

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LS₂ (Li₂O.2SiO₂) - LZS (Li₂O.ZnO.SiO₂) CAM-SERAMİKLERİNİN
KONTROLLÜ KRİSTALİZASYON DAVRANIŞLARI VE
MİKROYAPILARINA P₂O₅ İLAVESİNİN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aylin KARCI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

EKİM 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LS₂ (Li₂O.2SiO₂) - LZS (Li₂O.ZnO.SiO₂) CAM-SERAMİKLERİNİN
KONTROLLÜ KRİSTALİZASYON DAVRANIŞLARI VE
MİKROYAPILARINA P₂O₅ İLAVESİNİN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Aylin KARCI
(506101401)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN

EKİM 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101401 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Aylin KARCI**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**LS₂ (Li₂O.2SiO₂) - LZS (Li₂O.ZnO.SiO₂) Cam-Seramiklerinin Kontrollü Kristalizasyon Davranışları ve Mikroyapılarına P₂O₅ İlavesinin Etkisi**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr.Erdem DEMİRKESEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Gültekin GÖLLER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 3 Ekim 2012
Savunma Tarihi : 18 Ekim 2012

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince, vermiş olduğu bilgiler, göstermiş olduğu ilgi ve tüm yardımları için değerli danışman hocam Prof.Dr.Erdem DEMİRKESEN'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında SEM analizleri için yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr.Gültekin GÖLLER ve Talat ALPAK'a, çalışmalarım boyunca yol gösteren ve yardımcı olan Araş. Gör. Önder GÜNEY'e, deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan ve destek veren M. Şamil ÇINAR'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu tez çalışmasını yapabilecek bilgi ve altyapıyı bana kazandıran İ.T.Ü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü hocalarına teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca vermiş olduğu destekten dolayı TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bugünlere gelmemi sağlayan ve her zaman yanımda olan, eğitim hayatım boyunca ilgisini ve desteğini benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ekim 2012

Aylin KARCI
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
SEMBOL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı.....	1
2. CAM.....	3
2.1 Camın Tanımı ve Tarihçesi.....	3
2.2 Camların Yapıları.....	4
2.3 Camlarda Faz Dönüşümleri.....	5
2.3.1 Kristalizasyon.....	6
2.3.1.1 Homojen çekirdeklendirme.....	7
2.3.1.2 Heterojen çekirdeklendirme.....	8
2.3.1.3 Kristal büyümesi.....	9
2.3.2 Faz ayrışması.....	10
3. CAM-SERAMİKLER.....	13
3.1 Cam-Seramiklerin Tanımı ve Tarihçesi.....	13
3.2 Cam-Seramik Üretimi.....	14
3.2.1 Klasik cam-seramik üretim yöntemi.....	15
3.2.1.1 Camın üretimi.....	15
3.2.1.2 Camın şekillendirilmesi.....	16
3.2.1.3 Camın kontrollü kristalizasyonu.....	16
3.2.2 Toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi.....	18
3.2.3 Sol-jel yöntemi ile cam ve cam-seramik üretimi.....	18
3.3 Cam-Seramik Üretimi için Cam Seçimi.....	19
3.3.1 Camın ergime ve işlenme özellikleri.....	19
3.3.2 Camın kimyasal kararlılığı.....	19
3.3.3 Camın kristalizasyon özelliği.....	20
3.4 Cam-Seramik Üretiminde Kullanılan Çekirdeklendiriciler ve Özellikleri.....	20
3.5 Cam-Seramiklerin Genel Özellikleri.....	21
3.5.1 Mikroyapı ve porozite.....	21
3.5.2 Yoğunluk.....	22
3.5.3 Kimyasal kararlılık.....	22
3.5.4 Mukavemet.....	22
3.5.5 Sertlik ve aşınma dayanımı.....	23
3.5.6 Isıl genleşme özellikleri.....	23

3.6 Cam-Seramiklerin Kullanım Alanları.....	24
3.7 LS ₂ (Li ₂ O.2SiO ₂) Cam-Seramikleri ve Yapılan Çalışmalar.....	26
3.8 LZS (Li ₂ O.ZnO.SiO ₂) Sisteminden Geliştirilen Cam-Seramikler.....	32
3.8.1 Li ₂ O.ZnO.SiO ₂ sisteminde faz dengeleri.....	33
3.8.2 Li ₂ O.ZnO.SiO ₂ camlarının kristalizasyonu	34
3.8.3 Li ₂ O.ZnO.SiO ₂ cam-seramiklerinin özellikleri ve yapılan çalışmalar	35
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
4.1 Cam Bileşiminin Hazırlanması.....	39
4.2 Camların Diferansiyel Termal Analizleri.....	41
4.3 Optimum Çekirdeklenme Sıcaklığının Belirlenmesi	41
4.4 Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	41
4.5 Kristalizasyon Isıl İşlemleri.....	42
4.6 X-Işınları Analizleri.....	44
4.7 Mikroyapı Analizleri.....	44
4.8 Isıl Genleşme Katsayısının Belirlenmesi	44
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	45
5.1 Bileşimlerin Camlaşma ve Döküm Özellikleri	45
5.2 Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları	46
5.3 Cam Numunelerin Aktivasyon Enerjileri.....	50
5.4 Cam ve Cam-Seramiklerin Isıl Genleşme Özellikleri	56
5.5 Camların Kristalleşme Davranışları – X-Işınları Analizleri	59
5.6 Cam-Seramiklerin Mikroyapıları.....	68
6. GENEL SONUÇLAR	75
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	79

KISALTMALAR

ASTM	: Amerika Malzeme ve Test Standartları Kurumu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
HCA	: Hidroksikarbonat Apatit
LZS	: Lityum Çinko Silikat
LS₂	: Lityum Disilikat
LAS	: Lityum Alümina Silikat
LS	: Lityum Silikat

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Deneysel çalışmalarda hazırlanan camların bileşimleri(% ağı).	40
Çizelge 4.2 : GP1, GP2 ve GP3 bileşimlerine uygulanan kristalizasyon ısı işlemleri.	43
Çizelge 5.1 : DTA sonuçlarına göre cam bileşimlerinin cam geçiş (T_g) ve kristalizasyon sıcaklıkları (T_p).	46
Çizelge 5.2 : Belirlenen çekirdeklendirme ve kristalizasyon sıcaklıkları	50
Çizelge 5.3 : Aktivasyon enerjisi için değişik ısıtma hızlarında yapılan DTA analizleri.....	51
Çizelge 5.4 : GP1, GP2 ve GP3 için bulunan ΔT değerleri.	55
Çizelge 5.5 : Cam bileşimlerinin Kissenger, Ozawa ve Modifiye-Kissenger yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjileri ve “n” değerleri.	56
Çizelge 5.6 : GP1, GP2 ve GP3 cam numunelerinin ısı genleşme katsayı değerleri	58
Çizelge 5.7 : GP1 cam-seramik numunelerinin ısı genleşme katsayı değerleri	58
Çizelge 5.8 : GP2 cam-seramik numunelerinin ısı genleşme katsayı değerleri.....	59
Çizelge 5.9 : GP1, GP2 ve GP3 bileşimlerine uygulanan kristalizasyon ısı işlemleri.	66

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisi.....	4
Şekil 2.2 : Camlarda görülen faz dönüşümleri.....	6
Şekil 2.3 : Camlarda faz ayrışmasının görüldüğü bileşim-sıcaklık-serbest enerji diyagramı.....	11
Şekil 3.1 : Cam-seramik üretiminde uygulanan kontrollü kristalizasyon ısı işleminin ısı diyagramı.....	17
Şekil 3.2 : Cam-seramiklerden üretilen teleskop aynası.....	25
Şekil 3.3 : Kompozit kalıp üzerine yerleştirilmiş lityum disilikat cam-seramik diş yapısı	25
Şekil 3.4 : $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ faz diyagramı (% ağırlık, °C).....	27
Şekil 3.5 : Lityum disilikat cam-seramiğinden diş implantı	29
Şekil 3.6 : Lityum disilikatın ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) tabakalı yapısı	30
Şekil 3.7 : Headley ve Loehman'a göre Li_3PO_4 (LP) kristalleri üzerinde (a) Li_2SiO_3 (LS)'nin epitaksiyal büyümesi (b) $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (LS ₂)'nin epitaksiyal büyümesi	31
Şekil 3.8 : $\text{Li}_2\text{O.ZnO.SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi.....	32
Şekil 3.9 : $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ sisteminin faz denge diyagramı.....	33
Şekil 3.10 : LZS cam-seramik metal bağlantısı	35
Şekil 3.11 : LZS cam-seramik, Cu, SS-321 alaşımı sızdırmaz bağlantısı	37
Şekil 5.1 : GP1, GP2, GP3 cam numunelerinin çekirdeklendirme ısı işleminin ısı diyagramları.....	45
Şekil 5.2 : (a) GP1, (b) GP2, (c) GP3 bileşimindeki kaba (-1,6 + 1 mm) ve ince (40 µm altı) taneli cam tozlarının 10 K/dak'lık ısıtma hızına sahip DTA diyagramları.....	47
Şekil 5.3 : (a) GP1, (b) GP2, (c) GP3 bileşimlerine ait çekirdeklendirme sıcaklığı için DTA diyagramları.	49
Şekil 5.4 : (a) GP1, (b) GP2, (c) GP3 bileşimlerine ait çekirdeklenme sıcaklıkları ..	50
Şekil 5.5 : Kissenger yöntemine göre (a) GP1, (b) GP2, (c) GP3 için aktivasyon enerjisi grafikleri.....	52
Şekil 5.6 : Ozawa yöntemine göre (a) GP1, (b) GP2, (c) GP3 için aktivasyon enerjisi grafikleri.	53
Şekil 5.7 : Modifiye-Kissenger yöntemine göre (a) GP1, (b) GP2, (c) GP3 için aktivasyon enerjisi grafikleri.	55
Şekil 5.8 : (a) GP1, (b) GP2, (c) GP3'ün dilatometrik ölçüm diyagramları.....	57
Şekil 5.9 : (a), (b), (c), (d) GP1 numunesinin uygulanan ısı işlemlere göre XRD sonuçları. (o= LS ₂ ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), *= LZS ($\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$), x= SiO_2 , += LS (Li_2SiO_3))	61
Şekil 5.10 : (a), (b), (c), (d) GP2 numunesinin uygulanan ısı işlemlere göre XRD sonuçları. (o= LS ₂ ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), *= LZS ($\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$), x= SiO_2).	63
Şekil 5.11 : (a), (b), (c), (d) GP3 numunesinin uygulanan ısı işlemlere göre XRD sonuçları. (o= LS ₂ ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), *= LZS ($\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$), x= SiO_2)	65

Şekil 5.12 : (a) GP1, (b) GP2, (c) GP3, numunelerinin uygulanan kristalizasyon ısıt işlemleri sonucu XRD diyagramları (o= LS_2 ($Li_2Si_2O_5$), *= LZS (Li_2ZnSiO_4), x= SiO_2)	67
Şekil 5.13 : 460°C/1 saat + 650°C/ 1 saat ısıt işlem uygulanmış GP1 cam-seramiği SEM görüntüsü	68
Şekil 5.14 : 460°C/1 saat + 650°C/3 saat ısıt işlem uygulanmış GP1 cam-seramiği SEM görüntüsü	69
Şekil 5.15 : 460°C/1 saat + 650°C/3 saat + 750°C/1 saat ısıt işlem uygulanmış GP1 cam-seramiği SEM görüntüsü.....	69
Şekil 5.16 : 460°C/1 saat + 650°C/3 saat + 750°C/2 saat ısıt işlem uygulanmış GP1 cam-seramiği SEM görüntüsü.....	69
Şekil 5.17 : 460°C/1 saat + 650°C/3 saat + 850°C/1 saat ısıt işlem uygulanmış GP1 cam-seramiği SEM görüntüsü.....	70
Şekil 5.18 : 470°C/1 saat + 650°C/ 1 saat ısıt işlem uygulanmış GP2 cam-seramiği SEM görüntüsü	70
Şekil 5.19 : 470°C/1 saat + 650°C/3 saat ısıt işlem uygulanmış GP2 cam-seramiği SEM görüntüsü.	70
Şekil 5.20 : 470°C/1 saat + 650°C/3 saat + 750°C/1 saat ısıt işlem uygulanmış GP2 cam-seramiği SEM görüntüsü.....	71
Şekil 5.21 : 470°C/1 saat + 650°C/3 saat + 750°C/2 saat ısıt işlem uygulanmış GP2 cam-seramiği SEM görüntüsü.....	71
Şekil 5.22 : 470°C/1 saat + 650°C/3 saat + 850°C/1 saat ısıt işlem uygulanmış GP2 cam-seramiği SEM görüntüsü.....	71
Şekil 5.23 : 480°C/1 saat + 650°C/1 saat ısıt işlem uygulanmış GP3 cam-seramiği SEM görüntüsü	72
Şekil 5.24 : 480°C/1 saat + 650°C/1 saat ısıt işlem uygulanmış GP3 cam-seramiği SEM görüntüsü	72
Şekil 5.25 : 480°C/1 saat + 650°C/3 saat + 750°C/2 saat ısıt işlem uygulanmış GP3 cam-seramiği SEM görüntüsü.....	72
Şekil 5.26 : 480°C/1 saat + 650°C/3 saat + 750°C/2 saat ısıt işlem uygulanmış GP3 cam-seramiği SEM görüntüsü.....	73
Şekil 5.27 : 480°C/1 saat + 650°C/3 saat + 750°C/2 saat ısıt işlem uygulanmış GP3 cam-seramiği SEM görüntüsü.....	73

SEMBOL LİSTESİ

μm	: Mikrometre
MPa	: Megapaskal
mm	: Milimetre
*	: LZS
o	: LS_2
+	: LS
x	: Quartz
a	: Isıtma hızı ($^{\circ}\text{C}/\text{dak}$)
T_p	: Kristalizasyon pik sıcaklığı, $^{\circ}\text{K}$
E	: Aktivasyon Enerjisi, kJ/mol
R	: Gaz sabiti $\text{J}/\text{mol K}$
ΔT	: Kristalizasyon sıcaklığını ifade eden pikin yarı uzunluğundaki pik genişliğinin sıcaklık farkı cinsinden ifadesi
n	: Kristalizasyon mekanizmasını ifade eden parametre
T_m	: Erime sıcaklığı

LS₂ (Li₂O-2SiO₂) -LZS (Li₂O-ZnO-SiO₂) CAM SERAMİKLERİNİN KONTROLLÜ KRİSTALİZASYON DAVRANIŞLARI VE MİKROYAPILARINA P₂O₅ İLAVESİNİN ETKİSİ

ÖZET

Cam-seramikler, uygun bileşimdeki camların kontrollü kristalizasyonu ile elde edilen çok kristalli malzemelerdir. Başlangıçta cam olan bir malzemeye, çekirdeklendirici ilave edilerek veya kendiliğinden çekirdeklenebilme kabiliyeti olan özel bir bileşim hazırlayarak çekirdek oluşturulması sonucu meydana gelirler. Cam içerisinde kristal fazların çekirdeklenme ve büyümelerini sağlayan uygun ve dikkatli bir ısıtma işlemiyle kristalizasyon gerçekleştirilir. Ana cam içinde çökelen kristallerin boyutlarının küçük olması, sıfır veya sıfıra yakın düzeyde porozite içermeleri, bu tür malzemelerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkidir. Bu özelliklerinden dolayı cam seramikler endüstrinin birçok alanında önemli uygulama potansiyeli kazanmışlardır.

Bu çalışmada incelenen Li₂O.2SiO₂ (LS₂) esaslı cam seramikler, çok bileşimli sistemler içerisinde kullanıldığında üstün mekanik ve optik özellikler göstermektedir. Bu özelliklerinden dolayı dental implant uygulamalarında tercih edilmekte ve kullanılmaktadır. Li₂O.ZnO.SiO₂ (LZS) esaslı cam-seramikler ise, çok bileşimli sistemler içinde yüksek mekaniksel mukavemet gösterebilen, ısıtma genleşme katsayıları geniş sınırlar içinde değişebilen ($50-200 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) cam-seramiklerdir. Li₂O.ZnO.SiO₂ yapısındaki cam seramikler yüksek ısıtma genleşme özellikleri nedeniyle, metal ve alaşımları üzerine kaplama amacıyla ve hava geçirmez, sızdırmaz cam seramik-metal conta uygulamalarında kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, LS₂-LZS-CaO sistemine ağırlıkça %1, 2 ve 3 oranında çekirdeklendirici P₂O₅ ilavesinin ve uygulanan ısıtma işlemleri; camların kristalizasyon ve ısıtma genleşme davranışları ile mikroyapılarına etkisi belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda, yüksek saflıkta (Merck kalitesi) SiO₂, Li₂(CO₃), ZnO, P₂O₅/Ca₃(PO₄)₂, Ca(CO₃)/CaO tozları kullanılmıştır. Çekirdeklenme katalisti olarak kullanılan P₂O₅; % 80 LS₂ - % 18 LZS - %2 CaO bileşimindeki orijinal camda LZS'nin yerini % 1, 2, 3, oranlarında alacak şekilde hesaplanarak üç farklı cam bileşimi hazırlanmıştır. Bu bileşimler P₂O₅ içeriklerine göre GP1, GP2, GP3 (% 1, 2 ve 3 mol P₂O₅) simgeleriyle gösterilmiştir. İlk olarak her bir bileşim için, saf başlangıç malzemeleri kullanılarak hazırlanan ve 1350°C'de dökülen cam numunelerine, Diferansiyel Termal Analiz (DTA) çalışmaları temel alınarak ısıtma işlemleri uygulanmıştır. Ardından her bileşim için kristalizasyon sırası ve sonuç kristalizasyon ürünleri, X-ışınları difraktometresi (XRD) ile tespit edilmiştir. Daha sonra numunelerin ısıtma genleşme katsayılarının belirlenmesi ve karşılaştırılması için dilatometre analizleri yapılmıştır. Ayrıca uygulanan ısıtma işlemleri sonucunda numunelerin gösterdikleri kristalizasyon davranışları taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar P₂O₅ içeriğine göre yorumlanmıştır.

Deneysel çalışmalar sonucunda; her bir bileşimde yapıyı oluşturan LS_2 ve LZS fazları birlikte kristalleşmektedir. DTA diyagramındaki tek ekzotermik pik sıcaklığı her iki fazın birlikte kristalleştiğini göstermektedir. Ancak bu fazların oluşum hızlarında önemli bir farklılık mevcut olmuştur. GP3 bileşiminde ısıtma işlemleri esnasında çatlama meydana gelmiş olup, bunun LZS'nin anizotropik ısı genleşme özelliğinden kaynaklandığı düşünülmüştür. SEM görüntüleri incelendiğinde, GP1 bileşimindeki numunelerde yüksek miktardaki LS_2 fazının varlığından dolayı, düşük sıcaklıklarda sferülitik morfoloji gözlenirken sıcaklık artırıldığında yeniden kristalleşme sonucu sferülitik yapının bozulduğu ve daha ince bir mikroyapının elde edildiği tespit edilmiştir. GP2 bileşimindeki numunelerde sferülitik yapı gözlenmezken yeniden kristalleşmiş ve ince bir mikroyapı gözlenmiştir. GP3 bileşiminde, kristalizasyon ısıtma işlemi aşamasında numunede çatlama meydana geldiğinden dolayı, daha düzgün bir yüzeye sahip olan sadece 2 numuneden SEM görüntüleri alınabilmiştir ve bu numunelerde de sferülitik yapıya rastlanmamış, çok ince mikroyapılar gözlenmiştir. DTA çalışmalarıyla belirlenen aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında, çekirdeklenme katalisti olarak kullanılan P_2O_5 miktarının % 1'den % 3'e çıkarılması durumunda, kristalizasyon aktivasyon enerjilerinde artma görülmektedir. Bu artış "cam yapıcı" oksit olarak bilinen P_2O_5 'in camın şebeke yapısına kararlılık kazandırma etkisiyle ilgilidir. Ayrıca aktivasyon enerjisi hesaplamalarından her üç bileşimin de hacimsel bir kristalizasyon gösterdiği belirlenmiştir. Her üç cam bileşiminin ısı genleşme katsayıları ise birbirine yakın değerlerde bulunmuştur.

THE EFFECT OF P_2O_5 ON THE CONTROLLED CRYSTALLIZATION AND MICROSTRUCTURE OF LS_2 ($Li_2O-2SiO_2$) - LZS ($Li_2O-ZnO-SiO_2$) GLASS-CERAMICS

SUMMARY

Glass-ceramics are multi-crystalline materials which are obtained via controlled crystallization of glass of convenient composition. They are produced by the addition of nucleation catalyst to a material originally being from glass structure, or by preparing a special composition having the ability of self-nucleation. Crystallization is carried out by means of a suitable and careful thermal processing program which ensures nucleation and growth of crystal phases inside the glass. The object of the heat-treatment process is to convert the glass into a microcrystalline ceramic having properties superior to these of the original glass. Controlled heat treatment consists of two steps; nucleation and crystal growth. The first stage of the process involves heating the glass from room temperature to the nucleation temperature. The optimum nucleation temperature generally seems to lie within the range of temperature corresponding with viscosities of 10^{11} to 10^{12} poises. The period of time for which the glass is maintained at the nucleation temperature will usually be from 0.5 to 2 hours, although longer periods may not have a detrimental effect. Nucleation may be homogeneous or heterogeneous and it is important to distinguish between the two types. In homogeneous nucleation, the first tiny seeds are of the same constitution as the crystals which grow up on them, but in heterogeneous nucleation the nuclei can be quite different chemically from the crystals which are deposited. One of the chief requirements for a crystallization catalyst or nucleation agent is that it must be capable of existing in the glass in the form of a dispersion of particles of colloidal dimensions. There are a number of metals and oxides that can be used as nucleation catalyst. Following the nucleation stage, the temperature of the glass is increased at a controlled rate sufficiently slowly to permit crystal growth to occur so that deformation of the glass article will not take place.

An obvious change brought about by the heat-treatment is the conversion of the transparent glass to an opaque polycrystalline material. Also, the thermal expansion coefficients of glass-ceramics are generally different from those of the parent glasses. Perhaps the most striking and important change in characteristics which is brought about by the crystallization heat treatment is the increase of mechanical strength. Generally speaking, the electrical properties of glass-ceramics are superior to those of the parent glasses and in particular the electrical resistivities are higher and electric losses are lower.

The most important factors improving the mechanical properties of this type of materials such as toughness, impact resistance, corrosion are that the precipitated crystals inside the main glass are small in size and include zero or near-zero porosity. Applicability of thermal processing to a wide range of glass and its capability of generating crystals of different types at controlled ratios are two important features

of glass-ceramics process. Due to these properties, physical characteristics of glass-ceramics can be modified in a controlled way as well. This offers an important advantage in terms of the development of glass-ceramics for different applications.

At the present time, glass-ceramics find application in a number of advanced technology field due to their superior resistance to corrosion and abrasion as compared to metals, and their superior resistance to impact and toughness as compared to glass. Some of these applications are the biomedical applications, super-conductive materials, materials with a high dielectric constant, material connections and the bedding applications in electronics.

$\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ (LS_2)-based glass ceramics examined in this study show superior mechanical and optical properties when used inside multi-component systems. Due to these properties, they are preferred and used in dental implant applications. Lithium disilicate is an interesting phase since it grows with a spherulitic morphology at relatively low temperatures and recrystallises at higher temperatures giving more desirable microstructure. On the other hand, $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ (LZS)-based glass ceramics can exert high mechanical resistance, their thermal expansion coefficients varying in a wide range ($50\text{-}200 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$). Glass ceramics with $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ structure are used for coating and sealing applications due to their high thermal expansion capability.

In this study, effect of the addition of 1, 2 and 3% w/w nucleation catalyst P_2O_5 and the applied thermal processes on the crystallization and thermal expansion behavior of glasses as well as their microstructure was investigated. High purity (Merck quality) SiO_2 , $\text{Li}_2(\text{CO})_3$, ZnO , $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{CO})_3/\text{CaO}$ powders were used in the experimental studies. In this study, three different glass composition are prepared from original glass composition of 80% LS_2 -18% LZS -2% CaO . In these glass compositions, nucleation catalyst P_2O_5 exist in 1, 2, 3% ration instead of LZS . These compositions were represented by the symbols GP1, GP2, GP3 (1, 2 and 3% P_2O_5) with respect to their P_2O_5 contents.

Firstly, for each composition, glass samples prepared using pure starting materials and poured at 1350°C were thermally processed based on Differential Thermal Analysis (DTA) studies. Thereafter, crystallization sequence and resulting crystallization products were determined for each composition by means of X-ray diffractometer (XRD). Then, dilatometer analyses were conducted to determine and compare the thermal expansion coefficients of samples. In addition, crystallization behavior of samples at the end of the applied thermal processes was examined by the help of scanning electron microscope (SEM). The obtained results were evaluated with respect to P_2O_5 content.

The experimental studies revealed that the first crystallization product at each composition was the $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (LS_2) phase and $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ (LZS) while the other crystallization products were Li_2SiO_3 (LS) and α -quartz at the composition GP1 and α -quartz at the compositions GP2 and GP3. The crackings in the composition GP3 occurred during the thermal processing were attributed to the thermal expansion properties of LS_2 and LZS present in the structure. SEM images demonstrated that spherulitic morphology was present at low temperatures due to the presence of high amounts of LS_2 phase at the composition GP1, whereas spherulitic structure was disrupted and a thinner microstructure was generated as a result of recrystallization when the temperature was increased. Spherulitic structure was not observed in the samples with the composition GP2, while a re-crystallized and thinner microstructure

was observed. Since some crackings occurred in the sample during the stage of crystallization thermal processing of the composition GP3, SEM images could be taken only from 2 samples with more regular surfaces, which had no spherulitic structure, but had microstructures in the form of droplets. Comparison of the activation energies determined by the DTA studies revealed that the increase of the amount of nucleation catalyst P_2O_5 from 1% to 3% resulted in increases of the crystallization activation energies. This increase was related to P_2O_5 which is known as the “glass forming” oxide and gives stability to the framework of glass.

1. GİRİŞ

1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Cam seramikler; kristalleşmeye uygun camlara, çekirdeklenme ve kristal büyümesi aşamalarından oluşan kontrollü bir ısıtma işlemi uygulanmasıyla üretilen mikrokristalin malzemelerdir. Kristalleşen fazların tane boyutu birkaç μm seviyesinde olabileceği gibi mikron altı boyutlarda üretim de mümkündür. Ana cam içerisinde çökelen kristallerin boyutlarının küçük olması cam seramiklerin tokluk, darbe direnci, aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkidir [1]. Yapıda istenen büyüklükte ve düzende kristal oluşumu için 1 cm^3 hacimde yaklaşık $10^{12} - 10^{15}$ çekirdek oluşumu gerekmektedir. Bu yoğunlukta ve çoklukta çekirdek oluşumu için cama ergitme ve şekillendirme süreci esnasında çekirdeklendiriciler ilave etmek gerekir. Çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek camın kristalizasyonunda önemli rol oynayan çekirdeklendiricilerden en önemlileri; TiO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , ZrO_2 oksitleri ile platin grubu metalleri, floritler ve diğer asil metallerdir [2].

Isıtma işleminin geniş bir bileşim aralığındaki camlara uygulanabilirliği ve böylece kontrollü oranlarda değişik tipte kristallerin elde edilebilme imkanı, cam-seramik prosesinin önemli bir özelliğidir. Bu özellik sayesinde cam-seramiğin fiziksel özellikleri de kontrollü bir şekilde değiştirilebilir. Bu durum değişik uygulamalara yönelik cam-seramiklerin geliştirilmesi açısından önemli bir avantaj sağlar [1].

Günümüzde cam-seramikler; metallere kıyasla üstün korozyon ve aşınma dayanımı, camlara göre üstün darbe direnci ve tokluk özelliklerinden dolayı birçok ileri teknoloji alanında uygulamaya sahiptir. Biyomedikal uygulamalar, süper iletken malzemeler, yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler, malzeme bağlantıları, elektronikte altlık uygulamaları bunlardan bazılarıdır [2].

Bu çalışmada incelenen $\text{Li}_2\text{O}.\text{ZnO}.\text{SiO}_2$ esaslı cam seramikler yüksek mekaniksel mukavemet gösterebilen, ısı genleşme katsayıları geniş sınırlar içinde değişebilen ve P_2O_5 ile ekirdeklendirilen cam-seramiklerdir. Bu çalışmanın amacı; $\text{LS}_2\text{-LZS-CaO}$ sistemine ağırlıkça %1, 2 ve 3 oranında çekirdeklendirici P_2O_5 ilavesinin ve uygulanan ısı işlemlerin; camların kristalizasyon ve mikroyapıları ile ısı genleşme davranışlarına etkisinin; diferansiyel termal analiz (DTA), x-ışınları difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve dilatometrik analizler kullanılarak incelenmesidir.

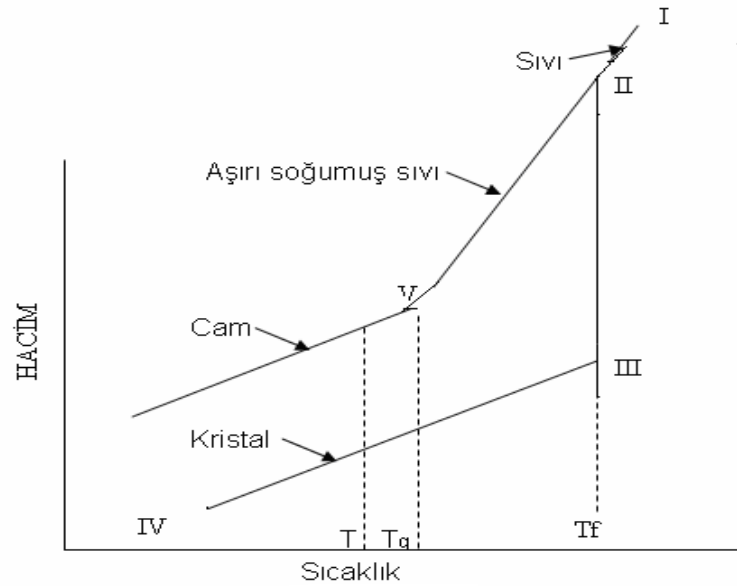
2. CAM

2.1 Camın Tanımı ve Tarihçesi

Camlar genel olarak, “bir sıvının aşırı soğutulması ile elde edilen amorf katılar” şeklinde tanımlanmaktadır [3]. Organik ve inorganik kökenli hammaddelerin belirli oranlarda karıştırılıp, yüksek sıcaklıklarda ergitilmesiyle meydana gelen homojen ve saf eriyiğin, oda sıcaklığında kristalleşmesine imkan vermeden ani bir şekilde soğutulmasıyla oluşan amorf bir yapıya sahip malzemeye cam denir. ASTM (American Society for testing Materials) tarafından yapılan resmi tanıma göre ise cam, “soğuma sonucunda kristallenmeden katılaştıran inorganik bir ergime ürünü” olarak belirtilmiştir [2]. Cam insanoğlunun keşfettiği ve ürettiği en eski malzemelerden biridir. İnsanoğlunun camı ilk kez ne zaman kullandığı konusunda çeşitli iddialar bulunmaktadır. İlk olarak M.Ö. 3000-4500 yılları arasında Mezopotamya ve Mısır’da üretildiği günümüze kadar yapılan arkeolojik kazılarla bulunan en eski cam ürünleriyle doğrulanmaktadır. Mısırdan sonra cam işçiliğinin gelişiminde cam üflemenin bulunması önemli rol oynamıştır. M.Ö. II. Yüzyılda bugünkü Suriye’de cam üflemenin keşfedilmesiyle camın günlük yaşamda kullanımı yaygınlaşmıştır. Roma İmparatorluğu döneminde cam Avrupa’ya yayılmış ve üretimi artmıştır. Roma döneminde ilk düz cam üretilmiştir [4]. Roma’nın çöküşünden sonra Bizanslılar ve Araplar cam üretiminde ön plana çıkmıştır. Bu dönemde camcılık üzerinde Orta Doğu ve İslami etkiler baskındır. Avrupa’da ise özellikle X. yüzyılın sonlarından itibaren Venedik önemli bir cam merkezi haline gelmiştir [5]. Camcılığın Avrupa’ya yayılmasıyla cam teknolojisi ilerlemiş, dekor tekniği yönünden önemli gelişmeler gerçekleştirilmiştir. Gelişmelerle birlikte artan cam talebinin karşılanmasında en önemli rol cam fırını teknolojisinin gelişimi olmuştur. 1863’de Siemens rejeneratif fırınının, 1870’de Beivs soğutma fırınının ve 1873’de Siemens tank fırınının gelişimi cam üretiminin artmasını sağlamıştır. Günümüz cam üretim teknolojisinin temellerinin 1820-1920 dönemi arasında atıldığı düşünülmektedir. Teknolojinin ve bilimsel çalışmaların ilerlemesiyle cam ile ilgili önemli uygulamalar özellikle son yüzyıl içerisinde gerçekleştirilmiştir [2,6].

2.2 Camların Yapıları

Cam yapısının oluşabilmesi için, erime sıcaklığının altına çok hızlı bir şekilde soğutulup, elde edilen aşırı soğutulmuş sıvının kristalizasyonunun engellenmesi gerekir. Bu sebeple kristalizasyon hızının kontrol altında tutulması gerekir. Camlaşan malzemelerde kristalizasyon hızı çok düşük olmalıdır [6]. Kristal malzemelerden farklı olarak camlar kesin bir erime sıcaklığı göstermezler. Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin soğuma sırasındaki durumları incelenerek kristalin, amorf ve sıvı durumda aralarındaki ilişki tespit edilmiştir. Bu ilişki şekil 2.1.'de gösterilmiştir [2].



Şekil 2.1: Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisi [7].

Ergimiş haldeki bir malzemenin sıvı halden soğutulması sırasında sıcaklığın sürekli azalması sonucu malzemenin hacminde de sürekli bir küçülme meydana gelir (I-II bölgesi). Kristalizasyonun başladığı T_f ile gösterilen katılma noktasına kadar hacim küçülmesi devam eder. Katılma noktasında kristalleşmenin meydana gelmesi ile birlikte hacimde belirgin bir azalmayla birlikte yoğunlukta artış meydana gelir (II-III bölgesi). Katılma noktasının altında sıcaklık azaltılmaya devam edildiğinde, hacimsel küçülme daha yavaş bir şekilde devam eder (III-IV bölgesi). Eğer malzeme çok hızlı bir şekilde aşırı soğutulabilirse, katılma noktasında kristalizasyon oluşmaz ve viskozitesi yüksek aşırı soğumuş sıvı elde edilir (II-V bölgesi). Hacim-

sıcaklık eğrisinde, Tg ile belirtilen kritik bir sıcaklıkta eğrinin eğiminde önemli bir değişim meydana gelir. Bu sıcaklık (Tg) “cam-geçiş sıcaklığı” veya “ dönüşüm sıcaklığı” olarak adlandırılır. Malzemede camsı yapı yalnızca bu sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda görülür. Tg sıcaklığında malzemede viskozite değeri çok yüksektir ve bu sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda malzemede vizkoelastik deformasyon gözlenir. Cam geçiş sıcaklığı malzemede soğuma hızına bağlı olarak değişir. Bu yüzden Tg sıcaklığını sabit bir nokta olarak değil, ‘dönüşüm aralığı’ olarak belirtmek doğrudur [2,8].

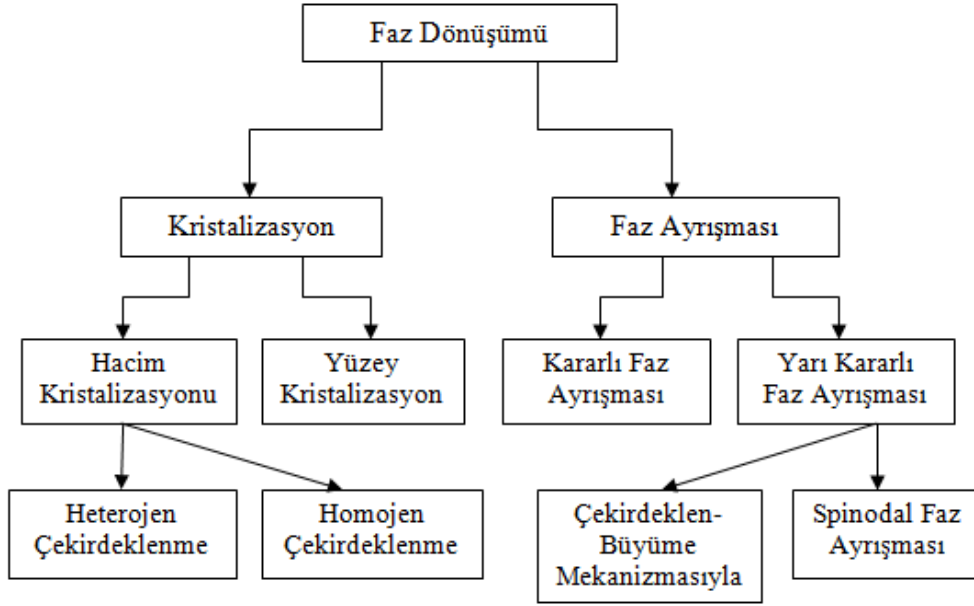
Camlar, tekrarı ve belirli bir simetrisi olmayan üç boyutlu şebeke yapısına sahiptir. Cam içinde temel yapı birimi genelde tetrahedrdir ve benzer bağlar arasındaki açılar her bir tetrahedrde farklı olup belirli sınırlar içinde değişir. Bağ açılarındaki bu farklılık atomlararası mesafenin değişmesine ve kristalin yapıdaki malzemelerin karakteristik özelliği olan simetri yapısının bozulmasına sebep olur [2].

Çok farklı kimyasal sistemlerle cam oluşturmak mümkündür. Ticari olarak en önemli grup oksit camlarıdır. Camlarda yapıya giren oksitler, yapının oluşumundaki işlevlerine göre gruplandırılabilirler. Bunlardan ilki; “şebeke veya cam yapıcı kasyonlar” olarak isimlendirilen, SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , V_2O_5 , As_2O_3 gibi oksitlerdir. Diğer bir grup ise “şebeke düzenleyici oksitler” olarak bilinen ve Na_2O , CaO , K_2O gibi alkali oksitlerin yanısıra MgO , BaO ve Li_2O ’i içeren gruptur. Bu şekilde yapıda bulunan şebeke düzenleyici oksitler, yapıdaki tetrahedrlerin birleştiği noktalardan bağları kopararak ara yer boşluklarında rasgele biçimde yer alırlar. Böylece şebeke yapısındaki elektriksel nötralizasyonu sağlarlar [8].

Camların yapılarında yer alan diğer bir oksit grubu ise “ara oksitler” olarak adlandırılır. Bu grubun tek başına cam yapma özelliği olmayıp şebeke yapısının oluşumunda yer alarak hem modifiye edici hem de şebeke yapıcı oksit özelliği gösterirler. Bu tür oksitlere örnek olarak Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 ve PbO verilebilir [1].

2.3 Camlarda Faz Dönüşümleri

Camlarda meydana gelen faz dönüşümlerini kristalizasyon ve faz ayrışması olarak iki ana grupta toplamak mümkündür. Şekil 2.2’de bu dönüşümler görülmektedir.



Şekil 2.2: Camlarda görülen faz dönüşümleri.

2.3.1 Kristalizasyon

Bir veya daha fazla sayıda kristal fazın cam fazından çekirdeklenip büyümesine kristalizasyon denir. Kristalizasyon sonucu oluşan fazlar camın başlangıç bileşimiyle aynı ya da farklı bileşimde olabilir [2].

Kristalizasyon prosesinde dönüşüm gerçekleşirken ilk olarak yapıdaki farklı merkezlerde çekirdekler oluşur. Ardından çekirdekler büyüyerek kristalleri meydana getirir. Çekirdeklenme sıvılarda var olan kısa mesafeli atomik düzenden uzun mesafeli düzenli bölgelerin oluşmasıdır. Bu düzenli bölgeler kritik bir boyuta ulaşıncaya kadar kararlılık kazanmazlar ve “embriyon” olarak isimlendirilirler. Kritik boyutu aşan embriyonlar kararlı hale gelir ve “çekirdek” olarak isimlendirilir. Çekirdekler kristalizasyonun ikinci aşamasında büyürler [9].

Camlarda kristalizasyon yüzey kristalizasyonu ve hacim kristalizasyonu olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşebilir. Yüzey kristalizasyonu, cam ile atmosfer arasındaki arayüzeyde çekirdeklenmiş olan fazların arayüzeye dik yönde büyümesiyle meydana gelir. Hacim kristalizasyonunda ise, kristallerin büyümesi malzeme içindeki çekirdeklenme merkezlerinde başlayıp bütün iç yapı boyunca meydana gelir. Yüzey camların kristalizasyonunda önemli bir etkiye sahiptir. Yüzey kristalizasyonu hacim kristalizasyonundan çok daha hızlı olup, genellikle kristalizasyon yüzeyden başlar.

Hacim kristalizasyonu için birim hacimde bulunan çekirdek sayısı yüksek olmalıdır. Cam-seramik malzemelerde genellikle hacim kristalizasyonu tercih edilmekle birlikte kontrollü yüzey kristalizasyonu işlemlerinin uygulandığı cam bileşimleri de vardır. Hacim kristalizasyonunda yapıda çekirdeklenmeyi başlatan merkezler camı oluşturan bileşenlerden biriye bu çekirdeklenmeye “homojen çekirdeklenme” denir. Eğer çekirdeklenmeyi başlatan merkezler camın bileşenlerinden farklı yabancı maddeler ise buna “heterojen çekirdeklenme” denir. Genellikle hacimsel kristalizasyon homojen çekirdeklenme ile sağlanamaz. Cam üretiminde çekirdeklenme genellikle heterojen çekirdeklenme şeklinde meydana gelir [10].

2.3.1.1 Homojen çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenmenin oluşabilmesi için yapının denge erime sıcaklığının altına aşırı soğutulması ve çekirdek oluşumu için yapıdaki iki faz arasında bir arayüzeyin oluşması gerekir. Bu sebeple küçük partiküllerin oluşumu sistemde serbest enerjide bir artışa neden olur. Partiküller yeterli bir boyuta ulaştığında yeni bir fazın oluşumu ile sistemin toplam enerjisinde azalma sağlanır. Aşırı soğutulmuş bir sıvıdan küresel r yarıçaplı bir çekirdeğin oluştuğu kabul edilirse, dönüşüme ait serbest enerji değişimi denklem 2.1’de gösterilen ΔG ile ifade edilir.

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte,

ΔG = r yarıçaplı partiküllerin oluşması sonucu toplam serbest enerji değişimi

ΔG_v = hacimsel serbest enerji değişimi

γ = arayüzey enerjisini göstermektedir.

Formüldeki ilk terim r yarıçaplı çekirdeğin oluşumu sonucu meydana gelen serbest enerji değişimini gösterir ve katılaşma sıcaklığının altında her zaman negatiftir. İkinci terim ise çekirdeğin oluşumu ile yüzeyde meydana gelen enerji artışını ifade eder ve her zaman pozitiftir. r yarıçapındaki embriyonun kritik bir r^* boyutunu aşması ile homojen çekirdeklenmenin oluşması için aşılması gereken serbest enerji engeli denklem 2.2’de gösterilen ΔG^* ile ifade edilir.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (2.2)$$

Kritik yarıçap boyutu r^* değeri denklem 2.3 ile hesaplanır.

$$r^* = 2\gamma/\Delta G_v \quad (2.3)$$

Homojen çekirdeklenmede çekirdeğin oluşum hızı, birim hacimdeki kritik boyuttaki embriyo sayısına ve bu embriyolara atomların taşınım hızına bağlıdır. Birim hacimde meydana gelen çekirdeklenme hızı I , denklem 2.4. ile hesaplanır.

$$I = A \exp \left[-(\Delta G^* + \Delta G_a)/kT \right] \quad (2.4)$$

Bu denklemde,

A =sabit

ΔG_a = viskoz akma için gerekli aktivasyon serbest enerjisi

k = Boltzman sabiti

Embriyoların kararlı çekirdeklere dönüşmesi için taşınım gereklidir. Camın viskozitesi arttığında taşınım zorlaşır ve çekirdeklenme hızı düşer. Böylece termodinamik ve kinetik engellerin aşılmasıyla homojen çekirdeklenme ile kristalizasyonun gerçekleşmesi mümkün olur. Üç boyutlu şebeke yapısının olduğu SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 gibi cam yapıcı sistemlerde akışkanlık özelliği zayıftır. Cam bileşimine girdiğinde şebeke yapısını bozan oksitlerin kristalizasyona sebep olmaları yani camlaşma özelliğini düşürmeleri bu şekilde açıklanabilir [1,10]. Birçok cam yapıcı sıvı aşırı soğutulma ile homojen çekirdeklenme denklemlerine göre kristallenmez. Camlarda homojen çekirdeklenme ile kristalizasyon örnekleri nadirdir. Baryum-silikat camları bunlardan biridir ve BaSi_2O_5 bileşimindeki bir cam içten bir çekirdeklendirici olmaksızın kendi kendine kristallenir [2].

2.3.1.2 Heterojen çekirdeklenme

Heterojen çekirdeklenmede çekirdekler yabancı bir katının yüzeyinde oluşurlar. Yapıda hazır çekirdeklenme merkezlerinin varlığından dolayı, heterojen çekirdeklenme sonucu camların kristalizasyonu çok daha hızlı ve kolay meydana gelmektedir. Bu çekirdeklenme merkezleri; empüriteler, tane sınırları, yapı hataları şeklinde mevcut olabilir [11]. Bu tür heterojenlikler, yüzey enerjisi ile belirtilen çekirdeklenme engelini düşürürler. Heterojen çekirdeklenme için, çekirdeklenen kristalin faz ve çekirdeklenme katalisti arasındaki arayüzey geriliminin düşük olması gerekir. Arayüzey gerilimi düşürüldüğünde çekirdeklenmeye karşı termodinamik

engel oluşturan yüzey enerjisi küçülür ve düşük aşırı soğumalarda çekirdeklenme meydana gelir. Heterojen çekirdeklenmede sıvı ve kristalin faz arasında, ΔG_v olarak adlandırılan hacimsel serbest enerji değişimi ve ΔG_a olarak adlandırılan difüzyon aktivasyon enerjisi değişmez. Heterojen çekirdeklenmede katalistin yüzey etkisi, sıvı-kristal-katalist faz sınırlarının kesiştiği noktadaki θ açısı ile belirlenir [12]. Heterojen çekirdeklenmede serbest enerji değişimi denklem 2.5 ile gösterilebilir.

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G^* f(\theta) \quad (2.5)$$

Bu denklemde,

ΔG_{het}^* = heterojen çekirdeklenmede serbest enerji değişimi

ΔG^* = homojen çekirdeklenme serbest enerjisi

$f(\theta)$ ise katalist ve kristal çekirdek arasındaki temas açısına (θ)'ya bağlı olan bir fonksiyondur ve denklem 2.6 ile gösterilmiştir.

$$f(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 / 4 \quad (2.6)$$

Heterojen çekirdeklenme için termodinamik engel, homojen çekirdeklenme için geçerli olandan daha düşüktür. ($\Delta G_{het}^* < \Delta G^*$) ve bu engelin azalması θ değerine bağlıdır. Aşırı soğumuş sıvılarda kararlı hal heterojen çekirdeklenme hızı denklem 2.7'de verilmiştir [2].

$$I_{het} = n_s (kT/h) \exp \left[-(\Delta G_{het}^* + \Delta G_a) / kT \right] \quad (2.7)$$

Burada,

n_s = sıvının her bir birim hacmindeki katalist taneleri ile temastaki sıvı atomlarının toplam sayısı

h = Planck sabiti

k = reaksiyon hız sabiti

t = zamandır.

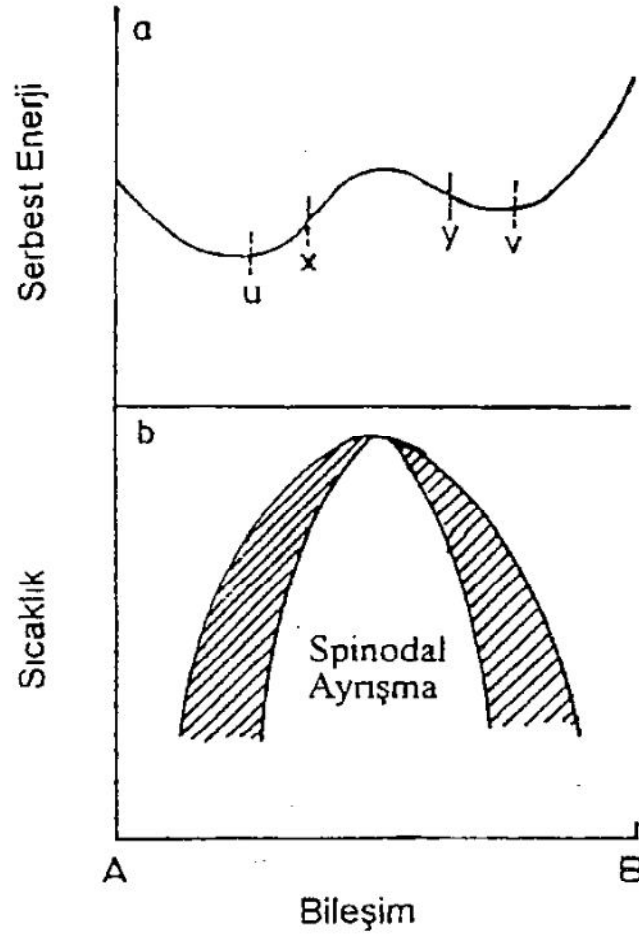
2.3.1.3. Kristal büyümesi

Kristalizasyonun ikinci aşamasını oluşturan kristal büyümesi, kararlılık kazanmış olan çekirdeklere atomik veya moleküler hareket ile taşınım sonucu gerçekleşir.

Atomların çekirdek yüzeyine taşınma hızı ve kristal yapısını oluşturma hızı büyüme hızını etkiler. Kristalin büyümesinde viskoziteye bağlı olan kinetik engel önem taşır. Sıcaklığın artması viskoziteyi düşürüp atomik hareketleri (difüzyon) arttırdığından büyüme hızı artar. Kristal büyüme aşamasının uygun bir süre içerisinde tamamlanması önemlidir. Büyüme hızı çok yüksek olduğunda ince taneli bir mikroyapının oluşma ihtimali azalır. Bu şekilde gerçekleşen tane büyümesi, küçük kristallerin yeniden çözünmesi ve büyük tanelerin daha ileri seviyede büyümeleri sonucu gerçekleşir [12]. Ayrıca amorf bir fazdan kristalin fazın veya fazların oluşumunun kolay veya zor olması cam bileşimi ile ilgilidir. Yapıda kristalin fazların oluşumu, atomik veya moleküler yeniden düzenlenmeyi gerektirdiğinden, basit yapılı camlarda kristalizasyon kolay iken, çok bileşenli karmaşık yapılı camlarda kristalleşme zorlaşır. Kristalleşen fazların büyüme hızında çekirdeklenme katalistinin de etkisi önemlidir. Bu etki, kristalleşen faz ile çekirdeklenme katalisti arasındaki arayüzey enerjisi ve çekirdek ile kristalleşen fazın latis parametresi arasındaki fark gibi faktörlere bağlıdır [11].

2.3.2 Faz ayrışması

Cam yapıcı bazı sistemlere uygulanan ısı işlemler kristal olmayan iki fazın ayrışmasına neden olabilir. Faz ayrışmalardan bazıları katı bazıları ise sıvı halde gerçekleşir. Faz ayrışması likidüs sıcaklığının üzerinde olursa “kararlı karışmazlık”, likidüs sıcaklığının altında meydana gelirse “yarı kararlı karışmazlık” veya “cam içinde cam fazı ayrışması” olarak tanımlanır. Likidüs sıcaklığının üzerinde meydana gelen kararlı karışmazlık sıvıların yoğunluklarına göre sıralanmasıyla meydana gelir. Likidüs sıcaklığının altında meydana gelen cam içinde cam faz ayrışmasında ise, camsı yapıda bileşimsel olarak farklı iki faz oluşur. Cam seramiklerin üretimi açısından önem taşıyan cam içinde cam faz ayrışması; çekirdeklenme - büyüme mekanizması ve spinodal faz ayrışması olarak iki şekilde görülebilir [2]. Camlarda faz ayrışmasının meydana geldiği bir ikili sistemde serbest enerji-bileşim ve sıcaklık-bileşim diyagramları Şekil 2.3’te gösterildiği gibidir.



Şekil 2.3: Camlarda faz ayrışmasının görüldüğü bileşim-sıcaklık-serbest enerji diyagramı [2].

Serbest enerji - bileşim diyagramında u ve v ile gösterilen iki minimum nokta, u-v aralığında faz ayrışmasının meydana geleceğini göstermektedir. Bu noktalardan çizilen ortak teğet ile serbest enerjide oluşan düşmenin bu faz ayrışmasının sonucu olduğu anlaşılabılır. Sıcaklık-bileşim diyagramında iki kubbeden dıştaki kubbe, serbest enerjinin sıcaklıkla değişimi sırasında u ve v noktalarının konumlarının yerini göstermektedir. Yani sıcaklık düştüğünde u ve v noktaları birbirinden ayrılırken kubbenin genişliği artar, sıcaklık yükseldikçe ise noktalar birbirine yaklaşır ve iki nokta birbiriyle çakışır. T_c kritik sıcaklığında noktalar çakışarak kubbenin tepesini oluşturur. Serbest enerji - bileşim diyagramında x ve y ile gösterilen noktalar ise büküm noktalarıdır. X ve y aralığındaki bölgede bileşimdeki küçük değişimler serbest enerjide azalmaya sebep olur ve büyüme eğilimindedirler. Bu bölge içinde meydana gelen faz ayrışması çekirdeklenmeye ihtiyaç duymaz ve spinodal faz ayrışması olarak adlandırılır. Sıcaklık-bileşim diyagramındaki içteki kubbe, serbest

enerjinin sıcaklıkla değişimi sırasında x ve y noktalarının konumlarının yerini göstermektedir. Kubbenin tepesinde T_c noktasında x ve y noktaları çakışır. İç ve dış kubbeler arasında yer alan bölgede ise bileşimde meydana gelen değişimler kararsızdır ve serbest enerjide artışa sebep olurlar. Bu aralıkta çekirdeklerin kararlılık kazanabilmeleri için kritik boyut engelini aşmaları gerekir. Bu açıklamaların ışığında Şekil 2.4'ten, camın ayrışma sıcaklığının üstündeki bir sıcaklıktan soğutulması esnasında önce çekirdeklenme-büyüme mekanizmasının, daha sonra ise spinodal faz ayrışması mekanizmasının geçerli olduğu bölgelerden geçileceği anlaşılmaktadır. Bu sebeple, normal bir soğutma yapılırken faz ayrışmasının spinodal faz ayrışmasından ziyade çekirdeklenme – büyüme mekanizması ile meydana gelmesi daha mümkündür [10].

Çekirdeklenme-büyüme mekanizması kristallerin çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasına benzerdir. Yeni faz çekirdekten başlayarak büyür ve bileşim ilk çekirdeğin bileşimiyle aynıdır. Büyüme sırasında fazlar arasında belirgin bir arayüzey vardır. Çekirdeklenen fazlar genellikle küresel morfolojiye sahiptir ve partikül boyutu ve partiküller arası mesafe düzensizdir. Ayrıca yapıda tanelerin birbirleri ile temas derecesi düşüktür. Spinodal faz ayrışmasında ise kristalizasyon için çekirdeklenmeye ihtiyaç duyulmaz. Faz ayrışması dengeye ulaşıncaya kadar, ayrılmış fazların bileşimleri değişir ve denge durumunda sabitlenir. Ayrışmanın ilk aşamalarında belirgin bir arayüzey mevcut değilken ileri aşamalarda arayüzey belirginleşir. Büyüyen kristaller iğnesel morfolojiye sahiptir ve tanelerin birbirleri ile temas derecesi yüksektir [1].

Faz ayrışmasının camlarda kristalizasyondan önce meydana gelmesi camın kristalizasyon davranışını ve mikroyapısını önemli derecede etkileyebilmektedir. Kristalizasyon aşamasında ayrılan fazlar heterojen çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler. Faz ayrışması sonucu çekirdeklenme için itici gücü oluşturan ve yüksek atomik hareketliliğe sahip olan arayüzeylerin oluşumu ile bu yüzeyler çekirdeklenme için tercihli konumlar haline gelirler. Bu sebeple faz ayrışması çekirdeklenmeyi teşvik edici bir etki gösterir. Böylece ayrılan fazların difüzyon aktivasyon enerjilerini yükselterek kristal büyüme hızını düşürmeleri sonucu, faz ayrışması gösteren camlarda kontrollü kristalizasyon ile ince bir mikroyapı elde edilir [10].

3. CAM SERAMİKLER

3.1 Cam Seramiklerin Tanımı ve Tarihçesi

Cam seramikler camların, çekirdeklenme ve kristal büyümesi aşamalarını içeren kontrollü bir ısıtma işlem programı ile kristalizasyonu ile üretilen çok kristalli malzemelerdir. Yapıda genellikle kristalizasyon prosesi tamamen gerçekleşse de, ısıtma işlem koşullarına ve cam bileşimine bağlı olarak yapıda bir miktar kalıntı cam fazı da bulunabilir. Cam seramiklerde genellikle $1\mu\text{m}$ ve $1\mu\text{m}$ 'den daha küçük tane boyutuna sahip kristaller hacmin çok büyük bir kısmını kaplamaktadır. Bu sebeple bu tür malzemelerin darbe dayanımı, tokluk, aşınma gibi mekanik özellikleri camlara göre çok daha iyidir. Cam seramiklerde yapıda porozite sıfır mertebesindedir. Porozitesiz ve ince taneli yapı cam seramiklerin üstün mekaniksel davranışlarını açıklar. Cam bileşimine ve uygulanan ısıtma işlemlere bağlı olarak ısıtma genleşme katsayıları geniş sınırlar arasında değişebilir. Genellikle cam seramiklerin genleşme katsayıları üretildikleri camlardan düşüktür [1].

Isıtma işleminin geniş bir bileşim aralığındaki camlara uygulanabilirliği ve bu sebeple değişik türde kristallerin elde edilebilme imkanı, cam seramik prosesinin önemli bir özelliğidir. Bu durum cam seramiklerin fiziksel özelliklerinin kontrollü bir şekilde değiştirilebilmesini sağlayarak, değişik uygulamalara yönelik cam seramiklerin geliştirilmesi açısından önemli bir avantaj sağlar [2]. Tasarım mühendislerine göre cam-seramikler mevcut malzemelere ilave olarak katılan en önemli malzemelerdir. Ametal ve inorganik olmalarından dolayı, yüksek miktarda kimyasal kararlılık ve korozyon direnci özelliklerini yüksek sıcaklıkta kullanabilme özellikleriyle birleştirmektedirler. Böylece cam-seramikler birçok mühendislik uygulamaları için dikkat çekici malzemeler olmaktadır [13].

Camların kristallenmesi ile ilgili ilk çalışmalar 1739 yılında Fransız kimyacı Reamur tarafından yapılmıştır. Reamur yaptığı çalışmalarda camları çok kristalli seramiklere dönüştürebilmesine rağmen, gerçek cam seramik üretimi için gerekli olan kontrollü kristalizasyonu gerçekleştirememiştir. 1938'de Blau cam seramiklerde kristalleşmenin kontrolünün şart olduğunu ortaya koymuş ve ilk defa camlarda

istenilen opaklığı sağlamak için aydınlatma sistemlerinde bunu uygulamıştır. 1950'lerin ortalarında A.B.D'nde Corning Glass Works'da yapılan araştırmalar cam-seramiklerin gelişimine yol göstermiştir. Bu gelişmelerden elde edilen önemli sonuç ışığa duyarlı camların üretilmesi olmuştur. Daha sonra yapılan çalışmalarla ışığa duyarlı camların, yapılarındaki mevcut kristaller üzerinde daha ileri derecede kristal çökmesi ile opaklaştırılabileceği gösterilmiştir. Ancak bu şekilde üretilen malzemelerde, ana yapının sadece küçük bir kısmı kristal olduğundan gerçek anlamda cam-seramik malzeme olarak kabul edilmezler.

İlerleyen çalışmalarda, Corning Glass Works'da S.D. Stookey ışığa duyarlı camı ısıtma işlem sırasında erime sıcaklığının üstüne ısıttığında, camın erimesi yerine deforme olmaksızın çok kristalli opak seramiğe dönüştüğünü belirlemiştir. Bu malzemenin mekanik mukavemeti ve elektrik yalıtkanlığı gibi diğer bazı özellikleri orijinal camdan çok daha yüksek olmuştur. Bu şekilde üretilen malzeme ilk gerçek cam-seramik olarak kabul edilmiştir. Bu malzemede küçük metalik kristaller çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek camların kristalizasyonunu sağlamıştır. Çok sayıda çekirdeğin yapıda olması ve bunların homojen dağılımı kristal büyümesinin homojen bir şekilde ilerlemesini sağlamıştır. Çekirdeklenme katalisti olarak ışığa duyarlı metallerin camların kontrollü kristalizasyonunda kullanılması, farklı türdeki çekirdeklenme katalistlerinin geliştirilmesi yolunu açmıştır. Daha sonra S.D. Stookey TiO_2 'yi çekirdeklenme katalisti olarak içeren geniş bir bileşim aralığına sahip camları geliştirmiştir. TiO_2 'nin dışında Cu, Ag ve Au gibi metaller de çekirdeklenme katalisti olarak bu tür camlarda kullanılmıştır. İlerleyen yıllarda İngiltere'de McMillan ve çalışma arkadaşları tarafından camların kontrollü kristalizasyonunda metalik fosfatların kullanımı bulunmuştur [1,2].

Günümüzde birçok uygulama alanında kullanılabilecek özelliklere sahip, geniş bir aralıkta cam-seramik elde etmek mümkün olup, gün geçtikçe yenileri eklenmektedir.

3.2 Cam-Seramik Üretimi

Klasik cam-seramik üretim yöntemi, toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi ve sol-jel yöntemi ile cam-seramik üretimi en yaygın kullanılan cam-seramik üretim yöntemleridir. Cam-seramiklerin üretiminde dikkat edilmesi gereken üç önemli kısım vardır. İlk olarak kullanılan fırının refrakterlerine zarar vermeden cam-seramiğin kolay erimesi ve şekil alması gerekir. Şekil verme aşamasında camın kristalize

olmaması için kararlı olması önemlidir. Çünkü şekillendirme aşamasında cam kristalize olursa mukavemet düşer. Önemli olan diğer bir nokta ise, istenilen kristal fazın elde edilebilmesi için, gerilmelere ve kontrolsüz kristal büyümesine sebep olmayacak şekilde hızlı ve uygun bir şekilde kristalizasyonun gerçekleştirilmesidir [10].

3.2.1 Klasik cam-seramik üretim yöntemi

Klasik cam-seramik üretimi;

1. Homojen bir camın üretimi
2. Camın şekillendirilmesi
3. Camın kontrollü kristalizasyonu aşamalarından oluşur.

3.2.1.1 Camın üretimi

Uygun özelliklere sahip camların üretimi ile başlayan cam-seramik üretiminde ilk önemli nokta hammadde seçimidir. Saflık, basit bileşim ve fiyat hammadde seçiminde en önemli noktaları oluşturmaktadır. Küçük miktardaki empüriteler bile yapıda camların ve cam-seramiklerin özelliklerini etkileyebilmektedir. Bu sebeple hammaddelerin mutlaka yüksek saflıkta olması gereklidir. Camın erime ve işleme özellikleri ile cam-seramiğin mekanik ve fiziksel özellikleri cam bileşimi ile kontrol edilir. Bu nedenle üretim esnasında hammaddelerin hazırlanması, homojen bir şekilde karıştırılması ve erime sıcaklıkları da göz önünde bulundurulmalıdır.

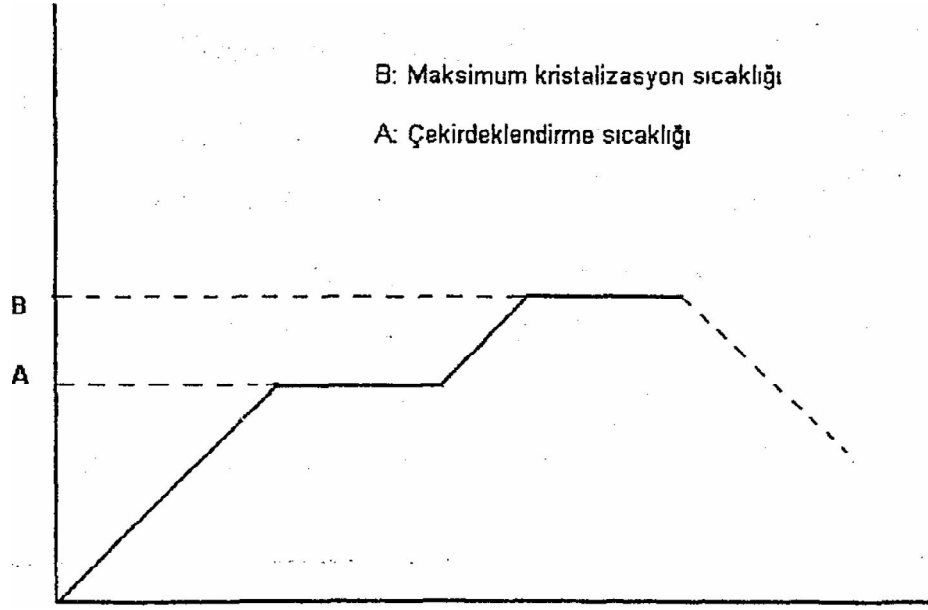
Temel cam yapıcı bileşen olan SiO_2 , yüksek saflıktaki Kuvars (SiO_2) kumundan elde edilir. Cam yapıcı özelliğinin yanı sıra cama mukavemet ve kimyasal dayanıklılık kazandırır. Geleneksel cam sistemleri silisyumun yanı sıra alüminyum, sodyum, bor, potasyum, kalsiyum gibi elementlerin oksitlerinin karışımı ile elde edilir. CaO , MgO , Na_2O , K_2O , BaO gibi cam bileşenleri genellikle karbonat minerali olarak ilave edilir. Al_2O_3 ilavesi hidrate veya kalsine alümina şeklinde ilave edilir. Ayrıca sülfürlü, klorürlü ve florürlü hammaddelerde cam üretimi için kullanılır. Lityum esaslı cam-seramiklerin üretimi için cam bileşimine ilave edilen lityum genellikle karbonatlıdır [14]. Camın üretimi için, hammaddeler istenilen oranlarda tartılıp karıştırıldıktan sonra fırında eritilir. Eritme; cam bileşimine bağlı olarak 1250-1600°C sıcaklıkları arasında küçük çaplı üretimler için potalarda, büyük miktardaki üretim için tank fırınlarında yapılır [1].

3.2.1.2 Camın şekillendirilmesi

Cam-seramiklerin üretimin aşamalarından camın şekillendirilmesinde kullanılan en basit teknik döküm tekniğidir. Camın şekillendirilmesinde önemli bir konu, döküm sırasında camda devitrifikasyon yani kristallenmenin olmamasıdır. Camın devitrifikasyonu kontrollü bir şekilde yapılmalıdır. Kontrolsüz kristalizasyon, yüksek mukavemetli cam-seramik oluşumuna uygun değildir. Yüksek oranda alkali metal oksitler, özellikle Li_2O ve MgO kristallenme eğilimi gösterirler. Alüminanın birkaç yüzdesi, çinko oksit ve borik oksit kristallenme eğilimini bastıran oksitlerdir. Döküm tekniğinin dışında, levha, şerit, boru, tüp veya çubukların üretiminde haddeleme, çekme, üfleme, presleme gibi teknikler de kullanılmaktadır. Camın şekillendirilmesi sonucu üretilen camlarda soğuma sırasında meydana gelen iç gerilmeleri gidermek için, ısıtma işlemlerinden önce gerilme giderme tavlama yapılmalıdır. Tavlama sıcaklığı için en uygun değer camın viskozitesinin 10^{12} - 10^{14} poise olduğu değerdir [1, 14].

3.2.1.3 Camın kontrollü kristalizasyonu

Kontrollü ısıtma işlemi prosedürünün amacı, camda ince taneli bir mikroyapı oluşturarak, daha iyi mukavemet ve aşınma gibi özelliklere sahip mikro kristalli cam-seramiği oluşturmaktır. Kristalizasyon esnasında ısıtma ve soğutma hızı çok önemlidir ve dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Isıtma işlemi esnasında, bazı kristal fazlar ile cam faz arasındaki yoğunluk farkından dolayı cam ile kristal fazlar arasında oluşan gerilmelerin cam-seramiklerde çatlama ve kırılmalara yol açmasını önlemek için hızlı ısıtmadan kaçınılmalıdır. Cam fazın viskoz akışkanlığı sayesinde yavaş ısıtma ile bu gerilmeler önlenir. Kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemi, çekirdeklenme ve kristal büyümesi ısıtma işlemleri olmak üzere 2 aşamada meydana gelir. Isıtma işleminin genel karakteri Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Cam-seramik üretiminde uygulanan kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi [7].

Kontrollü kristalizasyonun ilk aşaması 2-10°C/dak'lık ısıtma hızlarıyla camın A noktasındaki çekirdeklenme sıcaklığına kadar ısıtılmasıdır. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı ve süresi Diferansiyel Termal Analiz deneyleri ile belirlenir. Viskozitenin 10^{11} - 10^{12} poise olduğu sıcaklıklar cam için optimum çekirdeklenme sıcaklığına karşılık gelir ve yaklaşık olarak cam geçiş sıcaklığının 50°C üstündeki sıcaklıklar çekirdeklenme için uygundur. Çekirdeklenme sıcaklığında bekletme süresi cam bileşimine bağlı olarak 0,5-2 saat arasında değişebilir [1,8].

Kontrollü kristalizasyonun ikinci aşaması olan kristallerin büyümesi aşamasında ise cam kontrollü bir hızla B noktasındaki daha yüksek sıcaklığa ısıtılıp belirli bir süre bu sıcaklıkta tutulur. Bu sıcaklık maksimum düzeyde kristalizasyonu sağlamaya uygun ve numunede önemli ölçüde distorsiyon meydana getirmeyen bir sıcaklık olmalıdır. Bu sıcaklık da DTA verilerinden deneysel olarak belirlenir. A ve B sıcaklıkları birbirinden ne kadar farklı ise kristalizasyon prosesinin kontrolü o derece kolay yapılabilir [1,15].

Saydam camın opak kristalin malzemeye dönüşümü, ısıl işlem prosesi sonucu meydana gelen en belirgin değişimdir. Isıl işlem sonrasında malzemede meydana gelen değişimlerden biri de yüzey pürüzlülüğüdür. Isıl işlem ardından cam-seramiklerin yüzeyi elektron mikroskobu ile incelendiğinde camlara göre pürüzlü bir yüzeye sahip oldukları görülmüştür. Bunun sebebi, ısıl işlem prosesinin ardından

yüzeyde dalgalı bir görüntü oluşturan yapıda yuvarlak kristal sınırlarının elde edilmesidir. Malzemenin ısı genleşme katsayısı ısı işlem prosesi sonucu değişen önemli özelliklerden biridir. Oluşan kristal türlerine bağlı olarak camın kristalizasyonu, cam-seramiklerin ısı genleşme katsayılarının orijinal cama göre artmasına veya azalmasına sebep olmaktadır. Kontrollü ısı işlem prosesi ardından en önemli ve dikkat çeken değişim, malzemelerin mekanik mukavemetinde meydana gelen artıştır. Camların çoğunun kırılma modülleri 50-120 MPa arasında değişirken, elde edilen cam-seramiklerde bu değerler 100-750 MPa arasında değerler alır [1,14].

3.2.2 Toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi

Toz yöntemi ile cam-seramik üretimi, tozların preslenip sinterlenmesi ile gerçekleşmektedir. Başlangıç tozlarının amorf olması bu yöntemin klasik seramik üretimin yönteminden farklıdır. Yöntem, toz metalurjisinde olduğu gibi presleme ve sinterleme aşamalarından oluşur. Bu yöntemde, ergimiş durumdaki camın suya dökülmesi ve ardından öğütülmesi ile istenen tane boyut dağılımı sağlanabilmektedir. Preslenen cam tozlarının sinterlenmesiyle iki farklı şekilde cam-seramik üretimi gerçekleşir. İlk yöntemde preslenmiş olan cam tozu camsı özelliğini kaybetmeyecek şekilde sinterlenir ve sonrasında ısı işlem uygulanır. Diğer yöntemde ise, sinterlenme prosesi boyunca kontrollü çekirdeklenme ve kristallenme de aynı anda meydana gelir. Tozların direk sıcak preslenmesi ile de tek bir adımda cam-seramik üretimi mümkündür. Bu şekilde yapılan cam-seramik üretiminde sinterleme sıcaklığı camların yumuşama ve oluşum sıcaklıkları arasındadır. Toz yöntemleri ile cam-seramik üretiminde kristallenmenin olduğu yer cam tozlarının yüzeyleridir. Bu sebeple öğütülmüş cam tozları camdan daha kolay kristallenmektedir ve genellikle çekirdeklendirici ilavesi gerekmemektedir. Yapıda kristallerin oluşumu, tüm numune boyunca homojen bir şekilde cam tanelerinin kırılma yüzeyinde gerçekleşir [2,11].

3.2.3 Sol-jel yöntemi ile cam ve cam-seramik üretimi

Bu yöntemin klasik cam-seramik üretim yönteminden farkı, oda sıcaklığında çözeltilerden başlayarak üretimin yapılmasıdır. Genellikle alkoksitler ve metal tuzları başlangıç malzemeleridir. Su, asit veya alkol ile karıştırılarak hazırlanan çözeltiler hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları sonucu jel haline gelir. Daha sonra jeller ısı işlem ile cam haline dönüştürülürler. Sol-jel yöntemiyle elde edilen amorf tozların

preslenip sinterlenmesi ile cam-seramik üretimi gerçekleşir. Sol-jel yöntemi ile cam-seramik üretiminde yukarıda bahsedilmiş olan toz yöntemleriyle cam-seramik üretim yöntemlerinden herhangi birisi uygulanır.

Sol-jel yönteminin klasik cam-seramik üretimine göre en önemli avantajları; başlangıç malzemelerinin çok temiz olması, çok saf ve temiz camların elde edilebilmesi ve çok daha düşük sıcaklıklarda camların üretiminin gerçekleşmesidir. Büyük boyutlu camların elde edilmesinde yaşanan zorluklar ve hidroliz ürünlerinin ve organik kalıntıların kurutma ile uzaklaştırılması sırasında numunede çatlakların oluşma ihtimali yöntemin dezavantajlarıdır [2].

3.3 Cam-Seramik Üretimi için Cam Seçimi

Cam-seramik üretimi için camın bazı özelliklere sahip olması gerekir. Bu özellikler, camın ergime ve işlenme özellikleri, camın kimyasal kararlılığı ve camın kristalizasyon özelliğidir.

3.3.1 Camın ergime ve işlenme özellikleri

Cam-seramik üretimi için, kullanılan camın ekonomik olarak ergitmeye ve döküme uygun olması gerekir. Ergime sıcaklığının üst sınırı genellikle 1600°C'yi geçmemesi gerekir çünkü daha üst sıcaklıklar, uçucu bazı oksitlerin kaybına ve cam bileşiminin değişmesine, ergimiş cam ile fırın refrakteri arasındaki reaksiyon sonucu refrakterlerin aşınmasına sebep olur. Yapıya belirli oranlarda yapılan alkali ilavesi camın ergime sıcaklığını ve viskozitesini düşürür. Ancak alkali ve toprak alkali oksitler, refrakterler ile reaksiyona girebildiklerinden camın kontrollü ergitilmesi gerekmektedir. Alkali metal oksitleri yapıda yüksek miktarda bulununca kristallenme eğilimi artmaktadır. Ayrıca cam-seramik üretiminde kullanılan camların işlenme aralığının geniş olması arzu edilen bir özelliktir [1].

3.3.2 Camın kimyasal kararlılığı

Cam-seramikteki kristal fazların türleri ile kalıntı cam fazın miktarı ve bileşimi, kristal ve cam fazın kimyasal maddelere karşı davranışı cam-seramiklerde kimyasal kararlılığı belirler. Eğer camın kimyasal kararlılığı yüksekse üretilen cam-seramiğin de kimyasal kararlılığı yüksek, düşük ise cam-seramiğinki de düşük olmaktadır. Bu sebeple NaO ve K₂O gibi oksitler cam kararlılığını düşürdüğünden yüksek oranda

yapıda yer alması istenmezken, Al_2O_3 ve ZnO ile MgO , CaO gibi toprak alkali oksitler camın ve böylece cam-seramiğin kimyasal kararlılığını arttırmaktadır [1].

3.3.3 Camın kristalizasyon özelliği

Cam-seramik üretimi için camdan beklenen en önemli özelliklerden birisi de uzun kristallenme sürelerine ihtiyaç duymadan uygun kristallerin oluşturulabilmesidir. Camın yapısında şebeke yapısını modifiye edici oksitler yüksek miktarda bulunduğu kristalizasyon kolaylaşmaktadır. Li_2O , ZnO , CaO , BaO , Na_2O ve K_2O modifiye edici oksitlerdir. Şebeke yapısındaki köprü yapıcı oksitleri çıkararak yerine köprü yapmayan oksijenleri sokarak modifiye edici oksitler şebeke yapısını zayıflatır. Böylece zayıflamış şebeke yapısında yeniden düzenlemeler sonucu kristalizasyon daha kolay olur. Ancak bu tür oksitlerin miktarı yapıda fazla olduğunda camın soğutulması sırasında kontrolsüz kristalizasyon meydana gelebilmektedir [1].

3.4 Cam-Seramik Üretiminde Kullanılan Çekirdeklendiriciler ve Özellikleri

Cam-seramik üretiminde çekirdeklendiriciden beklenen özellik, cam içerisinde çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek ince taneli bir mikroyapı elde edilebilmesi için homojen partikül dağılımının sağlanmasıdır. Camın yapısı içerisinde yüksek çekirdeklenme hızlarının sağlanmasıyla, kontrollü kristalizasyon ile cam-seramiğe yüksek mekanik özellikler kazandıran ince taneli bir mikroyapı elde edilir. Çekirdeklendiricinin türü ve miktarı cam-seramik malzemenin özelliklerini etkilemektedir. Cam-seramik üretim prosesine genellikle heterojen çekirdeklenme hakimdir. Ergimiş cam içerisinde çözünen çekirdeklenme katalisti kontrollü soğuma veya yeniden ısıtma esnasında çökerek kristalin fazlar için heterojen çekirdeklenme merkezi etkisi gösterir. Çekirdeklenme aktivasyon enerjisinin düşük, homojen çekirdeklenme hızının yüksek olduğu bazı durumlarda da, çekirdeklenme elemanı homojen bir çekirdeklenme ile yapıda disperse olur. Bunun için ayrıca aşırı doymuşluk derecesi yüksek ve cam ile çekirdek arasındaki arayüzey enerjisi düşük olmalıdır. Çekirdeklendiricilerin yapıdaki diğer bir etkileri de çekirdeklenme ve kristal büyümesi aşamalarından önce çekirdeklenme kinetiğini hızlandıran amorf faz ayrışmasının meydana gelmesini sağlamalarıdır. Amorf faz ayrışması, çekirdeklenme

için itici gücü artırır, faz ayrışması ile ayrılan partiküller arasındaki arayüzeylerde çekirdeklenme için tercihli bölgeleri oluşturur.

Teknolojik açıdan cam-seramik üretiminde çekirdeklendiricilerden beklenen özellikler şunlardır:

1. Cam oluşum sıcaklığında kolay eriyebilmelidir,
2. Çekirdeklenme için gerekli enerji homojen çekirdeklenmeye göre daha düşük olmalıdır,
3. Çekirdeklendirici yapıda düşük sıcaklıklarda difüze olabilmelidir.

TiO₂, P₂O₅ ve ZrO₂ çekirdeklendirici olarak cam-seramiklerde en çok kullanılan oksitlerdir ve katı halde faz ayrışması ile çekirdeklenmeyi sağlarlar. Bu oksitler faz ayrışması sırasında bir oksit bileşiği şeklinde kristallenir ve diğer fazlar için çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler. Bu oksitlerin yanısıra bazı sistemlerde, Fe₂O₃, Cr₂O₃, MoO₃ ve WO₃ 'de çekirdeklendirici olarak kullanılmaktadır [2,11].

3.5 Cam-Seramiklerin Genel Özellikleri

Cam-seramiklerin özellikleri öncelikle ana kristal fazın fiziko-kimyasal özelliklerine ve kristal boyutuna, kalıntı cama, miktarına ve morfolojisine, kristal faz ile cam fazı arasında oluşan ara yüzeye bağlıdır.

3.5.1 Mikroyapı ve Porozite

Cam-seramiklerin en önemli özelliklerinden biri, çok ince tane boyutuna sahip olmalarıdır ve bu özellik malzemenin neredeyse büyük bir bölümünden sorumludur. Bu ince yapıdan dolayı cam-seramikler çok kristalli homojen ve rasgele dağılımlı mikroyapıya sahiptir. Ancak bazı cam bileşimlerinde çekirdeklenme yoğunluğu düşük ve kristal büyümesi sferülitik morfolojide ise daha büyük boyutlarda taneler yapıda yer alır. Bu sebeple bu tür malzemelerin mekanik mukavemetleri düşük olur. Yapıda genellikle kristal fazlara ek olarak bir miktar kalıntı cam fazı da yer alır. Bu cam fazı, ana cam ile aynı bileşimde olmayıp kristalleri meydana getiren oksitler bakımından eksiktir.

Cam-seramikler, üretildikleri cam hava kabarcıklarından arındırıldığı için geleneksel seramiklerin aksine porozite içermez. Camdan cam-seramiğe geçiş sürecinde hacim değişimi çok küçük olduğu için bu aşamada porozite gelişmez. Çoğu zaman

kristalizasyon sonucu hacim artışı oluşsa da malzeme içinde boşluklar oluşmaz. Cam-seramiklerin porozitesiz yapısı karakteristik bir özelliktir ve camın mekanik ve elektriksel özelliklerini olumlu yönde etkiler [2].

3.5.2 Yoğunluk

Cam-seramiklerin yoğunlukları içerdikleri cam ve kristalin fazın yoğunluklarının bir fonksiyonudur. Camdan cam-seramiğe geçiş sırasında meydana gelen hacim değişimi küçük olduğundan, çeşitli oksitlerin cam-seramiğin yoğunluğu üzerine etkileri camlarda gözlenen etki ile aynıdır. Örneğin camlarda yüksek yoğunluğa sebep olan baryum ve kurşun oksit gibi oksitler cam-seramiklerde de yüksek yoğunluğa sebep olur. Aynı şekilde lityum oksit içeren cam-seramikler, camlarda olduğu gibi düşük yoğunluğa sahiptir. Ayrıca sisteme Al_2O_3 ve SiO_2 yerine MgO , CaO , ZnO , BaO veya PbO eklenirse yoğunluk artar [1,14].

3.5.3 Kimyasal kararlılık

Bir cam-seramik malzemenin kimyasal çözümlerle etkileşimi öncelikle kalıntı cam faz üzerinde olur. Bu ilk aşamada kimyasal etki camda hidrojen ve genellikle alkali metal iyonları olan hareketli katyonlar arasındaki iyon değişimini içerir. Alkali metal iyonlarının kristal fazdakine göre cam fazda daha büyük hareket kabiliyetine sahip olması nedeniyle cam fazın reaktivitesi daha yüksektir ve kimyasal etkilere karşı daha düşük dayanıma sahiptir. Cam-seramiklerde yüksek kimyasal kararlılığın sağlanması ancak kalıntı cam fazın hacim oranının düşük olması ile sağlanır. Alkali metal iyonlarının cam faz içerisinde konsantre olmasının engellenmesi cam-seramiğin kimyasal kararlılığını artırır. Cam fazın toprak alkali oksitlerle birlikte alümina ve çinko oksit içermesi silikaca zengin camlara iyi bir kimyasal kararlılık kazandırır [1].

3.5.4 Mukavemet

Cam-seramiklerin mukavemetleri, birçok seramik ve cama göre daha yüksektir. Yapılarında neredeyse hiç porozite içermemeleri cam-seramiklerin yüksek mukavemete sahip olmalarında önemli bir faktördür. Cam-seramiklerin mukavemetleri yapılarındaki kristallerin tür ve miktarına, camsı fazın oranına, çekirdeklendirici elemanların tür ve miktarına bağlıdır. Cam-seramik üretimini sağlayan kontrollü kristalizasyon işlemi de mukavemet üzerinde önemli bir etkiye

sahiptir. Kontrollü kristalizasyon esnasında, kristal büyütme süresinin uzun olması kristal boyutunun artmasına ve mukavemetin düşmesine neden olur. Mukavemeti belirleyen diğer bir etken de farklı ısı genleşme katsayılarına sahip cam ve kristal fazların aynı yapıda yer almasıdır. Bu farkın büyük olması soğuma sırasında iç gerilmelerin oluşumuna ve bunun sonuca yapıda, ya mikroçatlakların meydana gelmesine ya da çatlak oluşmasa bile mukavemetin düşmesine yol açar. Camların elastik modüllerine göre üretildikleri cam-seramiklerin elastik modülleri daha yüksektir. Ancak elastik modülü yüksek malzemelerin tokluğu düşük olur ve yüksek darbe direncine ihtiyaç duyulan yerlerde küçük taneli yapı tercih edilmeyebilir. Buna çözüm olarak cam-seramiklerin fiber kompozit malzeme şeklinde tasarlanması geliştirilmiştir [1].

3.5.5 Sertlik ve aşınma dayanımı

Cam-seramiklerde maksimum sertlik, kristal fazın maksimum hacimsel oranıyla orantılıdır. Yapıdaki mikroyapısal etkiler sertliği etkilememektedir. Bazı kristal fazlar mikroyapıda az miktarda bulunsa bile sertlik üzerinde önemli artışa neden olur. Spinel bu türdeki kristal fazlara örnek olarak verilebilir.

Cam-seramikler için sertliklerini araştırmada, onları standart koşullar altında aşındırmak ve oluşan aşınma miktarını ölçmek güvenilir bir yöntem olmuştur. Birbiriyle bitişik halde hareket eden cam-seramik parçaların arasında kayma ve dönme nedeniyle oluşan aşınmanın belirlenmesinde, hangi boyutta sürtünmenin olduğu önemlidir. Bunun için cam-seramik yüzeyler arasındaki sürtünme katsayısı değerlerinin bilinmesi gereklidir [2].

3.5.6 Isıl genleşme özellikleri

Cam-seramikler, çok geniş bir aralıkta değişen ısı genleşme katsayısına sahip malzemelerdir. Cam-seramiklerden bazıları negatif ısı genleşme katsayısına sahipken, bazıları ise çok yüksek pozitif ısı genleşme katsayısına sahiptir. Cam-seramiklerin ısı genleşme katsayıları oluşan kristal fazlara bağlı olarak üretildikleri camın değerinden belirgin bir şekilde farklı olabilir. Bir cam-seramiğin yüksek termal şok dayanımına sahip olması gerekiyorsa ısı genleşme katsayısı mümkün olduğunca az olmalıdır. Bu şekilde sıcaklık farkından dolayı malzeme içinde oluşabilecek deformasyon en aza indirilebilir. Ayrıca, cam-seramik metal gibi farklı bir malzeme ile birleştirilirse, kompozit malzeme ısıtıldığında veya soğutulduğunda

yüksek gerilimin önlenmesi için, her iki malzemenin de çok yakın bir ısı genleşme katsayısına sahip olması gerekmektedir.

Isıl genleşme katsayılarının çok geniş bir aralıkta olması, yapıdaki farklı kristal fazlardan kaynaklanır. Bu fazların uygun oranda gelişimi, kontrollü ısı genleşme katsayısına sahip cam-seramiklerin üretiminin esasını oluşturur. Bu sebeple, düşük ısı genleşme katsayısına sahip bir cam-seramik, ana fazlar olarak β -Ökriptit, β -Spodümen veya Kordiyerit içerirken, yüksek ısı genleşme katsayısına sahip cam-seramik Lityum Disilikat, Kuvars veya Kristobalit gibi kristalleri ana faz olarak yapılarında içermektedir [2,14].

3.6 Cam-Seramiklerin Kullanım Alanları

Cam seramikler; sertlik, aşınma direnci, oksidasyona, korozyona ve yüksek sıcaklıklara dayanım, boyutsal kararlılık, optik ve diğer geçirim karakterlerinin yanı sıra elektriksel özelliklerinden dolayı özel birtakım uygulamalarda kullanılan mühendislik malzemeleridir.

İyi iletkenlik ve mekanik özelliklere sahip düşük genleşmeli cam-seramikler, sıcaklık değişimlerinde boyutsal kararlılığın önemli olduğu uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin, düşük genleşmeli olarak bilinen sinterlenmiş Kordiyerit esaslı cam-seramikler, yüksek güç civa ark redresörlerinde kullanılırlar. TiO_2 ile silika camının takviye edilmesi sonucu ısı genleşme katsayısı yaklaşık olarak “sıfır” olarak üretilen camlar genellikle teleskop aynalarında kullanılmaktadır. Düşük ısı genleşme ve yüksek şeffaklık özellikleri taşıyan cam-seramikler lazer uygulamalarında pencere olarak kullanılabilmektedir [2]. Şekil 3.2’de cam-seramiklerden üretilen bir teleskop aynası uygulaması görülmektedir.

Cam-seramiklerin özelliklerinin çok geniş bir aralıkta yer alması, elektrik ve elektronik sanayisinde de yaygın bir şekilde kullanım alanı bulmalarını sağlamıştır. Böylece çip malzemesi altlıkları ile kalın veya ince film devre üretiminde gerekli olan geniş bant frekans uygulamaları için altlık üretilebilmesini mümkün kılar. Cam-seramikler için önemli diğer bir özellik, ince kristal yapısı elde edilebilecek şekilde hazırlanabilmeleri ve bu sayede aşındırma ve parlatma ile iyi bir yüzey özelliği elde edilebilmesidir. Bu özellikleri sayesinde cam-seramiklerin kalın ve ince film devrelerinde kullanımı mümkündür.



Şekil 3.2: Cam-seramiklerden üretilen teleskop aynası [16].

Cam ve cam-seramikler biyomedikal uygulamalarda kemik implantları ile diş dolguları olarak kullanılabilirler. İlk kez Hench ve arkadaşları tarafından biyoaktif camlar geliştirilmiştir ve kimyasal olarak kemiğe bağlanır. Bioaktif camlar, kemik dışında daha yumuşak dokulara da bağlanabilirler. Kemiğe bağlanma ilk olarak SiO_2 , Na_2O , CaO ve P_2O_5 'in belirli miktarlarını içeren biyoaktif cam ve cam-seramikler için ispatlanmıştır. Cam-seramiklerin Al_2O_3 'den daha az aşınma direncine sahip olması biyoinert malzeme olarak kullanım alanı sağlamıştır. Bu alandaki son gelişmeler malzemenin mukavemetinin artırılmasına ve son ürün şekline yakın şekillendirme kolaylığına doğru ilerlemiştir. Yapılan çalışmalarla, insan kol ve bacakları ile karşılaştırılabilen mukavemet değerlerine sahip ve ortalama kristal boyutu $30\mu\text{m}$ olan ve ana kristal fazları $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ile $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_5$ olan $\text{Na}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ bileşimindeki cam-seramikler elde edilmiştir [2].



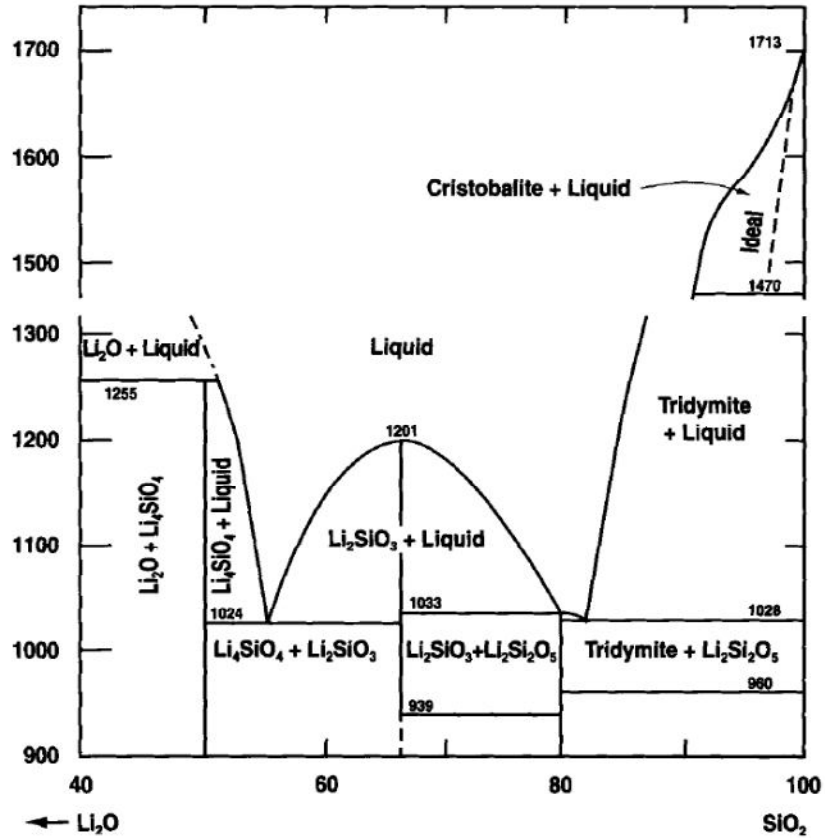
Şekil 3.3: Kompozit kalıp üzerine yerleştirilmiş lityum disilikat cam-seramik diş yapısı [17].

Cam-seramiklerin önemli kullanım alanlarından bir diğeri de sertlik ve aşınma direnci gerektiren uygulamalardır. Cam-seramikler üstün sertlik ve aşınma dirençleri sayesinde pompa, valf, plaka ve boru hatlarında kullanılmaktadır. Ayrıca cam-seramikler oldukça iyi kimyasal kararlılığı ve korozyon direnci sayesinde, kimya endüstrilerinde yüksek sıcaklıklarda kimyasal sıvı taşıyan, ileten, depolayan parça uygulamalarında kullanımda tercih edilmektedir [1,13]. En çok bazalt cam-seramikleri oluk, plaka ve dirsekler şeklinde elektrik santrallerinde, buhar kazanı tesisatlarında, basınçlı su ve sıvıların taşındığı yerlerde, gıda üretim fabrikalarında kullanılmaktadır. Cam-seramiklerin en önemli özelliklerinden birisi de, sinterlenmiş seramikler ve metaller gibi diğer malzemelerle bağlanarak yüksek mukavemetli ve emniyetli bağlantıların elde edilmesidir. Bu amaçla; yüksek kaliteli sızdırmaz bağlantılar elde etmek için cam-seramiklerin metallerle bağlanması, metallerin kaplanması, yüksek sıcaklık bağlanma ortamında seramiklerin seramikler veya metallerle bağlanması cam-seramiklerin bağlanmasında geliştirilen temel alanlardır. Cam-seramiklerin metallerle bağlanması özellikle yüksek vakum bütünlüğü gösteren cam-seramik metal kaplamaların ve contaların üretimi için kullanılır. Cam-seramiklerin metallerle bağlanmasında en önemli konu direk bağlanmanın gerçekleştirilebilmesidir. Bunda cam-seramiklerin ısı genleşme özelliklerinin çok geniş bir aralıkta değişebiliyor olması etkilidir. İlk defa A.B.D.'de General Electric ve İngiltere'de GEC Alstom firmaları tarafından % 17 Cr içeren Cr-Fe alaşımının LAS tipi cam-seramiklerle kaplanması ile direk bağlanmanın gerçekleştiği contalar elde edilmiştir. Bunun dışında kurşun borat tipi cam-seramikler, televizyon tüplerinin konik tüp ve ön plaka bölümlerinin bağlanmasında kullanılır [2].

3.7 LS₂ (Li₂O.2SiO₂) Cam-Seramikleri ve Yapılan Çalışmalar

Lityum disilikat cam-seramikleri çok bileşenli sistemler içerisinde kullanıldığında üstün mekaniksel ve optik özellikler gösteren bir yapıya sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı teorikte birçok çalışmaya ve pratikte birçok uygulamaya sahiptir. Lityum disilikat cam-seramikleri en fazla seramik-metal sızdırmazlık bağlantılarında ve dental uygulamalarda kullanılmaktadır. Lityum disilikat için mekanik özellikler dental implant uygulamaları için çok önemlidir. Ayrıca dış minesini ile ışık geçirgenliği ve transparanlık gibi özelliklerinden dolayı benzerlik göstermektedir [18].

Lityum disilikat cam-seramiği, Stookey 'nin (1953, 1959) geliştirdiği ilk cam-seramiklerdir. Stookey tarafından yürütülen bu ilk çalışma kimyasal sistemlerin birçoğunda cam-seramiklerin geniş çaplı geliştirilmesi ve araştırılması için bir temel oluşturmuştur. Ayrıca bu ilk buluşa göre lityum disilikat esaslı farklı malzeme sistemleri de geliştirilmiştir. Lityum disilikat sisteminde bir malzemenin geliştirilmesi için ilk temel şey, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ kristallerinin stokiyometrik bileşiminden türetilen bileşimlerdir. Şekil 3.4'te Levin ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş olan (1964) SiO_2 - Li_2O ikili faz diyagramı görülmektedir.



Şekil 3.4: SiO_2 - Li_2O faz diyagramı (% ağırlık, °C) [19].

Levin ve arkadaşlarına (1964) göre, lityum disilikat kristal fazı 1033°C'de eriyen bir bileşiktir. Bu kristal fazın polimorfik dönüşümleri yaklaşık 939°C'de oluşmaktadır. Lityum disilikat cam-seramikleri üzerindeki temel araştırmalar; Li_2O - SiO_2 ikili cam-seramik sistemi (stokiyometrik) ve çok bileşenli sistemlerdeki (non-stokiyometrik) çalışmalar olmak üzere iki gruba ayrılabilir. İkili SiO_2 - Li_2O camlarında, cam oluşumu ve kristal davranışları detaylıca araştırılmıştır. Özellikle % 33,33 mol Li_2O

ve % 66,66 mol SiO_2 stokiyometrik bileşimi dikkat çekmiştir. Araştırmalar; lityum disilikatta Li_2O 'i hemen hemen stokiyometrik miktar ile % 5 mol arasında içeren ham camlarda belirli bir opaklık olduğunu ortaya koymuştur. Vogel (1963), bunun cam içinde cam faz ayrışmasından kaynaklandığını belirlemiştir. Bu sonuçlar açıkca faz ayrışma işlemlerinin lityum disilikat cam-seramiklerinin çekirdeklenmesinde bir rol oynamaya yatkın olduklarını göstermektedir. Bu kısımda McMillan (1979) ve James (1985) önemli çalışmalar yapmıştır. Ancak Stookey'nin temel buluşlarından sonra, birçok yıldır bileşimin çekirdeklenme mekanizması tamamen belirlenememiştir. Araştırmalarda, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 'in kristalleşmesinden önce Li_2SiO_3 kristallerinin oluşumu ve bu kristal fazlar arasındaki büyüme ilişkileri önemli bir nokta olmuştur. Lityum disilikat cam-seramiğinin çekirdeklenme mekanizması araştırmalarına ek olarak, 1980'ler ve 1990'larda stokiyometrik bileşimli cam-seramiğinin mikroyapı ve kimyasal dayanıklılık analizleri de yapılmıştır. Schmidt ve Frischat (1997), atomik kuvvet mikroskobu ile birlikte taramalı elektron mikroskobunu kullanarak lityum disilikatın çeşitli yapılarının görüntülerini oluşturmayı başarmışlardır. Ayrıca bu yapıların geliştirilmesini de kontrol edebilmişlerdir.

Barret ve Hench (1980) ve Wu (1985), stokiyometrik bileşimdeki ham cama Al_2O_3 ve K_2O ekleyerek lityum disilikat cam-seramiklerinin kimyasal dayanıklılığını incelemişlerdir. Lityum disilikatın kimyasal dayanıklılığının geliştirilmesindeki çalışmalar, bu malzemeyi insan sağlığında biyomalzeme olarak kullanımı ve dişçilikte güçlendirici malzeme olarak kullanımı için uygun kılmıştır.

Stookey (1954) ve McMillan (1979), lityum disilikat cam-seramiğinin endüstriyel uygulamalar için etkili olabilecek bazı özelliklerini de keşfetmiştir. Lityum disilikatın, 100-300 MPa büyüklüğünde eğme mukavemeti, $2-3 \text{ MPa.m}^{0.5}$ büyüklüklerinde kırılma tokluğu ve $3 \times 10^9 \text{ ohm.cm}$ değerinde yüksek elektrik direncine sahip olduğu çalışmalarında ortaya koydukları özellikler olmuştur. Bu özelliklerinden dolayı lityum disilikat cam-seramiği, elektrikten dişçiliğe kadar birçok alanda uygulama bulmuştur. Şekil 3.5'te lityum disilikatın dişçilikte kullanımı ile ilgili bir örnek görülmektedir. Beall (1993) tarafından yapılan bir çalışma ile lityum disilikat cam-seramiğinin yaklaşık $105 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ gibi yüksek ısıl genleşme katsayısına sahip olduğu ispatlanmıştır. Bu özellik LS_2 'ye elektrik endüstrisinde

metal altlığa sızdırmazlık bağlantıları şeklinde özel kompozit malzemelerin üretimi için uygunluk kazandırmıştır.

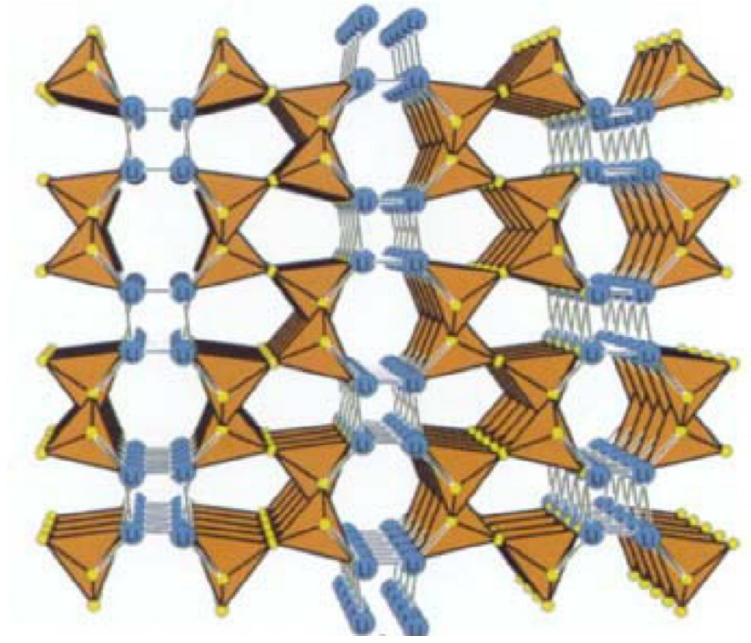


Şekil 3.5: Lityum disilikat cam-seramiğinden diş implantı [20].

Stokiyometrik bileşimdeki lityum disilikat cam-seramiklerinin mekanik, elektrik ve termal özelliklerinin araştırılması çalışmaları, ilerleyen yıllarda yeni non-stokiyometrik cam-seramiklerin kimyasal özelliklerini araştırmayı teşvik etmiştir. Burada non-stokiyometrik bileşim, $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ molar oranının 2:1'den oldukça sapmış ve çeşitli ek bileşenlerle daha kompleks bir yapının oluşmuş halidir. Beall (1993) ve Echeverria (1992), yeni lityum disilikat cam-seramiklerinin geliştirilmesinde çalışmalar yapmıştır. Yeni geliştirilen bu lityum disilikat cam-seramiklerinin karakteristik 3 özelliği şu şekilde belirtilmiştir:

- SiO_2 ve Li_2O 'nun belirli oranlarda birleşimi yapıda ana kristal fazın oluşumundan sorumludur.
- Çekirdeklenme katalisti geliştirilen bu sistem için önemlidir.
- Kalıntı cam fazın kimyasal bileşimi iyi kimyasal dayanıklılık için önemlidir.

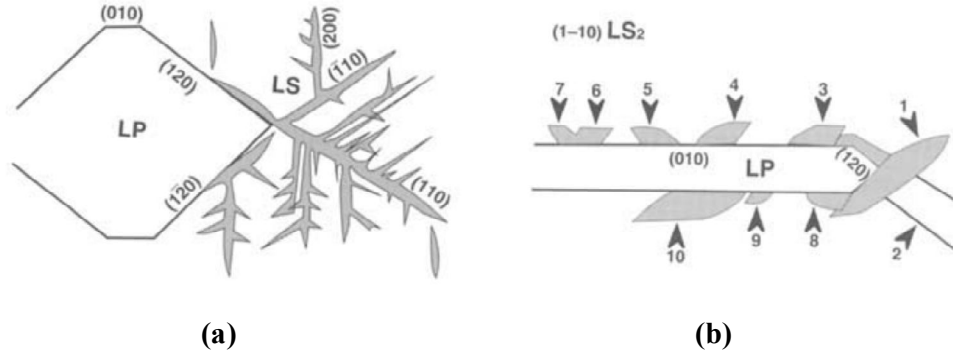
Liebau (1961), Dupree ve arkadaşları (1990), Smith ve arkadaşları (1990), $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ kristal bileşiminin yapısını araştırmışlardır. Çalışmada, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 'in tipik cam-seramik morfolojisi tabakalı yapı olarak ortaya koyulmuştur. Şekil 3.5'te $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 'in tabakalı yapısı görülmektedir.



Şekil 3.6: Lityum disilikatın ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) tabakalı yapısı [19].

Çalışmada lityum disilikat tabakalı silikat fazı, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, ana kristal faz olarak görülmüştür. Ayrıca lityum disilikatın büyümesinin, zincir yapısındaki silikat fazı lityum metasilikat, Li_2SiO_3 'ün kristalizasyonu tarafından başlatılmış olabileceği öne sürülmüştür. Çalışmada ortaya konulan bir başka nokta da çekirdeklenmenin faz ayrışması tarafından başlatılmış olabileceğidir.

Çalışmalarında P_2O_5 'i çekirdeklenme katalisti olarak kullanan araştırmacılar bu cam-seramiklerin çekirdeklenme ve kristallenme mekanizmasını incelemişlerdir. Headley ve Loehman (1984), P_2O_5 'i çekirdeklenme katalisti olarak içeren SiO_2 - Li_2O - Al_2O_3 - K_2O - B_2O_3 ham camında hacim kristalizasyonunu incelemişlerdir. Bu camda $1000^\circ\text{C}/20$ dakika ısıtıl işlem uygulandığında ilk olarak Li_3PO_4 kristalleri oluşmuştur. Ardından yapılan $650^\circ\text{C}/15$ dakika ısıtıl işlem ile Li_2SiO_3 ve $820^\circ\text{C}/20$ dakika yapılan ısıtıl işlem ile lityum disilikat ve kristobalit (SiO_2)'nin cam matrikste çökeldiği görülmüştür. Ayrıca oluşan bu Li_3PO_4 kristalleri üzerinde lityum metasilikat ve lityum disilikat kristallerinin epitaksiyal büyümelerini keşfetmişlerdir. Şekil 3.6'de lityum disilikat ve lityum metasilikat kristallerinin epitaksiyal büyümesi görülmektedir [19].



Şekil 3.7: Headley ve Loehman'a göre Li_3PO_4 (LP) kristalleri üzerinde **(a)** Li_2SiO_3 (LS)'nin epitaksiyal büyümesi **(b)** $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (LS_2)'nin epitaksiyal büyümesi [19].

Wen ve arkadaşları [21], lityum disilikat camlarının mekanik özellikleri ve mikroyapılarına sinterleme sıcaklığı ve P_2O_5 'in etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla, %1'den %4 mol'a değişen oranlarda çekirdeklenme katalisti olarak P_2O_5 içeren numuneler hazırlamışlardır ve bunun için sıcak presleme yöntemini kullanmışlardır. Çalışmalar sonucunda %1'den %4 mol'e artan P_2O_5 içeriğinin çekirdeklenme ve kristalizasyon sıcaklıklarında azalmaya sebep olduğu görülmüştür. Dört numunede de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 ve az miktarda Li_3PO_4 yapıda yer almıştır. P_2O_5 içeriğinin artması $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ kristallerinin şiddetini azaltmaktadır. Bunun sebebi olarak, P_2O_5 'in yapıda faz ayrışmasına sebep olması gösterilmiştir. %3 ve %4 oranında P_2O_5 içeren numunelerde ise Li_2SiO_3 kristalleri kaybolurken yeni bir kristalin faz olan kristobalit (SiO_2) kristalleri ortaya çıkmaktadır. Sistemde P_2O_5 , çekirdeklenme yoğunluğunu artırıcı, büyüme hızını azaltıcı ve lityum disilikat camlarında amorf faz ayrışmasına sebep olmaktadır. Öncelikle yapı içerisinde P_2O_5 , Li_2O ile, lityumca zengin bölgelerde heterojen çekirdeklenme bölgesi olarak görev alan Li_3PO_4 'ü oluşturmaktadır. Ardından P_2O_5 miktarı arttıkça çekirdeklenme enerjisi azalmaktadır ve artan Li_3PO_4 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ kristallerinin büyümesini engellemektedir. Bundan dolayı artan P_2O_5 miktarı ile numunelerin morfolojileri çubuk şeklinden iğnemsî şekle dönüşmektedir. Çalışmada sinterleme sıcaklığının etkisine bakıldığında, çökelen kristalin fazların türlerinde bir değişme olmadığı görülmüştür. Ancak $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ kristalinin piklerinin şiddetinin, artan sinterleme sıcaklığı ile arttığı ortaya çıkmıştır. Sinterleme sıcaklığının lityum disilikat cam-seramiklerinin morfolojisi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı ortaya konulmuştur.

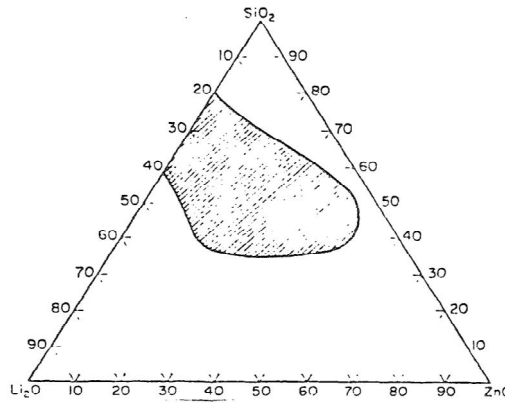
Çalışmada analiz edilen bir diğer konu da lityum disilikat cam-seramiklerinin mekanik özellikleri üzerinde P_2O_5 'in etkisidir. Artan P_2O_5 oranı ile mekanik

özelliklerde azalma görülmüştür. Bunun sebebi olarak da porozitedeki artma ve tane boyutundaki azalma gösterilmiştir. %3 ve %4 P_2O_5 içeren numunelerde $Li_2Si_2O_5$ kristallerinin yeterince büyümemesi bu numunelerde mekanik özelliklerin %1 ve 2 P_2O_5 içeren numunelere göre daha düşük olmasına sebep olmuştur. En iyi mekanik özelliklere ise, 290MPa mukavemet değeri ve $3.3 \text{ MPa m}^{1/2}$ kırılma tokluğu değeri ile 820°C 'de 1 saat sinterlenmiş % 1 P_2O_5 içeren numunede rastlanmıştır.

Lityum disilikat cam-seramikleri ile ilgili devam eden çalışmalar farklı çekirdeklenme katalistlerinin LS_2 'nin kristalizasyon kinetiği, mikroyapısı ve ısıl genişleme davranışlarına etkisini incelemektedir.

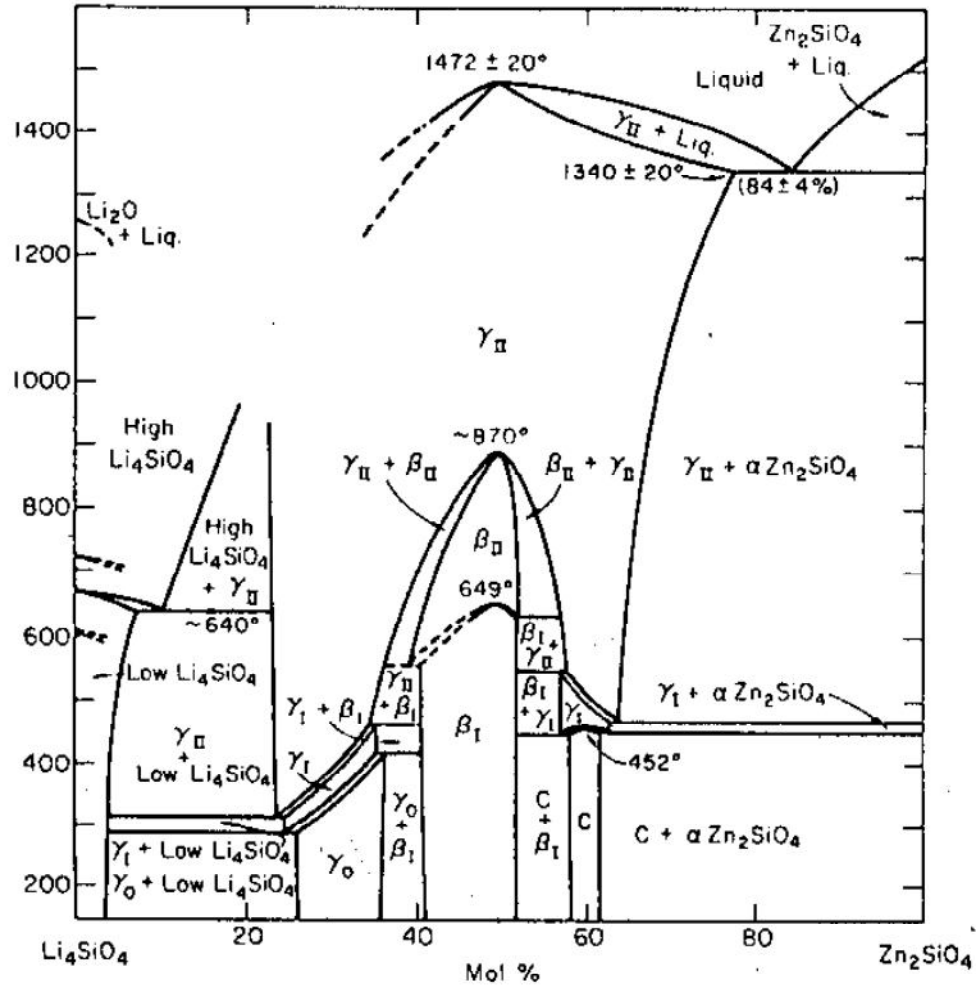
3.8 LZS ($Li_2O.ZnO.SiO_2$) Sisteminden Geliştirilen Cam-Seramikler

$Li_2O.ZnO.SiO_2$ sisteminde yer alan cam-seramikler yüksek mekanik mukavemet ve geniş bir aralıkta değişebilen ($50-200 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) ısıl genişleme özelliklerine sahip cam-seramiklerdir. Kristalizasyon katalisti olarak Cu, Ag veya Au gibi metaller veya metalik fosfatlar kullanılır. Bu cam-seramik sisteminde esas bileşenlerin ağırlık yüzdeleri SiO_2 :43-81; ZnO :10-59; Li_2O :10-27 arasında değişir ve toplamı % 90'ı geçer. Sisteme ek bileşenler alkali metal oksitleri (Na_2O , K_2O), toprak alkali oksitleri (MgO , BaO , CaO), Al_2O_3 , B_2O_3 , PbO olabilir. Yapıda çekirdeklenme katalisti olarak, % 0,5-6 P_2O_5 , % 0,02-0,03 Au, % 0,02-0,03 AgCl ya da % 0,5-1 Cu_2O kullanılabilir. Şekil 3.8'de $Li_2O.ZnO.SiO_2$ sisteminde faz diyagramı üzerinde cam oluşum bölgesi görülmektedir. $Li_2O.ZnO.SiO_2$ esaslı cam-seramiklerde Li_2O miktarının artması cam vizkozitesini düşürerek kristalizasyonu kolaylaştırır.



Şekil 3.8: $Li_2O.ZnO.SiO_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi [2].

3.8.1 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ sisteminde faz dengeleri



Şekil 3.9: Li_4SiO_4 - Zn_2SiO_4 sisteminin faz denge diyagramı [22].

West A. R. ve Glasser F. P. [22,23], tarafından Li_2O - ZnO - SiO_2 sisteminde cam-seramik üretimine uygun kararlı ve yarıkararlı faz ilişkileri incelenmiştir. Lityum silikat Li_4SiO_4 ; Li_2O - ZnO - SiO_2 sistemine ait cam-seramiklerin en önemli yapı bileşenidir ve anormal eriyen bir faz olup, $900\text{-}950^\circ\text{C}$ sıcaklıklarında yapısına yaklaşık % 18 mol kadar Zn_2SiO_4 alarak katı çözelti oluşturur. Bu katı çözelti yaklaşık 640°C 'de peritektoid faz ayrışması gösterir. Katı çözeltideki Zn_2SiO_4 miktarı %10'dan daha fazla olduğunda oda sıcaklığına kadar hızlı bir soğutma sonrası ayrışmadan kalabilir ve Li_4SiO_4 'ün yüksek sıcaklık formunu korurlar. Ergime sıcaklığı yaklaşık 1472°C olan $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ bileşiği normal eriyen bir fazdır. Bu faz yapısına Li_4SiO_4 ve Zn_2SiO_4 alarak γ ve β katı çözeltilerini oluştururlar. γ_0 , γ_1 , γ_{II} ile belirtilen γ katı çözeltileri 3 polimorfa sahip olup hızlı bir şekilde ve tersinir olarak

birbirine dönüşürler. $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$ oranının 1:1'e yakın olduğu bölgede ve yaklaşık 870°C 'nin altındaki sıcaklıklarda γ fazları β fazlarına dönüşürler. β fazının uygun bileşimi 1:1 olup yüksek ısıl kararlılığa sahiptirler. Bileşimdeki γ_{II} fazı 870°C 'de birkaç saat içinde β_{II} fazına dönüşür. Yapıda lityum oksit oranı arttıkça γ - β dönüşümü yavaşlar. % 18'e kadar Zn_2SiO_4 içerebilen Li_4SiO_4 katı çözeltileri hızlı bir soğutma ile yüksek sıcaklıklardaki yapılarını koruyabilirler. β katı çözeltilerinin β_I ve β_{II} ile gösterilen fazlarının β_I^1 ve β_{II}^1 ile gösterilen iki yapısı vardır. Bu yapılar da soğutma hızına bağlı olarak yarı kararlılık gösterebilirler. Li_4SiO_4 sisteminin yüksek Zn_2SiO_4 içeren bölgesinde, soğutma sırasında γ_{II} katı çözeltilisinin γ_I 'e dönüştüğü ancak daha ileri derecede bir soğutma ile bunun yerine C ile adlandırılan ve bileşimi $\text{Li}_8\text{Zn}_6\text{Si}_5\text{O}_{20}$ olan fazın oluştuğu Şekil 3.9'dan görülmektedir.

3.8.2 $\text{Li}_2\text{O}.\text{ZnO}.\text{SiO}_2$ Camlarının Kristalizasyonu

$\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$ oranının yaklaşık 1 olduğu sistemlerde yaklaşık 650°C gibi düşük sıcaklıklarda γ_{II} fazı kristalleşirken, yaklaşık 850°C 'de $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ ve SiO_2 kristalleri oluşur. Burada γ_{II} fazının $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ fazına dönüşümü çinko iyonlarının difüzyonu ile olur. Bu dönüşümler uygulanan ısıl işlem koşullarına ve soğutma hızına bağlıdır. Dönüşümlerin çok yavaş olduğu bileşim aralığında hızlı soğutma yapıldığında, yüksek sıcaklık fazları normal sıcaklıklarda yarıkararlılık kazanabilirler. Yapıda yer alan yüksek ZnO miktarı, $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ fazının kristalizasyonunu hızlandırırken, silika kristallerinin daha düşük sıcaklıklarda oluşumunu sağlar. $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$ oranının 1'den büyük olduğu sistemlerin çoğunda ana bileşen olarak lityumdisilikat (LS_2) fazı ilk kristalizasyon ürünü olarak yapıda oluşur. P_2O_5 'in çekirdeklenme katalisti olarak kullanıldığı camlarda LS_2 fazı 570 - 600°C sıcaklık aralığında oluşurken, LS_2 kristallerini çevreleyen cam fazında ZnO konsantrasyonunun artmasıyla yapıda ikinci kristalizasyon ürünü olarak $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ fazı oluşur. Li_2O ve Zn'nin kristalin fazlarda yer almasından sonra, bileşimde fazla bulunan SiO_2 ile quartz, kristobalit veya tridimit şeklinde kristaller oluşur. Yapıda ilk oluşan LS_2 fazı genellikle sferülitik bir büyüme morfolojisi gösterir. Ancak bu yapı daha sonra yüksek sıcaklıklarda tutma sonucu yeniden kristalleşir. Yeniden kristalleşmiş fazın tane boyutu, başlangıçtaki çekirdeklenme yoğunluğundan bağımsız olup, başlangıçtaki boyutundan çok daha küçüktür.

3.8.3 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ cam-seramiklerinin özellikleri ve yapılan çalışmalar

LZS cam-seramikleri yüksek mekanik mukavemetin yanısıra iyi derecede elektriksel yalıtkanlığa ve kimyasal dayanıklılığa da sahiptir. Sahip oldukları yüksek elektrik yalıtkanlığı ve yüksek sıcaklıklardaki düşük dielektrik dağılımı sayesinde elektronikte birçok uygulama alanına sahiptir [24]. LZS cam-seramiklerinin ısı genleşme özellikleri çok geniş bir aralıkta değişebildiğinden, birçok metal ve alaşıma uyan genleşmelerde, yüksek kaliteli sızdırmaz bağlantıların üretiminde de geniş bir uygulama alanı bulmaktadır [25]. Şekil 3.9'da bir LZS cam-seramik-metal sızdırmaz bağlantı uygulaması verilmiştir.



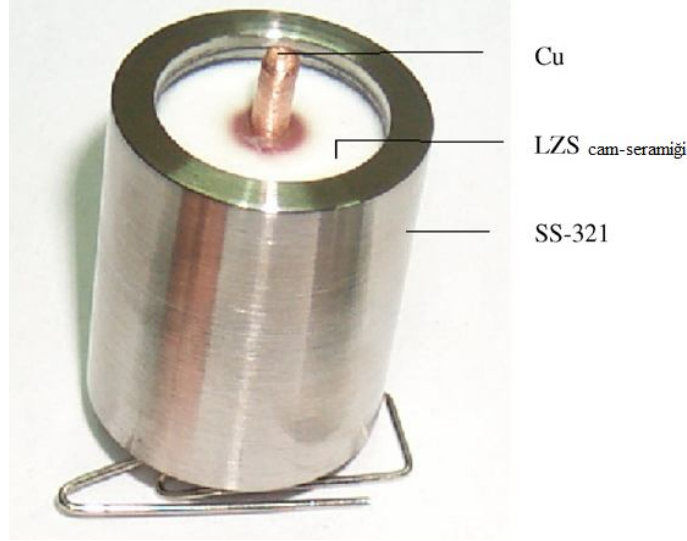
Şekil 3.10: LZS cam-seramik metal bağlantısı [26].

LZS cam-seramiklerinde; ısı genleşme katsayısı, elektriksel ve termal iletkenlik, mikrosertlik, dielektrik sabiti gibi çeşitli fiziksel özellikler, ham camda Na_2O , Li_2O ve ZnO gibi yapıyı modifiye edici bileşenlerin konsantrasyonları değiştirilmek suretiyle farklı uygulamalar için kontrol edilebilmektedir. Alkali iyonları elektriksel iletimden sorumlu olduğu için, bu malzemenin elektrik ve dielektrik özellikleri, alkali oksitlerin oranları değiştirilerek geliştirilebilmektedir [27]. Clausbruch ve arkadaşları [28], $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ sistemindeki cam-seramiklerin mikroyapı ve kristallenme davranışlarına P_2O_5 ' in etkisini incelemişlerdir. Çalışmada, ısı işlemler esnasında lityum disilikatın kristallenmesinin ve faz dönüşümlerinin numunelerdeki P_2O_5 miktarından etkilendiği ortaya konulmuştur. Bu amaçla, $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO-}$

P_2O_5 sisteminde, sistemdeki diğer bileşenlerin miktarı sabitken, P_2O_5 içeriği % 0 molden % 2,5 mole değişen oranlarda 6 farklı cam numunesi üzerinde çalışılmıştır. Yapıda ana kristalin faz lityum disilikat ($Li_2Si_2O_5$) olurken, lityum metasilikat, lityum ortofosfat ve kristobalit diğer fazlar olarak yapıda yer almıştır. P_2O_5 içeriğinin % 1 molden daha fazla olduğu camlarda kristobalitin çökmesi esas faz olan lityum disilikatın kristalleşmesinden önce meydana gelmiştir. P_2O_5 içeriğinin % 0 ve 0,5 mol olduğu cam-seramiklerde yüzey kristalizasyonu görülmüştür. Ayrıca bu iki numunenin yapısında lityum disilikat kristallerinin sferülitik morfolojide geliştiği SEM görüntüleri ile görülmüştür. Bu numunelerde, ısıtma işlem sonrasında amorf ve kristalin fazlar arasındaki farklılıktan kaynaklanan bir miktar porozite meydana gelmiştir. P_2O_5 içeriğinin % 1 - 2,5 mol olduğu numunelerde ısıtma işlem sonrasında hacim kristalizasyonu meydana gelmiştir. Bu numunelerin yapısında çökelen lityum disilikat kristallerinin çubuk şeklinde ve 1-5 μm arasında değişen oranlarda kristal boyutlarında olduğu gözlenmiştir. P_2O_5 içeriğinin % 2,5 mol olduğu cam-seramik numunelerde, camsı matriksi içinde yaklaşık 1 μm boyutunda kesilmiş ince yapıda lityum disilikat kristallerinin varlığı görülmektedir. 3 nokta eğme testi için; yüzey kristalizasyonunun ve bir miktar porozitenin görüldüğü P_2O_5 içeriğinin % 0 ve 0,5 mol olduğu numuneler, eğme testi için hazırlanamamıştır. P_2O_5 içeriğinin % 1 - 2 mole artması ile ise cam-seramik numunelerin eğme mukavemetleri de artmıştır ve 440 MPa'nın üzerinde mekanik mukavemete sahip olmuşlardır. Ayrıca deneyler sonucunda, % 2 ile % 2,5 mol P_2O_5 içeren numunelerin mekanik mukavemetlerinde bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Sistemde hacim kristallenmesinin ve ince taneli bir mikroyapının elde edilebilmesi için minimum % 1 mol oranında P_2O_5 'in yapıda yer alması gerektiği sonucuna varılmıştır. Çünkü artan P_2O_5 içeriği ile ana kristal faz lityum disilikatın morfolojisi, sferülitik yapıdan (>200 μm) ince taneli çubuk veya silindirik şekline (1 μm) dönüşmektedir. Böylece mekanik özelliklerde de iyileşme görülmektedir.

Goswami ve arkadaşları [29], düşük çinkolu ve yüksek çinkolu olmak üzere 2 ayrı lityum çinko silikat camında kristallenme davranışı üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada, camların kristalizasyonunda ısıtma planlı ve soğutma planlı olmak üzere iki farklı yöntem uygulanmıştır. Bunun uygulanmasındaki amaç, sızdırmazlık bağlantıları ile ilgili uygulamalarda kullanılan LZS malzemesi için, ısıtma işlem parametreleri ile ısıtma genleşmedeki değişimlerin malzemenin yapısındaki önemli

etkisidir. Bu etkinin görülebilmesi için LZS cam-seramiği ile Cu metali ve SS-321 alaşımı sızdırmaz bağlantısı üzerinde çalışma yapılmıştır. Çalışmada uygulanan LZS cam-seramiği ile Cu metali ve SS-321 alaşımı arasındaki sızdırmaz bağlantı Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.11: LZS cam-seramik, Cu, SS-321 alaşımı sızdırmaz bağlantısı [29].

Kullanılan düşük çinkolu LZS numunelerinde kristallenme 580-780°C sıcaklıklarında oluşurken, yüksek çinkolu LZS numunelerinde 570-720°C sıcaklıklarında meydana gelmiştir. Isıtma ve soğutma planlı çalışmalar arasında kristalin fazların oluşumunda ve oranları arasında önemli farklılıklar görülmüştür. Düşük çinkolu numunelerde, soğutma planlı çalışmada, kristobalit fazıyla birlikte Li_2SiO_3 fazı ana fazlar olarak görülürken, yüksek sıcaklıklarda amorf faz ayrışması ile Li_3PO_4 'ün oluşumu da görülmüştür. Bu malzemenin ısı genleşme katsayısı $178 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Düşük çinkolu LZS numunesinde, ısıtma planlı çalışmada ana faz olarak lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) fazı ile birlikte yüksek sıcaklıklarda amorf faz ayrışması ile Li_3PO_4 fazının oluştuğu görülmüştür. Bu malzeme için ısı genleşme katsayısı $114 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ölçülmüştür. Isı genleşme katsayısındaki bu düşmenin sebebi, yapıda esas faz olarak yer alan lityum disilikatın düşük ısı genleşme katsayısına sahip olması olarak belirtilmiştir. Yüksek çinkolu LZS'de ise $\text{Li}_3\text{Zn}_{0.5}\text{SiO}_4$ ve kristobalit esas fazlar olarak yapıda görülmüştür. Bu malzemenin ısı genleşme katsayısı ise yaklaşık olarak $185 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ölçülmüştür. Soğuma planlı düşük çinkolu cam-seramiğin ısı genleşme katsayısı ve ısıtma planlı yüksek çinkolu cam-seramiğin ısı genleşme katsayısı, Cu/SS-321'in ısı genleşme

katsayısına uymuştur ve cam-seramik ile metal arasında güçlü bir bağlanma sağlanmıştır.

Sharma ve arkadaşları [30], $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ içeren lityum çinko silikat (LZS) camlarında bazı termo-fiziksel özellikler üzerinde çalışma yapmıştır. Bu amaçla, yapıdaki $\text{ZnO}/(\text{ZnO}+\text{SiO}_2)$ oranının kristal fazlar, yoğunluk, mikrosertlik, ısı genleşme katsayısı ve bunların bağlantısı üzerine etkisi incelenmiştir. $\text{ZnO}/(\text{ZnO}+\text{SiO}_2)$ oranı 0,1'den 0,31'e değiştirilerek bu etki incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda kristobalit (SiO_2), lityum çinko silikat ($\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{SiO}_4$) ve lityum silikatın (Li_2SiO_3) yapıda yer alan kristalin fazlar olduğu bulunmuştur. Lityum çinko silikat cam-seramiklerinin termo-fiziksel özellikleri bu farklı kristal fazlara bağlı olarak değişmektedir. Çalışmalar sonucunda $\text{ZnO}/(\text{ZnO}+\text{SiO}_2)$ oranındaki artma ile Li_2SiO_3 kristalin fazın şiddetinde azalma görülürken, kristobalit ve $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{SiO}_4$ kristalin fazlarının şiddetinde artış meydana gelmiştir. Ayrıca oran 0,31'e ulaştığında Li_2SiO_3 kristalin fazı kaybolmuştur. $\text{ZnO}/(\text{ZnO}+\text{SiO}_2)$ oranındaki artış ile, LZS cam-seramiğin yoğunluğunda da 2,62'den 2,82 gcm^{-3} 'e bir artış meydana gelmiştir. Ancak buna karşılık molar hacimde bu artış ile bir azalma olmuştur. Bunun sebebi olarak, kristobalite göre daha yüksek yoğunluğa sahip olan $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{SiO}_4$ fazındaki artış gösterilmektedir. Cam-seramik numunelerin mikrosertlik değerlerinde $\text{ZnO}/(\text{ZnO}+\text{SiO}_2)$ oranındaki artış ile azalma olduğu görülmektedir. Çalışmada bunun sebebi olarak, $\text{ZnO}/(\text{ZnO}+\text{SiO}_2)$ oranındaki artma ile yapıdaki silika oranı azaldığından camsı yapının daha az rijit hale gelmesi gösterilmiştir. Ayrıca Li_2SiO_3 'den daha düşük bağ mukavemetine sahip olan $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{SiO}_4$ fazındaki artışın sertlikteki azalma üzerinde etkisi olduğu tahmin edilmiştir. Isıl genleşme katsayılarına bakıldığında, yapıdaki $\text{ZnO}/(\text{ZnO}+\text{SiO}_2)$ oranındaki artış ile ısı genleşme katsayılarında 125×10^{-7} değerinden $185 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 'e artış meydana gelmiştir. Buna sebep olarak, cam-seramikteki $\text{ZnO}/(\text{ZnO}+\text{SiO}_2)$ oranında artma ile yüksek ısı genleşme katsayısına sahip olan kristobalit fazının artması gösterilmiştir.

Bu çalışmaların dışında, $\text{Li}_2\text{O}.\text{ZnO}.\text{SiO}_2$ cam-seramik sisteminin, kristallenme davranışları, elektriksel davranışları ve termo-fiziksel özellikleri ile ilgili bir çok araştırma literatürde mevcuttur ve devam etmektedir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, LS_2 ($Li_2O.SiO_2$) - LZS ($Li_2O.ZnO.SiO_2$) - CaO sistemine ağırlıkça % 1, 2 ve 3 oranında çekirdeklendirici P_2O_5 ilavesinin ve uygulanan ısıtma işlemlerin; camların kristalizasyon, yeniden kristalizasyon ve mikroyapıları ile ısıtma genleşme davranışlarına etkisi: X-ışınları difraksiyonu (XRD), diferansiyel termal analiz (DTA), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve dilatometrik analiz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmaların aşağıdaki gibi gruplandırılması mümkündür;

- Camların hazırlanması ve dökümü,
- Camların diferansiyel termal analizleri,
- Kontrollü ısıtma işlemleri,
- X-ışınları difraksiyonu analizleri,
- Taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı analizleri,
- Aktivasyon enerjilerinin hesaplanması,
- Dilatometrik analizler

4.1 Cam Bileşiminin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda, başlangıç malzemesi olarak toz halde yüksek saflıkta (Merck kalitesinde) SiO_2 , $Li_2(CO)_3$, ZnO , $P_2O_5/Ca_3(PO_4)_2$, $Ca(CO)_3/CaO$ kullanılmıştır. Çekirdeklenme katalisti olarak kullanılan P_2O_5 ; % 80 LS_2 - % 18 LZS - % 2 CaO bileşimindeki orjinal camda LZS 'nin yerini ağırlıkça % 1, 2, 3 oranlarında alacak şekilde hesaplanarak üç farklı cam bileşimi hazırlanmıştır. Değiştirilen cam bileşimlerine dayanarak, hazırlanan camlar GP1, GP2 ve GP3 şeklinde adlandırılmıştır. Bu adlandırmadaki P1, P2 ve P3 değerleri çekirdeklenme katalisti olarak kullanılan P_2O_5 'in, bileşimdeki ağırlıkça yüzde değerlerini ifade etmektedir. GP1 bileşiminde $Ca_3(PO_4)_2$, çekirdeklenme katalisti olan P_2O_5 'i sağlamak amacıyla kullanılmıştır. GP2 ve GP3'te ise P_2O_5 direkt olarak toz halinde bileşime katılmıştır.

GP1 bileşiminde yer alan CaO, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ve $\text{Ca}(\text{CO})_3$ 'ün ayrışması sonucu yapıya girmiştir. GP2 ve GP3 bileşiminde ise CaO direkt olarak toz halinde kullanılmıştır. Her üç bileşim için de Li_2O , $\text{Li}_2(\text{CO})_3$ 'ün ayrışması ile yapıda yer almıştır. 70 gr cam elde edilebilecek şekilde elektronik hassas terazi ile tartılan başlangıç malzemeleri, öncelikle kuru olarak, daha sonra etanol ile birlikte agat havanda homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan cam bileşimleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1: Deneysel çalışmalarda hazırlanan camların bileşimleri (% ağı).

Cam Bileşimi	SiO_2 (% ağı)	Li_2O (% ağı)	ZnO (% ağı)	P_2O_5 (% ağı)	CaO (% ağı)
GP1	70,03	18,89	8,07	1,0	2,0
GP2	69,68	18,72	7,60	2,0	2,0
GP3	69,33	18,54	7,12	3,0	2,0

Hazırlanan karışım, platin kroze içerisinde $1300\text{-}1350^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında 3 buçuk saatlik süre ile silisyum karbür dirençli elektrik fırınında ergitilmiştir. Yapılan ergitme işleminden sonra grafit kalıba ve saf suya dökülerek granül hale getirilen camların bir kısmı, kurutma ve öğütme işlemlerinin ardından elekten geçirilerek, -1,6+1mm ve 40 μm altı tane boyutundaki camlar DTA ve XRD analizleri için ayrılmıştır. Geri kalan camlar tekrar 1300°C 'de 1 saat süre ile eritilerek hava kabarcıklarından arındırılmış homojen cam numuneler elde edilene kadar aralıklarla dökümler yapılmıştır. Grafit kalıplara yapılan dökümler sonucunda SEM ve dilatometre analizleri için silindir şeklinde cam numuneler elde edilmiştir. Elde edilen silindir şeklindeki cam numunelere, kesme işleminden önce bileşime bağlı olarak $440\text{ - }450^\circ\text{C}$ sıcaklıklarında 3 saat bekletilerek gerilim giderme tavlaması uygulanmıştır. Tavlamanın ardından numuneler fırın içerisinde oda sıcaklığına soğumaya bırakılmıştır.

4.2 Camların Diferansiyel Termal Analizleri

-1,6+1mm ve 40 µm altı tane boyutuna öğütülmüş camların cam geçiş sıcaklıklarını, kristalleşme eğilimlerini, yapıda oluşan fazların kristalleşme sıcaklıklarını ve kinetiklerini belirlemek amacıyla diferansiyel termal analizleri Netzsch STA 409 PC marka DTA cihazıyla yapılmıştır. Referans malzeme olarak platin kullanılarak, yaklaşık 60±1 mg miktarındaki camların 10K/dak'lık ısıtma hızı ile 25-800°C aralığında diferansiyel termal analizleri yapılmış, böylece her bir bileşimin cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları belirlenmiştir. Belirlenen cam geçiş sıcaklıklarına göre yapılan ısıtma işlemleri ve DTA deneylerine bağlı olarak camların çekirdeklenme sıcaklıkları ve süreleri belirlenmiştir. Bu DTA verilerine göre camlara uygulanan kristalizasyon ısıtma işlemleri planlanmıştır. Ayrıca aktivasyon enerjisi hesaplamaları için 5K/dak, 10K/dak, 15K/dak, 20K/dak ısıtma hızlarında diferansiyel termal analizler yapılmıştır.

4.3 Optimum Çekirdeklenme Sıcaklığının Belirlenmesi

Cam örneklerinin cam geçiş sıcaklığı ve kristalizasyon sıcaklığı yapılan diferansiyel termal analizler sonucu belirlenmiştir. Yaklaşık olarak cam geçiş sıcaklığının 50°C üstündeki sıcaklıklar çekirdeklenme için uygundur [31]. Uygun çekirdeklenme sıcaklıklarının belirlenmesi için camlara, bileşimlerin cam geçiş sıcaklıklarına göre belirtilen sıcaklık aralıklarında 1 saatlik ısıtma işlemleri uygulanmıştır. Diferansiyel termal analizler sonucu, 1 saatlik ısıtma işlemi uygulanmış camların pik sıcaklıkları belirlenmiş ve bu sıcaklıklarla bileşimlerin kristalizasyon sıcaklıkları arasındaki farklar dikkate alınmıştır. Farkın maksimum olduğu nokta en uygun çekirdeklenme sıcaklığını vermektedir.

4.4 Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Bileşimlerin 5K/dak, 10K/dak, 15K/dak, 20K/dak ısıtma hızlarında DTA çekimleri yapılmış ve Kissenger, Ozawa ve Modifiye Kissenger yöntemleriyle aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır [32]. Bu yöntemlerin formülleri sırasıyla 4.1, 4.2, 4.3 eşitliklerinde verilmiştir.

$$\ln\left(\alpha/T_p^2\right) = -\left(E/(RT_p)\right) + sabit \quad (4.1)$$

Kissenger yönteminde $\ln(T_p^2/\alpha) - 1/T_p$ eğrisinin eğimi E/R ye eşittir.

$$\ln(\alpha) = - \left(E/(RT_p) \right) + \text{sabit} \quad (4.2)$$

Ozawa yönteminde $\ln(\alpha) - 1/T_p$ eğrisinin eğimi $-E/R$ ye eşittir.

$$\ln \left(\alpha^n / T_p^2 \right) = \left(nE/(RT_p) \right) + \text{sabit} \quad (4.3)$$

Modifiye Kissenger yönteminde $\ln(\alpha^n/T_p^2) - 1/T_p$ eğrisinin eğimi nE/R ye eşittir.

Bu formüllerde,

E = aktivasyon enerjisi, kJ/mol

T_p = kristalizasyon pik sıcaklığı, °K

α = ısıtma hızı (°K/dak)

R = gaz sabiti, J/mol K (8,314 J/mol K alınmıştır)

Kristalizasyon mekanizması faktörünü ifade eden “n” parametresi, her bileşim için tüm yöntemlere ait aktivasyon enerjisi değerleri bulunduktan sonra, eşitlik 4.4’te verilen formül ile hesaplanmıştır.

$$n = \left(2,5/\Delta T \right) \times \left(RT_p^2/E \right) \quad (4.4)$$

Bu formülde,

ΔT = kristalizasyon sıcaklığını ifade eden pikin, yarı yüksekliğindeki pik genişliğinin sıcaklık farkı olarak ifadesi

n = kristalizasyon mekanizması faktörüdür.

n değeri 1’e eşit olduğunda malzemede meydana gelen kristalizasyonun yüzey kristalizasyonu, 2’ye eşit olduğunda hacim kristalizasyonunda 2 boyutlu büyüme olduğunu, 3’e eşit olduğunda ise 3 boyutlu hacim kristalizasyonu olduğunu göstermektedir.

4.5 Kristalizasyon Isıl İşlemleri

Tüm ısıtma işlemleri, silisyum karbür dirençli elektirik fırınında ve platin levha üzerinde, 10°C/dak ısıtma hızıyla değişik sıcaklık ve sürelerde uygulanmıştır. Isıl işlemler DTA analizlerinden elde edilen verilere dayanarak, faz analizleri, mikroyapı analizleri ve dilatometrik analizleri yapılacak olan numunelere uygulanmıştır.

Kristalizasyon işlemleri, camların tavlansından sonra çekirdeklenme ve kristal büyütme ısı işlem aşamalarından oluşmuştur. Öncelikle numunelere bileşimlerine bağlı olarak, DTA verilerinden elde edilen sonuçlara göre belirlenen çekirdeklenme sıcaklıklarında 1 saatlik sürelerde çekirdeklendirme ısı işlemi uygulanmıştır. Ardından 650°C-750°C-850°C sıcaklıklarında değişik sürelerde kristalizasyon ısı işlemleri uygulanmıştır. Üç bileşime de uygulanan ısı işlemler Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2: GP1 ,GP2, GP3 bileşimlerine uygulanan kristalizasyon ısı işlemleri.

Bileşim	Isıl İşlem (°C)
GP1	460°C/1 + 650°C/1
	460°C/1 + 650°C/3
	460°C/1 + 650°C/3 + 750°C/1
	460°C/1 + 650°C/3 + 750°C/2
	460°C/1 + 650°C/3 + 850°C/1
GP2	470°C/1 + 650°C/1
	470°C/1 + 650°C/3
	470°C/1 + 650°C/3 + 750°C/1
	470°C/1 + 650°C/3 + 750°C/2
	470°C/1 + 650°C/3 + 850°C/1
GP3	480°C/1 + 650°C/1
	480°C/1 + 650°C/3
	480°C/1 + 650°C/3 + 750°C/1
	480°C/1 + 650°C/3 + 750°C/2
	480°C/1 + 650°C/3 + 850°C/1

4.6 X-Işınları Analizleri

DTA diyagramında belirlenen ekzotermik karakterli piklerin hangi fazların kristalizasyonu ile ilgili olduğunu ve camların kristalleşme sırasını belirlemek, denge fazlarını görmek amacıyla 40µm altı tane boyutlarına sahip tozlara, 10°C/dak'lık ısıtma hızlarında, değişen sıcaklık ve sürelerde ısıtma işlemleri uygulanmış ve x-ışınları difraksiyonu ile faz analizleri yapılmıştır. Ayrıca kristalizasyon ısıtma işlemleri uygulanmış numunelerde, ısıtma işlem sıcaklığı ve süresine bağlı olarak oluşan kristal yapılı fazları karakterize etmek için x-ışınları difraktometresinde faz analizleri yapılmıştır. Analizler Philips XPert Analytical marka X-ışınları cihazı ile CuK α ($\lambda = 1,54\text{\AA}$) radyasyonu ile, $2\theta=10-90^\circ$ lik difraksiyon açısı aralığında karakterize edilmiştir. Difraksiyon paternlerinden faz analizleri için “X’Pert HighScore Plus” yazılımı kullanılmıştır.

4.7 Mikroyapı Analizleri

Kristalizasyon ısıtma işlemleri sonucunda elde edilen cam seramiklerin gelişen mikroyapıları JEOL JSM-7000F marka optik ve taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiştir. Isıtma işlem görmüş numunelerin analiz yapılacak olan yüzeyleri sırasıyla 80/120/180/240/320/400/500/800/1000 ve 1200’ lük zımpara kağıtlarıyla zımparalandıktan sonra, alümina pasta kullanılarak parlatılmıştır. Ardından numuneler %1’ lik HF çözeltisinde dağlandıktan sonra, altın ile kaplanarak elektron mikroskopunda incelenmiştir. Bütün numunelere çeşitli büyütme oranlarında çekimler yapılmış ve numunelerin tane boyut ve şekilleri ısıtma işlem koşullarına göre birbiriyle karşılaştırılmıştır.

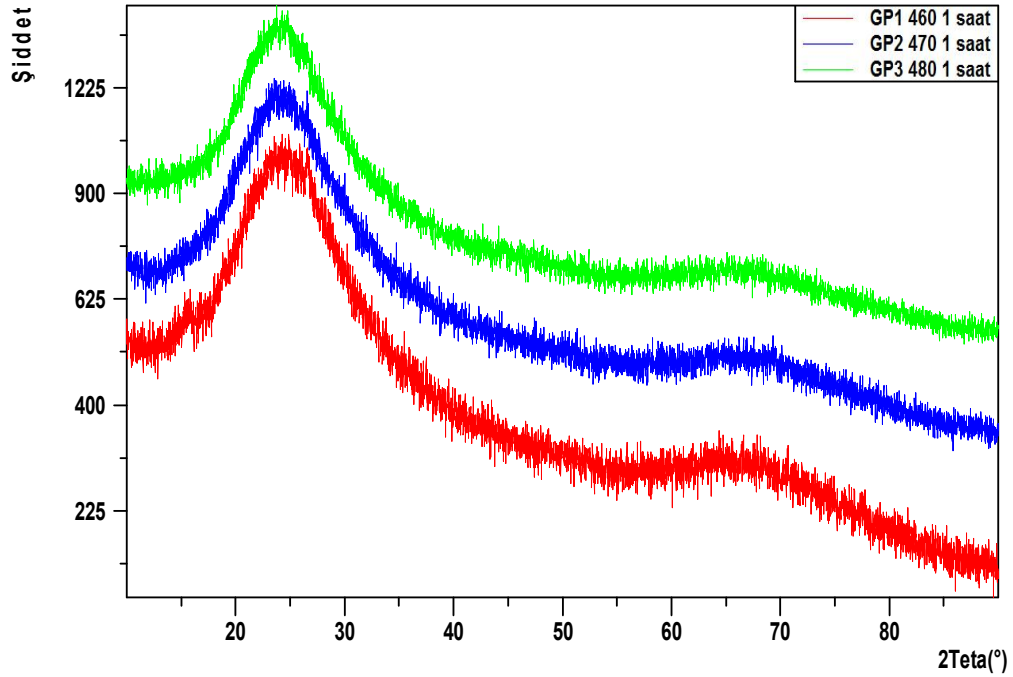
4.8 Isıl Genleşme Katsayısının Belirlenmesi

Her üç bileşimdeki tavlama haldeki camların ve kristalizasyon ısıtma işlemleri uygulanmış cam seramiklerin ısıtma genleşme katsayıları Netzsch DIL 402C marka dilatometre cihazı ile ölçülmüştür. Cam numuneler için ölçümler 25°C-500°C sıcaklık aralığında, cam seramikler için ölçümler ise 25°C-700°C sıcaklık aralığında 5K/dak ısıtma hızıyla yapılmıştır. Ölçümler sonucunda numunelerin ısıtma genleşme katsayıları karşılaştırılmıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

5.1 Bileşimlerin Camlaşma ve Döküm Özellikleri

1300-1350°C sıcaklıklarında ergitilip rafine edildikten sonra dökülen camların saydam, renksiz ve boşluklardan arındığı, serbest bir akma ile kalıbı doldurduğu gözlenmiştir. P_2O_5 ilavesinin camların döküm özelliklerinde farkedilir bir etkisi gözlenmemiştir. Döküldükten sonra tavllanmış ve çekirdeklendirme ısı işlemi uygulanmış örneklerin XRD diyagramları Şekil 5.1’de verilmiştir. Yapının tamamen amorf olduğu, kontrolsüz bir kristalleşmenin meydana gelmediği XRD diyagramlarından açıkça görülmektedir.



Şekil 5.1: GP1, GP2, GP3 cam numunelerinin çekirdeklendirme ısı işlemi uygulandıktan sonraki XRD sonuçları.

5.2 Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları

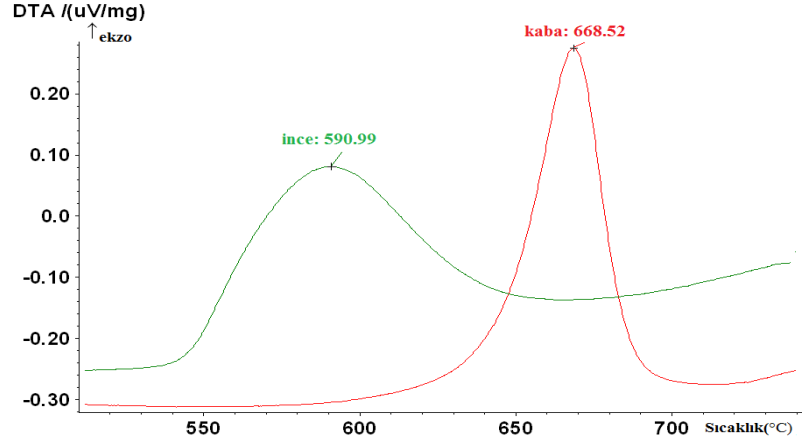
Çalışılan üç cam bileşiminin de 10K/dak'lık ısıtma hızlarında yapılan diferansiyel termal analiz sonuçları Çizelge 5.1'de görülmektedir. Çizelgede, endotermik ısı etki olarak görülen cam geçiş sıcaklığı, T_g ile belirtilirken, ekzotermik ısı etki olarak görülen kristalizasyon sıcaklığı, T_p ile belirtilmiştir.

Çizelge 5.1: DTA sonuçlarına göre cam bileşimlerinin cam geçiş (T_g) ve kristalizasyon sıcaklıkları (T_p).

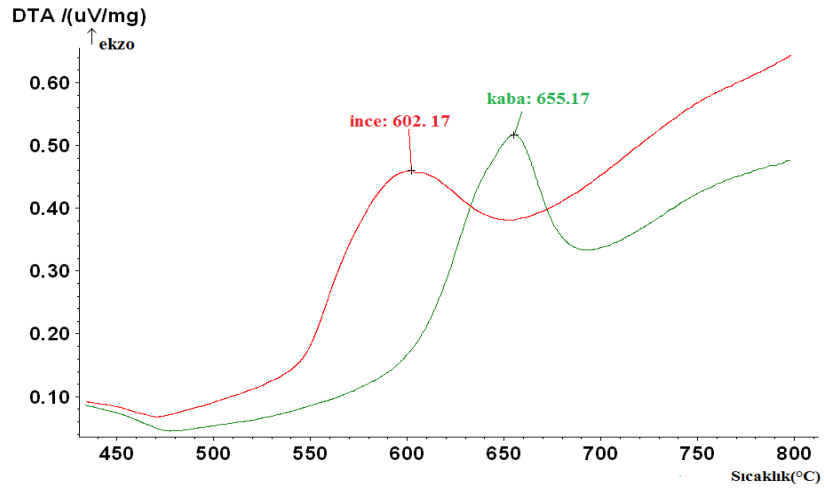
Cam Bileşimleri	DTA Verileri	
	T_g	T_p
GP1	449,99 ⁰ C	668,52 ⁰ C
GP2	450,14 ⁰ C	655,17 ⁰ C
GP3	453,14 ⁰ C	617,79 ⁰ C

Bu değerler incelendiğinde çekirdeklenme katalistinin etkisi görülmektedir. Bileşimlerin cam geçiş sıcaklıkları arasında çok büyük bir farklılık gözlenmese de, P₂O₅ oranının artışına bağlı olarak cam geçiş sıcaklığının arttığı ve kristalizasyon sıcaklığının azaldığı görülmektedir. Literatürde P₂O₅'in çekirdeklenme yoğunluğunu arttırdığı, büyüme hızını azalttığı ve lityum disilikat camlarında amorf faz ayrışmasını teşvik ettiği belirtilmiştir [27]. Çekirdeklenme katalistinin bileşimler üzerindeki etkisini görebilmek için, sırasıyla GP1, GP2, GP3 bileşimindeki, kaba (-1,6+1mm) ve ince (40µm altı) taneli cam tozlarına 10K/dak ısıtma hızıyla yapılan diferansiyel termal analiz sonuçları Şekil 5.2'de görülmektedir.

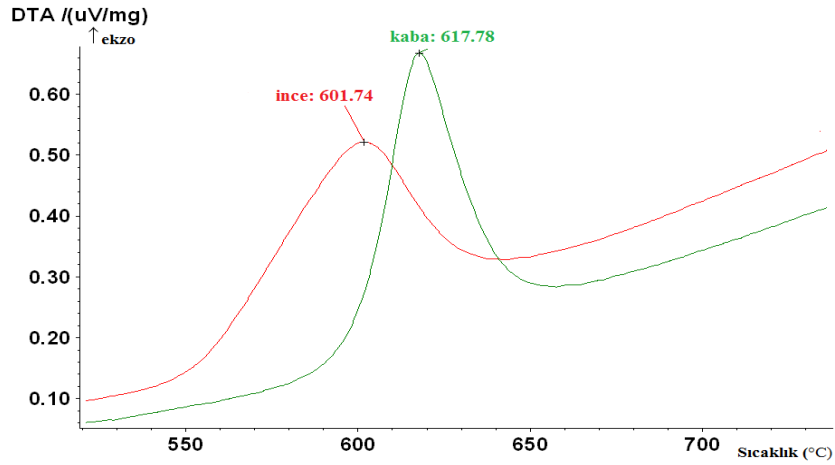
Camların kontrollü kristalizasyonunda, çekirdeklenme katalistinin tür ve miktarının kristalleşme üzerindeki etkisi, kaba ve ince tozların ekzotermik pik sıcaklıkları arasındaki fark ölçülerek belirlenir. Farkın büyük olması yüzey kristalizasyonunun, küçük olması ise hacimsel kristalizasyonun etkili olduğunu gösterir. Şekil 5.2'den görüldüğü gibi, çalışılan sistemde bu fark GP1 camında 77°C, GP2'de 53°C, GP3'de ise 16°C'dir. Buna göre hacimsel bir kristalizasyonun gerçekleşmesi için % 3 oranında P₂O₅ kullanılmasının uygun olacağı anlaşılmaktadır.



(a)



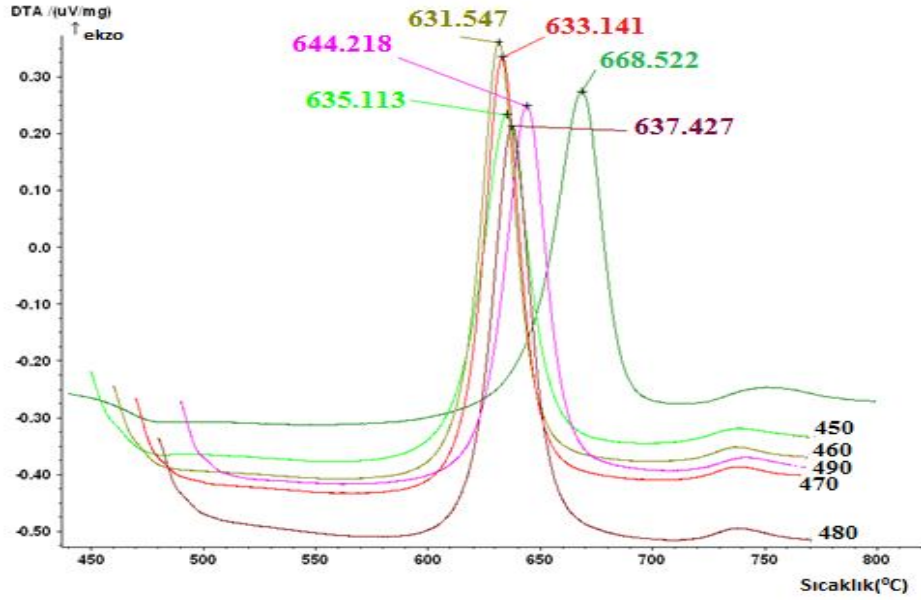
(b)



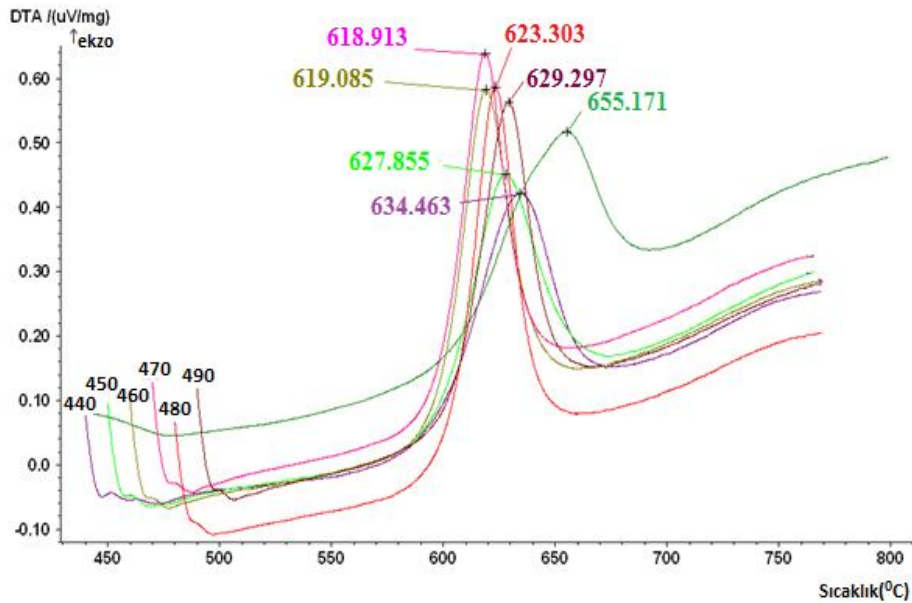
(c)

Şekil 5.2: (a) GP1, (b) GP2, (c) GP3 bileşimindeki kaba(-1,6+1mm) ve ince (40µm altı) taneli cam tozlarının 10K/dak'lık ısıtma hızına sahip DTA diyagramları.

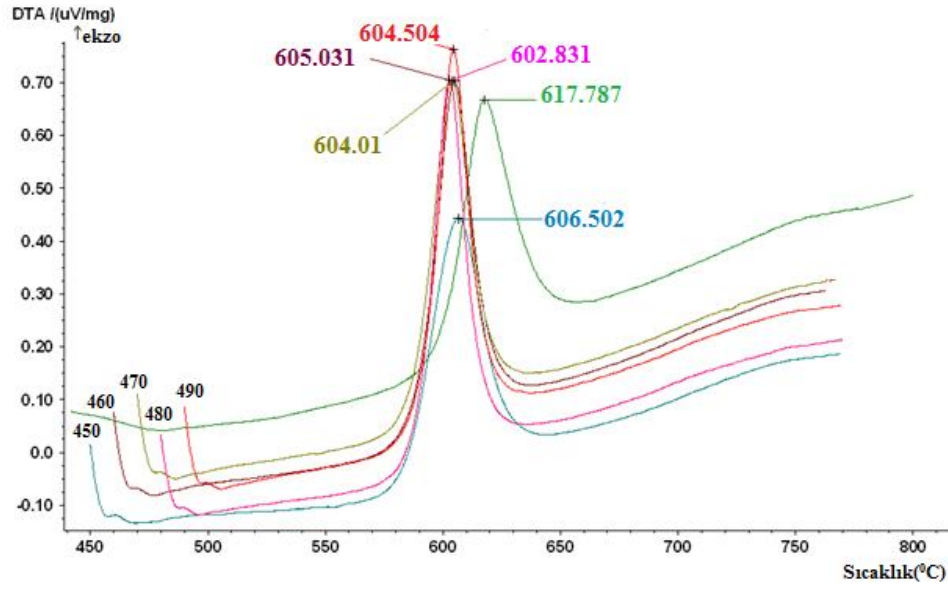
Camların optimum çekirdeklenme sıcaklığını belirlemek amacıyla yapılan DTA çalışmalarında, çekirdeklenme ısıtıl işleminin uygulanmadığı ham camın kristalizasyon sıcaklığı, 440-490°C arasında 1 saat süreyle çekirdeklendirildikten sonra 10K/dak hızla 770°C'ye ısıtılan örneklerin kristalizasyon sıcaklıkları ile karşılaştırılarak ΔT sıcaklık farkı belirlenmiştir. Örneklerin DTA diyagramları Şekil 5.3'te, DTA verilerine göre çizilen çekirdeklenme sıcaklığı-kristalizasyon sıcaklığı değişimi (T- ΔT) Şekil 5.4'te verilmiştir.



(a)

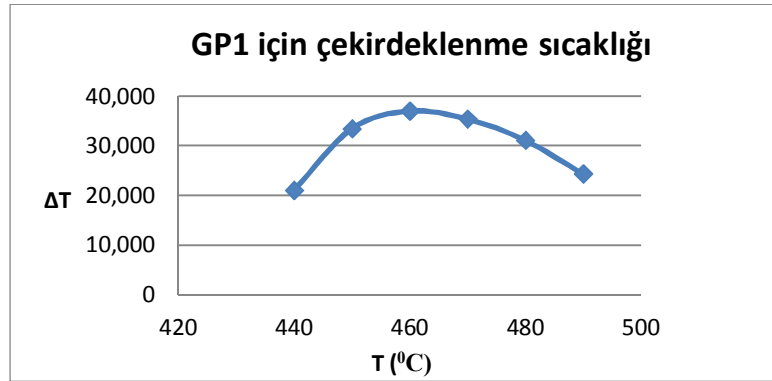


(b)

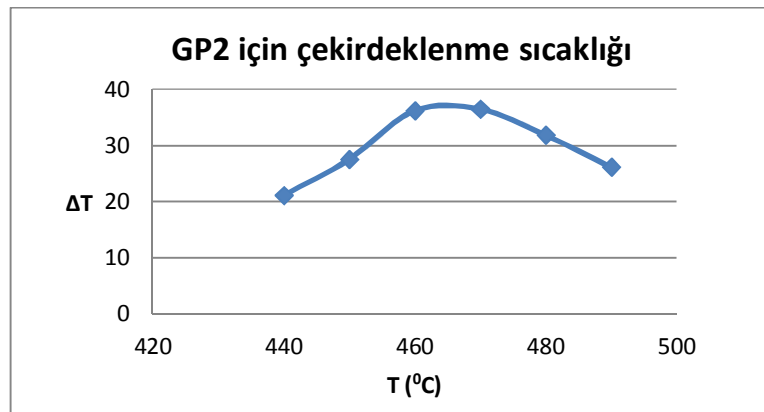


(c)

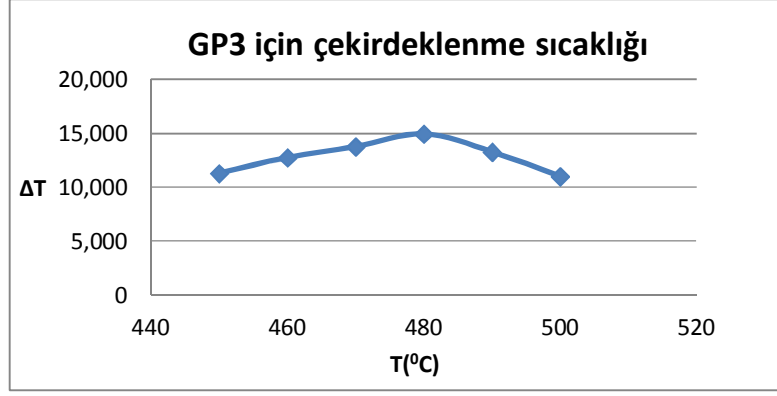
Şekil 5.3: (a) GP1, (b) GP2, (c) GP3 bileşimlerine ait çekirdeklenme sıcaklığı için DTA diyagramları.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.4: (a) GP1, (b) GP2, (c) GP3 bileşimlerine ait çekirdeklenme sıcaklıkları.

Elde edilen verilere göre, ham camların kristalizasyon sıcaklıkları ile en yüksek farkı oluşturan çekirdeklendirme sıcaklıkları GP1 için 460°C, GP2 için 470°C ve GP3 için 480°C'dir. Bu sıcaklıklar çalışılan cam bileşimleri için en uygun çekirdeklenme sıcaklıklarıdır. ΔT sıcaklık farkları, uygun çekirdeklenme sıcaklıkları ve kristalizasyon sıcaklıkları Çizelge 5.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 5.2: Belirlenen çekirdeklendirme ve kristalizasyon sıcaklıkları.

Bileşim	ΔT	Çekirdeklendirme Sıcaklığı	Kristalizasyon Sıcaklığı
GP1	36,98	460 ⁰ C	668,52 ⁰ C
GP2	36,46	470 ⁰ C	655,17 ⁰ C
GP3	14,96	480 ⁰ C	617,78 ⁰ C

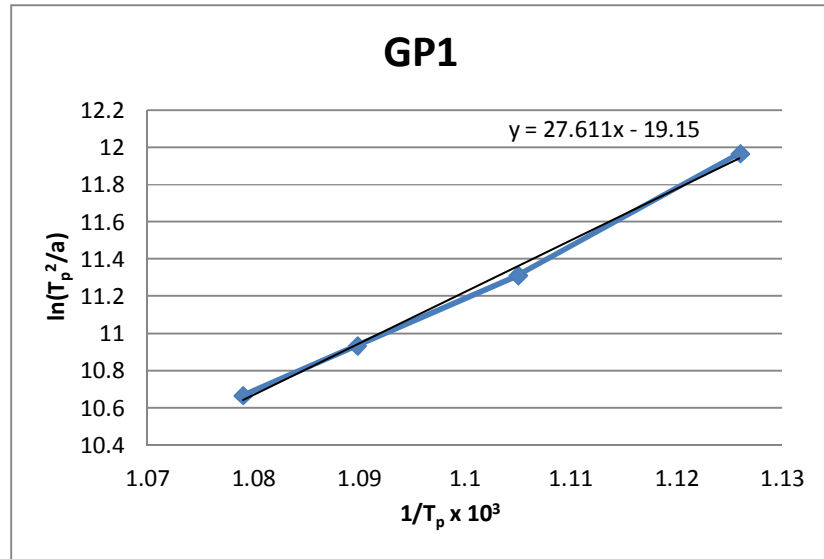
5.3 Cam Numunelerin Aktivasyon Enerjileri

Her üç bileşimdeki -1,6+1 mm tane boyutundaki cam numunelerin, çekirdeklenme sıcaklığı ve süresinde ısıtma işlemleri yapıldıktan sonra, 5, 10, 15, 20 K/dak ısıtma hızlarıyla diferansiyel termal analizleri yapılmış ve aktivasyon enerjileri bulunmuştur. Belirtilen ısıtma hızlarında elde edilen pik sıcaklıkları Çizelge 5.3'te verilmiştir. Her üç bileşimde de ısıtma hızının artması ile kristalizasyon pik sıcaklığının yükseldiği görülmektedir.

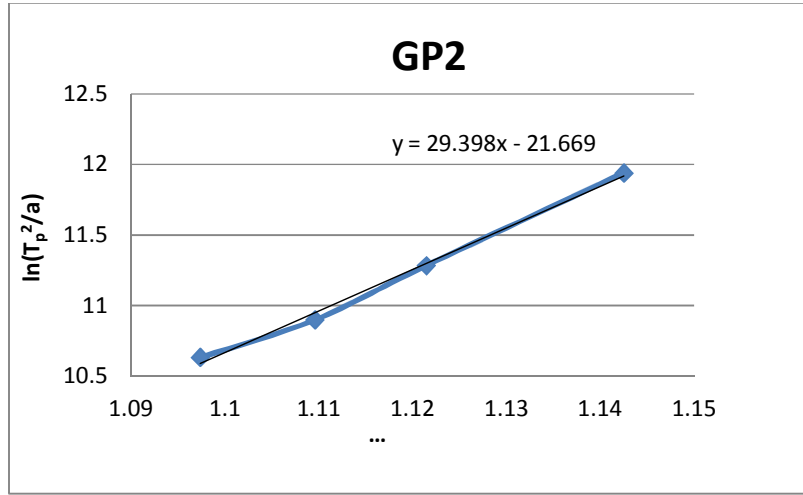
Çizelge 5.3: Aktivasyon enerjisi için değişik ısıtma hızlarında yapılan DTA analizleri.

Cam Bileşimleri	Çekirdeklenme Isıl İşlemleri	DTA Isıtma Hızları (K/dak)			
		5	10	15	20
GP1	460 ⁰ C/1 saat	611,25 ⁰ C	631,39 ⁰ C	637,57 ⁰ C	647,53 ⁰ C
GP2	470 ⁰ C/1 saat	602,23 ⁰ C	618,71 ⁰ C	628,26 ⁰ C	638,29 ⁰ C
GP3	480 ⁰ C/1 saat	586,05 ⁰ C	604,01 ⁰ C	612,14 ⁰ C	622,32 ⁰ C

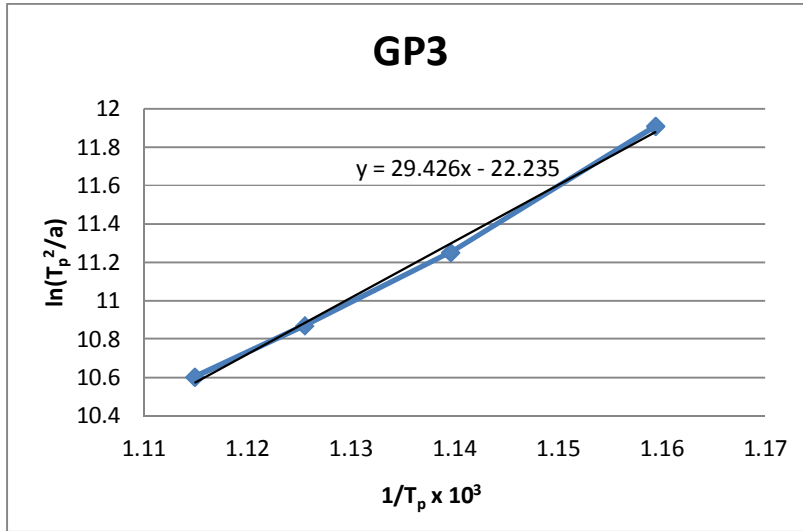
Her üç bileşim için de, 4.1 eşitliğinde verilen Kissenger yöntemine göre, elde edilen ve Çizelge 5.3'te gösterilen pik sıcaklıkları ile hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda $\ln(T_p^2/\alpha) - 1/T_p$ grafiği çizilerek eğim bulunmuştur. Bu eğim E/R 'ye eşit olup buradan aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjileri Çizelge 5.5'te belirtilmiştir. Kissenger yöntemiyle aktivasyon enerjileri hesaplanan grafikler Şekil 5.5'te gösterilmiştir.



(a)



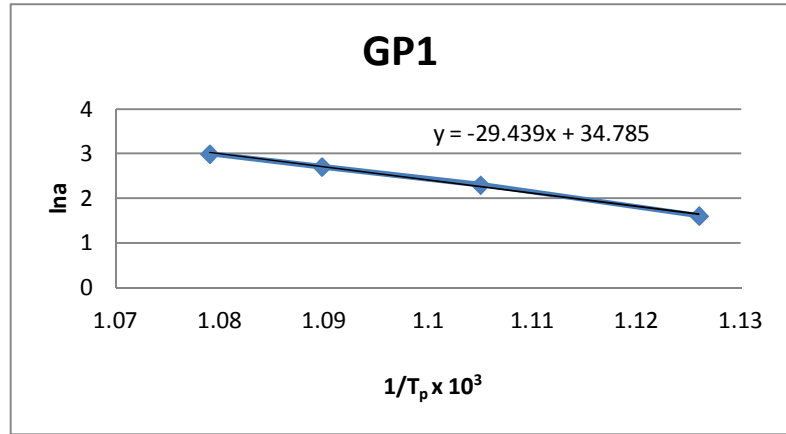
(b)



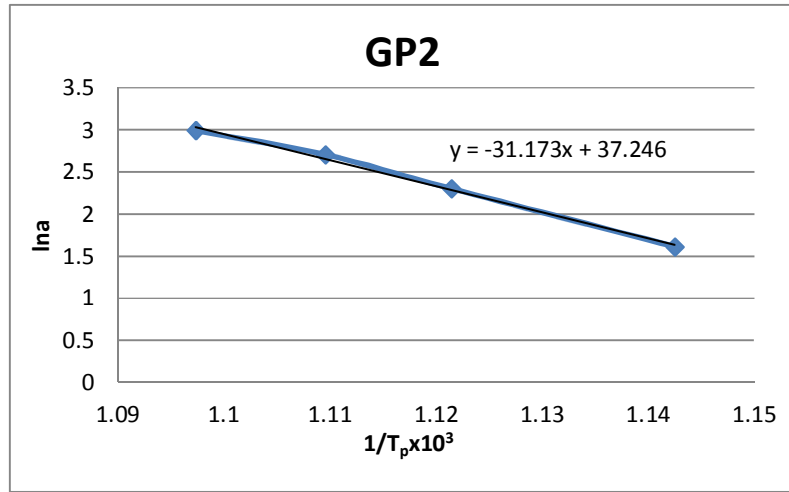
(c)

Şekil 5.5: Kissenger yöntemine göre (a) GP1, (b) GP2, (c) GP3 için aktivasyon enerjisi grafikleri.

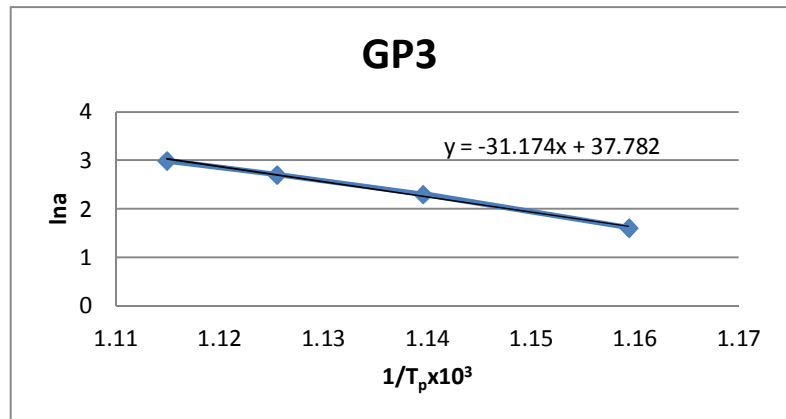
Her üç bileşim için de, 4.2 eşitliğinde verilen Ozawa yöntemine göre, elde edilen ve Çizelge 5.3'te gösterilen pik sıcaklıkları ile hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda $\ln(\alpha) - 1/T_p$ grafiği çizilerek eğim bulunmuştur. Bu eğim $-E/R$ 'ye eşit olup buradan aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjileri Çizelge 5.5'te belirtilmiştir. Ozawa yöntemiyle aktivasyon enerjileri hesaplanan grafikler Şekil 5.6'te gösterilmiştir.



(a)



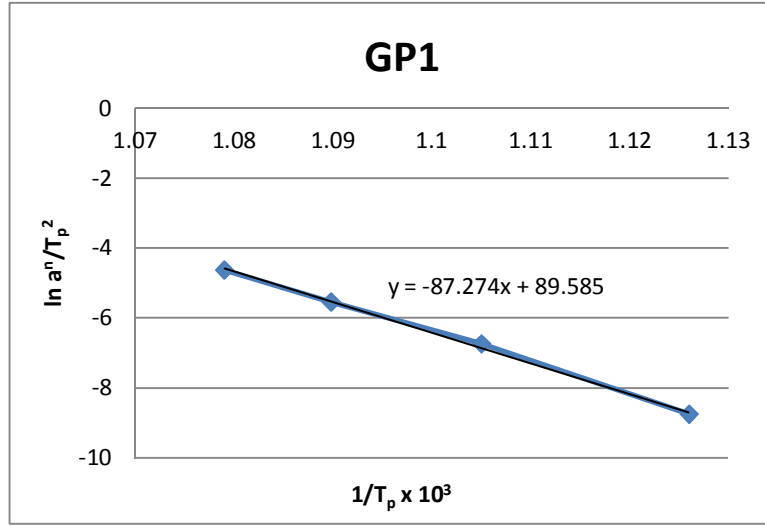
(b)



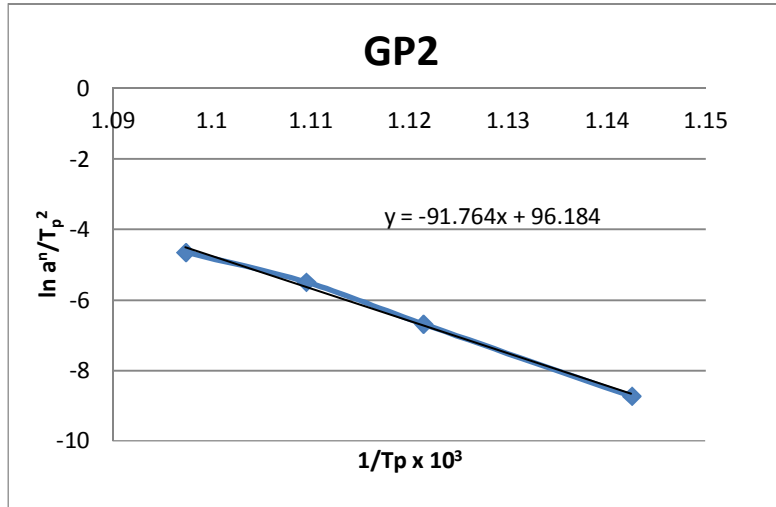
(c)

Şekil 5.6: Ozawa yöntemine göre (a) GP1, (b) GP2, (c) GP3 için aktivasyon enerjisi grafikleri.

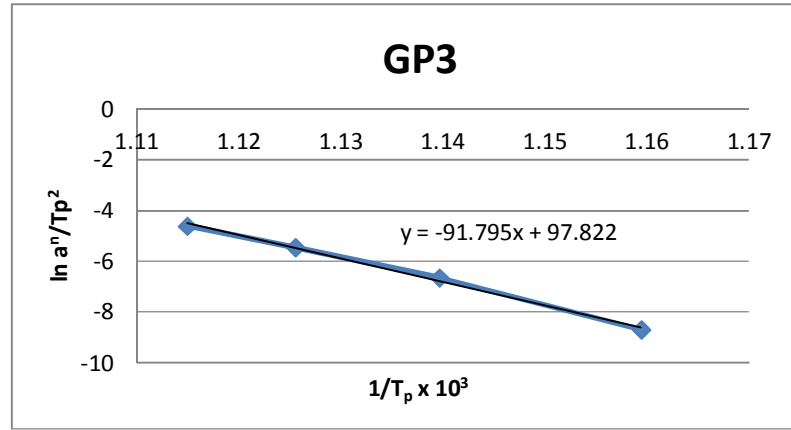
Her üç bileşim için de, 4.3 eşitliğinde verilen Modifiye Kissenger yöntemine göre, elde edilen ve Çizelge 5.3'te gösterilen pik sıcaklıkları ile hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda $\ln(\alpha^n/T_p^2) - 1/T_p$ grafiği çizilerek eğim bulunmuştur. “n” değeri kristalizasyon hacimsel kabul edilerek 3 alınmıştır. Bu eğim nE/R 'ye eşit olup buradan aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjileri Çizelge 5.5'te belirtilmiştir. Modifiye Kissenger yöntemiyle aktivasyon enerjileri hesaplanan grafikler Şekil 5.7'da gösterilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.7: Modifiye-Kissenger yöntemine göre (a) GP1, (b) GP2, (c) GP3 için aktivasyon enerjisi grafikleri.

Kristalizasyon mekanizması faktörünü ifade eden “n” parametresi, her bileşim için tüm yöntemlere ait aktivasyon enerjisi değerleri bulunduktan sonra, eşitlik 4.4’te verilen formül ile hesaplanmıştır. Hesaplamalarda kullanılan ΔT değeri kristalizasyon sıcaklığını ifade eden ekzotermik pikin, yarı yüksekliğindeki pik genişliğinin sıcaklık farkı olarak alınmıştır. Çizelge 5.4’te hesaplanan ΔT değerleri verilmiştir. Aktivasyon enerjisi hesaplama yöntemlerinin üçüne de göre bulunan “n” değerleri ve aktivasyon enerjileri Çizelge 5.5’te verilmiştir.

Çizelge 5.4: GP1, GP2 ve GP3 için bulunan ΔT değerleri.

GP1		GP2		GP3	
Isıtma Hızı	ΔT	Isıtma Hızı	ΔT	Isıtma Hızı	ΔT
5K/dak	17,8	5K/dak	17,2	5K/dak	17,6
10K/dak	21,5	10K/dak	19,8	10K/dak	16,6
15K/dak	19,1	15K/dak	20,8	15K/dak	14,9
20K/dak	18,7	20K/dak	19,2	20K/dak	17,5

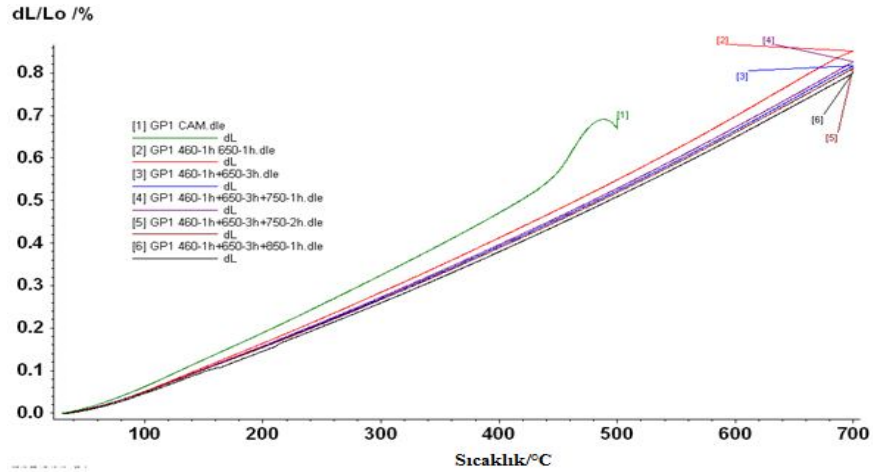
Çizelge 5.5: Cam bileşimlerinin Kissenger, Ozawa ve Modifiye-Kissenger yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjileri ve “n” değerleri.

Yöntem		Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	“n” değeri
Kissinger	GP1	229,56	3,86
	GP2	244,41	3,55
	GP3	244,65	3,96
Ozawa	GP1	244,76	3,62
	GP2	259,17	3,35
	GP3	259,18	3,74
Modifiye Kissinger	GP1	241,87	3,66
	GP2	254,31	3,41
	GP3	254,39	3,82

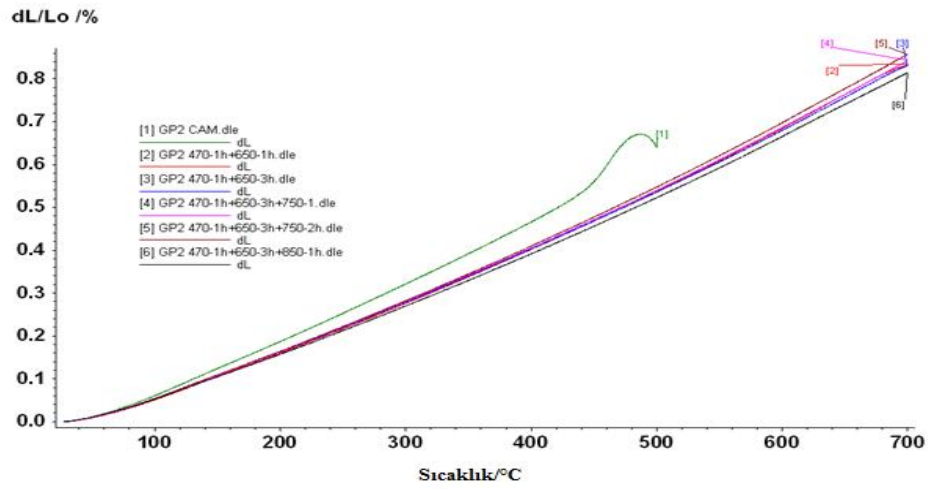
Her üç aktivasyon enerjisi hesaplama yöntemine göre, çekirdeklenme katalisti olarak kullanılan P_2O_5 miktarının % 1’den % 3’e çıkarılması durumunda, kristalizasyon aktivasyon enerjilerinde artma görülmektedir. Bu artış “cam yapıcı” oksit olarak bilinen P_2O_5 ’in camın şebeke yapısına kararlılık kazandırma etkisiyle ilgilidir. Kuvvetli cam yapıcı oksitlerin serbest bir akma yapabilmesi için gerekli aktivasyon enerjileri yüksektir. Bu enerjinin yüksek olması, ergimiş durumda ve bunu izleyen aşırı soğumuş durumlarda viskozitesinin yüksek olması ile ilgilidir. Yüksek aktivasyon enerjisi yüksek viskozite demektir. Ayrıca aktivasyon enerjisinin en düşük olduğu GP1 numunelerinde, kristallenmenin ve viskoz akışın diğer numunelerden daha kolay olduğu söylenebilir. “n” değerlerine göre her üç numunede de üç boyutlu hacim kristalizasyonu meydana geldiği görülmektedir.

5.4 Cam ve Cam Seramiklerin Isıl Genleşme Özellikleri

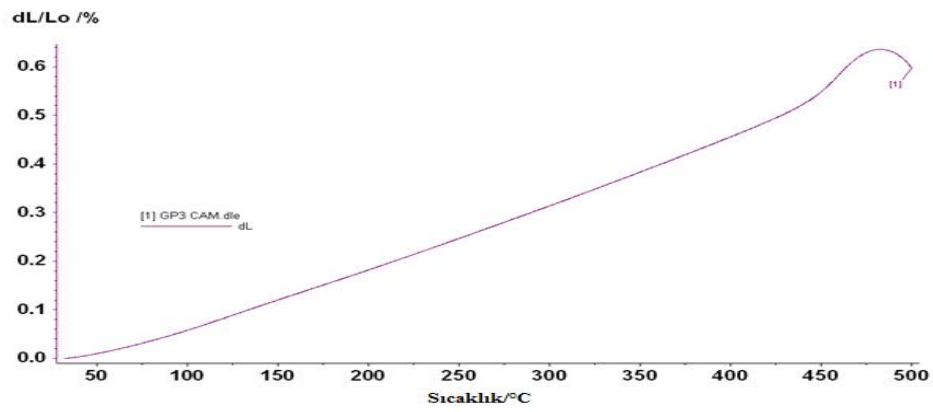
Her üç bileşimin tavllanmış camları ile, farklı ısı işlemler görmüş GP1 ve GP2 cam-seramiklerinin ısı genleşme katsayıları 5K/dak’lık ısıtma hızının uygulandığı dilatometrik ölçümlerle belirlenmiştir. GP3 camına uygulanan tüm ısı işlemlerde çatlamalar meydana geldiğinden dilatometrik analizleri yapılamamıştır. Camların ve GP1, GP2 cam-seramiklerinin kaydedilen ısı genleşme diyagramları Şekil 5.8’de verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.8: (a) GP1, (b) GP2, (c) GP3' ün dilatometrik ölçüm diyagramları.

Dilatometrik ölçümler sonucunda artan sıcaklıkla birlikte eğimlerde farklılıklar görülmektedir. Her üç bileşime ait cam numunelerde oda sıcaklığından 500°C' ye kadar yapılan ölçümler sonucunda 100-300°C ile 300-450°C sıcaklık aralıklarındaki ısı genleşme katsayıları bulunmuştur. GP1 ve GP2 cam seramik numunelerinin oda sıcaklığından 700°C' ye kadar olan yapılan ölçümleri sonucunda ise 100-400°C ile 500-700°C sıcaklık aralıklarındaki ısı genleşme katsayıları bulunmuştur. Her üç bileşime ait cam numunelerin ısı genleşme katsayısı değerlerinin sıcaklıkla değişimi Çizelge 5.6'da verilmiştir. GP1 ve GP2 cam seramik numunelerin ısı genleşme katsayısı değerlerinin sıcaklıkla değişimi ise Çizelge 5.7 ve 5.8' de verilmiştir.

Çizelge 5.6 : GP1, GP2 ve GP3 cam numunelerinin ısı genleşme katsayı değerleri.

Cam Bileşimi	Isıl Genleşme Katsayısı (1/K)	
	100-300°C	300-450°C
GP1	13,11 x 10 ⁻⁶	15,01 x 10 ⁻⁶
GP2	13,05 x 10 ⁻⁶	14,77 x 10 ⁻⁶
GP3	12,79 x 10 ⁻⁶	14,48 x 10 ⁻⁶

Çizelge 5.7 : GP1 cam-seramik numunelerinin ısı genleşme katsayı değerleri.

GP1	Isıl Genleşme Katsayısı (1/K)				
	460°C/1saat +650°C /1saat	460°C /1saat +650°C /3saat	460°C /1saat +650°C /3saat +750°C /1saat	460°C /1saat +650°C /3saat +750°C /2saat	460°C /1saat +650°C /3saat +850°C /1saat
100-400°C	12,04 x 10 ⁻⁶	11,41 x 10 ⁻⁶	11,54 x 10 ⁻⁶	11,30 x 10 ⁻⁶	11,10 x 10 ⁻⁶
500-700°C	15,14 x 10 ⁻⁶	14,67 x 10 ⁻⁶	14,89 x 10 ⁻⁶	14,62 x 10 ⁻⁶	14,53 x 10 ⁻⁶

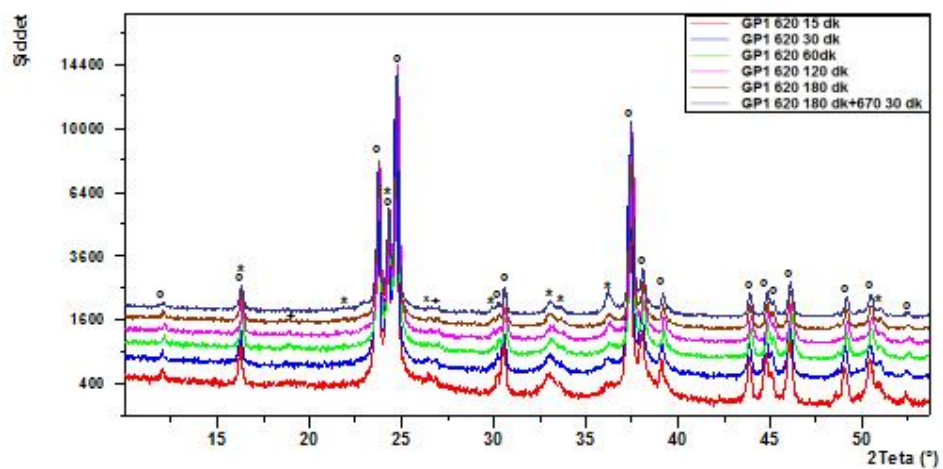
Çizelge 5.8 : GP2 cam-seramik numunelerinin ısı genleşme katsayı değerleri.

GP2	Isıl Genleşme Katsayısı (1/K)				
	470 ⁰ C/1saat +650 ⁰ C /1saat	470 ⁰ C /1saat +650 ⁰ C /3saat	470 ⁰ C /1saat +650 ⁰ C /3saat +750 ⁰ C /1saat	470 ⁰ C /1saat +650 ⁰ C /3saat +750 ⁰ C /2saat	470 ⁰ C /1saat +650 ⁰ C /3saat +850 ⁰ C /1saat
100- 400° C	11,72 x 10 ⁻⁶	11,66 x 10 ⁻⁶	11,79 x 10 ⁻⁶	11,85 x 10 ⁻⁶	11,32 x 10 ⁻⁶
500- 700° C	14,76 x 10 ⁻⁶	14,77 x 10 ⁻⁶	15,12 x 10 ⁻⁶	15,49 x 10 ⁻⁶	14,59 x 10 ⁻⁶

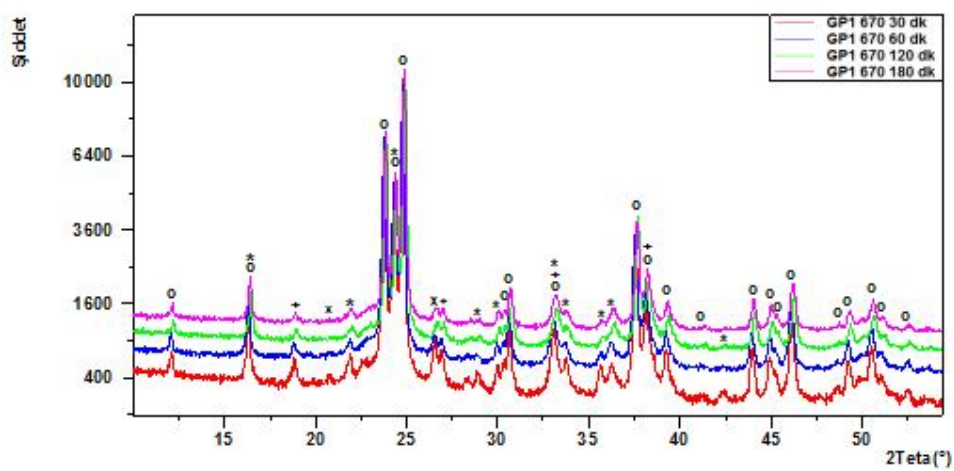
Cam seramiklerin ısı genleşme özellikleri kristalleşen fazların cinsine, yüzde miktarına, yapıdaki mevcut cam fazın bileşim ve yüzde miktarına bağlıdır. Yapılan ısı işlemler sonucunda kristalleşen fazlarda önemli bir değişim olmamasından dolayı ısı genleşme katsayılarında da kayda değer bir değişim görülmemiştir. Dilatometrik ölçüm sonuçlarından anlaşılabileceği gibi, cam ve cam-seramiklerin ısı genleşme katsayıları yüksek olup, coating ve sealing uygulamaları için son derece uygundur.

5.5 Camların Kristalleşme Davranışları – X-ışınları Analizleri

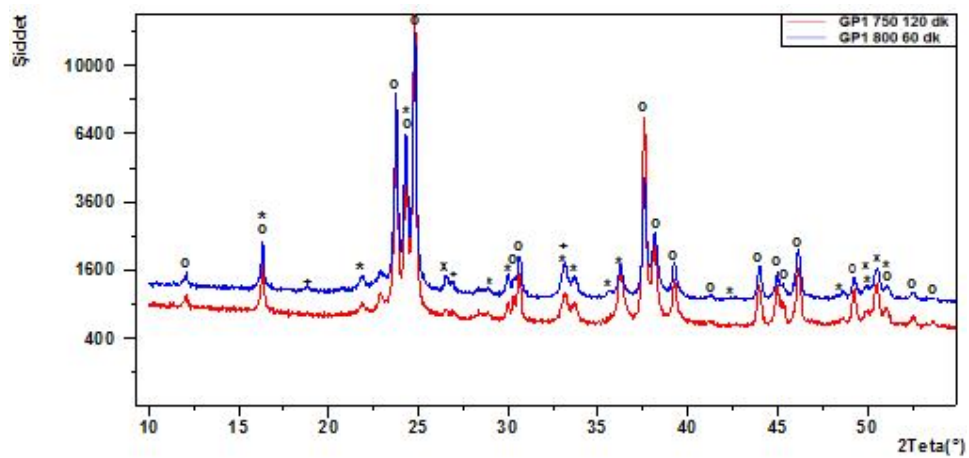
Çalışılan camların kristalleşme sırası/davranışları, bu davranışlarına P₂O₅ ilavesinin ve ısı işlem koşullarının etkisi x-ışınları difraksiyonu ile yapılan analizlerle belirlenmiştir. Isıl işlemler, yaklaşık 40µm boyutundaki cam tozlarına, DTA diyagramlarında belirlenen kristalizasyon sıcaklıkları civarında ve bu sıcaklıkların üstündeki sıcaklıklarda 15 dakika ile 90 saatlik sürelerde uygulanmıştır. Çekirdeklendirme ısı işleminin kristalleşme davranışları üzerindeki muhtemel etkisini belirlemek için, çekirdeklendirme ısı işleminin uygulandığı ve uygulanmadığı örnekler ayrı ayrı analiz edilerek karşılaştırma yapılmıştır. Çekirdeklendirme ısı işlemi uygulanmadan farklı sıcaklıklarda ve sürelerde kristalleştirilmiş GP1, GP2 ve GP3 camlarının XRD diyagramları Şekil 5.9, 5.10 ve 5.11’de verilmiştir. XRD verilerinin analizlerinden elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.



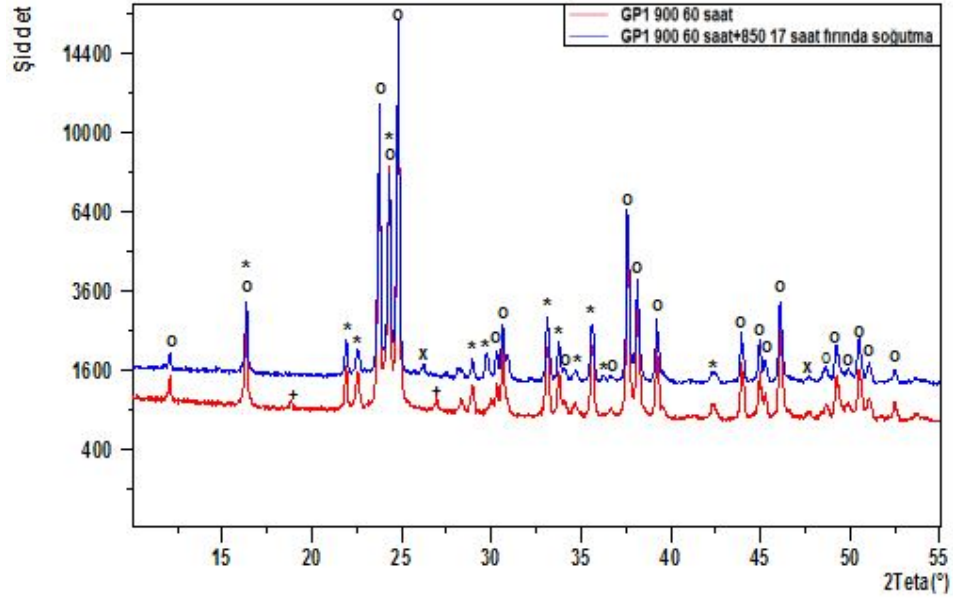
(a)



(b)



(c)



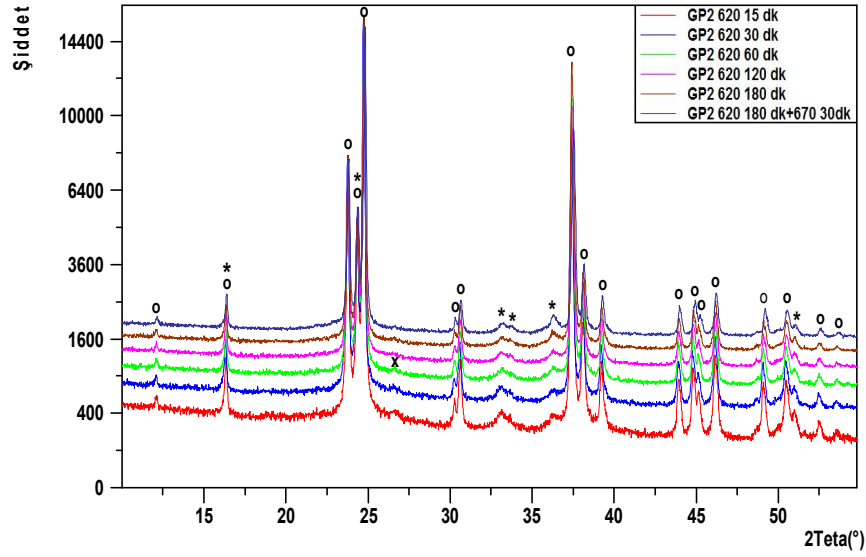
(d)

Şekil 5.9: (a), (b), (c), (d) GP1 numunesinin uygulanan ısı işlemlere göre XRD sonuçları. (o= LS_2 ($Li_2Si_2O_5$), *= LZS (Li_2ZnSiO_4), x= SiO_2 , += LS (Li_2SiO_3)).

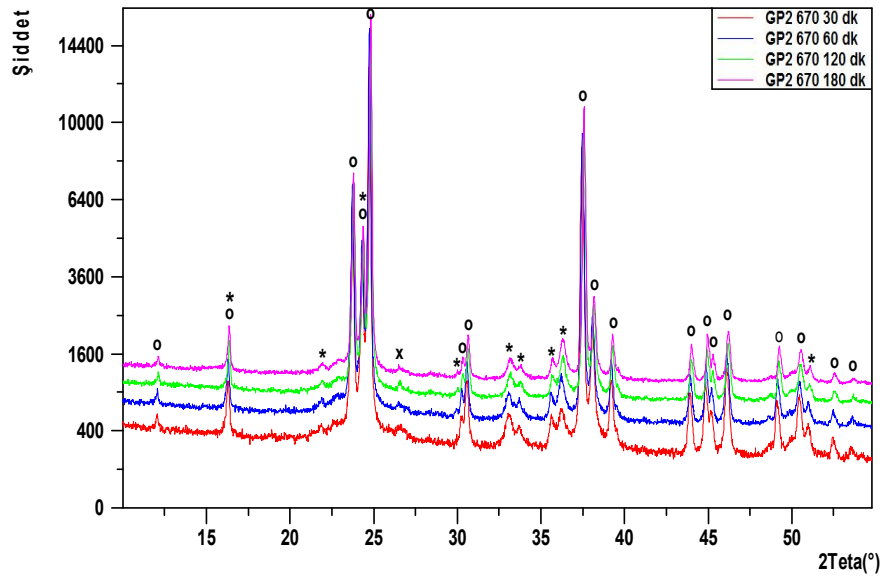
GP1 camı $620^\circ C$ 'de 15 dakika ile 180 dakika arasında tutulduğunda, ilk 15 dakikadan itibaren LS_2 fazı kristalleşmektedir. Kristalizasyonun bu ilk aşamasında LS_2 'nin kararlı ve yarı kararlı formu birlikte oluşmaktadır. (30-767, 40-376). $620^\circ C$ 'de kristalizasyon süresinin artmasıyla beraber yarı kararlı LS_2 'nin çizgi şiddetlerinde düşme gözlenmektedir. LS_2 'nin yanısıra LZS ve LS'nin kuvvetli difraksiyon çizgileri zayıf şiddetlerde seçilmektedir. LZS'nin çizgi sayısı artan kristalizasyon süresi ile birlikte artış göstermektedir. Düşük sıcaklıkta kristalleşen lityum çinko silikat, stokiometrik $Li_2O.ZnO.SiO_2$ bileşiminde olmayıp proto- β yapısında lityumca zengin katı çözelti formundadır. $620^\circ C$ 'de LS_2 'nin hızlı bir şekilde oluşumu ile LS_2 'nin ve lityumca zengin LZS katı çözeltisinin oluşumu sonucu, cam fazında konsantre olan ZnO ve SiO_2 'den stokiometrik bileşimde LZS'nin oluşumunun geciktiği anlaşılmaktadır. $620^\circ C$ 'de 2 saatlik süreden sonra LZS oluşumu daha belirgin hale gelmektedir. Kristalizasyon sıcaklığının $620^\circ C$ 'den $670^\circ C$ 'ye çıkarılması ile kristalleşen yarıkararlı LS_2 'nin çizgi şiddetlerinde azalma meydana gelmekte, proto- β tipindeki lityum çinko silikat katı çözeltisinin oluşumu hızlanmaktadır. β_{II} -LZS'nin kararlı olduğu 750° ve $800^\circ C$ sıcaklıklarında uygulanan ısı işlemlerde kararlı yapıdaki LS_2 'nin yanısıra proto- β ve γ_0 -LZS yapısındaki (24-

677) lityum çinko silikat ve çok zayıf şiddetlerde LS fazlarının varlığı belirlenmiştir. γ_{II} -LZS'nin kararlı olduğu 900°C'de uygulanan ısıt işlemden sonra havada soğuyan örneklerin XRD analizlerinden kararlı yapıda LS_2 , γ_o -LZS ve çok düşük şiddette LS fazının varlığı belirlenmiştir.

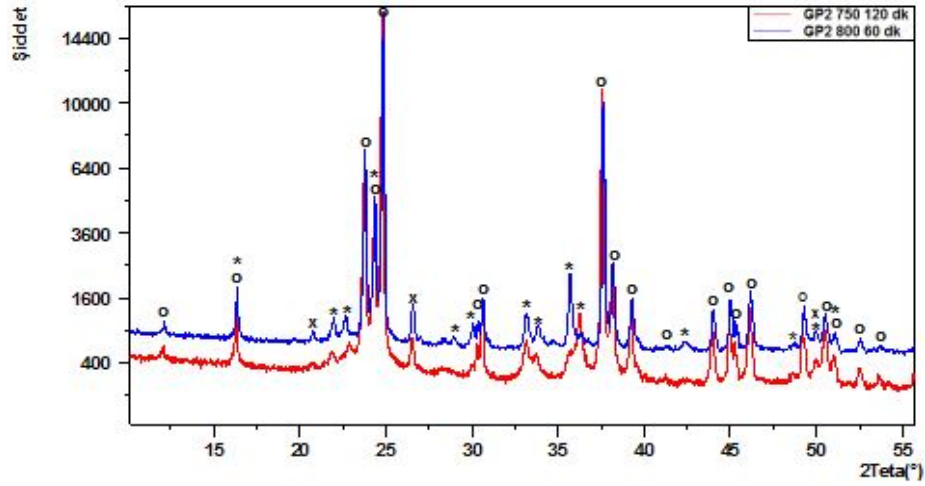
Aynı ısıt işlem sıcaklık ve sürelerinin uygulandığı GP2 bileşimindeki cam-seramiklerin XRD analizleri benzer sonuçlar vermiştir.



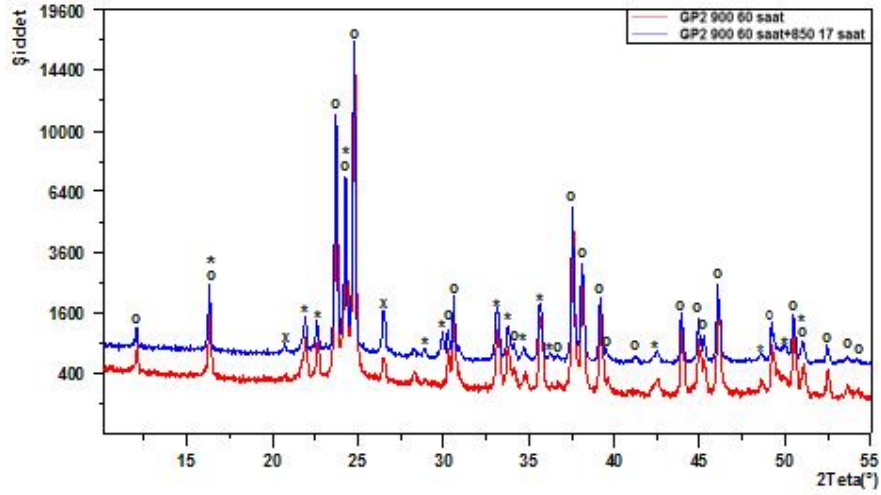
(a)



(b)



(c)

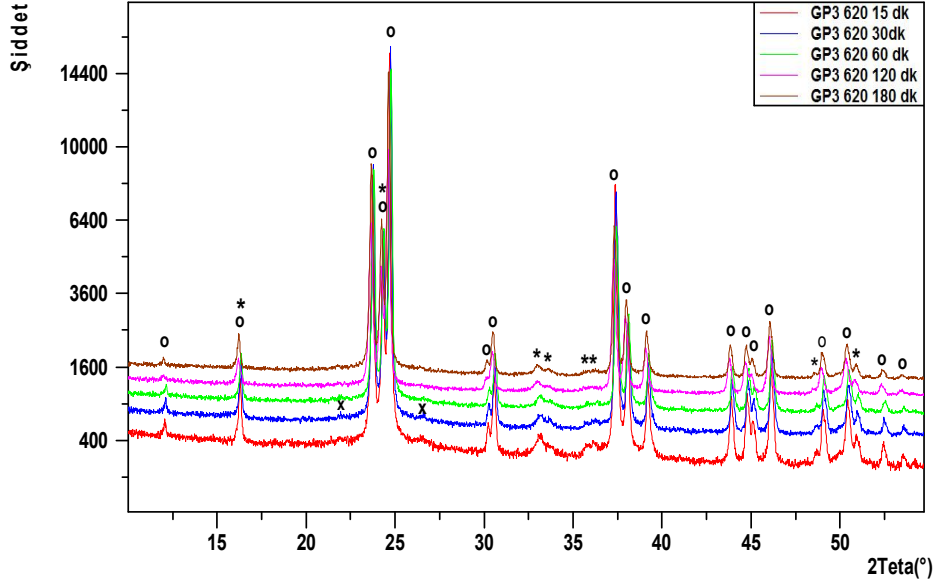


(d)

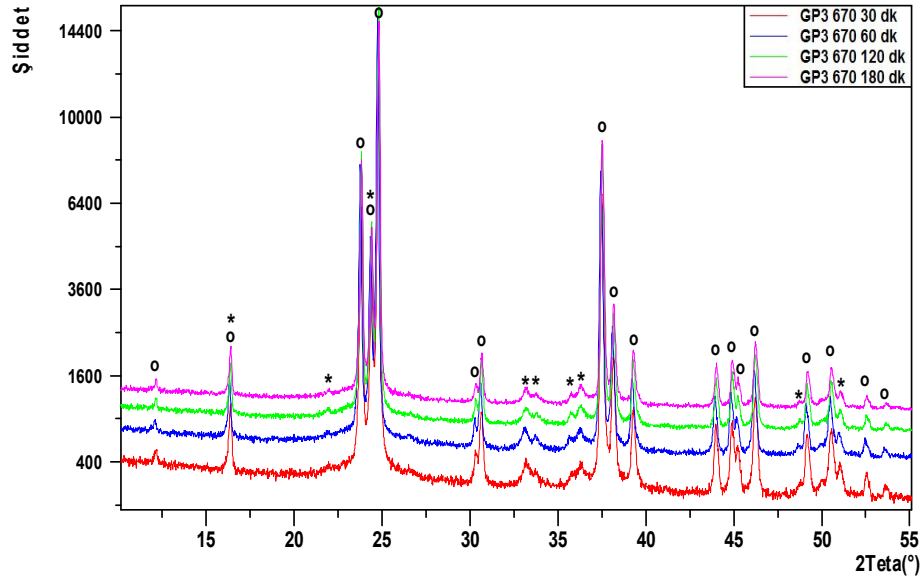
Şekil 5.10: (a), (b), (c), (d) GP2 numunesinin uygulanan ısıt işlemlere göre XRD sonuçları. (o= LS_2 ($Li_2Si_2O_5$), *= LZS (Li_2ZnSiO_4), x= SiO_2).

GP1 ve GP2 camlarına uygulanan ısıt işlem sıcaklık ve süreleri GP3 camına uygulandığında aynı sonuçlar elde edilmekle beraber lityum çinko silikat katı çözeltisinin ilk 15 dakikadan itibaren LS_2 ile birlikte ve nispeten hızlı bir şekilde oluştuğu dikkati çekmektedir. Bunun yanı sıra, GP1 ve GP2 bileşimlerinden farklı olarak, mikroyapı analizleri ve dilatometrik analizler için hazırlanan GP3 örneklerinin tümünde kristalizasyonun ilk aşamalarında çatlama ve kırılmalar meydana gelmiştir. Yaklaşık $2^{\circ}C/dak$ 'lık ısıtma/soğutma hızlarında bile bu çatlama önlenememiştir. Anizotropik ısıt genleşme özelliğine sahip fazları içeren

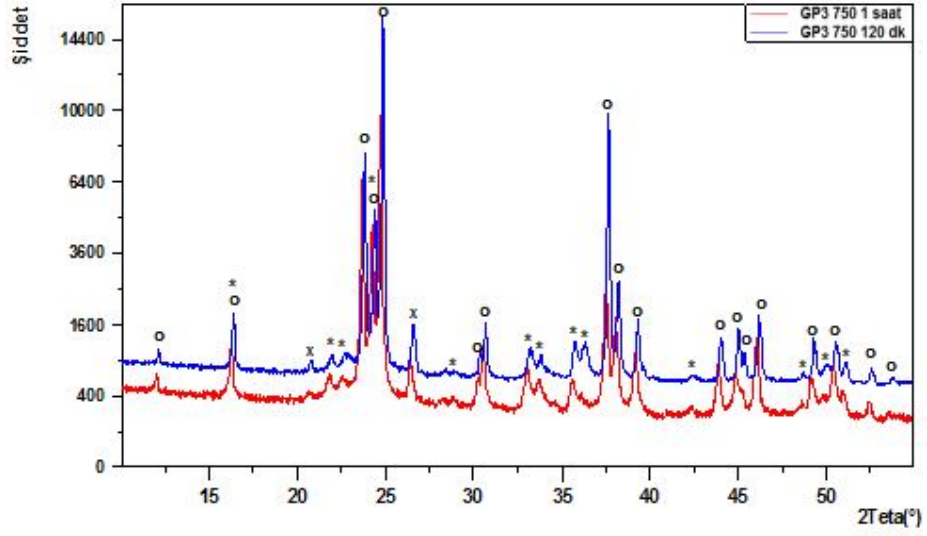
cam-seramiklerde faz sınırlarında yüksek gerilmelerin olduğu ve bu gerilmelerin katastrofik çatlamalara/kırılmalara neden olduğu bilinmektedir. GP3 bileşiminde LS_2 ile birlikte ve oldukça hızlı bir şekilde kristalleşen LZS, anizotropik ısıl genleşme özelliğine sahip bir fazdır. Gözlenen çatlamaların bu özelliklerinden kaynaklanması mümkündür.



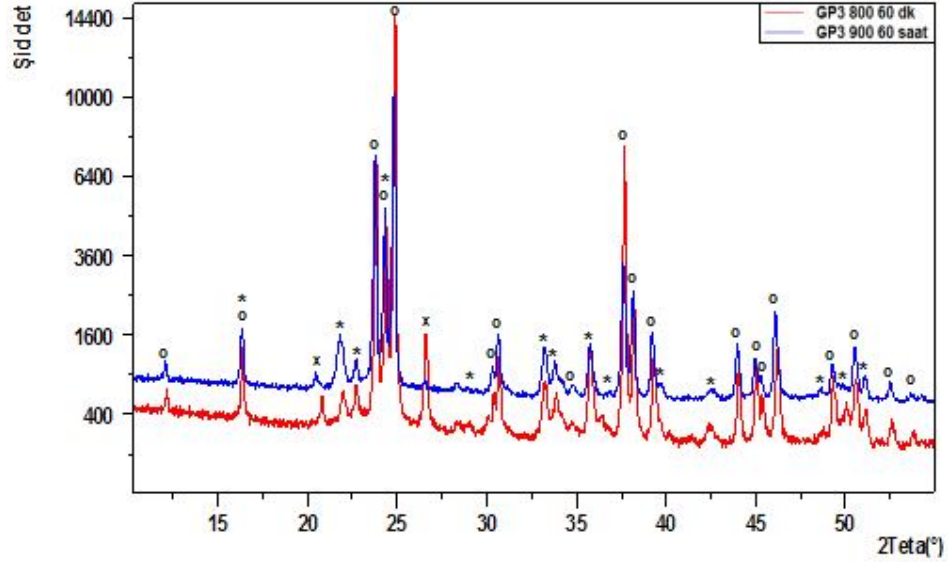
(a)



(b)



(c)



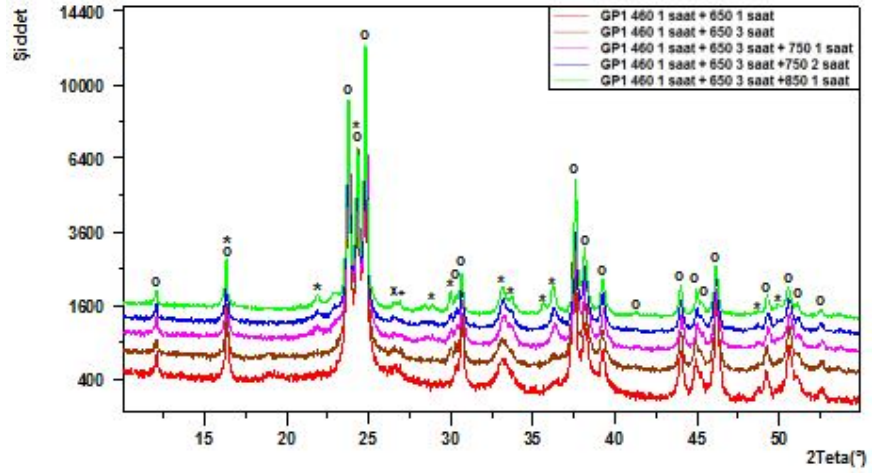
(d)

Şekil 5.11: (a), (b), (c), (d) GP3 numunesinin uygulanan ısı işlemlere göre XRD sonuçları. (o= LS_2 ($Li_2Si_2O_5$), *= LZS (Li_2ZnSiO_4), x= SiO_2).

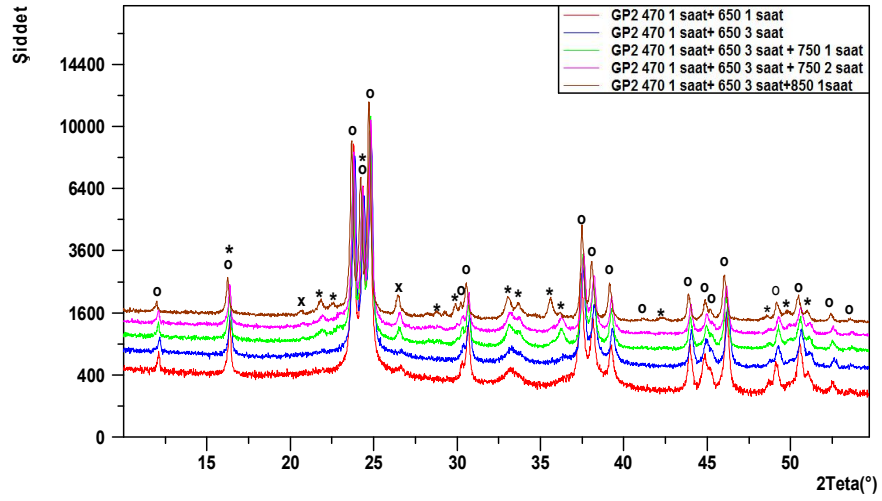
GP1, GP2 ve GP3 bileşimindeki camlar 1 saatlik çekirdeklendirme işleminden sonra farklı sıcaklık ve sürelerde kristalleştirildiklerinde, kristalleşme davranışlarında farkedilebilir bir değişim gözlenmemiştir. Bileşime bağlı olarak uygulanan ısı işlem sıcaklık ve süreleri Çizelge 5.11’de verilmiştir. Her üç bileşim için kristalizasyon ısı işlemlerinden sonra uygulanan XRD sonuçları ise Şekil 5.12’de verilmiştir.

Çizelge 5.9: GP1 ,GP2, GP3 bileşimlerine uygulanan kristalizasyon ısı işlemleri.

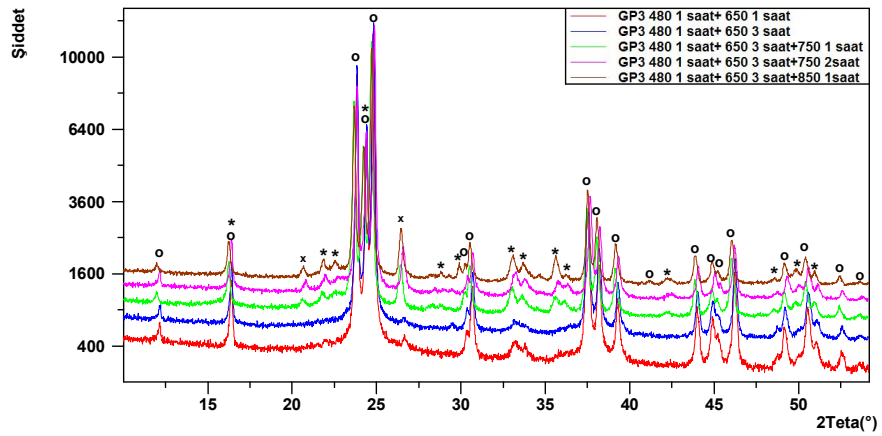
Bileşim	Isıl İşlem (°C)
GP1	460°C/1 + 650°C/1
	460°C/1 + 650°C/3
	460°C/1 + 650°C/3 + 750°C/1
	460°C/1 + 650°C/3 + 750°C/2
	460°C/1 + 650°C/3 + 850°C/1
GP2	470°C/1 + 650°C/1
	470°C/1 + 650°C/3
	470°C/1 + 650°C/3 + 750°C/1
	470°C/1 + 650°C/3 + 750°C/2
	470°C/1 + 650°C/3 + 850°C/1
GP3	480°C/1 + 650°C/1
	480°C/1 + 650°C/3
	480°C/1 + 650°C/3 + 750°C/1
	480°C/1 + 650°C/3 + 750°C/2
	480°C/1 + 650°C/3 + 850°C/1



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.12: (a) GP1, (b) GP2, (c) GP3, numunelerinin uygulanan kristalizasyon ısısal işlemleri sonucu XRD diyagramları (o= LS_2 ($Li_2Si_2O_5$), *= LZS (Li_2ZnSiO_4), x= SiO_2 , += LS (Li_2SiO_3)).

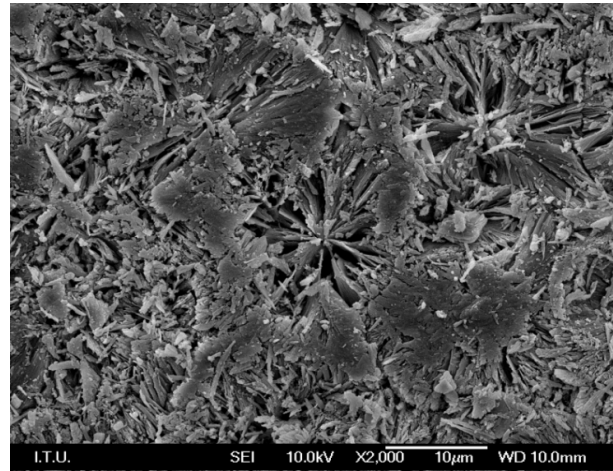
5.6 Cam Seramiklerin Mikroyapıları

Farklı ısıtım işlem koşulları altında oluşan mikroyapılar Şekil 5.13-Şekil 5.24’de verilmiştir. GP3 cam-seramiğinde meydana gelen çatlamlar nedeniyle nispeten düzgün bir yüzeye sahip olan 2 örneğin mikrografları verilmiştir.

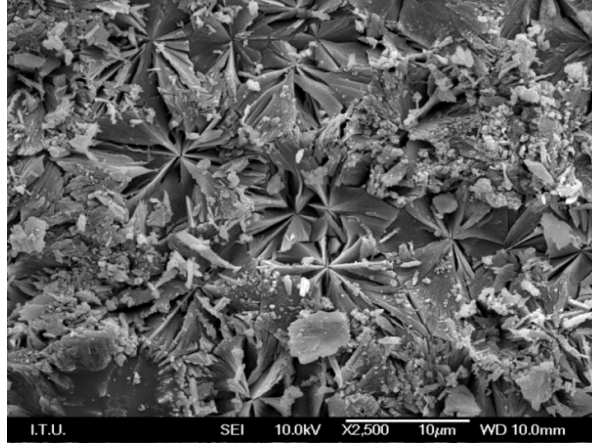
GP1 bileşimine ait mikroyapı analizlerinden, kristalleşmenin ilk aşamasında ve kristalizasyon sıcaklığı civarında kristalleşmeye başlayan LS2 fazının sferülitik bir morfoloji ile büyüdüğü ve 800°C’nin üstündeki sıcaklıklarda yeniden kristalleştiği görülmektedir. LS2 fazını içeren cam-seramiklerde bu tür büyüme ve daha yüksek sıcaklıklarda yeniden kristalleşmenin olduğu bilinmektedir.

GP2 cam-seramiğinin mikrografları incelendiğinde sferülitik yapıda kristaller görülmemekle beraber yeniden kristalleşmiş yapıya benzer bir yapı oluşmuştur. 650°C’de 1 saatlik kristalizasyon sonrası gerçekleşen bu yapı, 650°C’de sferülitik kristallerin olduğu ve bunların kısa sürede yeniden kristalleştikleri kanaatini uyandırmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda tutma durumunda yapıda kabalaşmanın meydana geldiği dikkati çekmektedir.

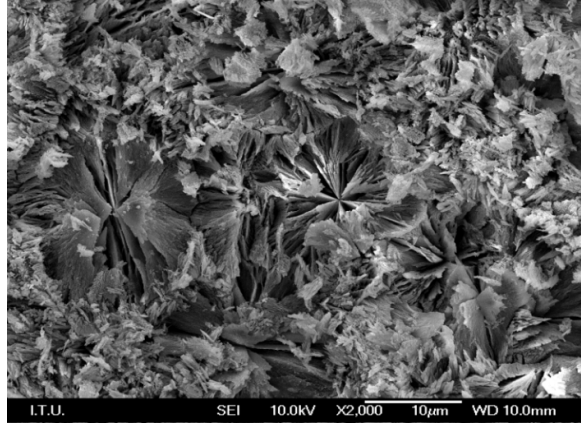
GP3 cam-seramiğinin mikroyapısının GP1 ve GP2’den çok farklı olduğu, çok ince bir mikroyapının olduğu mikrograflardan anlaşılmaktadır.



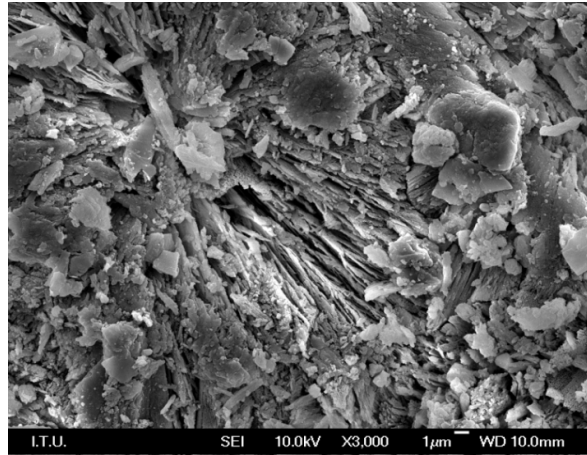
Şekil 5.13: 460°C/1saat + 650°C/1saat ısıtım işlem uygulanmış GP1 cam-seramiği SEM görüntüsü.



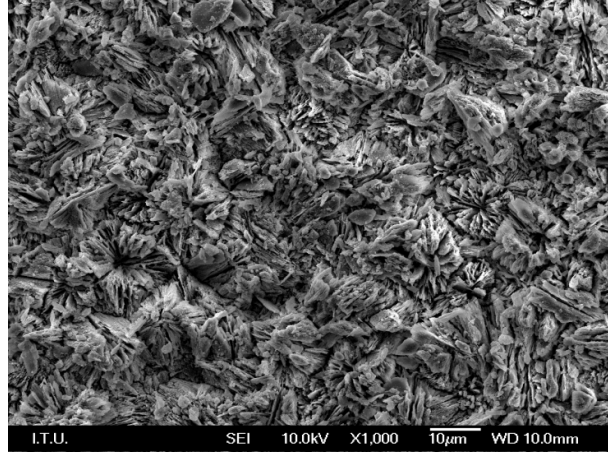
Şekil 5.14: 460°C/1saat + 650°C/3saat ısıt işlem uygulanmış GP1 cam-seramiği SEM görüntüsü.



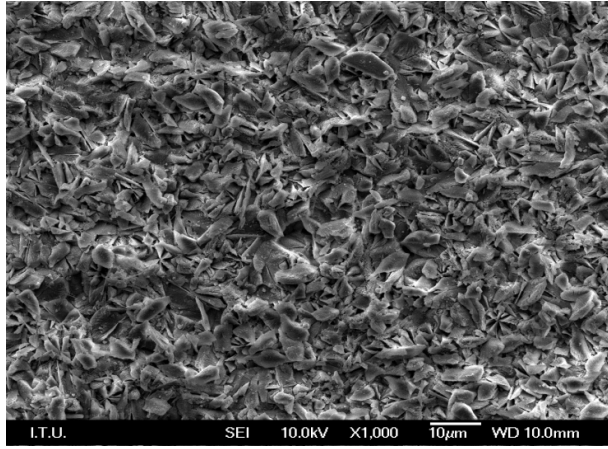
Şekil 5.15: 460°C/1saat + 650°C/3saat + 750°C/1saat ısıt işlem uygulanmış GP1 cam-seramiği SEM görüntüsü.



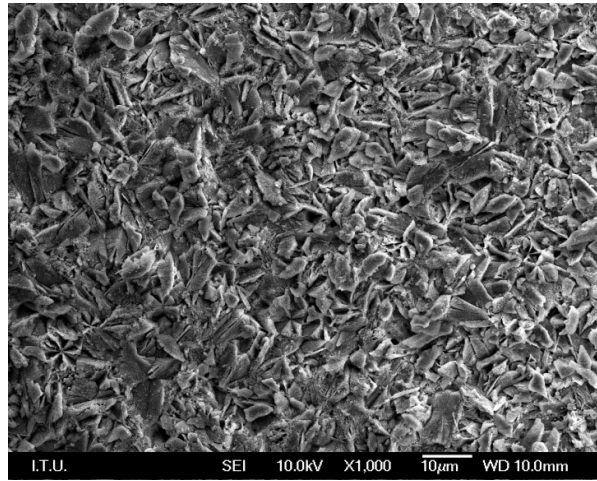
Şekil 5.16: 460°C/1saat + 650°C/3saat + 750°C/2saat ısıt işlem uygulanmış GP1 cam-seramiği SEM görüntüsü.



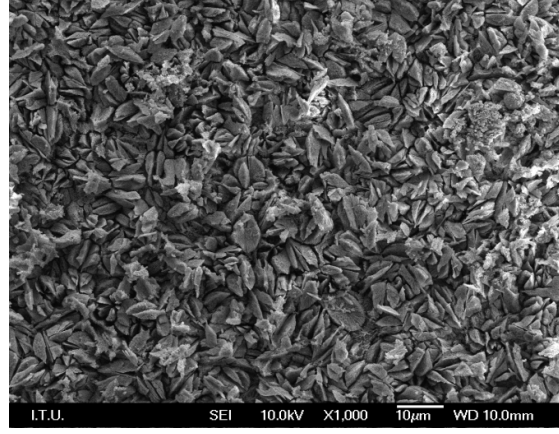
Şekil 5.17: 460°C/1saat + 650°C/3saat + 850°C/1saat ısıt işlem uygulanmış GP1 cam-seramiği SEM görüntüsü.



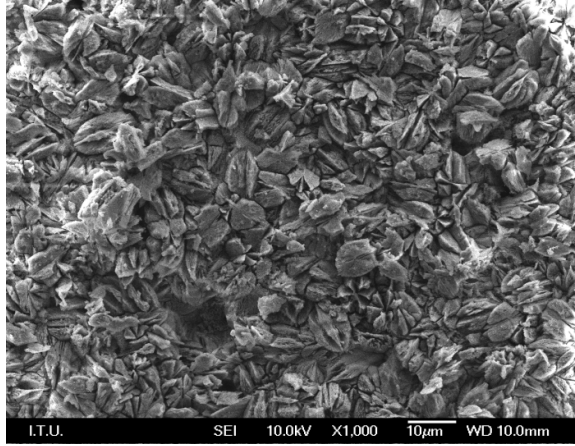
Şekil 5.18: 470°C/1saat + 650°C/1saat ısıt işlem uygulanmış GP2 cam-seramiği SEM görüntüsü.



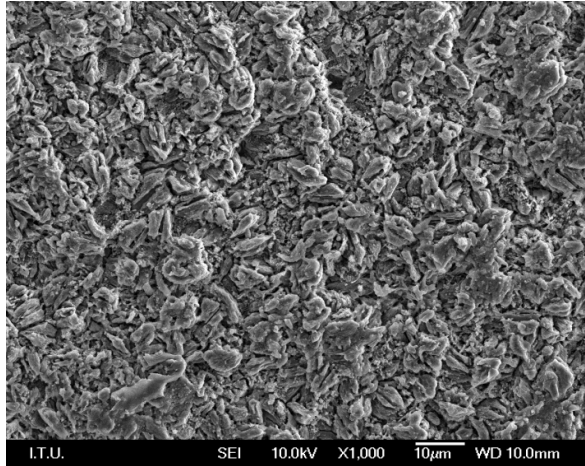
Şekil 5.19: 470°C/1saat + 650°C/3saat ısıt işlem uygulanmış GP2 cam-seramiği SEM görüntüsü.



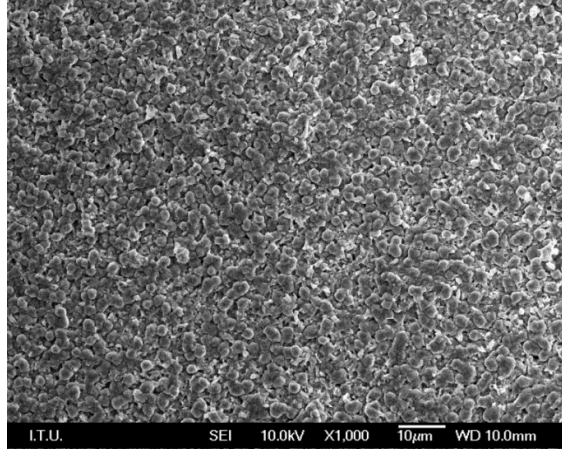
Şekil 5.20: 470°C/1saat + 650°C/3saat + 750°C/1saat ısıt işlem uygulanmış GP2 cam-seramiği SEM görüntüsü.



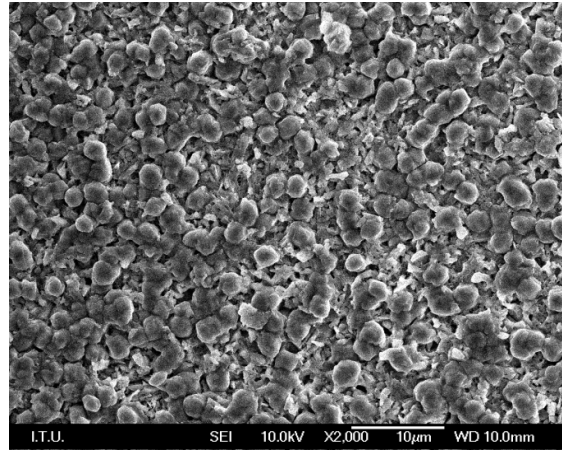
Şekil 5.21: 470°C/1saat + 650°C/3saat + 750°C/2saat ısıt işlem uygulanmış GP2 cam-seramiği SEM görüntüsü.



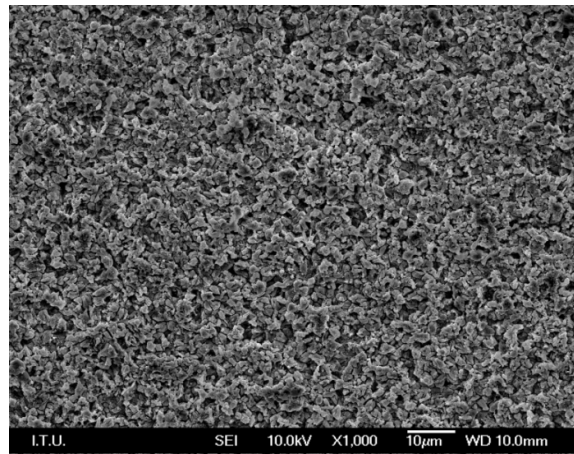
Şekil 5.22: 470°C/1saat + 650°C/3saat + 850°C/1saat ısıt işlem uygulanmış GP2 cam-seramiği SEM görüntüsü.



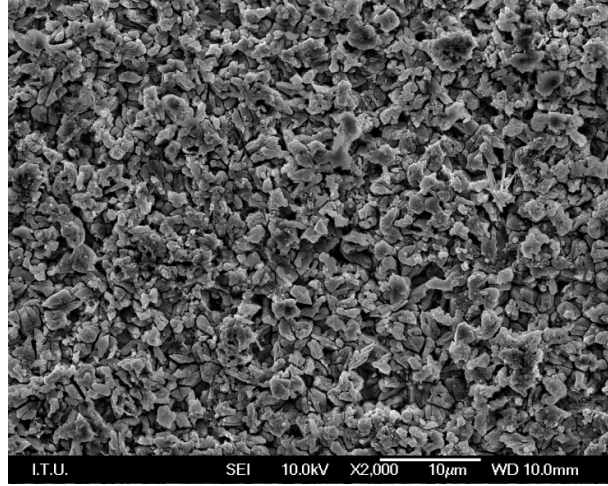
Şekil 5.23: 480°C/1saat + 650°C/1saat ısıt işlem uygulanmış GP3 cam-seramiği SEM görüntüsü.



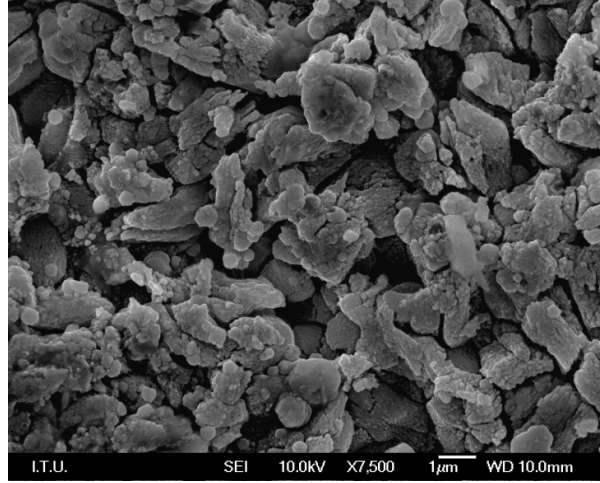
Şekil 5.24: 480°C/1saat + 650°C/1saat ısıt işlem uygulanmış GP3 cam-seramiği SEM görüntüsü.



Şekil 5.25: 480°C/1saat + 650°C/3saat + 750°C/2saat ısıt işlem uygulanmış GP3 cam-seramiği SEM görüntüsü.



Şekil 5.26: 480°C/1saat + 650°C/3saat + 750°C/2saat ısıt işlem uygulanmış GP3 cam-seramiği SEM görüntüsü.



Şekil 5.27: 480°C/1saat + 650°C/3saat + 750°C/2saat ısıt işlem uygulanmış GP3 cam-seramiği SEM görüntüsü.

6. GENEL SONUÇLAR

1. Deneysel çalışmalarda kullanılan ve kontrollü kristalizasyon ısııl işlemi uygulanan camlar, camlaşma eğilimi yüksek, yaklaşık 1350°C'de kolayca rafine olabilen ve katılaşma sırasında kontrolsüz kristalleşme eğilimi göstermeyen camlardır.
2. DTA ve XRD sonuçlarına göre, yapıyı oluşturan LS₂ ve LZS fazları birlikte kristalleşmektedir. DTA diyagramındaki ekzotermik ısııl etki sıcaklığı bu iki fazın birlikte kristalleşmesini temsil etmektedir. Ancak bu fazların oluşum hızlarında önemli bir farklılık mevcuttur. Her üç bileşimde LS₂ fazı kristalizasyon işleminin ilk 15 dakikasından itibaren hızlı bir şekilde camsı fazdan çökelirken LZS oluşumu oldukça yavaştır. %1 ve %2 P₂O₅ ilavesi LZS'nin kristalleşme hızını farkedilir derecede arttırmazken, %3 P₂O₅ ilavesi ile kristalleşme hızının arttığı belirlenmiştir.
3. Aktivasyon enerjisi hesaplamalarından her üç bileşimin hacimsel bir kristalizasyon gösterdiği belirlenmiştir.
4. %1 P₂O₅ içeren cam-seramikte LS₂ fazı sferülitik bir morfoloji ile büyüüp yüksek sıcaklıklarda yeniden kristalleşmektedir. %2 ve %3 P₂O₅ içeren cam-seramiklerde bu tür bir morfolojiye rastlanmamıştır.
5. Her üç cam bileşiminin ısııl genleşme katsayıları birbirine yakın olup 12,79 x 10⁻⁶ ile 15,01 x 10⁻⁶ arasında değişirken, %1 ve %2 P₂O₅ içeren cam-seramiklerin ise 11,09 x 10⁻⁶ ile 15,49 x 10⁻⁶ arasında değişmektedir. Bu yüksek ısııl genleşme özellikleri nedeniyle GP1 ve GP2 bileşimleri kaplama ve sızdırmazlık uygulamaları için uygundur. GP3 bileşiminde kristalizasyon sırasında meydana gelen çatlamalar nedeniyle, kimyasal bileşimin modifiye edilmeden bu tür uygulamalarda kullanılması mümkün değildir.

KAYNAKLAR

- [1] **McMillan, P.W.**, (1979). Glass-Ceramics. Second Edition, *Academic Press*, London.
- [2] **Günay, V., Yılmaz, Ş.**, (2010). Cam Seramikler: Bilim ve Teknolojisi. *TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi*, Gebze-Kocaeli.
- [3] **Lewis, M. H.**, (1989). Glasses and Glass-Ceramics. *Chapman and Hall*, London.
- [4] **Kocabağ, D.**, (2002). Cam: Kimyası, Özellikleri. Uygulaması. *Birsen Yayınları*, İstanbul, Türkiye.
- [5] **Sümer, G.**, (2007). Cam Teknolojisi. *Ak Ofset Yayınları*, Eskişehir, Türkiye.
- [6] **Toydemir, N.**, (1990). Cam: Cam Yapı Malzemeleri. *Sakarya Gazetecilik ve Matbaacılık Tic. A.Ş.*, İstanbul.
- [7] **Akçadoğan, A.**, (2011). ZrO_2 ve P_2O_5 ilavesinin Lityum Disilikat (LS_2) Esaslı Cam Seramiğin Kristalizasyon Kinetiği ve Termal Genleşme Davranışına Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [8] **Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R.**, (1976). Introduction to Ceramics. *John Wiley and Sons*. New York.
- [9] **Doremus, R., H.**, (1994). Glass Science. Second Edition. *New York: Wiley*.
- [10] **Paul, A.**, (1990). Chemistry of Glasses. Second Edition. *Chapman and Hall*, London.
- [11] **Shelby, J. E.**, (2005). Introduction to Glass Science and Technology. Second Edition. *The Royal Society and Chemistry*, Cambridge.
- [12] **Höland, W., Rheinberger, V., Schweiger, M.**, (2003). Control of Nucleation in Glass-Ceramics. *The Royal Society*, 576-577.
- [13] **Zanotta, E., D.**, (2010). A Bright Future for Glass-Ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 89, No. 8, 19-26.
- [14] **Barsoum, M., W.**, (1997). Fundamentals of Ceramics. *New York: McGraw Hill*.
- [15] **Uhlmann, D., R., Simmons, J., H., Beall, G., H.**, (1982). Nucleation and Crystallization in Glasses. *The American Ceramic Society*. Columbus, Ohio.
- [16] <http://www.schott.com/advanced_optics/english/projects/exploring_space.html> Erişim: 15.08.2012.
- [17] <<http://www.dentalaegis.com/id/2010/05/lithium-disilicate-pressed-veneers-for-diastrama-closure.html>> Erişim: 15.08.2012.
- [18] **Höland W., Apel, E., Hoen, C., Rheinberger, V.**, (2006). Studies of Crystal Phase Formation in High-Strength Lithium Disilicate Glass-Ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, 4041-4050.

- [19] **Höland W., Beall, G.,** (2002). Glass-Ceramic Technology, *The American Ceramic Society*, Westerville, Ohio, USA.
- [20] <<http://disadental.squarespace.com/disa-journal/2011/7/21/screw-retained-nobelactive-implant-abutment-ips-emax-press-l.html>>Erişim: 16.08.2012
- [21] **Wen, G., Zheng, X., Song, L.,** (2007). Effects of P_2O_5 and Sintering Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of Lithium Disilicate Glass-Ceramics, *Acta Materialia* 55, 3583-3591.
- [22] **West, A., R., Glasser, F., P.,** (1970). Crystallization of Lithium Zinc Silicates Part 1 Phase Equilibria in the System Li_4SiO_4 - Zn_2SiO_4 , *Journal of Materials Science* 5, 557-565.
- [23] **West, A., R., Glasser, F., P.,** (1970). Crystallization of Lithium Silicates Part 2 Comparison of The Metastable and Stable Phase Relations and The Properties of The Lithium Zinc Orthosilicates, *Journal of Materials Science* 5, 676-688.
- [24] **Goswami, M., Deshpande, S., K., Kumar, R., Kothiyal, G., P.,** (2010). Electrical Behaviour of Li_2O - ZnO - SiO_2 Glass and Glass-Ceramics System, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 739-744.
- [25] **Goswami, M., Kothiyal, G., P., Montagne, L., Delevoye, L.,** (2008). MAS-NMR Study of Lithium Zinc Silicate Glasses and Glass-Ceramics with Various ZnO Content, *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 269-275.
- [26] **Kothiyal, G., P.,** (2004). Preparation and Studies of Structural and Thermo-Mechanical Aspects of Some Special Glasses and Glass-Ceramics, *BARC Newsletter Issue No: 249*, 123-133.
- [27] **Deshpande, S., K., Shrikhande, V., K., JOgad, M., S., Goyal P., S., Kothiyal, G., P.,** (2007). Conductivity Studies of Lithium Zinc Silicate Glasses with Varying Lithium Contents, *Bull. Mate. Sci.*, Vol. 30, No.5, 497-502.
- [28] **Cramer von Clausbruch, S., Schweiger, M., Höland, W., Rheinberger, V.,** (2000). The Effect of P_2O_5 on The Crystallization and Microstructure of Glass-Ceramics in The SiO_2 - Li_2O - K_2O - ZnO - P_2O_5 System, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 263&264, 388-394.
- [29] **Goswami, M., Sengupta, P., Sharma, K., Kumar, R., Shrikhande, V., K., Ferreira, J., M., F., Kothiyal, G., P.,** (2007). Crystallization Behaviour of Li_2O - ZnO - SiO_2 Glass-Ceramics System, *Ceramic International*, 33, 863-867.
- [30] **Sharma, B., I., Goswami, M., Sengupta, P., Shrikhande, V., K., Kale, G., B., Kothiyal, G., P.,** (2004). Study on Some Thermo-Physical Properties in Li_2O - ZnO - SiO_2 Glass-Ceramics, *Materials Letters* 58, 2423-2428.
- [31] **Demirkesen, E.,** (2011). Cam ve Cam-Seramikler Ders Notları.
- [32] **Donald, I., W.,** (2004). Crystallization Kinetics of a Lithium Zinc Silicate Glass Studied by DTA and DSC, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345 & 346, 120-126.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Aylin KARCI
Doğum Yeri ve Tarihi: İSTANBUL / 22.01.1987
Adres: Toki 3. Etap Konutları C-2 Blok D:9 Aydınlı-Tuzla/
İSTANBUL
E-Posta: karcia@itu.edu.tr
Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi - Metalurji ve Malzeme
Mühendisliği (2005-2010)
Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi - Malzeme Mühendisliği
(2010-2012)

Mesleki Deneyim & Ödüller:

- ASSAN Alüminyum Sanayi ve Ticaret A.Ş. 3. Grup Staj (07.2009-08.2009)
- ERDEMİR 2. Grup Staj (07.2008-08.2008)
- Sistem Teknik Endüstriyel Fırınlar Ltd. Şti. 1. Grup Staj (07.2007-08.2007)
- İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Birincisi (2010)
- TÜBİTAK Yurtiçi Lisansüstü Bursiyeri (2010-2012)

