanmış olan numunenin tarama elektron mikroskobu geri saçınımlı elektron görüntülerine göre yapıda kıvrımlı (curved) mika kristalleri bulunmaktadır. Yapıda bulunan kordierit ve mika taneleri yaklaşık 5µm boyutundadır. Kordierit taneleri küresel mika tabakalarının arasına yerleşmiştir. Bileşime CaO ilevesi ile yapıda oluşan porozite miktarı azaltılmıştır. Bunu nedeni CaO in camın ergime sıcaklığını düşürmesi ve akışkanlığını arttırmasına dayandırılabilir [7].

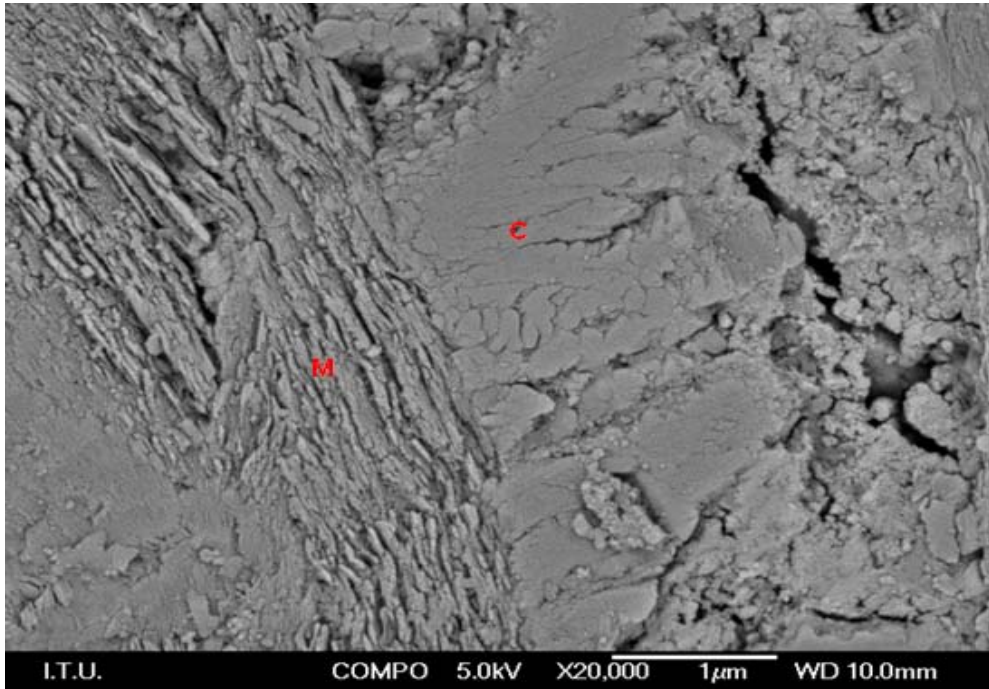
Şekil 7.17 ve 7.18’de 670°C’ de 1saat ve 960°C’ de 1 saat ısıl işlem uygulanmış %2 CaO içeren 60M40C bileşiminin 2500 ve 20000 büyütmedeki tarama elektron mikroskobu geri saçınımlı elektron görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülere göre yapıda kıvrımlı mika taneleri ve bu tanelerin arasında kordierit kristalleri oluşmuştur. Ayrıca yapılan karakteristik X-ışınları haritalaması bileşime eklenen CeO₂’nin öngörüldüğü gibi kordierit yapısına girdiğini ifade etmektedir. %2 CaO içeren 60M40C bileşimine ait karakteristik X-ışını haritalaması Şekil 7.16’da görülmektedir.



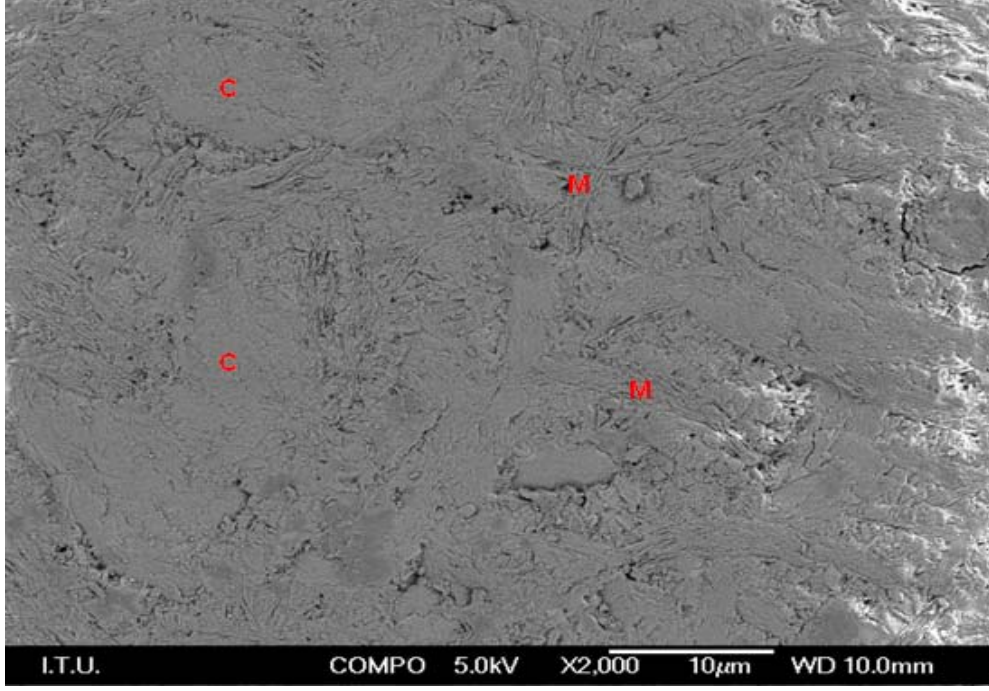
Şekil 7.16. 670 °C’de 1saat ve 960°C’ de 1 saat ısıl işlem uygulanmış %2 CaO içeren 60M40C bileşiminin X-Işınları haritalaması.



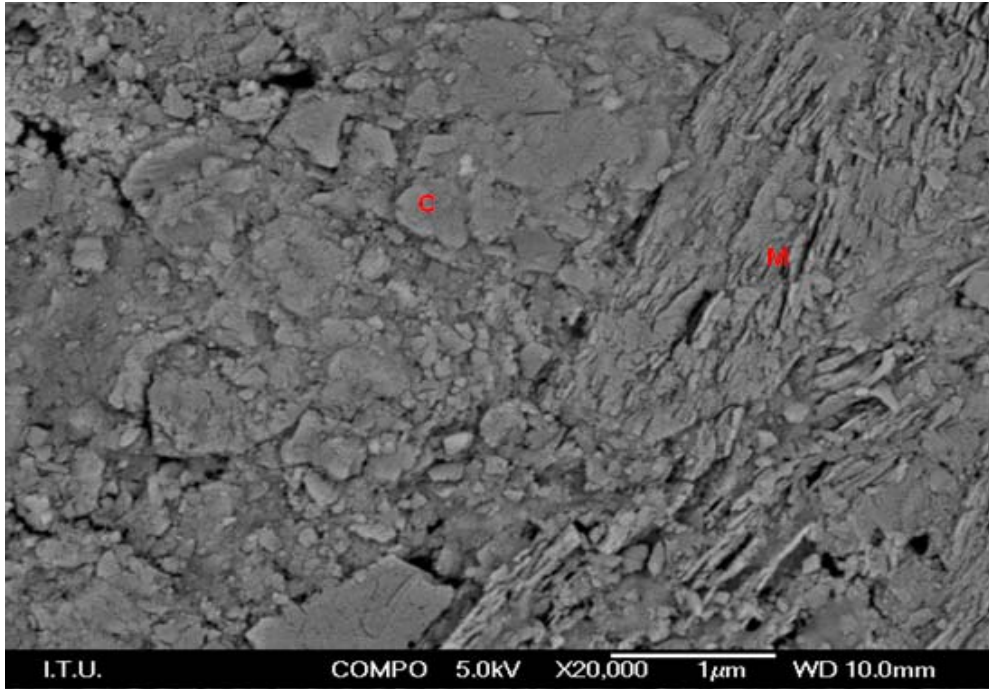
Şekil 7.17. 670 °C’de 1saat ve 960°C’ de 1 saat ısıl işlem uygulanmış %2 CaO içeren 60M40C bileşiminin geri saçılmış elektron tarama elektron mikroskobu görüntüsü. M: Mika, C: Kordierit.



Şekil 7.18. 670 °C’de 1saat ve 960°C’ de 1 saat ısıl işlem uygulanmış %2 CaO içeren 60M40C bileşiminin geri saçılmış elektron tarama elektron mikroskobu görüntüsü. M: Mika, C: Kordierit.

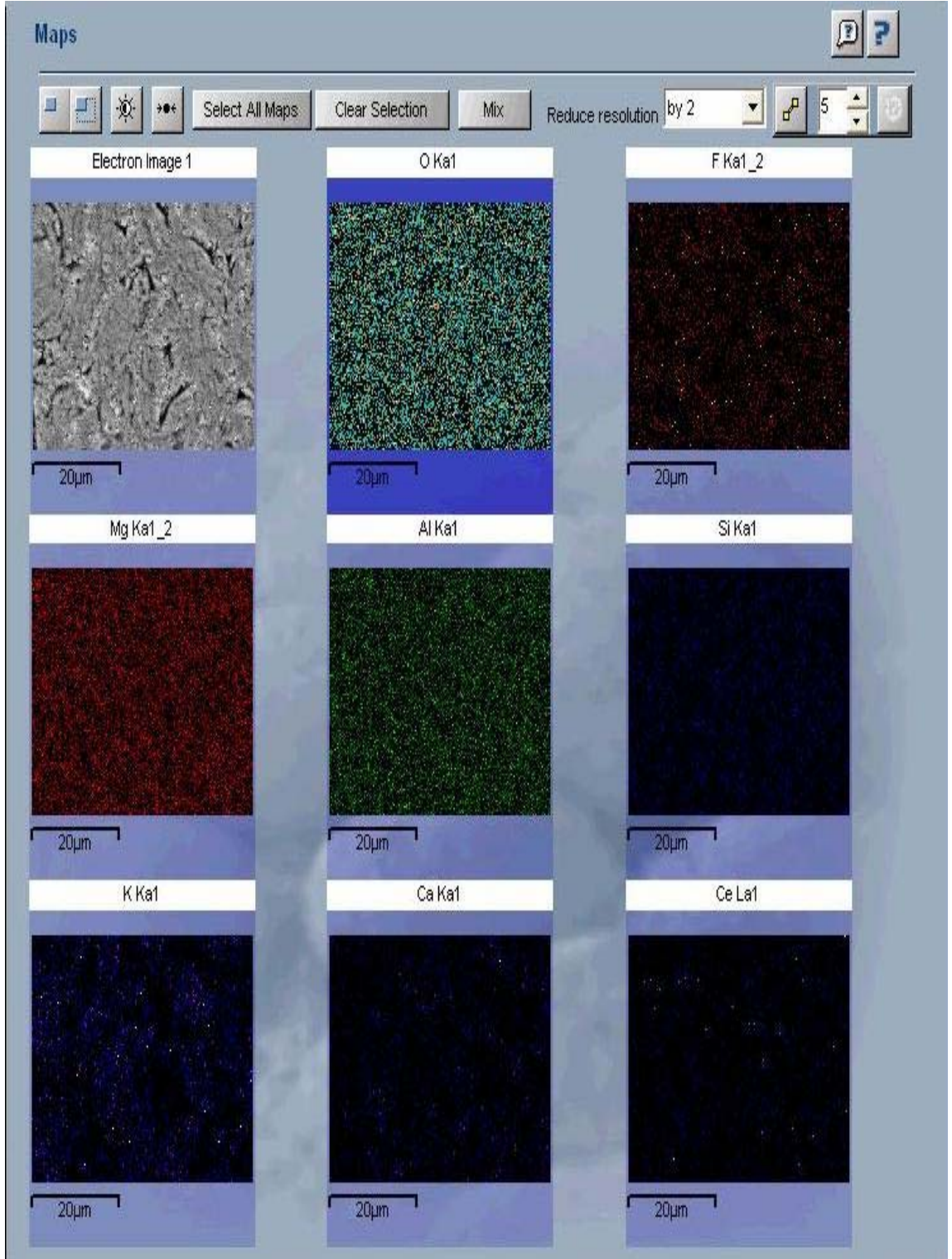


Şekil 7.19. 670 °C’de 1saat ve 960°C’ de 4 saat ısıl işlem uygulanmış %2 CaO içeren 60M40C bileşiminin geri saçılmış elektron tarama elektron mikroskobu görüntüsü. M: Mika, C: Kordierit.

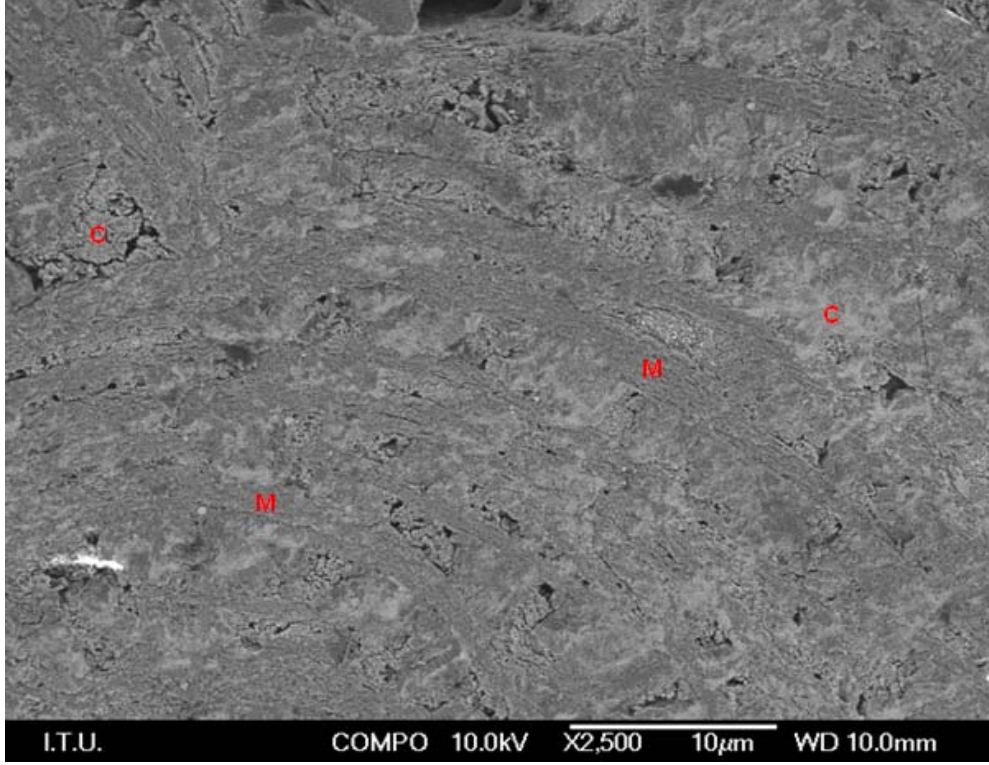


Şekil 7.20. 670 °C’de 1saat ve 960°C’ de 4 saat ısıl işlem uygulanmış %2 CaO içeren 60M40C bileşiminin geri saçılmış elektron tarama elektron mikroskobu görüntüsü. M: Mika, C: Kordierit.

Şekil 7.19 ve 7.20’de 670 °C’de 1saat ve 960°C’ de 4 saat ısıtım uygulanmış %2 CaO içeren 60M40C bileşiminin 2000 ve 20000 büyütmedeki tarama elektron mikroskobu geri saçınımlı elektron görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerde de yapıda oluşan mika ve kordierit kristalleri belirgin bir şekilde görülmektedir. Yapıda bulunan mika taneleri 5µm boyutundayken kordierit tanelerinin boyutu 1-5 µm arasında değişmektedir. Şekil 7.21’de 670°C’ de 1saat ve 960°C’ de 4 saat ısıtım uygulanmış %2 CaO içeren 60M40C bileşiminin karakteristik X-ışını haritalaması görülmektedir. Karakteristik X-ışınları haritalamasından da görüldüğü gibi bileşime eklenen CeO₂ kordierit yapısına girmektedir.



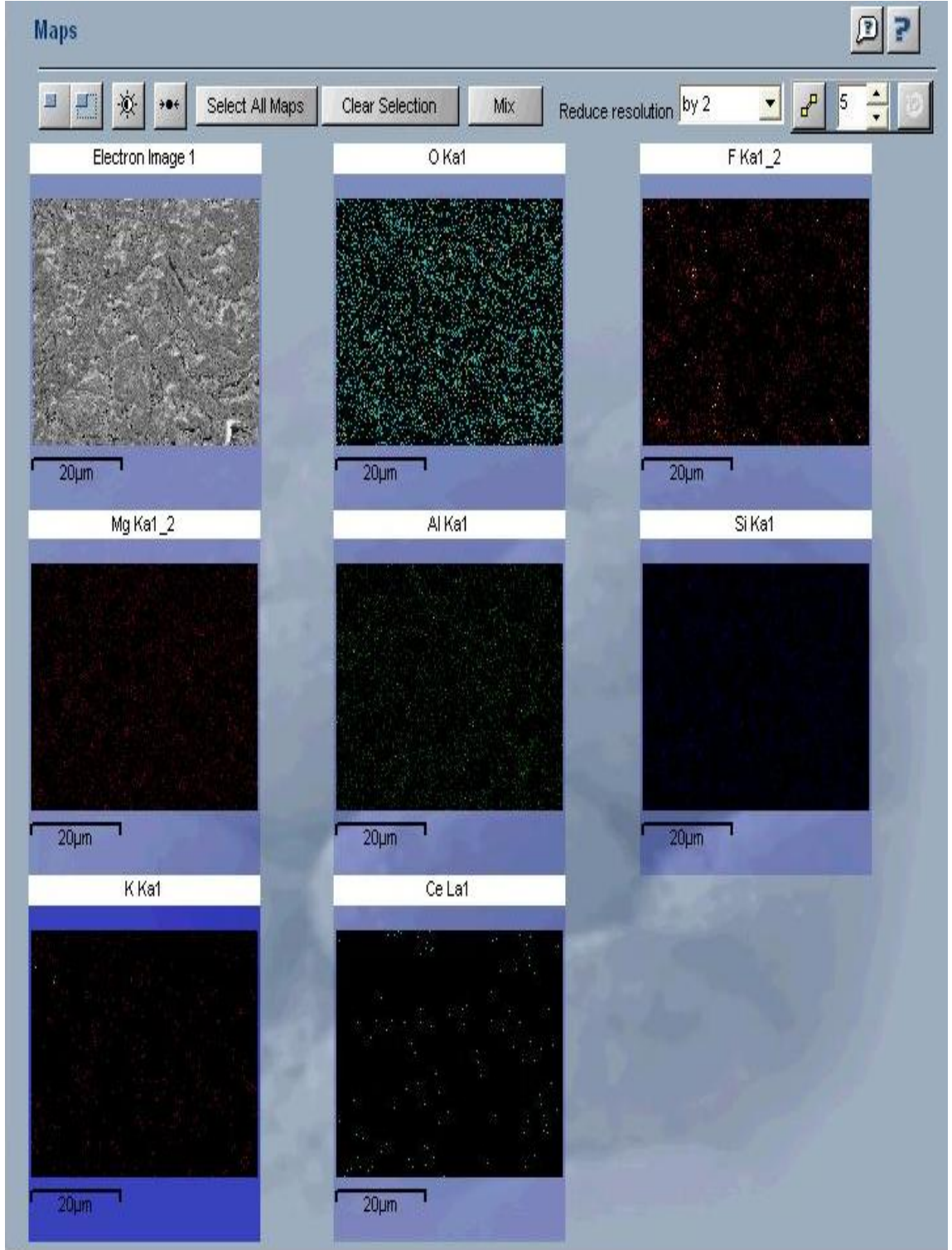
Şekil 7.21. 670°C’ de 1saat ve 960°C’ de 4 saat ısıl işlem uygulanmış %2 CaO içeren 60M40C bileşiminin karakteristik X-ışını haritalaması.



Şekil 7.22. 50M50C bileşimine ait geri saçılmış elektron tarama elektron mikroskobu görüntüsü. M:mika, C:Kordierit.

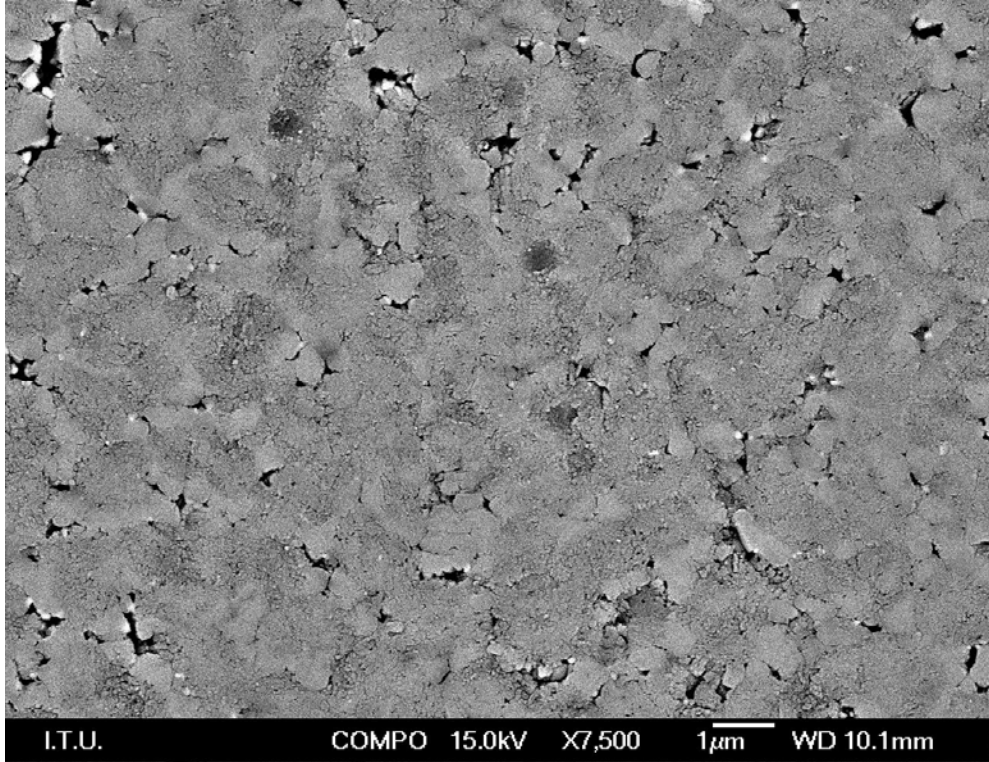
Şekil 7.22’de 685°C sıcaklıkta 1 saat çekirdeklenme ve 1015°C sıcaklıkta 3 saat kristalizasyon ısıl işlemi uygulanan 50M50C bileşimine ait tarama elektron mikroskobu geri saçınımı elektron görüntüsü verilmiştir. Buna göre yapıda kordierit ve mika fazlarının oluştuğu gözlenmiş ve yapılan karakteristik X-ışını haritalamasına göre bileşime eklenen CeO_2 ’ in kordierit yapısına girdiği görülmüştür. 50M50C bileşimine ait karakteristik X-ışını haritalaması Şekil 7.23’de görülmektedir. Elde edilen mikro yapı görüntüsüne göre yapıda oluşan mika ve kordierit taneleri yaklaşık 5 µm boyutundadır.

Yapılan mikroyapısal analizler sonucunda bütün bileşimlerin işlenebilirlik ve elektriksel yalıtkanlık özelliğine katkıda bulunan kıvrımlı mika ve kordierit kristallerine sahip olduğu belirlenmiştir.

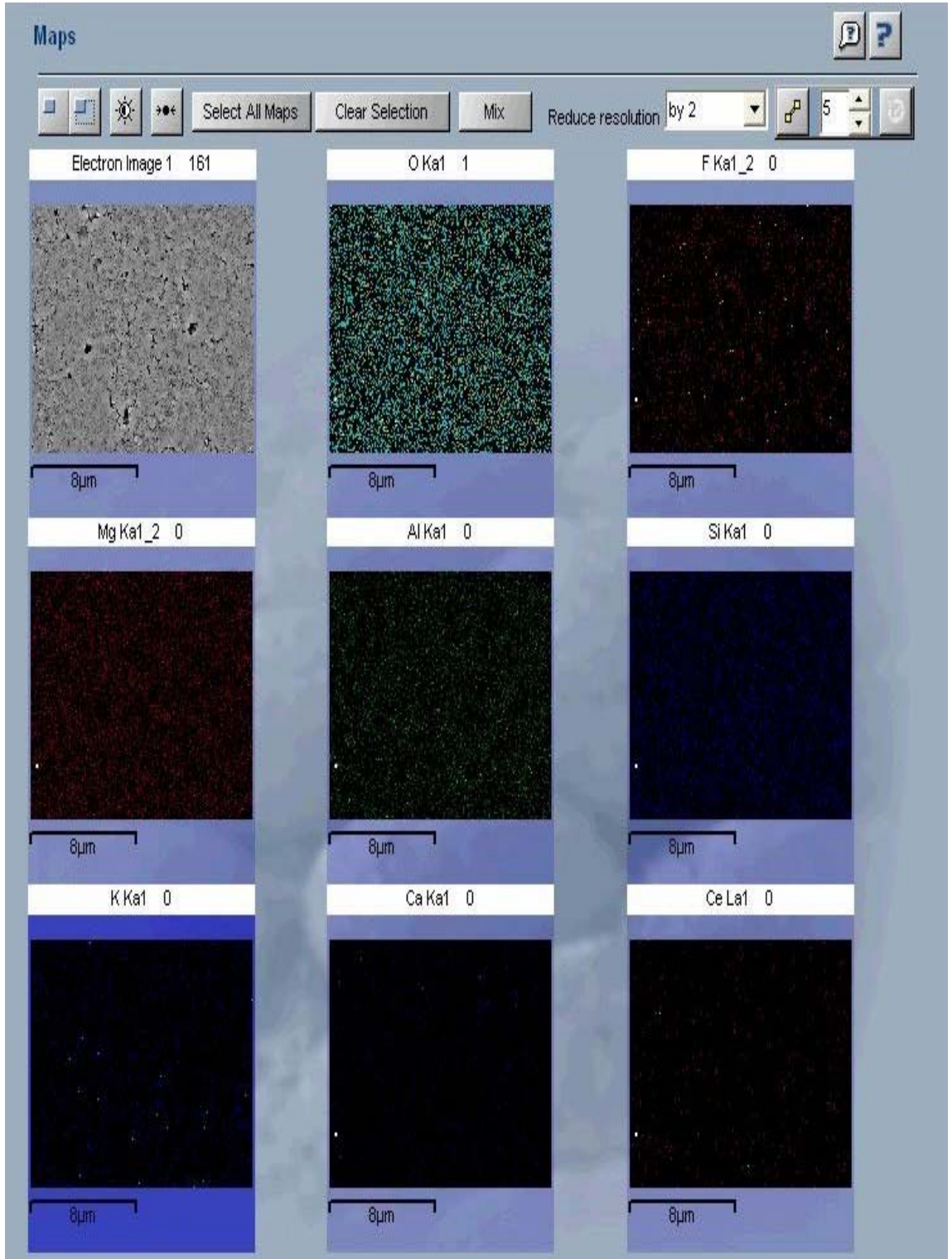


Şekil 7.23. 50M50C bileşimine ait karakteristik X-ışını haritalaması.

635°C sıcaklıkta 1saat ve 945°C sıcaklıkta 3 saat ısıl işlem uygulanan 70M30C bileşiminin geri saçılmış tarama elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 7.24'de görülmektedir. Elde edilen mikroyapı görüntüsüne göre yapıda sadece kıvrımlı mika taneleri bulunmaktadır. Bu sonuç XRD analizini de desteklemektedir ve 70M30C bileşiminde kordierit fazının oluşmadığı belirlenmiştir. Bu bileşime ait karakteristik X-ışını haritalaması Şekil 7.25'de verilmiştir. 70M30C bileşimine ait karakteristik X-ışını haritalamasına bakıldığında bu bileşimde sadece CeO₂ ve mika fazlarının oluştuğu görülmektedir.



Şekil 7.24. 70M30C bileşimine ait geri saçılmış elektron tarama elektron mikroskobu görüntüsü.



Şekil 7.25. 70M30C bileşimine ait karakteristik X-ışını haritalaması.

7.5. Mikrosertlik Testleri

Isıl işlem uygulanmış olan silindir numunelerin, parlatma işlemi uygulandıktan sonra sertlikleri belirlenmiştir. Sertlik ölçümleri esnasında elmas ucun 60M40C bileşimi üzerinde çatlama ve kırılmalara neden olduğu gözlemlenmiştir. Numunelere yapılan sertlik ölçümlerinin sonuçları Tablo 7.1.' de verilmiştir. 60M40C bileşiminde sertlik değerlerinin kısmen düşük çıkmasının nedeni yapıda bulunan poroziteye dayandırılabilir. Daha sonra üretilen ve %2 CaO içeren 60M40C ile 50M50C bileşimlerinin sertlik değerleri daha yüksek bulunmuştur.

60M40C bileşiminde ısıl işlem süresi arttıkça sertlik değerinde de buna bağlı olarak bir artma meydana gelmektedir. Bunun nedeni artan kristal büyüme ısıl işlem süresi ile birlikte kordierit oluşumunun da artmasıdır. %2 CaO içeren 60M40C ve 50M50C bileşimlerinin sertlik değerleri endüstride izolatör olarak kullanılan MACOR işlenebilir cam seramik malzemenin sertlik değeri 250HV den yüksek bulunmuştur. Bu veriden hareketle %2CaO içeren, 670°C'de1saat çekirdeklenme 960°C' de 1saat kristal büyüme ve 670°C'de1saat çekirdeklenme 960°C' de 4saat kristal büyüme ısıl işlemi uygulanan 60M40C bileşimi ile 685°C'de1saat çekirdeklenme 1015°C' de 3 saat kristal büyüme ısıl işlemi uygulanan 50M50C bileşimlerine işlenebilirlik testleri gerçekleştirilmiştir.

70M30C bileşiminde kordierit fazı oluşmamasına rağmen sertlik değerlerinin yüksek olmasının nedeni yapıda bulunan mika tanelerinin tane boyutunun diğer bileşimlere göre daha küçük olmasıdır. Bu bileşimde kordierit fazı kristalize olmadığı için 70M30C bileşimine işlenebilirlik testi uygulanmamıştır.

Tablo 7.1. Numunelerin ısııl işlem rejimine göre sertlik değerleri

BİLEŞİM	SERTLİK(HV) 12s-1 kg yük-25µm/s
60M40C	
660°C/1s + 1010°C/1s	110
660°C/1s + 1010°C/2s	177
660°C/1s + 1010°C/3s	194
660°C/1s + 1010°C/4s	225
60M40C %2 CaO	
670°C/1s + 960°C/1s	295
670°C/1s + 960°C/2s	279
670°C/1s + 960°C/3s	286
670°C/1s + 960°C/4s	261
50M50C	
685°C/1s + 1015°C/1s	201
685°C/1s + 1015°C/2s	244
685°C/1s + 1015°C/3s	275
685°C/1s + 1015°C/4s	241
70M30C	
635°C/1s + 945°C/1s	332
635°C/1s + 945°C/2s	328
635°C/1s + 945°C/3s	370
635°C/1s + 945°C/4s	363

7.6. İşlenebilirlik Testleri

60M40C bileşimine ait silindir numuneye işlenebilirlik testi için 660°C sıcaklıkta 1 saat çekirdeklenme ve 1010°C sıcaklıkta 1 saat boyunca kristal büyütme ısııl işlemi uygulanmıştır. Numune daha sonra 5mm'lik elmas uçlu matkap ile kontrolsüz yük altında 700 devir/dakika hızla sürekli soğutma suyu ile delinerek, malzemenin işlenebilirlik özelliği incelenmiştir. Numune 2,5 dakika sonunda kırılmadan delinmiştir. Talaş kaldırma özelliği de göz önüne alındığında malzemenin işlenebilirliğinin mükemmel olduğu görülmektedir.

%2CaO içeren, 670°C'de1saat çekirdeklenme 960°C'de 1 saat kristal büyütme ve 670°C'de1saat çekirdeklenme 960°C'de 4 saat kristal büyütme ısııl işlemi uygulanan 60M40C bileşimleri işlenebilirlik testleri sonucunda 3 dakika sonunda kırılmadan delinmişlerdir. Malzemelerin talaş kaldırma özellikleri ile birlikte işlenebilirliklerinin mükemmel oldukları belirlenmiştir.

Aynı şekilde 685°C’de 1 saat çekirdeklenme ve 1015°C’de 3 saat kristalizasyon ısı işlemleri uygulanan 50M50C bileşimine ait işlenebilirlik testleri sonucunda malzemenin yük uygulanmadan 5 dakika içinde işlendiği ve işlenebilirliğinin mükemmel olduğu gözlenmiştir.



Şekil 7.26. İşlenebilirlik testi için delinen numune

7.7. Kimyasal Dayanımın Belirlenmesi

Üretilen malzemelerin kimyasal dayanımlarını belirlemek amacı ile ağırlıkları ve boyutları ölçülen malzemeler %5’lik HCl çözeltisi içerisinde 95°C sıcaklıkta 24 saat boyunca bekletilmişlerdir. Bu deneyden elde edilen sonuçlar ile, korozif HCl çözeltisi içinde H⁺ iyonunun yapıdaki alkali iyonlar ile yer değiştirmesi sonucunda birim yüzeyde meydana gelen ağırlık kaybına bağlı olarak malzemenin kimyasal kararlılığı belirlenebilir [7]. Yapılan ölçümler sonucunda 50M50C bileşiminin birim alandaki ağırlık kaybı 4,16mg/cm² olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde 60M40C bileşiminin birim alandaki ağırlık kaybı 0,8 mg/cm² olarak hesaplanırken %2 CaO içeren 60M40C bileşiminde bu değer 6mg/cm² olarak bulunmuştur. Elde edilen değerlerden her üç bileşimin de kimyasal dayanımlarının aynı şartlarda kimyasal dayanımı belirlenen Macor’a göre oldukça yüksek olduğu görülmüştür [18]. CaO içeren bileşimlerin kimyasal kararlılığının 60M40C bileşimine göre kısmen düşük çıkmasının nedeni, yapılarına giren CaO’nun zincir yapısını bozarak malzemenin kararlılığını düşürmesi olarak yorumlanabilir. Ancak her üç bileşim için de bulunan değerler Macor’a ait (100 mg/cm²) birim alan başına ağırlık kaybı değerinden

oldukça düşüktür ve dolayısıyla üretilen cam-seramik malzemelerin kimyasal dayanımları izolatör olarak kullanılan Macor işlenebilir cam-seramik malzemenin kimyasal dayanımından çok daha üstün olduğu söylenebilir.

7.8. Elektriksel Özelliklerin Tayini

Üretilen malzemelerin elektriksel yalıtkanlıklarını belirlemek amacı ile 6 cm çapında ve 3-4mm kalınlığında hazırlanan cam-seramik numunelere 25°C sıcaklıkta, 500V gerilim uygulanmıştır. Yapılan deney sonucunda 60M40C, %2 CaO içeren 60M40C ve 50M50C bileşimlerinin hacimsel dirençlerinin yaklaşık 2×10^{16} ohm-cm olduğu belirlenmiştir. Bir malzemenin iyi bir izolatör olabilmesi için özdirenci en az 10^{12} ohm-cm olmalıdır ve bu kriter göz önüne alındığında elde edilen özdirenç değerinin tatmin edici seviyede olduğu görülmektedir [2].

7.9. Genel Sonuçlar

- Seçilen bileşimler cam oluşturma özelliğine sahiptir ve normal soğutma koşulları altında kristalleşme eğilimi göstermeyen saydam cam karakterindedir. Camların ergitme ve döküm sıcaklıkları 60M40C bileşimi için 1550°C, %2 CaO içeren 60M40C ve 50M50C bileşimleri için 1500°C civarındadır.
- Tüm cam bileşimleri için DTA analizleri ışığında cam geçiş sıcaklıklarının yanı sıra kristalizasyonu temsil eden bir adet ekzotermik pik elde edilmiştir.
- XRD analizleri sonucunda 70M30C bileşimi dışındaki tüm bileşimlerde potasyum mikası ve kordierit fazlarının oluştuğu belirlenmiştir.
- Bileşimdeki kordierit oranı %30'a düştüğünde yapıda kordierit fazı oluşumunun gerçekleşmediği görülmektedir.
- Bileşimlere ağırlıkça %4 oranında CeO₂ ilavesinin kordierit oluşumunu kolaylaştırdığı ve kordierit kristalizasyon sıcaklığını düşürdüğu belirlenmiştir [13,14].
- Ağırlıkça %2 CaO içeren 50M50C ve 60M40C bileşimlerinin dökümleri 1500°C sıcaklıkta yapılırken, CaO içermeyen 60M40C bileşiminin dökümü 1550°C sıcaklıkta gerçekleşmiştir.
- Bileşimlere CaO ilave edilmesinin döküm şartlarını iyileştirdiği ve dökümden kaynaklanan poroziteyi ortadan kaldırarak sertlik değerine olumlu katkıda bulunduğu gözlenmiştir.
- Her üç bileşiminde işlenebilirlik özelliklerinin mükemmel olduğu belirlenmiştir.
- %2 CaO içeren 60M40C bileşimi en yüksek sertlik değerine ve en iyi işlenebilirlik özelliğine sahiptir. Bunun nedeni CaO nun sertlik değerine olan olumlu katkısı ve bu bileşimin içerdđi mika oranının 50M50C bileşimine göre daha fazla olmasına dayandırılabilir.
- Bileşimlere ait mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, her üç bileşim için de yapıda karakteristik kıvrımlı mika kristallerinin ve bunların arasında da kordierit tanelerinin bulunduğu görülmektedir.

- Bileşimlerin kimyasal kararlılıkları elektriksel uygulamalar için Macor' a göre oldukça yüksektir ve CaO içeren bileşimlerinin kimyasal kararlılıklarının 60M40C bileşiminden düşük çıkmasının nedeni CaO' in ağ yapısına girerek yapıyı bozmasına dayandırılabilir [7,18].
- Üretilen cam-seramik numunelerin elektriksel dirençleri bu malzemelerin izolatör malzemesi olarak ikame edilebileceğini ifade etmektedir.
- İşlenebilirlik özelliği, elektriksel direnç, sertlik ve kimyasal kararlılık özellikleri göz önüne alındığında her üç bileşimin de endüstride izolatör olarak kullanılan Macor esaslı işlenebilir cam seramiklerinden çok daha avantajlı bir yapıda olduğu gözlenmiştir.

7.10. Öneriler

- Elde edilen cam-seramiklerin dielektrik mukavemet, dielektrik sabiti ve kayıp faktörü gibi elektriksel özellikleri belirlenebilir.
- Üretilen cam-seramiklerin yüksek sıcaklıklardaki elektriksel özellikleri incelenebilir.
- Üretilen numunelerin termal özellikleri araştırılarak, metallerle birlikte elektrik devrelerinde kullanılıp kullanılmayacağı incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **McMillan, P.W.**, 1979. Glass-Ceramics, Second Edition, Academic Press, London, New York, San Francisco.
- [2] **Levinson, M. L.**, 1987. Electronic Ceramics, Properties, Devices, Applications, General Electric Company Schenectady, New York.
- [3] **Moulson; A.J. and Herbert J.M.**, 1990. Electroceramics, Materials, Properties, Applications , School of Materials, Division of Ceramics, University of Leeds.
- [4] **Jones, G.O. ,** 1971. Glass, Second Edition, Chapman and Hall Ltd. and, Science Paperbacks, London.
- [5] **Lewis, M.H. ,** 1989. Glasses and Glass Ceramics, Chapman and Hall, London, New York, U.S.A.
- [6] **Tooley, F.V. ,** 1974. The Handbook of Glass Manufacture, Volume II Books For Industry, Inc.
- [7] **Demirkesen, E. ,** 1992. Camlar ve Cam Seramikler Ders Notları, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [8] **Simmons, J.H., Uhlman, D.R. and Beall, G.H.**, Advances in Ceramics, Nucleation and Crystallization in Glasses, Vol:4.
- [9] **Strnad, Z.**, 1986. Glass Ceramic Materials: Liquid Phase Separation, Nucleation and Crystallization in Glasses, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.
- [10] **Yılmaz, Ş. ,** 1997. Volkanik Bazalt Kayaçlarından Cam Seramik Malzeme Üretim Koşullarının Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [11] **Vogel, W. ,** 1994. Glass Chemistry, Springer-Verlag, Berlin.
- [12] **James, P.F., Iqbal, Y., Jais, U.S., Jordery, S., and Lee, W.E.**, 1997. Crystallization of silicate and phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*,

- [13] **Shi, Z.M., Liang, K.M. and Gu, S.R.**, 2000. Effects of CeO₂ on phase transformation towards cordierite in MgO-Al₂O₃-SiO₂ system, China.
- [14] **Shi, Z.M., Liang, K.M. and Gu, S.R.**, 2000. Effects of cerium addition on phase transformation and microstructure of cordierite ceramics prepared by sol*gel method, China.
- [15] **Onaran, K.** , 1999. Malzeme Bilimi , İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [16] **Mahantappa, S.J. , Madhumita, G. , Arjun, S. ,** 2001. Dielectric Measurement on magnesium aluminum silicate glass-ceramics prepared by different routes, India.
- [17] **Taruta, S. , Hayashi, T. , Kitajima, K.,** 2003. Preparation of machinable cordierite/mica composite by low temperature sintering, Japan.
- [18] **Accuratus Corp. Data Sheets About Macor,** 2002. USA.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Kütahya' da doğan Ahmet SEÇKİNER, 2003 yılında Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümünü bitirip aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Seramik Mühendisliği Programında Yüksek Lisans eğitime başlamıştır.