

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POTASYUM MİKASI VE KORDİERİT İÇEREN İŞLENEBİLİR CAM SERAMİKLERE  
ÇEKİRDEKLENME KATALİSTİ (TiO<sub>2</sub>) İLAVESİNİN KRİSTALİZASYON DAVRANIŞI VE  
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Müh. Batu ORBAY  
(506041404)**

**Tezin Enstitüye verildiği tarih: 7 Mayıs 2007  
Tezin savunulduğu tarih : 11 Haziran 2007**

**Tez Danışmanı: Doç.Dr. Gültekin GÖLLER**

**Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Erdem DEMİRKESEN**

**Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)**

**MAYIS 2007**

## ÖNSÖZ

Maddi ve manevi her türlü katkıyı sağlayarak, yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen sayın hocam Doç. Dr. Gültekin GÖLLER'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, Metalurji&Malzeme Müh. Uğur CEYLAN'a, Araş. Gör. Berk ALKAN' a ve Metalurji&Malzeme Müh. Meslin ARIN'a teşekkür ederim.

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

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

Mayıs 2007

Batu ORBAY

## İÇİNDEKİLER

<b>KISALTMALAR</b>	<b>v</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b>	<b>vi</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	<b>vii</b>
<b>ÖZET</b>	<b>ix</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>x</b>
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. CAMLAR</b>	<b>3</b>
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. Camların Faz Dönüşümleri	13
2.5.1. Camların kristalizasyonu	13
2.5.2. Çekirdeklenme	13
2.5.2.1. Homojen çekirdeklenme	14
2.5.2.2. Heterojen çekirdeklenme	15
2.5.3. Camlarda faz ayrışması	17
<b>3. CAM SERAMİKLER</b>	<b>20</b>
3.1. Cam Seramiklerin Tanımı	20
3.2. Cam Seramik Malzemelerin Üretimi	20
3.2.1. Klasik cam seramik üretim yöntemi	20
3.2.1.1. Cam üretimi	20
3.2.1.2. Camın şekillendirilmesi	21
3.2.1.3. Camın kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi	21
3.2.2. Toz yöntemleri ile cam seramik üretimi	23
3.2.3. Sol -jel tekniği ile cam seramik üretimi	24
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	26
3.4.3. Özgül ağırlık	27
3.4.4. Termal özellikler	27

3.4.5. Mekaniksel özellikler	27
3.5. Cam Seramiklerin Kullanım Alanları	27
<b>4. İŞLENEBİLİR CAM-SERAMİK MALZEMELER</b>	<b>30</b>
4.1. Mika Esaslı İşlenebilir Cam Seramikler	30
<b>5. DİELEKTRİK MALZEMELER VE İZOLATÖRLER</b>	<b>32</b>
5.1. Dielektik Malzemelerin 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	36
5.4.2. Camlar	38
5.4.3. İşlenebilir cam seramikler	38
5.5. İzolatörlerin Tasarım Kriterleri	39
<b>6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	<b>41</b>
6.1. Tozların Hazırlanması	41
6.2. Camların Diferansiyel Termal Analizleri (DTA)	43
6.3. Camlara Uygulanan Isıl İşlemler	43
6.4. Cam Seramiklerin X-Işınları Difraksiyon Analizi	44
6.5. Mikroyapı Karakterizasyonu	44
6.6. Mikrosertlik Testleri	44
6.7. İşlenebilirlik Testleri	45
6.8. Kimyasal Dayanımın Belirlenmesi	45
6.9. Elektriksel Özelliklerin Tayini	45
<b>7. DENEY SONUÇLARININ İNCELENMESİ</b>	<b>46</b>
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	53
7.5. Mikrosertlik Testleri	57
7.6. İşlenebilirlik Testleri	59
7.7. Kimyasal Dayanımın Belirlenmesi	59
7.8. Elektriksel Özelliklerin Tayini	61
7.9. Genel Sonuçlar	62
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>64</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>66</b>

## KISALTMALAR

<b>XRD</b>	: X-ışınları Difraksiyonu
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
<b>DTA</b>	: Diferansiyel Termal Analiz
<b>60M40C</b>	: Ağırlıkça %60 Potasyum Mikası ve % 40 Kordierit içeren bileşim

## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
<b>Tablo 2.1 :</b> Spinodal ayrışma ile çekirdeklenme ve büyüme mekanizması arasındaki farklar.....	19
<b>Tablo 3.1 :</b> Cam seramiklerde mikroyapı-özellik ilişkileri.....	26
<b>Tablo 3.2 :</b> Cam seramik sistemlerinin kullanım alanları.....	29
<b>Tablo 4.1 :</b> Macor işlenebilir cam-seramiğin temel kompozisyonu.....	31
<b>Tablo 6.1 :</b> Deneysel çalışmalarda kullanılan cam bileşimlerinin ağırlıkça yüzdeleri.....	42
<b>Tablo 6.2 :</b> X-ışınları ve mikroyapı-mikrosertlik karakterizasyonu için numunelere uygulanan ısıtma işlemleri.....	44
<b>Tablo 7.1 :</b> 60M40C bileşiminin TiO <sub>2</sub> oranına göre cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları.....	49
<b>Tablo 7.2 :</b> Numunelerin ısıtma işlem rejimine göre sertlik değerleri.....	58
<b>Tablo 7.3 :</b> Numunelerin kimyasal dayanımı.....	60
<b>Tablo 7.4 :</b> Bileşimlerin hacimsel öz dirençleri ve bağıl dielektrik sabitleri.....	61

## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Camsı, sıvı ve katı haller arasındaki ilişki.....	3
Şekil 2.2 : SiO <sub>2</sub> 'nin kristal ve amorf yapısı.....	4
Şekil 2.3 : Silikat yapıları için çeşitli anyon grupları.....	5
Şekil 2.4 : SiO <sub>2</sub> ile Na <sub>2</sub> O arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon sonucu oluşan camın yapısı.....	6
Şekil 2.5 : SiO <sub>2</sub> ile CaO arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon sonucu oluşan camın yapısı.....	7
Şekil 2.6 : Camlarda faz dönüşümleri.....	13
Şekil 2.7 : Çekirdeğin büyümesi ile birlikte serbest enerjideki değişim.....	15
Şekil 2.8 : Katı alt tabaka üzerinde çekirdek oluşumu.....	16
Şekil 2.9 : Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının sıcaklıkla değişimi.....	17
Şekil 2.10: Faz ayrışması gösteren hipotetik ikili sistemin faz ve serbest enerji-bileşim diyagramı.....	18
Şekil 3.1 : Camdan cam-seramik oluşumu.....	20
Şekil 3.2 : Cam seramiklerin ısıtılma işlemi.....	22
Şekil 3.3 : Çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarının yakın olduğu sıcaklık – hız grafiği.....	23
Şekil 3.4 : Çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarının farklı olduğu sıcaklık – hız grafiği.....	24
Şekil 4.1 : Macor'a ait mikroyapı görüntüsü.....	31
Şekil 5.1 : Taşıyıcı hat izolatörü.....	37
Şekil 5.2 : MgO – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – SiO <sub>2</sub> üçlü denge diyagramındaki fazlar.....	38
Şekil 7.1 : 60M40C bileşiminin DTA grafiği.....	47
Şekil 7.2 : %0.5 TiO <sub>2</sub> içeren 60M40C bileşiminin DTA grafiği.....	47
Şekil 7.3 : %1 TiO <sub>2</sub> içeren 60M40C bileşiminin DTA grafiği.....	48
Şekil 7.4 : %1.5 TiO <sub>2</sub> içeren 60M40C bileşiminin DTA grafiği.....	48
Şekil 7.5 : %2 TiO <sub>2</sub> içeren 60M40C bileşiminin DTA grafiği.....	48
Şekil 7.6 : 665 <sup>0</sup> C'de 1 saat ısıtılma işlemi uygulanan 60M40C bileşiminin XRD grafiği.....	50
Şekil 7.7 : 665 <sup>0</sup> C'de 1 saat ve 855 <sup>0</sup> C'de 2 saat ısıtılma işlemi uygulanan 60M40C bileşiminin XRD grafiği.....	50
Şekil 7.8 : 665 <sup>0</sup> C'de 1 saat ve 965 <sup>0</sup> C'de 2 saat ısıtılma işlemi uygulanan 60M40C bileşiminin XRD grafiği.....	51
Şekil 7.9 : 665 <sup>0</sup> C'de 1 saat, 855 <sup>0</sup> C'de 1 saat ve 965 <sup>0</sup> C'de 2 saat ısıtılma işlemi uygulanan 60M40C bileşiminin XRD grafiği.....	51
Şekil 7.10: 660 <sup>0</sup> C'de 1 saat ve 950 <sup>0</sup> C'de 2 saat ısıtılma işlemi uygulanan %0.5 TiO <sub>2</sub> içeren 60M40C bileşiminin XRD grafiği.....	52
Şekil 7.11 : 660 <sup>0</sup> C'de 1 saat ve 950 <sup>0</sup> C'de 2 saat ısıtılma işlemi uygulanan %1 TiO <sub>2</sub> içeren 60M40C bileşiminin XRD grafiği.....	52
Şekil 7.12 : 660 <sup>0</sup> C'de 1 saat ve 950 <sup>0</sup> C'de 2 saat ısıtılma işlemi uygulanan %1.5 TiO <sub>2</sub> içeren 60M40C bileşiminin XRD grafiği.....	53

<b>Şekil 7.13 :</b>	660 <sup>0</sup> C'de 1 saat ve 950 <sup>0</sup> C'de 2 saat ısıtım uygulanan %2 TiO <sub>2</sub> içeren 60M40C bileşiminin XRD grafiği.....	53
<b>Şekil 7.14 :</b>	665 <sup>0</sup> C'de 1 saat ve 965 <sup>0</sup> C'de 3 saat ısıtım uygulanmış 60M40C bileşiminin geri saçılmış electron tarama mikroskobu görüntüsü.....	54
<b>Şekil 7.15 :</b>	660 <sup>0</sup> C'de 1 saat ve 950 <sup>0</sup> C'de 2 saat ısıtım uygulanmış %0.5 TiO <sub>2</sub> içeren 60M40C bileşiminin geri saçılmış electron tarama mikroskobu görüntüsü.....	54
<b>Şekil 7.16 :</b>	660 <sup>0</sup> C'de 1 saat ve 950 <sup>0</sup> C'de 1 saat ısıtım uygulanmış %1 TiO <sub>2</sub> içeren 60M40C bileşiminin geri saçılmış electron tarama mikroskobu görüntüsü.....	55
<b>Şekil 7.17 :</b>	660 <sup>0</sup> C'de 1 saat ve 950 <sup>0</sup> C'de 1 saat ısıtım uygulanmış %1.5 TiO <sub>2</sub> içeren 60M40C bileşiminin geri saçılmış electron tarama mikroskobu görüntüsü.....	56
<b>Şekil 7.18 :</b>	660 <sup>0</sup> C'de 1 saat ve 950 <sup>0</sup> C'de 1 saat ısıtım uygulanmış %2 TiO <sub>2</sub> içeren 60M40C bileşiminin geri saçılmış electron tarama mikroskobu görüntüsü.....	59
<b>Şekil 7.19 :</b>	TiO <sub>2</sub> miktarı ile kristal büyütme süresine göre sertlik değerleri.	60



# POTASYUM MİKASI VE KORDİERİT İÇEREN İŞLENEBİLİR CAM SERAMİKLERE ÇEKİRDEKLENME KATALİSTİ (TiO<sub>2</sub>) İLAVESİNİN KRİSTALİZASYON DAVRANIŞI VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

## 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, 5 adet 6:4 oranında potasyum mikası ve kordierit içerecek cam bileşimi hazırlanıp, karıştırıldıktan sonra uygun sıcaklıklarda dökülmüşlerdir. Bileşimden biri TiO<sub>2</sub> içermezken, diğerleri %0.5 - %2 arasındaki oranlarda TiO<sub>2</sub> içermektedir. Cam bileşimlerine stabilizör olarak %4 CeO<sub>2</sub> 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 belirlenmiştir.

TiO<sub>2</sub> ilavesi ile, yapıdaki porositenin azaldığı gözlenmiştir. Buna bağlı olarak, cam seramiklerin hem sertlik (Hv) hem de kimyasal dayanımlarında artış gözlenmiştir. %1 ve üstündeki oranlarda TiO<sub>2</sub> ilavesi ile, çok yüksek dielektrik sabiti değerleri elde edilmiştir.

# **EFFECTS OF NUCLEATING AGENT (TiO<sub>2</sub>) ADDITION ON CRYSTALLIZATION BEHAVIOR AND ELECTRICAL PROPERTIES OF MACHINABLE GLASS CERAMICS CONTAINING POTASSIUM 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 good electrical and mechanical properties besides mechanical forming.

In the first stage of the study, 5 glass composition with a potassium mica to cordierite ratio of 6:4 have been prepared, mixed and cast at proper temperatures. One of the compositions didn't contain any TiO<sub>2</sub>, others contained various amount ranging from 0.5% to 2% TiO<sub>2</sub>. 4% CeO<sub>2</sub> as a stabilizer and 2% CaO as melting agent were added to glass compositions. The glasses produced after casting is milled and sieved for differential 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 glass samples were cast. After heat treatment, microstructure and mechanical properties were determined in terms of micro hardness (Hv) and machinability. Machinability test was applied by drilling. After machinability tests, chemical resistances of produced materials were determined.

As a result of experimental studies, it was determined that TiO<sub>2</sub> addition promotes cordierite formation. In these glass compositions curved mica that provides machinability precipitated in glass base matrix and cordierite phase that provides hardness and chemical resistance precipitated in boundaries between mica crystals. It was observed that TiO<sub>2</sub> addition of 1% and above reduces porosity, thus increasing both hardness and chemical resistance. Addition of 1% or more TiO<sub>2</sub> also resulted in very high dielectric constant values.

## 1. GİRİŞ

Cam seramikler; özel bileşimlere sahip camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen, camlardan daha yüksek mekanik mukavemete ve darbe direncine, daha yüksek refrakterlik özelliğine ve daha düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olabilen çok kristalli malzemelerdir. 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 seramikler, sertlik, aşınma direnci, oksidasyona ve yüksek sıcaklığa dayanım, boyutsal kararlılık, optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı özel uygulamalarda kullanılırlar. Cam seramiklerin genel kullanım alanlarına örnek olarak elektronik yalıtım, fırın üstleri, inşaat malzemeleri, dişçilik ve vücut protezleri verilebilir [2].

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 [3].

Kapasitörler için dielektrik seramikler kırılgenlık ve üretim zorlukları gibi dezavantajlara sahiptirler. Ancak; mika kapasitör teknolojisinde yoğun olarak kullanılır ve oluşan ürünler son derece kararlıdır [Levinson, M. L., 1987. Electronic Ceramics, Properties, Devices, Applications, General Electric Company Schenectady, New York.]. İzolatörler yüksek elektrik direncine sahip malzemeler olarak tanımlanabilir. İzolatörler temel olarak iletken elementlerin diğerleri ile temas etmesini engelleyerek onları korumak için kullanılırlar [3].

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 [4].

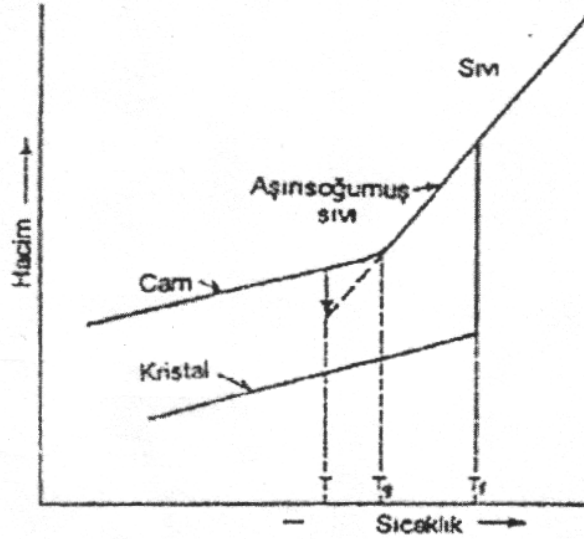
Cam-seramiklerin yapılarına ilave edilen çekirdeklenme katalistleri ile hacim içerisinde yüksek çekirdeklenme hızları oluşturulabilir. Çekirdeklenme katalistleri, cam içinde yüksek yoğunlukta çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek kontrollü kristalizasyon koşullarının sağlanmasının temelini oluştururlar. Cam yapısına ilave edilen çekirdeklenme katalistleri ile yapı içerisinde daha fazla hacim kristalizasyonu sağlanabilir. Ayrıca yapı içerisinde oluşması beklenen fazların kristalizasyon sıcaklığı ve süresi azaltılarak istenen özelliklere sahip cam-seramiklerin üretimi kolaylaştırılabilir.

Bu çalışmada, ağırlıkça 6:4 oranında potasyum mikası ve kordierit içeren işlenebilir cam-seramiklerin  $TiO_2$  içermeyen, ağırlıkça %0.5, %1, %1.5 ve %2  $TiO_2$  içeren bileşimlerinin kristalizasyon davranışları, işlenebilirlik özellikleri,  $TiO_2$ 'nin mikroyapıya olan etkisi ve her beş bileşiminin hacimsel öz dirençleri ile dielektrik sabitleri incelenmiştir.

## 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 [5].

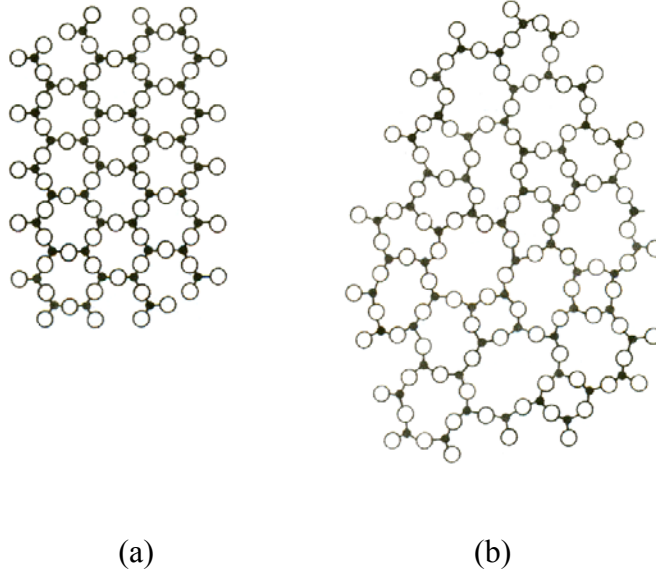


**Şekil 2.1:** Camsı, Sıvı ve Katı Haller Arasındaki İlişki.

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 [5].

Cam yapısı birim boyutta belirli bir düzen içerir. Örneğin silikat esaslı camlarda yapı silisyum dioksitten ( $\text{SiO}_2$ ) oluşur. Silisyum +4 valans değerine sahip olup merkezde silisyum atomu, etrafında dört adet oksijen atomunun yer aldığı düzgün tetrahedralar oluşur. Her bir oksijen atomu iki silisyum atomu arasında bulunarak tetrahedraları birbirine bağlar ancak bu yapı kristalin malzemelerin aksine düzensizdir [6].



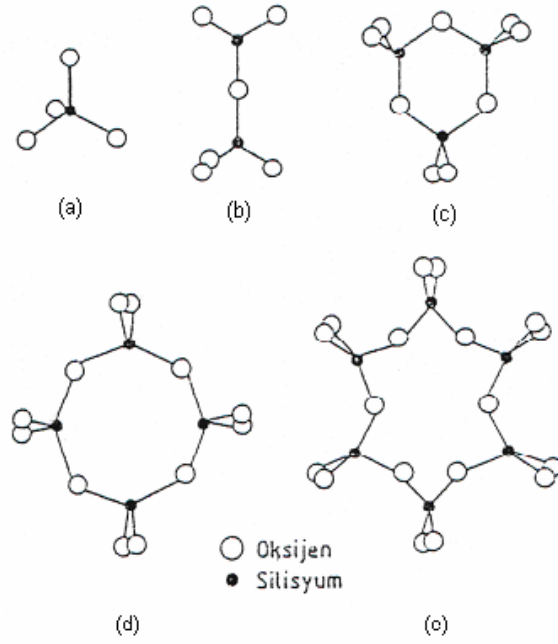
**Şekil 2.2:**  $\text{SiO}_2$ 'nin (a) Kristal ve (b) Amorf Yapısı [6]

## 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 ( $\text{SiO}_2$ ) 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 [7]

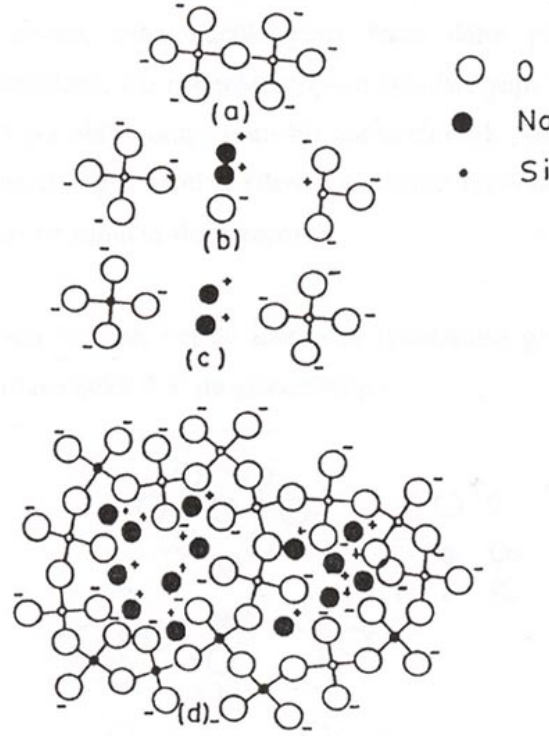
Camın yapısında atomlar düzensiz olarak dizilmişlerdir. Atomik, iyonik ve kovalent bağ ile bağlanırlar. Tüm camlarda birim boyutta düzen olmasına rağmen bu düzen sürekli korunamamaktadır. Silika camında Si-O atomları tetrahedra oluştururlar. Si atomu dört tane oksijen atomu ile çevrelenir. Her oksijen iki tetrahedra arasında paylaşılır [8].

Silikat camlarının üç boyutlu ağ yapısında,  $\text{SiO}_4^{4-}$  tetrahedraları arasında çok sayıda köprü yapıcı oksijen bulunmaktadır. Silikatlar ile silika tetrahedraları arasında bir fark vardır; silika tetrahedrasında  $\text{SiO}_4^{4-}$  birimi birbirleri ile zincir şeklinde bağlanırken, silikatlarda ise zincir noktalarında  $\text{Mg}^{2+}$  veya  $\text{Na}^+$  gibi diğer katyonlar bulunur.  $\text{SiO}_4^{4-}$  birimi ve farklı yapıları ile  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  gibi katyonlarla elektrik yükünün eşitlenmesi sonucu silikat kristalleri oluşturulur.  $\text{SiO}_4^{4-}$  ve diğer anyon yapıları Şekil 2.3'de gösterilmektedir [7].



**Şekil 2.3:** Silikat Yapıları İçin Çeşitli Anyon Grupları (a)  $\text{SiO}_4^{4-}$ , (b)  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ , (c)  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$  (d)  $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ , (e)  $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$  [7]

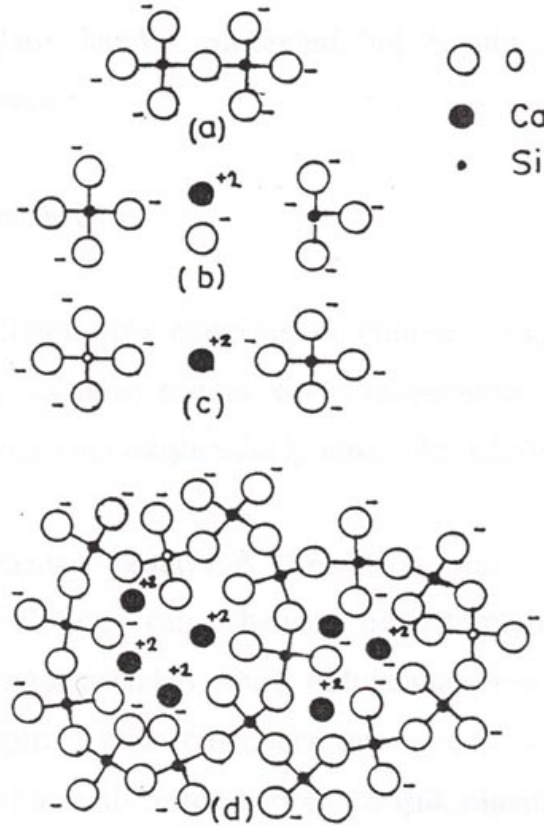
Silikat kristallerinde  $\text{Si}^{4+}$  ve  $\text{O}^{2-}$  iyonları dışındaki  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  gibi diğer iyonlar kristal yapısının belirlenmesinde işlevsel bir rol oynarlar. Bu tür iyonlar  $\text{SiO}_4^{4-}$  ağındaki arayer boşluklarında veya "hollerde" gelişigüzel biçimde yer alırlar. Cam içerisinde tetrahedrlar 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, 9].



**Şekil 2.4:** SiO<sub>2</sub> ile Na<sub>2</sub>O Arasındaki Reaksiyon ve Bu Reaksiyon Sonucu Oluşan Camın Yapısı [9]. (a) SiO<sub>2</sub> Yapısı, (b) Na<sub>2</sub>O' in Yapıya Girmesi, (c) Na<sub>2</sub>O' in Oksijen Bağını Koparması, (d) Na<sup>+</sup> İyonlarının Hollere Yerleşmesi

Şekil 2.4.(a)' da Si-O ağ yapısı gösterilmiştir; (b) de, bu yapıya giren Na<sub>2</sub>O' nun Si-O bağını kopararak 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 Na<sub>2</sub>O moleküllerinin girmesi durumunda bunların her biri Si-O bağlarını koparır 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<sup>+</sup> iyonlarının O<sub>2</sub> iyonlarını tutma kuvveti, daha küçük çaplı fakat daha yüksek valanslı Si<sup>4+</sup> iyonlarından daha düşüktür. Bu nedenle sodyum iyonları yapı içinde hareket etme eğilimi gösterirler. Eğer Na<sup>+</sup> iyonu içeren bir cama elektrik potansiyeli uygulanırsa sodyum iyonları katoda doğru hareket ederler ve camın anot tarafındaki Na<sup>+</sup> iyonu konsantrasyonu azalır ve sonuçta akım geçmez. Cam yapısına sodyum iyonları yerine kalsiyum iyonlarının girmesi ve CaO-SiO<sub>2</sub> cam yapısını oluşturması Şekil 2.5' de gösterilmiştir [9].





**Şekil 2.5:** SiO<sub>2</sub> ile CaO Arasındaki Reaksiyon ve Bu Reaksiyon ile Oluşan Camın Yapısı [9]. (a) SiO<sub>2</sub> Yapısı, (b) CaO' in Yapıya Girmesi, (c) CaO' in Oksijen Bağını Koparması, (d) Ca<sup>2+</sup> İyonlarının Hollere Yerleşmesi

Genel mekanizma yine SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> tetrahedrlerindeki köprü yapıcı oksijenlerin Si-O bağlarının koparılması sonucu çıkarılması, pozitif ve negatif yüklerin dengelenmesidir. Ca<sup>2+</sup> iyonları yaklaşık olarak Na<sup>+</sup> 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<sup>2+</sup> 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 [9].

## 2.3. Camların Özellikleri

### 2.3.1. Camların termal genişmesi

Termal genişme, 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 [10].

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

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

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 genişme, 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 genişme katsayısında anizotropi meydana gelir. Basit sıkı paketli bir latisin termal genişmesi, simetri derecesi daha düşük ve daha kompleks yapılara göre daha yüksektir [11].

Camların termal genişmesi şu açılardan önemlidir:

- Temperlenmiş camda olduğu gibi yüksek iç gerilmeler istendiği zaman genişme büyük olmalıdır.
- Metal cam bağlantılarında olduğu gibi birleştirme işlemlerinin uygulandığı sistemlerde, termal genişme 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 [11].

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 [10] .

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. [11]

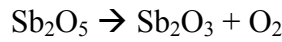
##### **2.4.1. Soda-kireç-silikat camları ( $Na_2O-CaO-SiO_2$ )**

Ticari camların çoğu bu bileşim sisteminde yer alırlar.  $SiO_2$  mükemmel cam yapma özelliği, kolay bulunabilirlik ve ucuzluk avantajlarına sahiptir. Ergime sıcaklığı yüksektir ( $1700^{\circ}C$ ). 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 bastırıldığı için tercih edilir [10].

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.

Tipik bileşimleri %72,19 SiO<sub>2</sub>, %13,96 Na<sub>2</sub>O, %9,55 CaO, %1,81 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %1,51 MgO, %0,59 K<sub>2</sub>O, %0,17 BaO, %0,16 SO<sub>3</sub>, %0,12 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermektedir.

Ticari soda-kireç camlarında, cam banyosundaki kabarcıkların (bubble) uzaklaştırılması için kullanılan bileşimlere iyileştirme katkıları (fining agents) katılır. Arsenik ve Antimon bu amaçla kullanılır [10].



As ve Sb düşük sıcaklıklarda oksijen alırlar ve yüksek sıcaklıklarda bu oksijeni bırakırlar. Rafinasyon üzerine bu etkileri NaNO<sub>3</sub> varlığında artar. Rafinasyon açısından istenen kabarcık boyutunun artması ve viskozitenin düşmesiyle büyüyen kabarcıkların yüzeye çıkmalarıdır.

Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 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 arttırırlar [10].

Soda-Kireç camları en çok pencere camı gibi düz camların, şişe, kavanoz, elektrik ampülü gibi birçok cam eşyasının üretiminde kullanılırlar.

#### **2.4.2. Bor-silikat camları (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>)**

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminde yarı kararlı karışmazlık vardır. Karışmazlık likidüs eğrisinin üstünde ise kararlı karışmazlık, altında ise yarı kararlı karışmazlık adını alır. Li, Ca gibi kuvvetli katyonların 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 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> jelleri ise sıcak presleme ile cama dönüştürülebilirler. Esas önemli olan sistemler R<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sistemleridir. Na<sub>2</sub>O içeren bor-silikat camları en yaygın kullanılan teknik cam bileşimlerini oluştururlar [10].

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 denir [10].

Prosesin dayandığı prensip, uygun bileşimdeki cama uygun bir ısıl işlem uygulayarak 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 ısıl işlem uygulamaktır [10].

Uygun bileşimdeki cam döküldükten sonra, faz ayrışmasına neden olacak ısıl işlem uygulanır. Bu işlem sonucunda silikaca zengin camsı faz ile  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{B}_2\text{O}_3$ 'ce zengin ikinci camsı faz oluşur. Silis konsantrasyonun çok yüksek olduğu camsı fazın asit direnci  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve alkali içeren camsı fazdan yüksektir. Bu özellikten yararlanarak ısıl işlem sonrası 3N HCl ve 5N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde  $100^\circ\text{C}$ 'de liç işlemi uygulanır. Bu işlemde öncelikle Na sonra da B asit çözeltisine geçer ve geride  $\text{SiO}_4$  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 genleşme katsayısı düşük, ergime sıcaklığı yüksek silikat camı elde edilir [10].

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

Vycor camının tipik bileşimi %60  $\text{SiO}_2$ , %27,6  $\text{B}_2\text{O}_3$ , %8,9  $\text{Na}_2\text{O}$  ve %3,5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içermektedir. Bu bileşimin modifikasyonu ile özel aparat camları elde edilir. Bu tip camların kullanım alanları, büyük teleskop aynaları, laboratuvar eşyaları, yüksek voltajlı elektronik tüplerinde 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 geçmesi ile türetilen camlardır. Ancak soda-kireç camlarında CaO miktarı yaklaşık %15 ile sınırlı iken, kurşun-silikat camlarında PbO oranı %80 ve üzerine kadar çıkabilir.

PbO flux 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 nedeni ile de X-ışınları gibi radyasyona karşı kalkan amaçlı kullanım bulmaktadır.

#### **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.  $Al_2O_3-SiO_2$  sisteminin önemli bir özelliği faz ayrışması göstermesidir. Nispeten düşük sıcaklıklarda, %7 - %55mol  $Al_2O_3$  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 [10].

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.

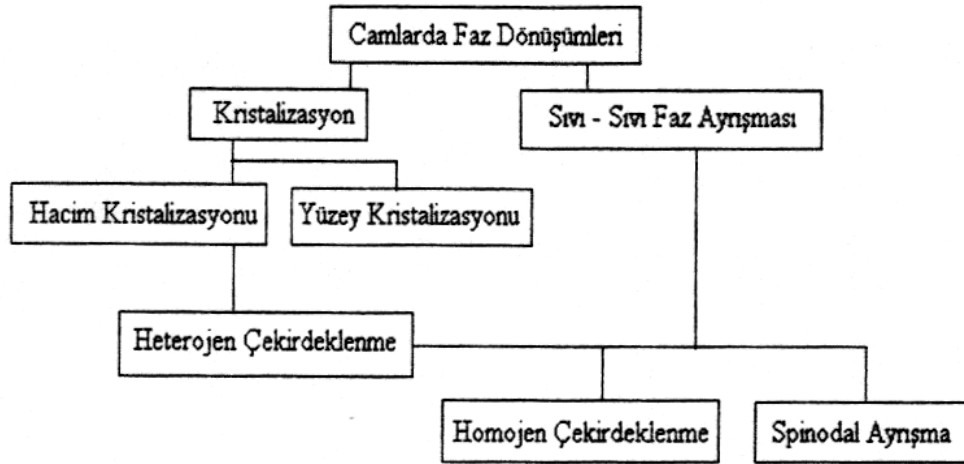
#### **2.4.5. Fosfat camları**

Fosfat camlarının yapıları özellikle alkali oranı düşük olduğunda veya alumina oranı yüksek olduğunda silikat camlarının yapılarına çok benzerler. 5 valanslı P ve 4 valanslı Si iyonlarının boyutları birbirine yakın olup,  $P^{+5}$  iyonundaki fazla yük 3 valanslı Al ve bazen 2 valanslı Mg, Ca gibi iyonlarla nötralize edilir [10].

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.

## 2.5. Camların Faz Dönüşümleri

Camların faz dönüşümleri Şekil 2.6.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.6: Camlarda Faz Dönüşümleri [10]

### 2.5.1. 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 arayüzeyinde çekirdeklenen fazların büyümesi ile yüzey kristallenmesi meydana gelir. Yüzey kristallenmesinde, kristallenmiş fazlar genellikle arayüzeye dik yönde büyürler [12].

### 2.5.2. 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 kütlelerinde 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 [12].

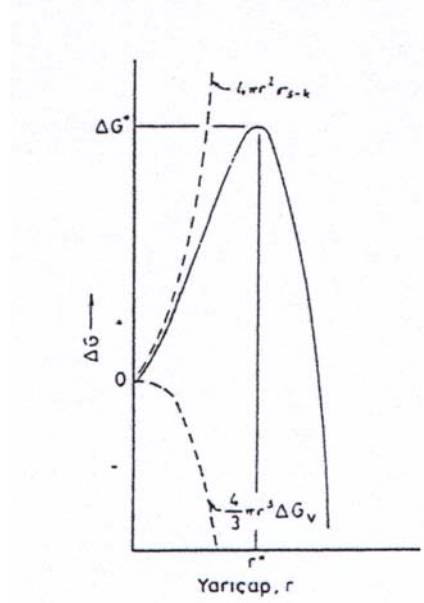
### **2.5.2.1. Homojen çekirdeklenme**

Çözünen moleküller (kristal gelişim sağlanacak olan) çözeltide 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 protokristal, çekirdeklenme merkezi haline gelir. Meydana gelen bu protokristal, çözelti üzerinde yüzerken, diğer çözücü moleküllerle karşılaşır ve sahip olduğu çekim gücü ile moleküllerin yapıya katılmasına neden olur. Böylece kristal büyümeye başlar [12].

Çözünen moleküllerin meydana getirdikleri çekirdeklerin kritik boyutu aşmadığı durumlarda, oluşan yapıya embriyo adı verilir. Embriyolar kararsız yapıya sahiptirler ve oluştuktan 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. Bu olay şekil 2.7.'de gösterilmiştir [1].





**Şekil 2.7:** Çekirdeğin Büyümesi ile Birlikte Serbest Enerjideki Değişim [1].

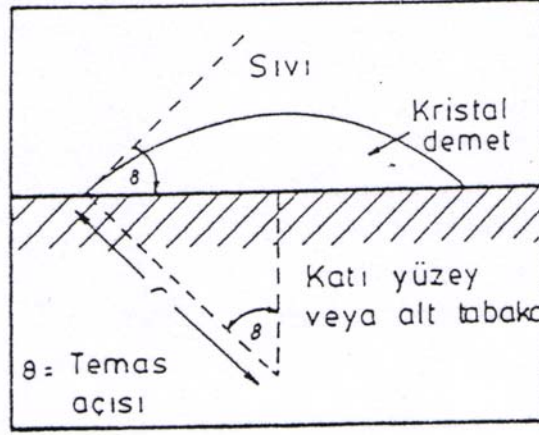
Çekirdek, çözeltide çözülmüş duruma gelene kadar büyüme devam eder, daha sonra çözeltiden ayrılma başlar. Ayrılmadan sonra, diğer çözünen moleküller, kristalin yüzeyinde büyümeye başlarlar ve kristaldeki çözünen moleküller ile çözülmüş durumdaki moleküller arasındaki denge oluşuncaya kadar da büyümeye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

### 2.5.2.2. 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 [12].

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 karşılaşılırlar, bu yüzeye adsorbe olurlar ve çözelti deki 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

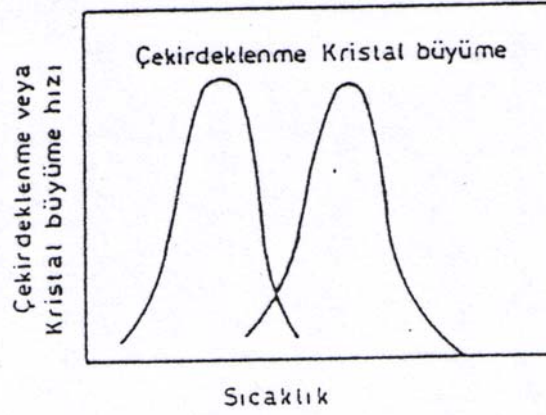
protokristal oluşumunu takiben meydana gelmektedir. Katı alt tabaka üzerinde çekirdek oluşumu şekil 2.8.'de gösterilmiştir [1].



**Şekil 2.8:** 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 hızlanır; çözeltinin ısıtılması molekül gruplarının birbirlerinden ayrılmalarına neden olacağından büyümeyi yavaşlatır ve istenmeyen bir olaydır [1].

Tek veya iki aşamalı ısıtma işlemleri 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 2.9.'de verilmiştir [1].



Şekil 2.9: Çekirdeklenme ve Kristal Büyüme Hızının Sıcaklıkla Değişimi [1].

### 2.5.3. 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 [13].

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 [13].

Camlarda faz ayrışmasını; birinci mekanizma olarak, kristallerin çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasına benzer olarak çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ve ikinci mekanizma olarak kristalizasyon için çekirdeklenmenin gerekli olmadığı spinodal faz ayrışması mekanizması ile gerçekleştirmek mümkündür [13].

Camlarda kristalizasyonun gerçekleşmesinden önce amorf faz ayrışmasının gerçekleştiği durumda, camın kristalizasyon davranışı ve mikroyapısı önemli derecede etkilenmektedir. 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



çekirdeklenme ve büyüme ihtiyacı göstermez ve spinodal faz ayrışması olarak adlandırılır [10].

Buna karşılık, U-X ve Y-V bileşim aralıklarında  $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial C^2}\right)$  değeri pozitiftir. Bu nedenle,

bileşimdeki küçük değişimler serbest enerjide artışa neden olur. Bunun sonucu bu bölge içinde küçük bileşimsel değişimler kararsız olurlar ve yeniden çözünürler. Ancak, bileşimsel farklılık gösteren partiküller kritik bir boyutu aşarlarsa büyüyebilirler. Bu nedenle spinodal bölge dışındaki aralıklarda faz ayrışması ancak çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasıyla gerçekleşebilir [10].

Spinodal faz ayrışması mekanizması ile çekirdeklenme ve büyüme mekanizması arasındaki farklar tablo 2.1.'de verilmiştir.

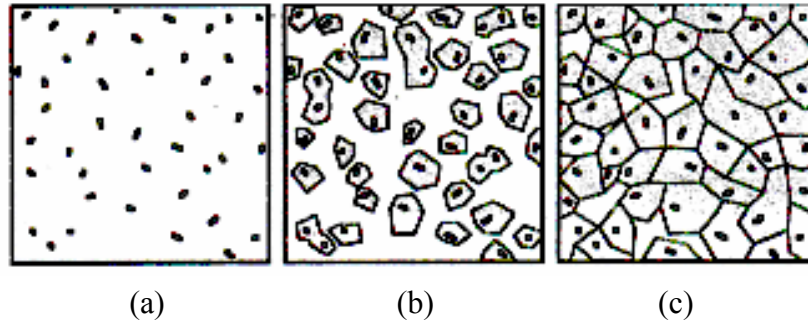
**Tablo 2.1:** Spinodal Ayrışma ile Çekirdeklenme ve Büyüme Mekanizması Arasındaki Farklar.

	<b>Fazların Bileşimi</b>	<b>Fazlar Arasındaki Arayüzey</b>	<b>Morfoloji</b>
<b>Çekirdeklenme ve Büyüme Mekanizması</b>	Çekirdeklerin oluşum aşamasından itibaren ayrılan 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.
<b>Spinodal Ayrışma</b>	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

Cam-seramikler kristalleşmeye uygun camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen çok kristalli malzemelerdir. Kontrollü kristalizasyon çekirdeklenme ve kristal büyütmesi aşamalarından meydana gelir. Cama ilave edilen metal veya oksitler çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek camın kristalizasyonunda etkin bir rol oynarlar. Kristalin fazlar bu çekirdekler üzerinden büyürler. Kristalizasyon ısıl işlemi koşullarına ve cam bileşimine bağlı olarak bir miktar kalıntı cam fazı yapılarında bulunabilir [11].



Şekil 3.1: Camdan Cam-Seramik Oluşumu (a) Çekirdek Oluşumu, (b) Kristal Oluşumu, (c) Cam-Seramik mikroyapısı [14].

#### 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 uygulanması aşamalarından oluşmaktadır [15].

##### 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.

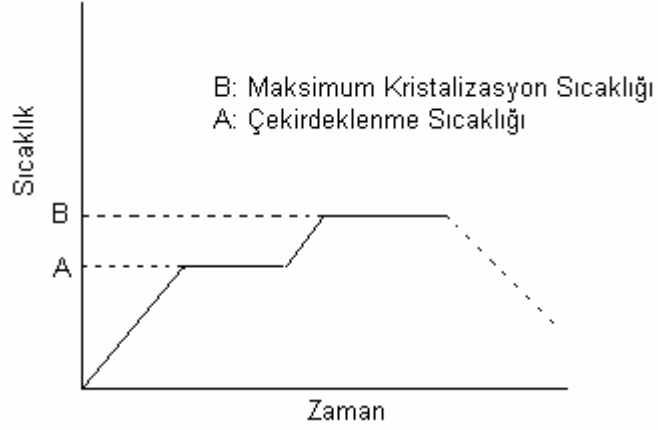
Camın ergime ve işleme özellikleri ile cam seramiğin fiziksel ve mekanik özellikleri cam bileşimi ile kontrol edilir. Küçük miktarlardaki empüritelere bile camların ve cam seramiklerin özelliklerini etkileyebilir. Bu nedenle cam üretiminde kullanılan başlangıç malzemelerinin mutlaka yüksek saflıkta olması 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. Refraktörler olarak yüksek kaliteli mullit esaslı, refraktörler, mullit-zirkon refraktörleri ve bazı bileşimler için platin kaplı potalar kullanılır [15, 2].

### **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 [15].

### **3.2.1.3. Camın kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi**

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 3.2'de verilmiştir.



**Şekil 3.2:** Cam Seramiklerin Isıl İşlemi [15].

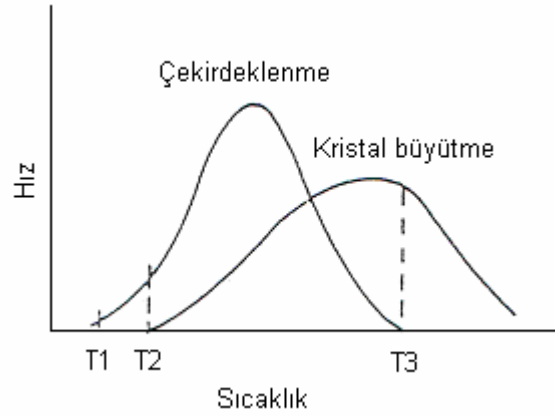
Daha az ve daha kaba kristaller üretmek yerine, daha sık ve daha ince kristaller üretme hedefi ısıtma işlemi çekirdeklenme kademesinde daha dikkatli ve daha kontrollü olunmasını da beraberinde getirir. Isıtma kademesi boyunca camın bileşimi çökelen değişik kristallere bağlı olarak değişmekte ve pek çok 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 [15, 16].

Kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemi iki kademedir. İlk kademe, cam çekirdeklenme sıcaklığına kadar  $2-10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  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 ısıtma işlemi sonucunda ortalama tane boyutu  $1\ \mu\text{m}$  olan mikro yapı elde etmek mümkündür [1].

Kristallerin oluşumu çekirdek sayısına, kristal büyüme hızına ve camın viskozitesine bağlıdır. Uygulanan kontrollü kristalizasyon ısıtma işleminde çekirdeklenme ve kristal

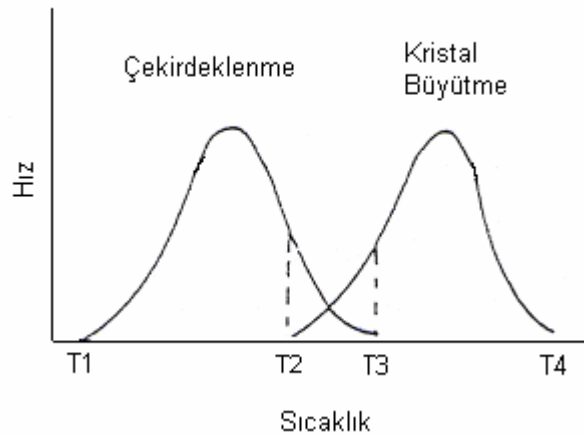


büyüme sıcaklıkları birbirlerine yakın olurlarsa kontrol etmek mümkün olmayacağından iyi bir sonuç almak da mümkün olmaz [1] .



**Şekil 3.3:** Çekirdeklenme ve Kristal Büyüme Sıcaklıklarının Yakın Olduğu Sıcaklık-Hız Grafiği [1].

Uygulanan ısı işlem Şekil 3.3.'deki gibi olursa,  $T_2$  ve  $T_3$  sıcaklıkları arasında oluşan çekirdekler oluşur oluşmaz büyümeye başlarlar ve sonuçta yapıda kalın kristallerin oluşmasına neden olurlar. Şekil 3.4.'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 ısı işlem 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 3.4:** 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 [12].

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 ısıl işlem uygulanır. Diğer yöntemde ise, sinterleme adımı için kullanılan aynı pişirme süreci boyunca kontrollü çekirdeklenme ve kristallenme 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 [12].

### **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 ısıl işleme tabi 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 + ısıl işlem, 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 üretilebilmesidir. Ayrıca, sol-jel tekniği kullanılarak fiber takviyeli cam-seramiklerin üretimi de mümkündür [12].

### 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 ısıl işlemi prosesi esnasında çekirdeklenme merkezlerini oluştururlar [12].

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 [12].

$MgO-Al_2O_3-SiO_2$  (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 [17, 18].

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 İlişkileri [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/cm<sup>3</sup> 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 LiO<sub>2</sub> içeren cam seramikler ise düşük özgül ağırlıklara sahiptirler. Bileşimlere ilave edilen bazı oksit fazlarının, bazı cam seramiklerin özgül ağırlıklarına önemli miktarda etkisi olabilmektedir [1].

### **3.4.4. Termal özellikler**

Cam seramik malzemelerde yüksek mekanik dayanıklılık ve kararlılığın sağlanabilmesi için oldukça yüksek termal şok dayanımına sahip olmaları gerekmektedir. Isıl genişleme 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 ısıl genişleme katsayılarına sahip olmalarıdır [1].

### **3.4.5. 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
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ( $\text{ZrO}_2, \text{TiO}_2$ )	$\beta$ -kuvars, $\beta$ -spodümen, $\beta$ -ökriptit	Düşük ısı genleşme, yüksek sıcaklık direnci, transperanlık	Mutfak eşyaları, teleskop aynaları, fırın üstleri
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )	$\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$	Dielektrik özellikler, kimyasal dirençli	Elektronik yalıtım, optik kodlama, manyetik kayıt kafası, elektrik kovanı
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ( $\text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ )	Kordierit	Radar geçirgen, düşük genleşme, yüksek mukavemet	Füze başlığı, radar kubbesi, izolatör
$\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (F)	Rankinit	Isı ve vakum yalıtımı	Elektroteknoloji, mikroelektronik devreler, kapasitör
$\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ( $\text{TiO}_2$ )	Selsian $\text{BaTiO}_3$	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
$\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )	Apatit	Vücuda uyum, mukavemetli, kimyasal dirençli	Dişçilik, vücut protezleri
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ ( $\text{TiO}_2$ )	Mg-Al titanat	Sert, mukavemetli, aşınmaya dirençli	İnşaat malzemesi
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ ( $\text{ZnO}$ )	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 [2].

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 [2].

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 [2].

**Tablo 4.1:** Macor İşlenebilir Cam-Seramiğin Temel Kompozisyonu

Hammadde	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	K <sub>2</sub> 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 (KMg<sub>3</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>) dir. Toplam hacmin 2/3 den fazlasını oluşturan mika fazı işlenebilirliği sağlar [2].

Bu malzeme çok hızlı gelişen, çoğu uygulamalarda kullanılan, kısmi olarak da metallerin yerini alan bir malzemedir. Ancak bu cam seramikler doğal olarak metallerin sünekliği ile yarışamaz. Tümüyle yeni özellik kombinasyonları sunar [16].



**Şekil 4.1:** Macor'a Ait Mikroyapı Görüntüsü [16].

Mika esaslı işlenebilir cam-seramikler birçok uygulamanın yanı sıra enerji sektöründe izolatör ve kapasitör 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 izolatör ve kapasitör 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 yayınan 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 [19].

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 [19].

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 [19].

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 [19].

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 [3].

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 [19].

### **5.1. Dielektik 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 [3].

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 [3].

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 [3].

## **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 [3].

## **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 [3].

## 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 [3].

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 izolatör hammaddelerinin doğal mineraller olarak tanımlanmasıyla başlamıştır [4].

### 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 taşımanın 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 alüminasilikatlardan tanımlanırlar. Ergiticiler kısmen düşük sıcaklıkta eriyerek camsı faza dönüşürler. Dolgu malzemesi olarak kullanılan malzeme genelde

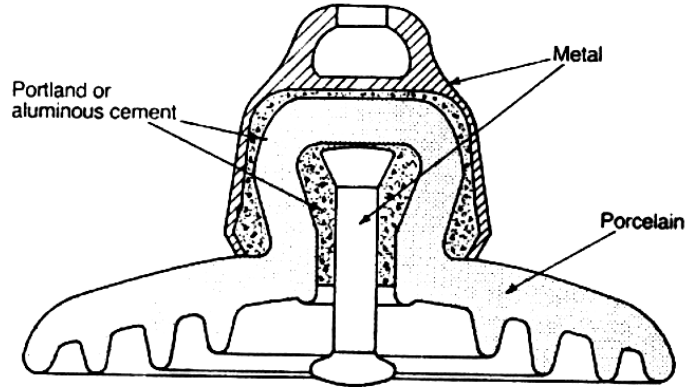
kuvarstır ( $\text{SiO}_2$ ) ve kum ve flintten elde edilir. Tipik bir porselen kompozisyonu şöyledir; ağırlıkça %40-60 kil, %15-25 ergitici ve %30-40 kuvars.

İzolatör hammaddesinin hazırlanması ve şekillendirilmesi diğer geleneksel seramik üretim yöntemleri gibidir. Şekillendirme işleminden sonra izolatör sırlanır. Sırlama işleminden sonra malzeme  $1200^\circ\text{C}$ ' 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.

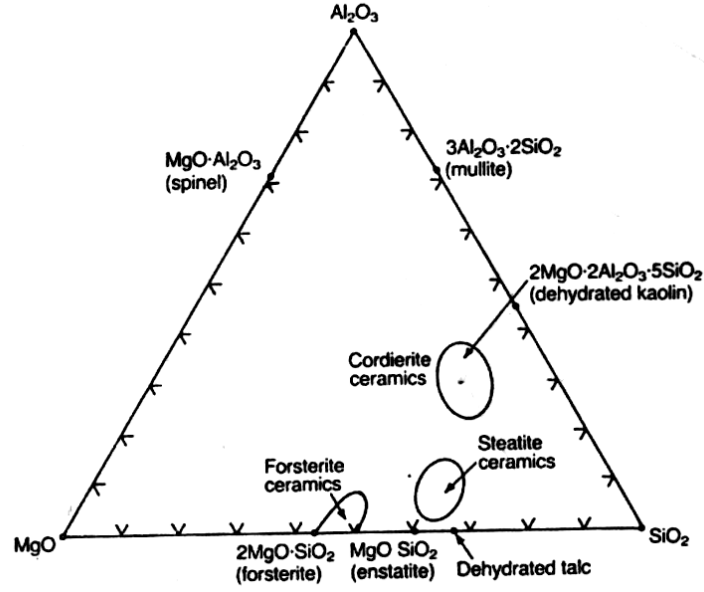
Silikon bazlı porselen bünyelerin düşük voltaj izolatörü olarak kullanıldığı birçok örnek vardır. Bu örnekler anahtar bazlı veya sigorta tutacağı şeklindedirler [3].



Şekil 5.1: Taşıyıcı Hat İzolatörü [3]

#### 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 ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) [3, 20].



**Şekil 5.2:** MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Üçlü Denge Diyagramındaki Fazlar [3].

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 artırırken 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub>' 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 [3, 20, 21].

### 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 ısıl iletkenliğe sahip olmalarıdır [1,3].

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 [1,3].

### 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, 3].

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 kullanılabilmelerinin en önemli nedeni düşük poroziteye sahip olmalarıdır.



## 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 [3].

- Dielektrik sabiti 30'dan küçük veya eşit olmalı.
- Öz direnci  $10^8 \Omega\text{cm}$  'den büyük veya eşit olmalı.
- Kayıp faktörü ( $\tan\delta$ ) 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 içerdığı fazlara bağlı olarak işlenebilir cam-seramik malzemelerin sahip oldukları düşük ısıl genleşme katsayısı ve yüksek termal şok direnci bu malzemelerin önemli avantajları arasında yer alır [3, 20, 21].

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda sırasıyla ağırlıkça %60 potasyum mikası  $K(Mg_3AlSi_3O_{10})F_2$  ve % 40 kordierit  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  içeren cam-seramik sisteme %0.5, %1, %1.5 ve %2 oranında  $TiO_2$  ilavesinin kristalizasyon davranışı, mikroyapı karakterizasyonu, kimyasal dayanımları, işlenebilirlik özellikleri ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkisi 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. Beş 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	% (ağırlıkça)				
SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	43,48	43,24	43,01	42,78	42,55
MgO	MgO	15,99	15,9	15,81	15,73	15,64
MgF <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	8,35	8,3	8,26	8,21	8,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,97	19,86	19,75	19,65	19,54
K <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6,57	6,53	6,5	6,46	6,43
CaO	CaCO <sub>3</sub>	2	2	2	2	2
CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	4	4	4	4	4
TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	0	0.5	1	1.5	2

Kullanılan başlangıç malzemelerinden SiO<sub>2</sub>, MgO, MgF, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cam bileşiminden çöktürmek istenilen kordierit ve K-mika fazlarının temel bileşenleri olarak kullanılırken, CeO<sub>2</sub> kısmen zor olan kordierit oluşumunu kolaylaştırmak için kullanılmıştır. CaO ise ergime sıcaklığını düşürmek ve dolayısıyla döküm şartlarını iyileştirmek amacı ile bileşimlere eklenmiştir [11, 17].

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 1450°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 30 mm) ve disk numune kalıplarına (çap 30 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 15-20 mg ağırlığındaki -1,6+1mm tane boyutuna sahip olan ısıtma 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 ısıtma işlemleri yapılmıştır. X-ışınları difraksiyon analizleri için toz numunelere, taramalı elektron mikroskopu ile mikroyapı karakterizasyonu ve mikrosertlik testleri için silindirik numunelere uygulanan ısıtma işlemleri Tablo 6.2’de verilmiştir. Isıtma işlem süresi seçiminde, sıcaklığın numunelere homojen olarak dağılması esas alınmıştır.

**Tablo 6.2:** X-ışınları ve Mikroyapı-Mikrosertlik Karakterizasyonu İçin Numunelere Uygulanan Isıl İşlemler.

Bileşim	X-ışınları (toz)	Mikroyapı - Mikrosertlik
60M40C	665°C/1s 665°C/1s + 855°C/15dk 665°C/1s + 855°C/2s 665°C/1s + 940°C/15dk 665°C/1s + 940°C/2s 665°C/1s + 965°C/15dk 665°C/1s + 965°C/2s 665°C/1s + 970°C/15dk 665°C/1s + 970°C/2s 665°C/1s + 980°C/15dk 665°C/1s + 980°C/2s 670°C/1s + 980°C/15dk 670°C/1s + 980°C/2s 675°C/1s + 980°C/15dk 675°C/1s + 980°C/2s 680°C/1s + 980°C/15dk 680°C/1s + 980°C/2s  665°C/1s + 855°C/1s + 965°C/2s	665°C/1s + 965°C/1s 665°C/1s + 965°C/2s 665°C/1s + 965°C/3s 665°C/1s + 965°C/4s

60M40C (%0.5 TiO <sub>2</sub> )	660 <sup>0</sup> C/1s 660 <sup>0</sup> C/1s + 855 <sup>0</sup> C/15dk 660 <sup>0</sup> C/1s + 855 <sup>0</sup> C/2s 660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/15dk 660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/2s	660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/1s 660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/2s 660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/3s 660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/4s
60M40C (%1 TiO <sub>2</sub> )	660 <sup>0</sup> C/1s 660 <sup>0</sup> C/1s + 845 <sup>0</sup> C/15dk 660 <sup>0</sup> C/1s + 845 <sup>0</sup> C/2s 660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/15dk 660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/2s	660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/1s 660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/2s 660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/3s 660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/4s
60M40C (%1.5 TiO <sub>2</sub> )	660 <sup>0</sup> C/1s 660 <sup>0</sup> C/1s + 850 <sup>0</sup> C/15dk 660 <sup>0</sup> C/1s + 850 <sup>0</sup> C/2s 660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/15dk 660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/2s	660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/1s 660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/2s 660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/3s 660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/4s
60M40C (%2 TiO <sub>2</sub> )	660 <sup>0</sup> C/1s 660 <sup>0</sup> C/1s + 855 <sup>0</sup> C/15dk 660 <sup>0</sup> C/1s + 855 <sup>0</sup> C/2s 660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/15dk 660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/2s	660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/1s 660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/2s 660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/3s 660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/4s

#### 6.4. Cam Seramiklerin X-Işınları Difraksiyon Analizi

X-ışını difraksiyon analizleri, Rigaku marka X-ışını (CuK $\alpha$ ) difraktometresi kullanılarak 4-80° 2 $\theta$  değerleri arasında, DTA analizinden elde edilen sonuçlar ışığında belirlenen ısıl etkilerin hangi fazların kristalizasyonu ile ilgili olduğunu ve fazların hangi sırayla çökdiklerini 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 %5HF çözeltisi ile 60 sn süreyle dağlanmıştır. Dağlama sonrası, yüzeyler altın kaplanarak, mikroyapıda oluşan fazların morfolojilerini belirlemek amacıyla elektron mikroskobu incelemeleri yapılmıştır. Mikroyapı karakterizasyonunda Jeol JSM 7000F 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 500g yük altında mikrosertlikleri belirlenmiştir.

### **6.7. İşlenebilirlik Testleri**

Disk şeklinde dökülen numuneler, yapılan ısıl işlemler sonrasında 3.5mm elmas uçlu, kontrolsüz yük uygulanan matkap ile 700 devir/dak hızla delinerek işlenebilirliğinin bileşim 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<sup>2</sup> cinsinden ağırlık kayıpları bulunarak kimyasal dayanımları belirlenmiştir [Accuratus Corp. Data Sheets About Macor, 2002. USA.].

### **6.9. Elektriksel Özelliklerin Tayini**

İzolatör malzemelerin tasarımında önemli bir kriter olan elektriksel direncin belirlenmesi için 3cm çapında ve 10mm kalınlığında disk numuneler hazırlanmıştır. Üretilen numunelerin 25°C sıcaklıkta ve 500V gerilim altında ohm-cm cinsinden hacimsel dirençleri ölçülmüştür.

## 7. DENEY SONUÇLARININ İNCELENMESİ

### 7.1. Bileşimlerin Camlaşma ve Döküm Özellikleri

Cam dökümü 1450°C’de suya dökülerek gerçekleştirilmiştir. Dökülen camların tümü sarı renkli ve saydamdır. Bu cam-cam faz ayrışması olmadığına göstergesidir.

### 7.2. Camların Diferansiyel Termal Analizleri

Şekil 7.1’de de görüldüğü gibi 60M40C bileşiminin diferansiyel termal analizi sonucunda kristalizasyon sıcaklıklarını temsil eden iki ekzotermik pik (845<sup>0</sup>C ve 960<sup>0</sup>C) belirlenmiştir. Cam geçiş sıcaklığını belirten endotermik pik ise 653°C civarındadır. Elde edilen DTA verilerine göre camların uygun çekirdeklenme ve kontrollü kristalizasyon ısıl işlem sıcaklıklarının belirlenmesi planlanmıştır. 60M40C bileşimine 665°C sıcaklıkta çekirdeklenme ısıl işlemi yapılırken kristal büyütme ısıl işlem sıcaklığı 965°C olarak belirlenmiştir.

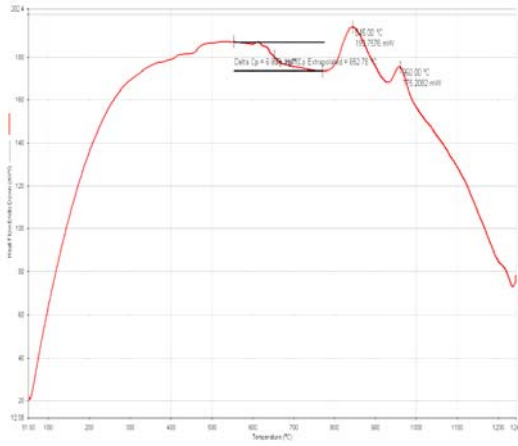
%0.5 TiO<sub>2</sub> içeren bileşiminin diferansiyel termal analiz sonuçları Şekil 7.2’de görülmektedir. Bu bileşimde de kristalizasyon sıcaklıklarını temsil eden iki ekzotermik pik (849<sup>0</sup>C ve 950<sup>0</sup>C) görülmektedir. Cam geçiş sıcaklığını belirten endotermik pik ise 649°C civarındadır. Bu verilerine göre çekirdeklenme ve kontrollü kristalizasyon ısıl işlem sıcaklıklarının belirlenmesi planlanmıştır. Bileşime 660°C sıcaklıkta çekirdeklenme ısıl işlemi yapılırken kristal büyütme ısıl işlem sıcaklığı 950°C olarak belirlenmiştir.

%1 TiO<sub>2</sub> içeren bileşiminin diferansiyel termal analiz sonuçları Şekil 7.3’de görülmektedir. Kristalizasyon sıcaklıklarını temsil eden iki ekzotermik pik (832<sup>0</sup>C ve 943<sup>0</sup>C) diğer bileşimlere göre daha düşük sıcaklıktadır. Cam geçiş sıcaklığını belirten endotermik pik 645°C civarındadır, bu %1.5 TiO<sub>2</sub> içeren bileşim ile aynı olup, diğer bileşimlerden biraz daha düşüktür. Elde edilen DTA verilerine göre camların uygun çekirdeklenme ve kontrollü kristalizasyon ısıl işlem sıcaklıklarının belirlenmesi planlanmıştır. Bu bileşime de TiO<sub>2</sub> içeren diğer bileşimler gibi 660°C sıcaklıkta çekirdeklenme ısıl işlemi yapılırken kristal büyütme ısıl işlem sıcaklığı 950°C olarak belirlenmiştir.

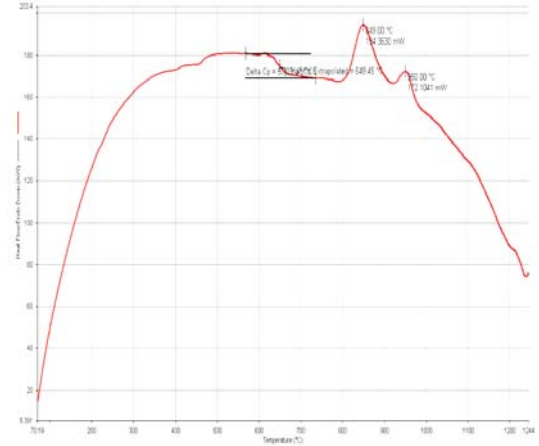


%1.5 TiO<sub>2</sub> içeren bileşiminin diferansiyel termal analizi sonucunda Şekil 7.4'de kristalizasyon sıcaklıklarını temsil eden iki ekzotermik pik (840<sup>0</sup>C ve 945<sup>0</sup>C) görülmektedir. Cam geçiş sıcaklığını belirten endotermik pik ise 645<sup>0</sup>C civarındadır. Bu pikler, %1 TiO<sub>2</sub> içeren bileşimden sonra en düşük sıcaklıklara sahiptirler. Bileşimine 660<sup>0</sup>C sıcaklıkta çekirdeklenme ısıl işlemi ve 950<sup>0</sup>C sıcaklıkta kristal büyütme ısıl işlemi yapılmıştır.

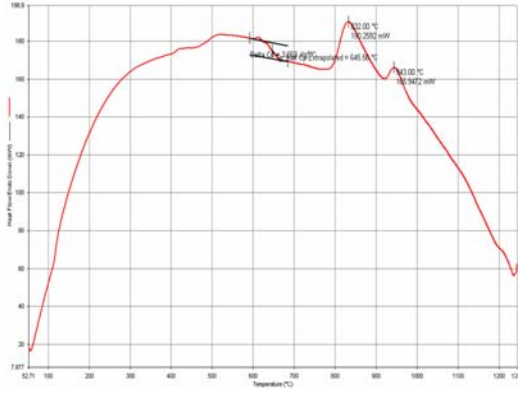
%2 TiO<sub>2</sub> içeren bileşiminin diferansiyel termal analizi sonucunda Şekil 7.5'de kristalizasyon sıcaklıklarını temsil eden iki ekzotermik pik (846<sup>0</sup>C ve 945<sup>0</sup>C) görülmektedir. Cam geçiş sıcaklığını belirten endotermik pik ise 649<sup>0</sup>C civarındadır. Gerek cam geçiş, gerekse kristalizasyon sıcaklıklarında TiO<sub>2</sub> içermeyen bileşime göre elde edilen düşüşün, %1 ve %1.5 TiO<sub>2</sub> içeren bileşimlere göre biraz daha az olduğu göze çarpmaktadır. Elde edilen DTA verilerine göre camların uygun çekirdeklenme ve kontrollü kristalizasyon ısıl işlem sıcaklıklarının belirlenmesi planlanmıştır. Bileşime 660<sup>0</sup>C sıcaklıkta çekirdeklenme ısıl işlemi yapılırken kristal büyütme ısıl işlem sıcaklığı 950<sup>0</sup>C olarak belirlenmiştir.



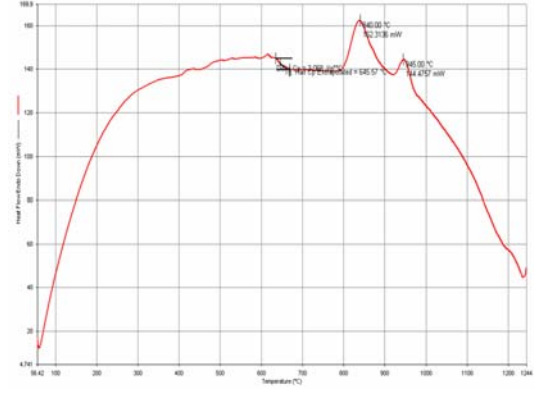
**Şekil 7.1:** 60M40C Bileşiminin DTA Grafiği



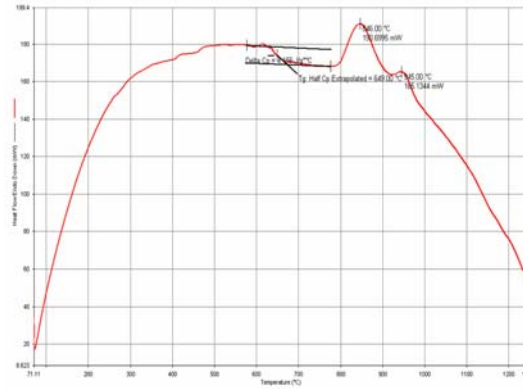
**Şekil 7.2:** %0.5 TiO<sub>2</sub> İçeren 60M40C Bileşiminin DTA Grafiği



**Şekil 7.3:** %1 TiO<sub>2</sub> İçeren 60M40C Bileşiminin DTA Grafiği



**Şekil 7.4:** %1.5 TiO<sub>2</sub> İçeren 60M40C Bileşiminin DTA Grafiği



**Şekil 7.5:** %2 TiO<sub>2</sub> İçeren 60M40C Bileşiminin DTA Grafiği

Bütün bileşimlerde cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları belirlenmiştir. TiO<sub>2</sub> oranının hem cam geçiş sıcaklığı, hem de kristalizasyon sıcaklıkları üzerinde az miktarda etkisi olduğu görülmektedir. Tablo 7.1’de bütün bileşimlerde bulunan cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları görülmektedir.

**Tablo 7.1:** 60M40C Bileşiminin TiO<sub>2</sub> Oranına Göre Cam Geçiş ve Kristalizasyon Sıcaklıkları

% TiO <sub>2</sub>	T <sub>g</sub>	T <sub>c1</sub>	T <sub>c2</sub>
0	653	845	960
0,5	649	849	950
1	645	832	943
1,5	645	840	945
2	649	846	945

Cam geçiş sıvınlıklarında gözlenen düşüşün sebebi yapıya TiO<sub>2</sub>'nin girmesiyle birlikte silika esaslı ağ yapısında bulunan köprü yapıcı oksijenlerin sayısının azalması ve viskozitenin düşmesidir. %1 ve %1.5 TiO<sub>2</sub> ilavesi, bu açıdan en büyük etkiyi sağlamıştır. [23]

T<sub>c1</sub> sıcaklığı %0.5 TiO<sub>2</sub> ilavesi ile yükselmiş, %1 TiO<sub>2</sub> ilavesi ile en düşük değerine ulaşmış, artan TiO<sub>2</sub> ilavesi ile yükselmeye başlamıştır. XRD sonuçlarına göre, T<sub>c1</sub> sıcaklığında, mika fazı oluşmaktadır. Buna göre, %1 TiO<sub>2</sub> ilavesi mika oluşumunu desteklemekte, artan TiO<sub>2</sub> değerleri ile bu etki azalmaktadır.

T<sub>c2</sub> sıcaklığı, XRD sonuçlarına göre kordierit fazının oluştuğu sıcaklıktır. T<sub>c2</sub> sıcaklığındaki düşüşten, TiO<sub>2</sub> ilavesinin kordierit oluşumunu destekleyici etkisi olduğu sonucuna varılabilir. Bu etki, %0.5 TiO<sub>2</sub>'den %1 TiO<sub>2</sub>'ye artarken, daha yüksek TiO<sub>2</sub> miktarlarında yaklaşık olarak aynı seviyede kalmıştır.

### 7.3. Isıl İşlem Uygulanan Numunelerin XRD Analizleri

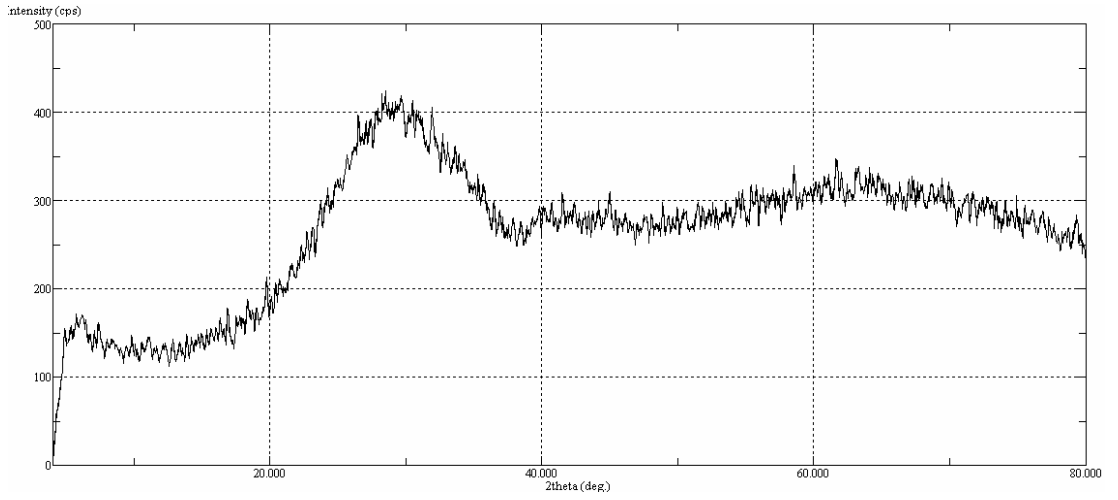
DTA verilerinden elde edilen ekzotermik pik sıcaklıklarında cam tozlarına uygulanan ısıl işlemler sonucunda oluşan fazların karakterizasyonu için X-ışınları difraksiyon analizleri yapılmıştır. Bileşimler, çekirdeklenme sıcaklığında 1 saat bekletildiği zaman, yüzey kristalizasyonu olduğunu gösterecek düşük şiddette pikler gözlenmemiştir. DTA sonuçlarına göre 1 saatlik çekirdeklenme ve ilk kristalizasyon pikinin görüldüğu sıcaklık civarında yapılan 2 saatlik kristal büyütme işlemi sonucunda mika fazına ait pikler belirgin şekilde elde edilmiştir. 1 saatlik çekirdeklenmeyi takiben ikinci kristalizasyon piki civarında 2 saatlik kristal büyütme ısıl işlemi sonucunda, bütün bileşimlerde mikanın yanı sıra kordierit fazına ait pikler de belirmiştir. Kristal büyütme süresi 2 saat yerine 15 dakika olarak alındığı zaman, kordierit fazına ait piklerin daha düşük şiddete sahip oldukları belirlenmiştir.

660<sup>0</sup>C'de 1 saat uygulanan %0.5 TiO<sub>2</sub> içeren bileşime ait XRD eğrileri şekil 7.6'de görülmektedir. Yüzey kristalizasyonu gerçekleştiği gösteren ufak pikler vardır.

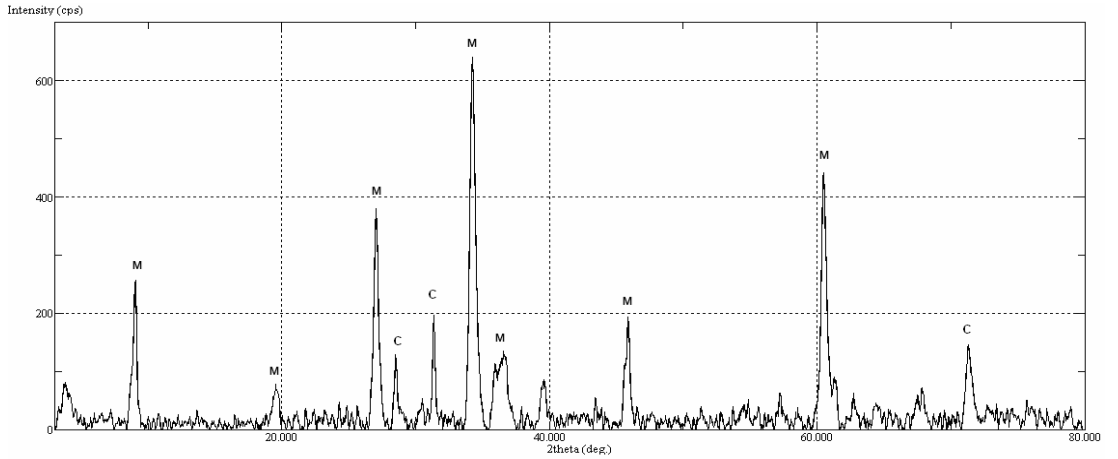
665<sup>0</sup>C'de 1 saat çekirdeklenme ve 855<sup>0</sup>C'de 2 saat kristal büyütme ısıl işlemleri uygulanan 60M40C bileşimine ait XRD eğrileri şekil 7.7'de görülmektedir. Mika fazına ait pikler açıkça görülmektedir, kordierit fazına ait bazı pikler çok düşük şiddettedir, bazıları ise hiç görülmemektedir.

665<sup>0</sup>C’de 1 saat çekirdeklenme ve 960<sup>0</sup>C’de 2 saat kristal büyütme ısıt işlemleri uygulanan 60M40C bileşimine ait XRD eğrileri Şekil 7.8’de görülmektedir. Mika ve kordierit fazlarına ait pikler elde edildiği görülmektedir.

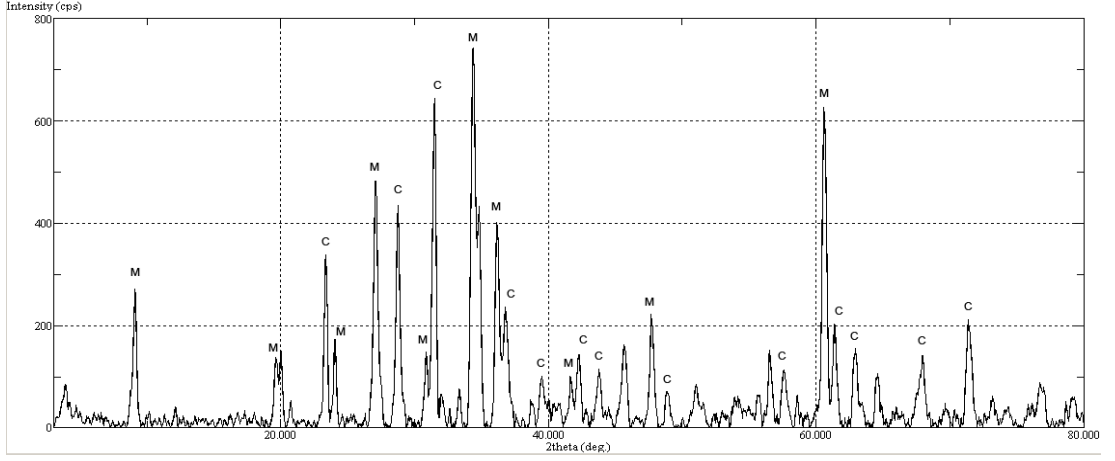
665<sup>0</sup>C’de 1 saat, 855<sup>0</sup>C’te 1 saat ve 965<sup>0</sup>C’de 2 saat ısıt işlem uygulanan 60M40C bileşiminin XRD eğrileri Şekil 7.9’da verilmiştir. Bu grafik, bir önceki grafik ile karşılaştırıldığında, çıkan piklerin konumlarında herhangi bir fark olmadığı görülmektedir. Piklerin şiddetleri de çok benzerdir. Buradan, 855<sup>0</sup>C’de 1 saatlik beklemenin fazların oluşumuna belirgin bir katkısı olmadığı sonucuna varılabilir.



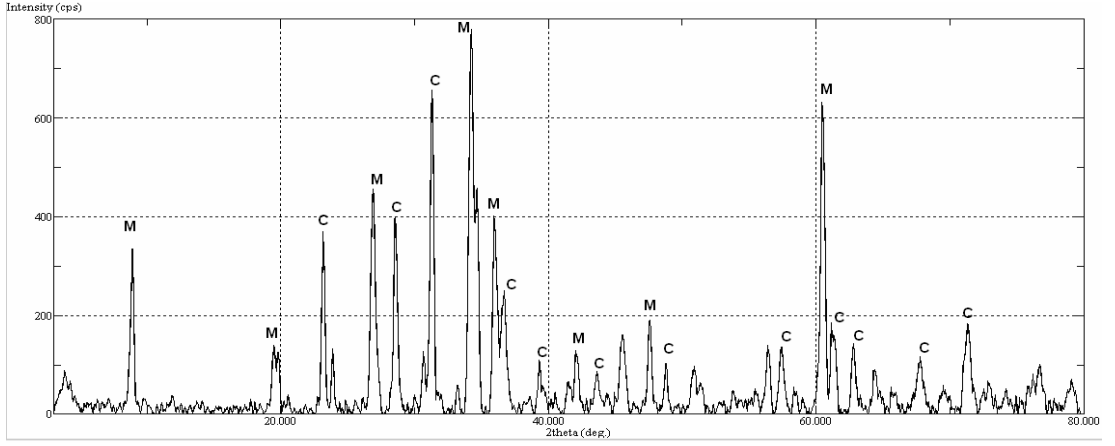
Şekil 7.6: 665<sup>0</sup>C’de 1 Saat ısıt İşlem Uygulanan 60M40C Bileşiminin XRD Grafiği



Şekil 7.7: 665<sup>0</sup>C’de 1 Saat ve 855<sup>0</sup>C’de 2 Saat ısıt İşlem Uygulanan 60M40C Bileşiminin XRD Grafiği. M: K-Mika

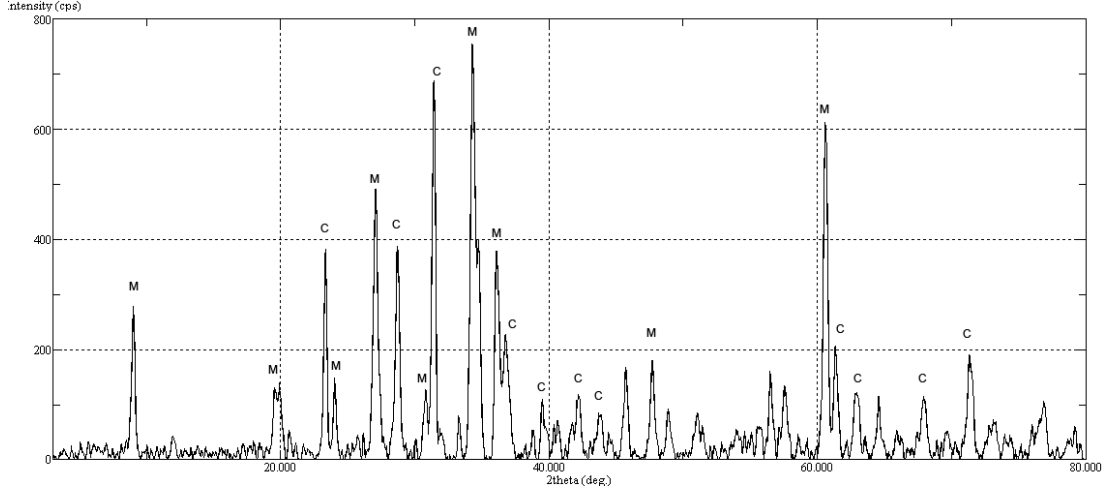


**Şekil 7.8:** 665<sup>0</sup>C’de 1 Saat ve 965<sup>0</sup>C’de 2 Saat Isıl İşlem Uygulanan 60M40C Bileşiminin XRD Grafiği. M: K-Mika, C: Kordierit



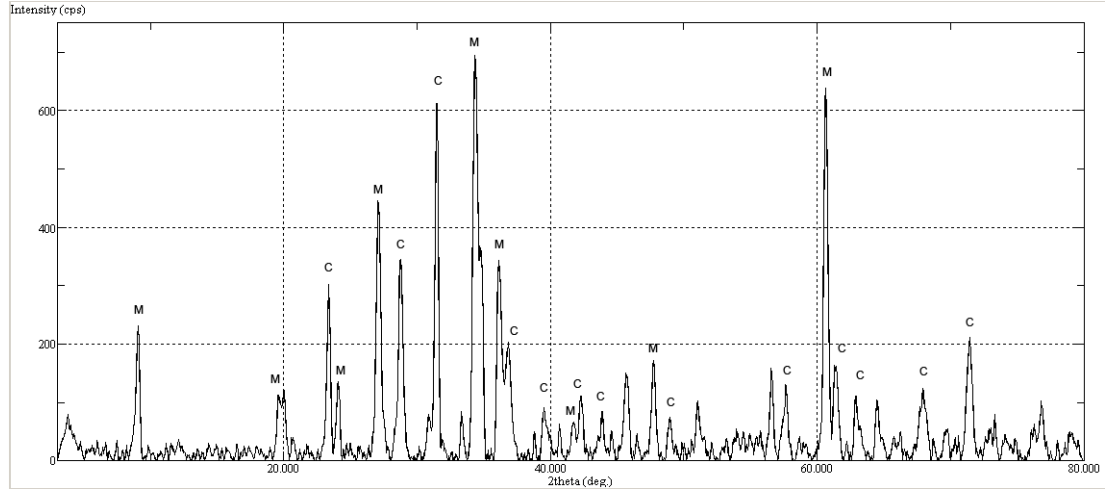
**Şekil 7.9:** 665<sup>0</sup>C’de 1 Saat , 855<sup>0</sup>C’te 1 Saat ve 965<sup>0</sup>C’de 2 Saat Isıl İşlem Uygulanan 60M40C Bileşiminin XRD Grafiği. M: K-Mika, C: Kordierit

660<sup>0</sup>C’de 1 saat çekirdeklenme ve 950<sup>0</sup>C’de 2 saat kristal büyütme ısıl işlemleri uygulanan %0.5 TiO<sub>2</sub> içeren bileşime ait XRD eğrileri Şekil 7.10’da görülmektedir. Mika ve kordierit fazlarına ait pikler tespit edilmiştir.



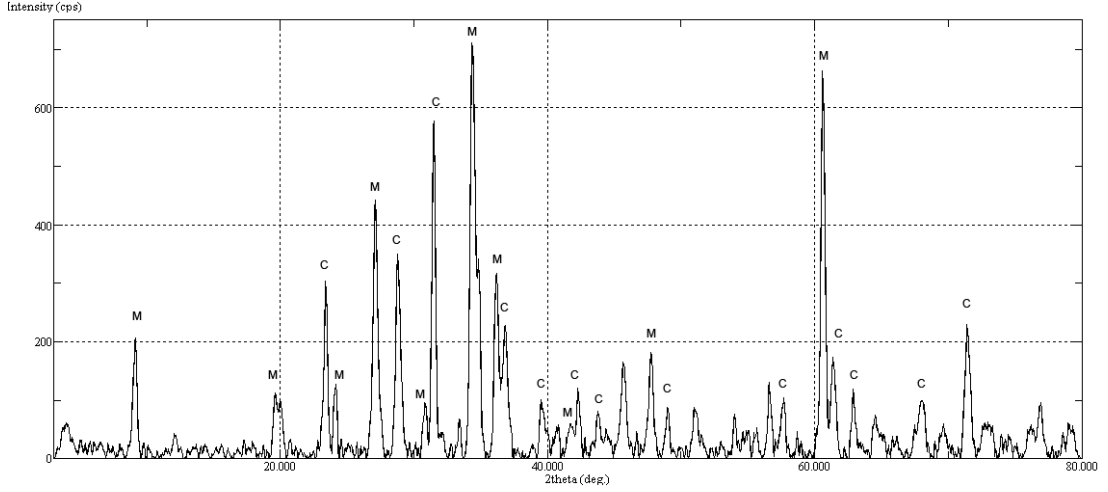
**Şekil 7.10:** 660<sup>0</sup>C’de 1 Saat ve 950<sup>0</sup>C’de 2 Saat Isıl İşlem Uygulanan, %0.5 TiO<sub>2</sub> İçeren 60M40C Bileşiminin XRD Grafiği. M: K-Mika, C: Kordierit

660<sup>0</sup>C’de 1 saat çekirdeklenme ve 950<sup>0</sup>C’de 2 saat kristal büyütme ısıl işlemleri uygulanan %1 TiO<sub>2</sub> içeren bileşime ait XRD eğrileri Şekil 7.11’de görülmektedir. Mika ve kordierit fazlarının oluştuğu görülmektedir.



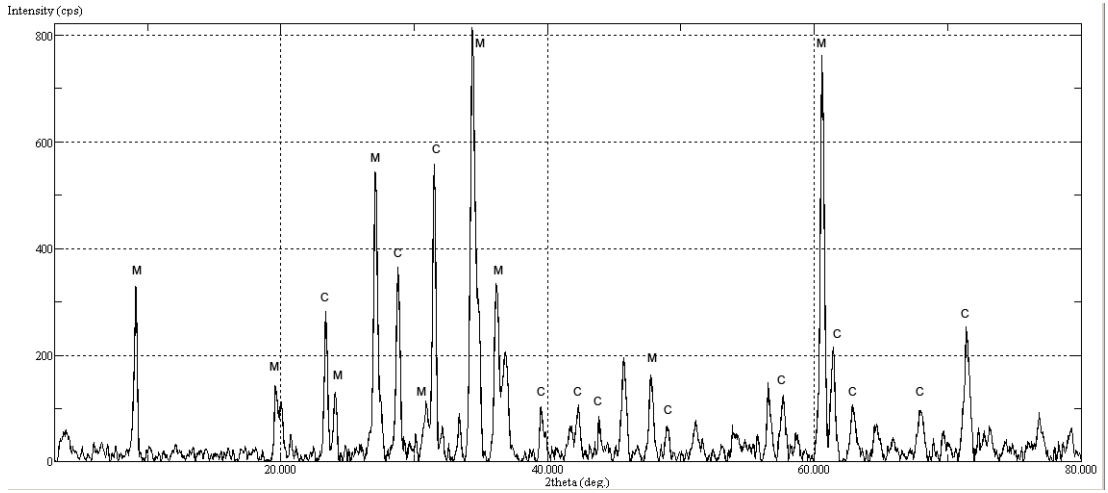
**Şekil 7.11:** 660<sup>0</sup>C’de 1 Saat ve 950<sup>0</sup>C’de 2 Saat Isıl İşlem Uygulanan, %1 TiO<sub>2</sub> İçeren 60M40C Bileşiminin XRD Grafiği. M: K-Mika, C: Kordierit

660<sup>0</sup>C’de 1 saat çekirdeklenme ve 950<sup>0</sup>C’de 2 saat kristal büyütme ısıl işlemleri uygulanan %1.5 TiO<sub>2</sub> içeren bileşime ait XRD eğrileri Şekil 7.12’de görülmektedir. Gerek mika, gerekse kordierit fazlarına ait pikler belirgindir.



**Şekil 7.12:** 660<sup>0</sup>C’de 1 Saat ve 950<sup>0</sup>C’de 2 Saat Isıl İşlem Uygulanan, %1.5 TiO<sub>2</sub> İçeren 60M40C Bileşiminin XRD Grafiği. M: K-Mika, C: Kordierit

660<sup>0</sup>C’de 1 saat çekirdeklenme ve 950<sup>0</sup>C’de 2 saat kristal büyütme ısıl işlemleri uygulanan %2 TiO<sub>2</sub> içeren bileşime ait XRD eğrileri Şekil 7.13’de görülmektedir. Diğer bileşimlerde olduğu gibi, bu bileşimde de mika ve kordierit fazlarının oluştuğu görülmektedir.



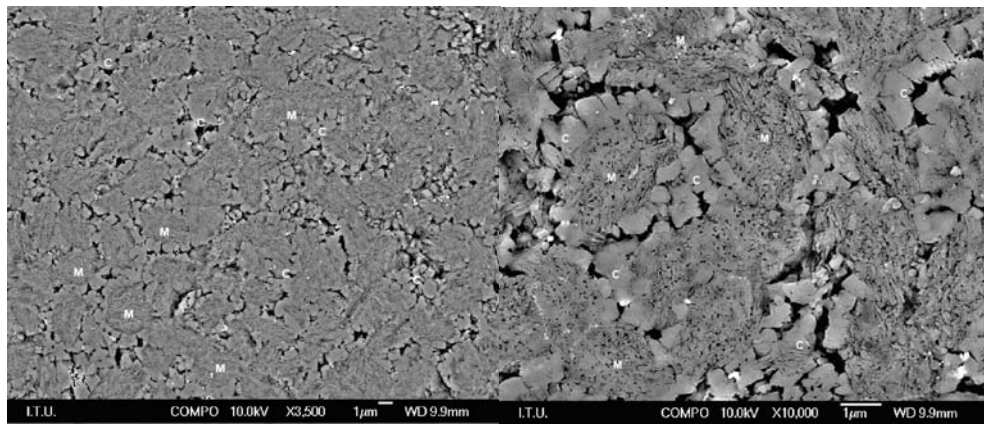
**Şekil 7.13:** 660<sup>0</sup>C’de 1 Saat ve 950<sup>0</sup>C’de 2 Saat Isıl İşlem Uygulanan, %2 TiO<sub>2</sub> İçeren 60M40C Bileşiminin XRD Grafiği. M: K-Mika, C: Kordierit

#### 7.4. Mikroyapı Karakterizasyonu

Şekil 7.14’te 665 °C’de 1saat ve 965°C’ de 3 saat ısıl işlem uygulanmış 60M40C bileşimine ait elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Yaklaşık 1 µm boyutlu mika taneleri ve yaklaşık 0.5 µm boyutlu kordierit taneleri görülmektedir. Ayrıca, yapıda belirgin miktarda porosite mevcuttur. Kordierit kristalleri, kendilerinden daha önce oluşmuş kıvrımlı mika kristallerinin çevresinde oluşmuştur. Porosite,

malzemenin toplam yüzey alanının artmasına yol açtığından dolayı, kimyasal dayanımı olumsuz yönde etkilemesi söz konusudur.

Şekil 7.15'te 660 °C'de 1saat ve 950°C' de 2 saat ısıtım uygulanmış %0.5 TiO<sub>2</sub> içeren 60M40C bileşimine ait elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Yaklaşık 1 µm boyutlu mika tanelerinin çevresinde yaklaşık 0.5 µm boyutlu kordierit taneleri görülmektedir. TiO<sub>2</sub> içermeyen bileşimde olduğu gibi, yapıda belirgin miktarda porosite mevcuttur, bileşimin diğerlerine göre düşük sertliğe sahip olmasında bu porosite etkili olmuştur. Benzer şekilde, bu bileşimin kimyasal dayanımı da TiO<sub>2</sub> içermeyen bileşime yakın ve diğer bileşimlere göre düşük çıkmıştır.

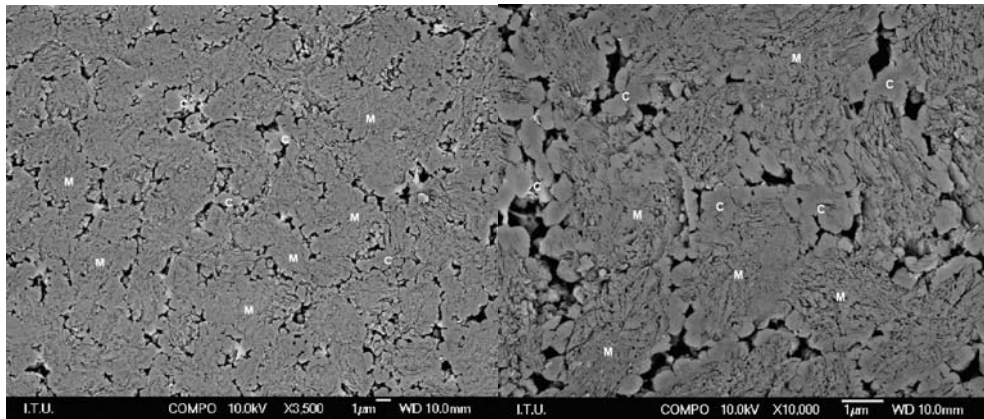


(a)

(b)

**Şekil 7.14:** 665 °C'de 1 Saat ve 965°C' de 3 Saat Isıtım Uygulanmış 60M40C Bileşiminin Geri Saçılmış Elektron Tarama Elektron Mikroskobu Görüntüsü.

(a) 3500x (b) 10000x



(a)

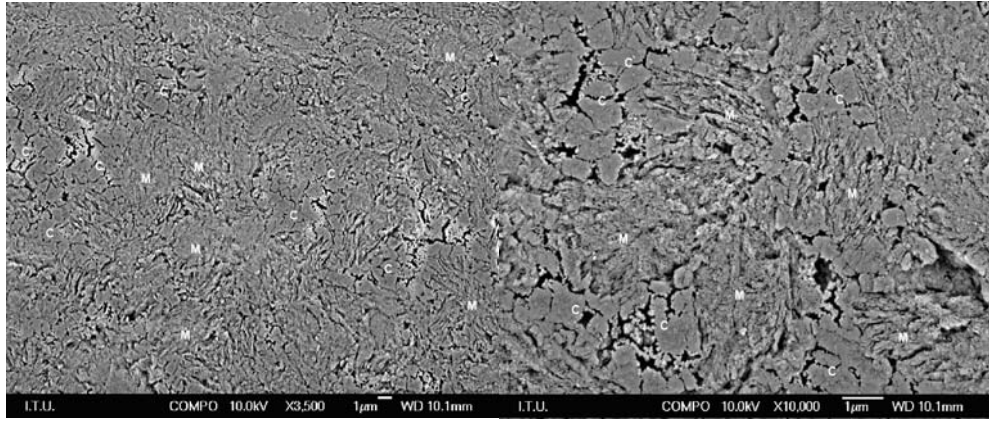
(b)

**Şekil 7.15:** 660 °C'de 1 Saat ve 950°C' de 2 Saat Isıtım Uygulanmış %0.5 TiO<sub>2</sub> İçeren 60M40C Bileşiminin Geri Saçılmış Elektron Tarama Mikroskobu Görüntüsü.

(a) 3500x (b) 10000x



Şekil 7.16'da 660 °C'de 1saat ve 950°C' de 2 saat ısıtım uygulanmış %1 TiO<sub>2</sub> içeren 60M40C bileşimine ait elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Diğer bileşimlerde olduğu gibi yaklaşık 1 mikron boyutunda mika taneleri ve yaklaşık yarım mikron boyutunda kordierit taneleri görülmektedir. TiO<sub>2</sub> içermeyen bileşime ve %0.5 TiO<sub>2</sub> içeren bileşime göre daha düşük porosite görülmektedir. Bu, bileşimin sertlik değerinin ilk iki bileşime göre daha yüksek çıkmasında etkili olmuştur. Benzer şekilde, bu bileşimin kimyasal dayanımı da nispeten yüksek çıkmıştır. Kordierit kristalleri, kıvrımlı mika kristallerinin çevresinde oluşmuştur.

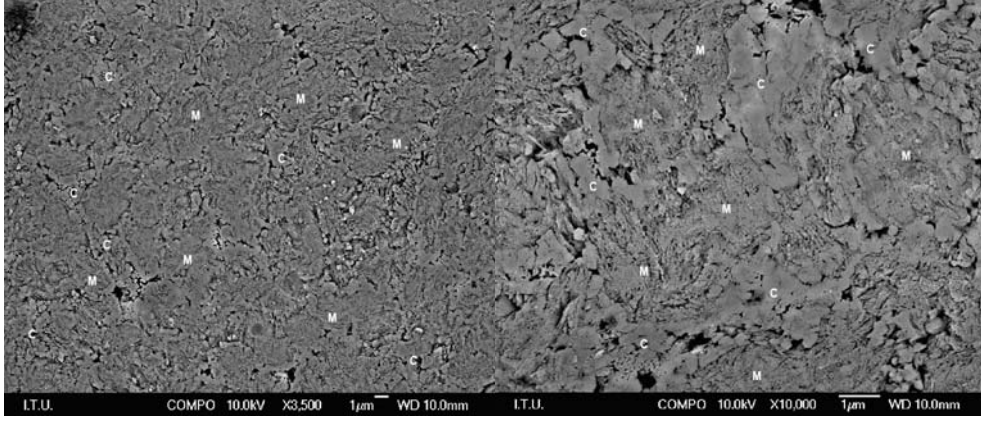


(a)

(b)

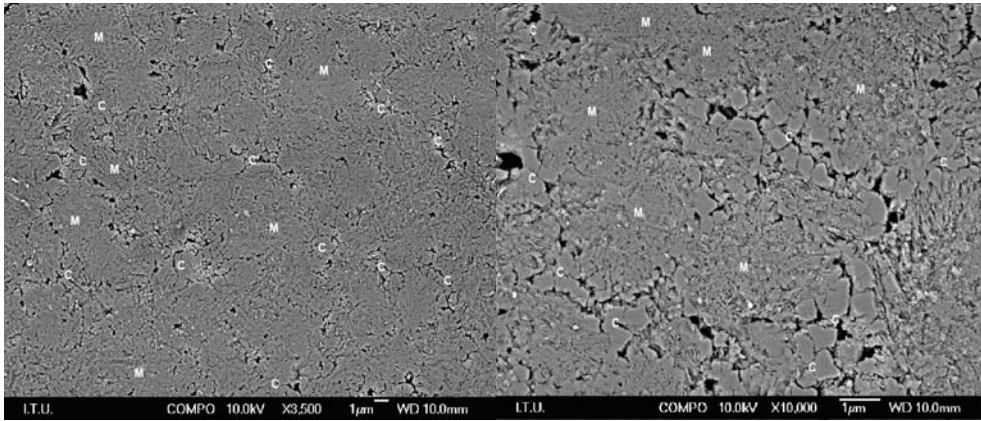
**Şekil 7.16:** 660 °C'de 1 Saat ve 950°C' de 2 Saat Isıl İşlem Uygulanmış %1 TiO<sub>2</sub> İçeren 60M40C Bileşiminin Geri Saçılmış Elektron Tarama Mikroskobu Görüntüsü.  
(a) 3500x (b) 10000x

Şekil 7.17'de 660 °C'de 1saat ve 950°C'de 2 saat ısıtım uygulanmış %1.5 TiO<sub>2</sub> içeren 60M40C bileşimine ait elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Tane boyutları diğer bileşimlerde olduğu gibi mika ve kordierit için 1 mikron ve yarım mikron civarında gözükmemektedir. Porosite diğer bileşimlere daha az gözükmemektedir. Bu bileşimde en yüksek sertlik değeri ve en yüksek kimyasal dayanım elde edilmesinin sebebi bu olabilir. Isıl işlem esnasında ilk olarak oluşan mika tanelerinin çevresinde kordierit kristalleri oluştuğu görülmektedir.



(a) (b)  
**Şekil 7.17:** 660 °C’de 1 Saat ve 950°C’ de 2 Saat Isıl İşlem Uygulanmış %1.5 TiO<sub>2</sub> İçeren 60M40C Bileşiminin Geri Saçılmış Elektron Tarama Elektron Mikroskobu Görüntüsü. (a) 3500x (b) 10000x

Şekil 7.18’de 660 °C’de 1saat ve 950°C’ de 2 saat ısıtım uygulanmış %2 TiO<sub>2</sub> içeren 60M40C bileşimine ait elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Tane boyutları diğer bileşimlerle aynı gözükmemektedir. Porosite miktarı %1.5 TiO<sub>2</sub> içeren bileşimden biraz daha fazla gözükürken bu bileşimde, ikinci en yüksek sertlik değeri elde edilmiştir. Porositedeki artış, kimyasal dayanımın da %1.5 TiO<sub>2</sub> içeren bileşime göre azalmasına yol açmıştır. Kordierit kristalleri, kıvrımlı mika kristallerinin çevresinde oluşmuştur.



(a) (b)  
**Şekil 7.18:** 660 °C’de 1 Saat ve 950°C’ de 2 Saat Isıl İşlem Uygulanmış %2 TiO<sub>2</sub> İçeren 60M40C Bileşiminin Geri Saçılmış Elektron Tarama Elektron Mikroskobu Görüntüsü (a) 3500x (b) 10000x

Mikroyapı incelemesine göre, TiO<sub>2</sub>’nin porosite üzerinde etkisi olduğu görülmektedir. %0.5 oranında porositede ciddi bir fark gözlenmezken, %1 ve %1.5

TiO<sub>2</sub> ilavesinin porositeyi azalttığı gözlenmiştir. %2 TiO<sub>2</sub> ilavesinin porosite üzerindeki etkisi %1 ve %1.5'e göre daha az olmakla birlikte, fark edilebilecek ölçüdedir. Porosite miktarının bileşimlerin sertlik ve kimyasal dayanımları üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Çekirdekendirici ilavesi, daha küçük tanelerin oluşmasını sağlayabilir, buna bağlı olarak tane boyutu dağılımı daha küçük taneleri de içermeye başlarsa, küçük taneler nispeten büyük taneler arasındaki boşlukları doldurabileceği için porositede azalma gözlenebilir. TiO<sub>2</sub> ilavesinin, porosite üzerindeki etkisi bu şekilde açıklanabilir.

Diğer bir sonuç, yapıdaki mika kristallerinin yaklaşık 1 µm, kordierit kristallerinin ise yaklaşık 0.5 µm boyutlu olmasıdır. Bu ince taneli yapı, kontrollü kristalizasyon işlemi sonucunda elde edilmiştir. Bileşime göre 660<sup>0</sup>C – 665<sup>0</sup>C sıcaklıklarında gerçekleştirilen çekirdeklenme ısıl işlemi sonucunda, cam içinde kristal oluşumuna uygun noktalar oluşmuş, kristalizasyon sıcaklığına çıkıldığı zaman, bu noktalarda ortaya çıkan kristal yapısı cam matrisin içinde büyümüştür. Bu noktalardaki kristal büyümesinin nerdeyse eş zamanlı olarak başladığı ve aynı hızda ilerlediği düşünülürse, çok sayıda çekirdek oluşmasının küçük tane boyutuna yol açacağı sonucuna varılır. Çekirdeklenme katalisti olarak TiO<sub>2</sub> kullanılması, tane boyutlarında açıkça görülebilen bir değişime yol açmamış olmasına rağmen, görünen porositedeki azalmaya dayanarak, kristal büyümesi için daha uygun noktalar oluşmasına, ve bu şekilde biraz daha ince taneli mikroyapı elde edilmesine yol açtığı sonucuna varılabilir.

### **7.5. Mikrosertlik Testleri**

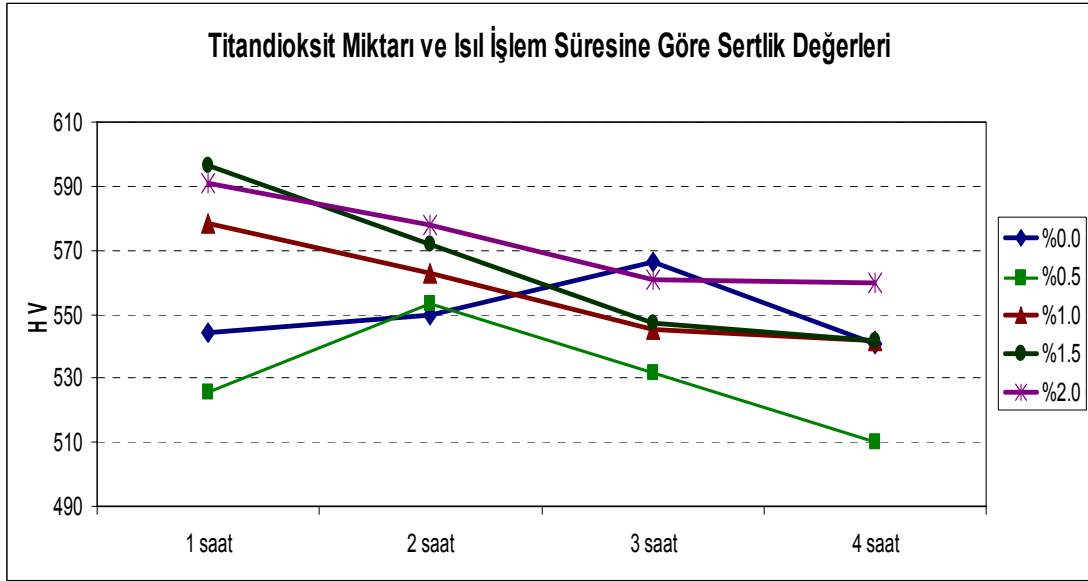
Isıl işlem uygulanmış olan silindir numunelerin, parlatma işlemi uygulandıktan sonra sertlikleri belirlenmiştir. Numunelere yapılan sertlik ölçümlerinin sonuçları Tablo 7.2.' de verilmiştir.

TiO<sub>2</sub> içermeyen bileşim en yüksek sertlik değerine 3 saatlik kristal büyütme ısıl işlemi ile ulaşırken, %0.5 oranında TiO<sub>2</sub> içeren bileşim en yüksek sertlik değerine 2 saatin sonunda ulaşmıştır. Diğer bileşimlerde 1 saatlik kristal büyütme işlemi ile en yüksek sertlik değerleri elde edilmiştir. Bu durum, artan TiO<sub>2</sub> miktarının, kordierit oluşumunu ve büyümesi hızlandırdığı şeklinde açıklanabilir. Bütün bileşimlerde en yüksek sertlik değerlerine ulaşıldıktan sonra kristal büyütme işlemine devam edildiği takdirde sertlikte azalma gözlenmektedir, bunun sebebi kordierit kristallerinin

büyümesidir. Bütün bileşimlerin sertlikleri endüstride izolatör olarak kullanılan MACOR işlenebilir cam seramik malzemenin sertlik değeri 250HV den yüksek bulunmuştur. Bu veriden hareketle TiO<sub>2</sub> içermeyen bileşime 665<sup>0</sup>C’de 1 saat çekirdeklenme 965<sup>0</sup>C’de 3 saat kristal büyütme, %0.5 TiO<sub>2</sub> içeren bileşime 660<sup>0</sup>C’de 1 saat çekirdeklenme ve 950<sup>0</sup>C’de 2 saat kristal büyütme, diğer bileşimlere 660<sup>0</sup>C’de 1 saat çekirdeklenme ve 950<sup>0</sup>C’de 1 saat kristal büyütme ısıl işlemleri uygulanarak işlenebilirlik testleri yapılmıştır.

**Tablo 7.2:** Numunelerin Isıl İşlem Rejimine Göre Sertlik Değerleri

BİLEŞİM	SERTLİK (Hv)
	12s - 500g yük
%0 TiO <sub>2</sub>	
665 <sup>0</sup> C/1s + 965 <sup>0</sup> C/1s	544 ± 4
665 <sup>0</sup> C/1s + 965 <sup>0</sup> C/2s	549 ± 7
665 <sup>0</sup> C/1s + 965 <sup>0</sup> C/3s	566 ± 6
665 <sup>0</sup> C/1s + 965 <sup>0</sup> C/4s	540 ± 17
%0.5 TiO <sub>2</sub>	
660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/1s	525 ± 6
660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/2s	553 ± 8
660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/3s	531 ± 5
660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/4s	510 ± 15
%1 TiO <sub>2</sub>	
660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/1s	578 ± 7
660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/2s	562 ± 7
660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/3s	545 ± 12
660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/4s	541 ± 10
%1.5 TiO <sub>2</sub>	
660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/1s	596 ± 11
660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/2s	571 ± 8
660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/3s	547 ± 14
660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/4s	541 ± 12
%2 TiO <sub>2</sub>	
660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/1s	590 ± 10
660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/2s	578 ± 10
660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/3s	560 ± 8
660 <sup>0</sup> C/1s + 950 <sup>0</sup> C/4s	559 ± 6



**Şekil 7.19:** TiO<sub>2</sub> Miktarı ve Kristal Büyütme Süresine Göre Sertlik Değerleri

## 7.6. İşlenebilirlik Testleri

İşlenebilirlik testleri için TiO<sub>2</sub> içermeyen 60M40C bileşimine 665<sup>0</sup>C’de 1 saat çekirdeklenme 965<sup>0</sup>C’de 3 saat kristal büyütme, %0.5 TiO<sub>2</sub> içeren bileşime 660<sup>0</sup>C’de 1 saat çekirdeklenme ve 950<sup>0</sup>C’de 2 saat kristal büyütme, diğer bileşimlere 660<sup>0</sup>C’de 1 saat çekirdeklenme ve 950<sup>0</sup>C’de 1 saat kristal büyütme ısıl işlemleri uygulanarak işlenebilirlik testleri yapılmıştır.

Numuneler daha sonra 3.5mm’lik elmas uçlu matkap ile kontrolsüz yük altında 700 devir/dakika hızla sürekli soğutma suyu ile delinerek işlenebilirlik özellikleri incelenmiştir. Numunelerin hepsi yaklaşık 1mm / dakika delme hızıyla, kırılmadan delinebilmiştir.

## 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<sup>+</sup> iyonunun yapıdaki alkali iyonlar ile yer değiştirmesi sonucunda birim yüzeyde meydana gelen ağırlık kaybına bağlı olarak malzemenin kimyasal kararlılığı belirlenebilir [10]. Yapılan ölçümlere göre elde edilen değerler, tablo 7.3’te verilmiştir.

**Tablo 7.3.** Numunelerin Kimyasal Dayanımı

Bileşim	Birim alan başına ağırlık kaybı (mg/cm <sup>2</sup> )
60M40C	25,3
60M40C (%0.5 TiO <sub>2</sub> )	25,9
60M40C (%1.0 TiO <sub>2</sub> )	21,6
60M40C (%1.5 TiO <sub>2</sub> )	21,4
60M40C (%2.0 TiO <sub>2</sub> )	23,4

Kimyasal dayanımın TiO<sub>2</sub> içermeyen ve %0.5 TiO<sub>2</sub> içeren bileşimlerde diğerlerine göre düşük olduğu görülmektedir. %1 ve %1.5 TiO<sub>2</sub> ilavesi ile daha yüksek kimyasal dayanım elde edilmiş, miktar %2'ye çıktığı zaman ise dayanımda az miktarda düşüş gözlenmiştir.

Kimyasal dayanım üzerinde etkisi olan faktörlerden birinin porosite olduğu bilinmektedir. Bu testte, korozif ortam ile temas malzeme yüzeyinde gerçekleşmektedir. Yüzey alanı arttıkça, korozif ortamla temas eden malzeme miktarı da artar, bu da birim alan başına daha çok ağırlık kaybına yol açar. Bu temel etkiye ek olarak, gözenekler korozif sıvının, malzemenin içlerine doğru ilerlemesine olanak verir. Bu sayede, korozif sıvı, normalde korozyona karşı son derecede dirençli olan kordierit tanelerinin etrafından dolaşarak korozyona direnci düşük olan mika tanelerine daha rahat ulaşabilir. Toplam yapının %40'ını oluşturan kordierit taneleri, çevrelerindeki mika korozif ortam tarafından çözüldüğü zaman, kendileri çözülmeler bile malzemedan kopabilirler ve bu da gözlemlenen ağırlık kaybında etki sahibi olabilir.

Kimyasal dayanım üzerinde etkisi olan bir diğer faktör de tane boyutudur. Tane boyutu arttıkça, tanelerin yüzey/hacim oranları düşer. Buna bağlı olarak, malzemenin taneleri arasındaki sınır alanlar da azalır. Tane sınırları, tanelerin içine göre daha yüksek enerjili, daha az kararlı bölgelerdir. Daha az kararlı olan bölgeler, korozif ortamlara karşı daha az dirençlidir. Bileşimlerden elde edilen cam seramiklerin ince taneli (mika için yaklaşık 1 mikron, kordierit için yaklaşık yarım mikron) yapıya sahip olmaları, kimyasal dayanımlarını olumsuz yönde etkileyebilir. Gözlenen porosite ve sertlik değerleri, TiO<sub>2</sub>'nin tane boyutunu az miktarda da olsa azaltıcı etkisi olduğu şeklinde yorumlanabilir. Buna rağmen, bileşimler arasında gözlenen kimyasal dayanım farkında, temel etken porosite gibi gözükmemektedir.

Bütün bileşimler için bulunan değerler Macor'a ait (100 mg/cm<sup>2</sup>) birim alan başına ağırlık kaybı değerinden oldukça düşüktür ve dolayısıyla üretilen cam-seramik

malzemelerin kimyasal dayanımları izolator olarak kullanılan Macor işlenebilir cam-seramik malzemenin kimyasal dayanımından üstün olduğu söylenebilir.

### 7.8. Elektriksel Özelliklerin Tayini

Bileşimler, 3cm çapında ve 1cm yüksekliğindeki kalıplara dökülerek disk şeklinde numuneler elde edildikten sonra 20<sup>0</sup>C sıcaklıkta, 500V (50Hz) gerilim altında hacimsel özdirençleri ve bağıl dielektrik sabitleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar, tablo 7.4'te verilmiştir.

**Tablo 7.4:** Bileşimlerin Hacimsel Özdirençleri ve Bağıl Dielektrik Sabitleri

Bileşim	Hacimsel Özdirenç	Bağıl Dielektrik Sabiti
60M40C	$7,35 \cdot 10^9 \Omega \text{cm}$	49.47
60M40C (%0.5 TiO <sub>2</sub> )	$1,38 \cdot 10^{10} \Omega \text{cm}$	16.30
60M40C (%1.0 TiO <sub>2</sub> )	$6,09 \cdot 10^9 \Omega \text{cm}$	3283.50
60M40C (%1.5 TiO <sub>2</sub> )	$7,38 \cdot 10^9 \Omega \text{cm}$	3181.44
60M40C (%2.0 TiO <sub>2</sub> )	$6,72 \cdot 10^9 \Omega \text{cm}$	3687.96

Bütün bileşimlere ait hacimsel özdirenç değerleri, izolator olarak kullanılmalarna için verecek ölçüde yüksek çıkmıştır. Buna karşın, cam-seramik malzemelerden beklenen değer altındadır. Bu durum, XRD ile belirlenebilecek miktarın altında (<%5), özdirençi düşük bir veya birkaç faz oluşmasından kaynaklanabilir. Paralel bağlanmış direnç elemanlarına benzer şekilde, malzemenin yapısındaki en iletken faz, özdirenç değeri üzerinde belirleyici etkiye sahiptir.

TiO<sub>2</sub> içermeyen 60M40C bileşimine ait bağıl dielektrik sabiti değeri, mika-kordierit içeren cam seramik bir yapı için yüksek çıkmıştır. 30'un üzerinde bağıl dielektrik sabitine sahip malzemeler, izolator olarak kullanılmak için uygun değildirler.

%0.5 TiO<sub>2</sub> içeren 60M40C bileşimi, TiO<sub>2</sub> içermeyen bileşime göre daha yüksek özdirenç değerine ve daha düşük bağıl dielektrik sabitine sahiptir. Bu farklılığın sebebi, TiO<sub>2</sub> ilavesinin yapıdaki elektriksel özellikleri esas fazlardan (mika-kordierit) farklı olup, az miktarda oluştuğu tahmin edilen fazların ortaya çıkmasını engelleyici etki göstermiş olması olabilir. Bu malzemede, elektriksel izolator olarak kullanılmasına izin verebilecek elektriksel özellikler (Hacimsel özdirenç: >10<sup>9</sup> Ohm.cm, bağıl dielektrik sabiti: <30) elde edilmiştir.

%1, %1.5 ve %2 oranlarında TiO<sub>2</sub> içeren bileşimlerin özdirenç değerleri, TiO<sub>2</sub> içermeyen bileşime yakın çıkmıştır. Her üç bileşimin de bağıl dielektrik sabitleri,

diğer iki bileşimin çok üstündedir. Bu kadar yüksek dielektrik sabiti değerleri, genellikle piezoelektrik özellik sergileyen malzemelerde görülürler. TiO<sub>2</sub> ilavesi, XRD ile belirlenemeyecek kadar az miktarda (<%5) Perovskite (CaTiO<sub>3</sub>, MgSiO<sub>3</sub>, vs...) yapısı oluşumuna olanak sağlamış olabilir. Perovskite yapıları genellikle yüksek dielektrik sabitlerine sahiptirler. Ayrıca, küçük Perovskite yapısına sahip kristallerin cam tarafından çevrenmesi sonucu cam-kristal arayüzeyinde yük polarizasyonu gerçekleşmesi, bunun da yüksek dielektrik sabiti elde edilmesine yol açması mümkündür [24].

%1, %1.5 ve %2 TiO<sub>2</sub> ilavesi ile hazırlanan bileşimlerin sahip oldukları öz direnç ve bağıl dielektrik sabiti değerleri, kapasitör üretiminde yaygın olarak kullanılan Baryum Titanat'a (BaTiO<sub>3</sub>, öz direnç: >10<sup>11</sup> Ohm.cm, bağıl dielektrik sabiti: >1500) yakındır ve malzemenin bu alanda kullanılmasının mümkün olduğunu göstermektedir.

## 7.9. Genel Sonuçlar

- Seçilen bileşimler cam oluşturma özelliğine sahiptir ve normal soğutma koşulları altında kristalleşme eğilimi göstermeyen sarı renkli saydam cam karakterindedir. Camların ergitme ve döküm sıcaklıkları 1450°C civarındadır.
- Tüm cam bileşimleri için DTA analizleri ışığında cam geçiş sıcaklıklarının yanı sıra mika ve kordierit kristalizasyonlarına ait ikişer adet ekzotermik pik elde edilmiştir.
- XRD analizleri ile, DTA sonuçlarında ilk ekzotermik pikin görüldüğü sıcaklık civarında yapılan kristal büyütme ısıl işlemi sonucunda, bileşimlerde potasyum mikası fazının elde edildiği gözlenmiştir.
- XRD analizleri ile, DTA sonuçlarında ikinci ekzotermik pikin görüldüğü sıcaklık civarında yapılan kristal büyütme ısıl işlemi sonucunda, bileşimlerde potasyum mikası ve kordierit fazları elde edildiği gözlenmiştir.
- Bileşimlere TiO<sub>2</sub> ilavesinin cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıklarını az miktarda düşürdüğü gözlenmiştir. Bu açıdan en belirgin etki, ağırlıkça %1 ve %1.5 TiO<sub>2</sub> ilavesi ile elde edilmiştir.



- 60M40C bileşimine %0.5 oranında TiO<sub>2</sub> ilavesinin porosite üzerinde belirgin bir etkisi gözlenmemiştir, fakat %1, %1.5 ve %2 oranındaki TiO<sub>2</sub> ilavesinin porositeyi azalttığı görülmüştür. Bu açıdan en belirgin etki, %1 ve %1.5 oranları ile elde edilmiştir. Porositedeki azalma, sertlik ve kimyasal dayanım üzerinde etkili olmuştur.
- Bileşimlere TiO<sub>2</sub> ilavesinin sertliği yükselttiği gözlenmiştir. Bu açıdan en belirgin etki, ağırlıkça %1.5 ve %2 TiO<sub>2</sub> ilavesi ile elde edilmiştir. Aynı zamanda, artan TiO<sub>2</sub> miktarı ile birlikte, en yüksek sertlik değerine ulaşılması için gereken kristal büyütme ısı işlemi süresi azalmaktadır, bu da 60M40C bileşimine TiO<sub>2</sub> ilavesinin kordierit oluşma ve büyüme hızını yükselttiği şeklinde yorumlanabilir.
- Bütün bileşimlere ait disk şeklindeki numuneler 1mm/dakika hızında kırılmadan delinebilmiştir. Buna göre bileşimlerin hepsi mükemmel işlenebilirliğe sahiptir.
- Bileşimlerin kimyasal dayanımları, saf veya yüksek oranda kordierit içeren cam seramiklere göre düşük bulunurken, yüksek oranda mika içeren ve izolator olarak kullanılan MACOR'a göre oldukça yüksek bulunmuştur. En yüksek kimyasal dayanım, %1 ve %1.5 TiO<sub>2</sub> ilavesi ile elde edilmiştir.
- Elektriksel özellikler açısından, bileşimlerden sadece %0.5 oranında TiO<sub>2</sub> içereni izolatör olarak kullanılmaya uygundur. Öte yandan, %1, %1.5 ve %2 TiO<sub>2</sub> içeren bileşimlerin, son derecede yüksek dielektrik sabitlerine sahip oldukları görülmektedir. Bu da bu bileşimlerin, kapasitör üretiminde kullanılabileceklerini göstermektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] **McMillan, P.W.**, 1979. Glass-Ceramics, Second Edition, Academic Press, London, New York, San Francisco.
- [2] **Vogel, V.**, 1994. Glass Chemistry, Springer-Verlag, Berlin.
- [3] **Levinson, M. L.**, 1987. Electronic Ceramics, Properties, Devices, Applications, General Electric Company Schenectady, New York.
- [4] **Moulson; A.J. and Herbert J.M.**, 1990. Electroceramics, Materials, Properties, Applications , School of Materials, Division of Ceramics, University of Leeds.
- [5] **Jones, G.O.** , 1971. Glass, Second Edition, Chapman and Hall Ltd. and, Science Paperbacks, London.
- [6] **Rawson, H.**, 1980. Properties and Applications of Glass, First Edition, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York.
- [7] **Lewis, M.H.** , 1989. Glasses and Glass Ceramics, Chapman and Hall, London, New York, U.S.A.
- [8] **Karasu, B., Ay, N.**, 2000. Cam Teknolojisi, Milli Eğitim Basımevi, Ankara.
- [9] **Tooley, F.V.**, 1974, The Handbook of Glass Manufacture, Volume II Books For Industry, Inc.
- [10] **Demirkesen, E.** , 1992. Camlar ve Cam Seramikler Ders Notları, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [11] **Demirkesen, E.**, 2003. Camlar ve Cam Seramikler Ders Notları, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [12] **Simmons, J.H., Uhlman, D.R., Beall, G.H.**, Advances in Ceramics, Nucleation and Crystallization in Glasses, Vol:4
- [13] **Strnad, Z.**, 1986. Glass Ceramic Materials: Liquid Phase Separation, Nucleation and Crystallization in Glasses, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.
- [14] **Höland, W., Beall, G.**, 2002. Glass-Ceramic Technology, First Edition, American Ceramic Society, USA.

- [15] **Yılmaz, Ş.** , 1997. Volkanik Bazalt Kayaçlarından Cam Seramik Malzeme Üretim Koşullarının Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [16] **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*.
- [17] **Shi, Z.M., Liang, K.M. and Gu, S.R.**, 2000. Effects of CeO<sub>2</sub> on phase transformation towards cordierite in MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system, China.
- [18] **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.
- [19] **Onaran, K.** , 1999. Malzeme Bilimi , İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [20] **Mahantappa, S.J. , Madhumita, G. , Arjun, S.** , 2001. Dielectric Measurement on magnesium aluminum silicate glass-ceramics prepared by different routes, India.
- [21] **Taruta, S. , Hayashi, T. , Kitajima, K.**, 2003. Preparation of machinable cordierite/mica composite by low temperature sintering, Japan.
- [22] Accuratus Corp. Data Sheets About Macor, 2002. USA.
- [23] **Jahanmir, S., Dong, X.**, 1995. Case Study: Wear Mechanism of a Dental Glass Ceramic, *Wear*, **181-183**, 821-825
- [24] **Devendra Kumar, C.R. Gautam, Om Parkash**, 2006. Preparation and dielectric characterization of ferroelectric glass ceramics, *Applied Physics Letters* 89, 112908

## **ÖZGEÇMİŞ**

1980 Yılında İstanbul'da doğan Batu ORBAY, 2004 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü ve Elektrik-Elektronik Fakültesi Elektronik ve Haberleşme Mühendisliği Bölümünü bitirip aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Malzeme Mühendisliği Programında Yüksek Lisans eğitimine başlamıştır.