

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SODYUM MIKASI VE FLORAPATİT İÇEREN İSLENEBİLİR
CAM SERAMİKLERİN KRİSTALİZASYON DAVRANISLARI
VE İSLENEBİLİRLİK ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Özgür AKKANAT**

Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

TEMMUZ 2003

**SODYUM MIKASI VE FLORAPATİT İÇEREN İSLENEBİLİR
CAM SERAMİKLERİN KRİSTALİZASYON DAVRANISLARI
VE İSLENEBİLİRLİK ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Özgür AKKANAT
(506001211)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Temmuz 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Temmuz 2003**

**Tez Danismanı : Doç.Dr. Erdem DEMİRKESEN
Diğer Jüri Üyeleri Yrd.Doç.Dr. Gültekin GÖLLER
Doç.Dr. Z.Engin ERKMEN (M.Ü.)**

TEMMUZ 2003

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında gerek deneysel çalışmalarda gerekse teorik çalışmalarda bana sonsuz yardım eden Sayın Hocam Doç.Dr. Erdem DEMIRKESEN e teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren ve bir “İTÜ” lü olmami sağlayan bu güne kadar ders aldığım bütün hocalarıma teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarda yardımları bulunan Ser.Müh. Mehmet ÖZDOĞAN ve Met.Müh. Ahmet ÇINAR’a teşekkür ederim. Ayrıca bu tezin yazılmasında yardım eden Yük.Met.Müh Cüneyt GÜRCAN ve Met.Müh. Derya TOYKAN’a da teşekkür ederim. SEM analizlerinde yardım eden teknisyen Hüseyin SEZER’e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca hep yanımda olan ve her zaman maddi manevi yardımcı olan annem ve babama teşekkür ederim.

TEMMUZ 2003

Özgür AKKANAT

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	v
SEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. CAMLAR	3
2.1. Cam Yapıları	4
2.2. Cam Olusum Kriterleri	7
2.2.1. Goldschmidt Teorisi	8
2.2.2. Zachariasen Teorisi	8
2.2.3. Sun Teorisi	8
2.2.4. Stanworth Teorisi	
3. CAM-SERAMİKLER	10
3.1. Camlarda Çekirdeklenme ve Kristalizasyon	10
3.2. Camlarda Faz Ayrışması ve Kristalizasyon Üzerine Etkisi	13
3.3. Cam-seramiklerde Kullanılan Çekirdeklenme Katalistleri	16
3.4. Kontrollü Kristalizasyon Isıl İşlemleri	17
4. İSLENEBİLİR CAM-SERAMİK MALZEMELER	19
4.1. Mika ve Mika Ailesi	19
4.1.1. Muskovit (Yaygın olan mika, Potasyum mikası, Muscovy camı)	20
4.1.2. Paragonit	23
4.1.3. Lepidolit	23
4.1.4. Zinnwaldit	25
4.1.5. Biotit	25
4.1.6. Flogopit	27
4.1.7. Lepidomelan	28
4.2. Bileşim ve İçyapı	28
4.3. Olusum Mekanizması	29
4.4. Mikroyapı	31
4.5. Özellikler	32
4.6. Uygulama Alanları	34
4.7. Mika Esaslı İslenebilir Cam Seramikler	40
4.7.1. %11,2 F ve %5,2 Na ₂ O İslenebilir Cam Seramikleri	41
4.7.1.1. Kristalizasyon	42
4.7.1.2. Çekirdeklenme ve Kristalizasyon Kinetiği	43
4.7.1.3. İslenebilirlik	45
4.7.2. %11,5 F ve %6,4 Na ₂ O/K ₂ O İslenebilir Cam Seramikleri	48

4.8. Tipta Kullanılan Biyocam Seramiklerde Gelismeler	51
4.8.1. Giriş	51
4.8.2. Biyo-cam seramiklerdeki gelismeler, su anki durum, ihtiyaçlar ve hedef	52
4.8.3. Islenebilir Cam Seramikler ve Biyo-uyumluluktaki gelismeler	54
4.8.3.1. $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-F}$ sistemindeki düzlemsel, yaprak sekilli mika kristallerine sahip islenebilir cam seramik sistemi	54
4.8.3.2. Kavisli mika kristalleri sayesinde islenebilirliğini arttirilmiş $\text{Na}_2\text{O/K}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-F}$ sistemindeki cam seramigi	55
4.8.3.3 Mika ve Kordierit kristallerine sahip $\text{Na}_2\text{O/K}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-F}$ islenebilir cam seramik sistemi	55
4.8.3.4. Biyo aktif cam seramiklerdeki gelismeler	57
4.8.3.5. Fluorophlogopite mika kristallerinin çöktürüldüğü ana cam faza CaO ve P_2O_5 ilaves	57
4.8.3.6. Kimyasal ve Mekanik Özellikler	58
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	60
5.1. Camların Hazırlanması	60
5.2. Camların Diferansiyel Termal Analizleri (DTA)	61
5.3. Camlara Uygulanan Isıl İşlemler	62
5.4. Cam Seramiklerin X-Isınları Difraksiyonu Analizi	63
5.5. Mikroyapı Analizleri	64
5.6. Mikro Sertlik Testleri	64
5.7. Yoğunluk Ölçümleri	64
5.8. Islenebilirlik Testleri	64
6. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN IRDELENMESİ	65
6.1. Bileşimlerin Camlaşma ve Döküm Özellikleri	65
6.2. Camların Diferansiyel Termal Analizleri (DTA)	65
6.3. kristalizasyon Isıl İşlemleri Uygulanan Örneklerin XRD Analizleri	66
6.4. Mikroyapı Analizleri	72
6.5. Mikrosertlik Testleri	77
6.6. Islenebilirlik Testleri	80
6.7. Yoğunluk Testleri	81
6.8. Genel Sonuçlar	82
6.9. Öneriler	83
KAYNAKLAR	84
ÖZGEÇMİS	86

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1. Fluoroflogopit bazlı islenebilir cam-seramik malzemelerin kompozisyon örnekleri.....	30
Tablo 4.2. Mekanik olarak islenebilir cam-seramiklerin fiziko-mekanik özellikleri.....	34
Tablo 4.3. Mekanik olarak islenebilir cam-seramiklerin ısı özellikleri.....	34
Tablo 4.4. Mekanik olarak islenebilir cam-seramiklerin elektriksel özellikleri.....	34
Tablo 4.5. Mekanik olarak islenebilir cam-seramiklerin kimyasal özellikleri.....	35
Tablo 4.6. Mekanik özellikleri.....	38
Tablo 4.7. Cam bağlı mekanik özellikleri.....	40
Tablo 4.8. Corning Glass Works islenebilir cam seramiginin özellikleri.....	42
Tablo 4.9. Düzlemsel fluorophlogopite mika kristalleri içeren islenebilir cam seramiklerin özellikleri.....	54
Tablo 4.10. Fluorophlogopite mika kristallerine sahip en iyi islenebilir cam seramiklerin özellikleri.....	55
Tablo 4.11. Islenebilir mika kordierit cam seramiklerin özellikleri.....	56
Tablo 5.1. DeneySEL çalışmalarda kullanılan cam bileşimleri.....	61
Tablo 5.2. Taramalı elektron mikroskopu ile mikro yapı analizi, mikro sertlik ve islenebilirlik testleri için numunelere uygulanan ısı işlemleri.....	62
Tablo 5.3. X-Işınları difraksiyonu analizi için hazırlanan numunelere uygulanan ısı işlemleri.....	63
Tablo 5.4. Disk numunelere uygulanan ısı işlemleri.....	64
Tablo 6.1. Çalışılan bileşimlere ait DTA analizlerinden elde edilen pik sıcaklıkları.....	65
Tablo 6.2. M90A10 bileşimi için uygulanan ısı işlemleriyle sertlik değişimi...	79
Tablo 6.3. M85A15 bileşimi için uygulanan ısı işlemleriyle sertlik değişimi...	79
Tablo 6.4. M75A25 bileşimi için uygulanan ısı işlemleriyle sertlik değişimi...	79
Tablo 6.5. Islenebilirlik testleri sonuçları.....	81
Tablo 6.6. Her üç bileşim için ölçülen kuru, yas ve sudaki özgül ağırlıklar....	81

SEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Sekil 2.1 : Camsi, sivi ve kati haller arasındaki ilişki.....	3
Sekil 2.2 : SiO_2 ile Na_2O arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon sonucu oluşan camın yapısı.....	5
Sekil 2.3 : SiO_2 ile CaO arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon ile oluşan camın yapısı.....	6
Sekil 3.1 : Faz ayrışması gösteren hipotetik ikili sistemin faz ve serbest enerji-bilesim diyagramı.....	16
Sekil 4.1 : Fluoroflogopit yapısının sematik gösterimi.....	29
Sekil 4.2 : Islenebilir bir cam-seramik malzemenin elektron mikroskop görüntüsü.....	31
Sekil 4.3 : Cam-seramik malzemelerin ve metallerin karşılaştırmalı ıslenebilirlik grafiği.....	33
Sekil 4.4 : Muskovit mikanin elektriksel direncinin sıcaklığa bağlı değişim grafiği.....	36
Sekil 4.5 : Muskovit mikanin geniş bir frekans aralığında dielektrik sabitinin ve $\tan\delta$ değerinin değişimi.....	37
Sekil 4.6 : Üç farklı kalınlıktaki Mycalex 400'ün dielektrik mukavemet değerlerinin frekans ile değişimi.....	39
Sekil 4.7 : Mycalex 400'ün yüzey direncinin bağıl nemle değişimi.....	39
Sekil 4.8 : Mycalex 4002'ün hacim direncinin (a) frekans ile , (b) sıcaklıkla değişimi.....	40
Sekil 4.9 : Magnezyum alüminosilikat 3 lü faz denge diyagramı.....	42
Sekil 4.10 : MAS sistemindeki camdan MgO ve Al_2O_3 ce zenginleştirilmiş silikat droplet fazın çökmesi.....	43
Sekil 4.11 : Sekil 4.10 deki MAS sistemindeki camın %11,2 mol oksijen iyonunun florin iyonu ile yer değiştirmesi sonucunda oluşan mikro yapısı.....	43
Sekil 4.12 : Bilesimine florin ve %5,2 mol Na_2O eklenmiş MAS bilesimindeki camın mikro yapısı.....	44
Sekil 4.13 : Sekil 4.12. deki camın hızlı soğutulması sonucu oluşan küçük dropletler.....	45
Sekil 4.14 : Sekil 4.13 de verilen camın yavaş şekilde tekrar ısıtılarak 780°C de sellaite (MgF_2) ve norbergite (2MS.MgF_2) in kristalizasyonu...	45
Sekil 4.15 : Sekil 4.14 deki camın 980°C nin üzerinde ısıtılması sonucu sellaite ve norbergit kristallerinin büyük sodium phlogopite mika kristallerine dönüşmesi.....	46
Sekil 4.16 : $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-F}$ ana cam fazdaki büyük sodium phlogopite kristalleri.....	46
Sekil 4.17 : Phlogopite yapısının sematik. gösterimi.....	47
Sekil 4.18 : Phlogopite yapısının küçük bir parçasının sematik gösterimi.....	48
Sekil 4.19 : Phlogopite yapısındaki (001) düzleminin sematik gösterimi.....	48

Sekil 4.20	: Uzun süre isil işlem görmüş camdaki Na-phlogopite kristalleri	50
Sekil 4.21	: Phlogopite kristallerinin sferifik lamelli düzeni.....	51
Sekil 4.22	: Phlogopite kristallerinin sferifik lamelli düzeni.....	51
Sekil 4.23	: Phlogopite kristallerinin sferifik lamelli düzeni.....	51
Sekil 4.24	: Phlogopite kristallerinin sferifik lamelli düzeni.....	51
Sekil 4.25	: Teknik camdaki kordierit kristal hatası.....	56
Sekil 4.26	: Bükülmüş phlogopite mika kristallerindeki kordierit kristalleri..	56
Sekil 4.27	: Az miktarda CaO/P ₂ O ₅ eklenmiş ana camın hızlı sogutulmasından sonraki karışmaz yapı.....	58
Sekil 4.28	: Yüksek miktarda CaO/P ₂ O ₅ eklenmiş ana camın hızlı sogutulmasından sonraki karışmaz yapı.....	58
Sekil 6.1	: M90A10 bileşimin XRD diyagramı.....	66
Sekil 6.2	: M90A10 bileşimin XRD diyagramı.....	67
Sekil 6.3	: M90A10 bileşimin XRD diyagramı.....	68
Sekil 6.4	: M85A15 bileşimin XRD diyagramı.....	69
Sekil 6.5	: M85A15 bileşimin XRD diyagramı.....	70
Sekil 6.6	: M75A25 bileşimin XRD diyagramı.....	71
Sekil 6.7	: M75A25 bileşimin XRD diyagramı.....	71
Sekil 6.8	: M90A10 bileşimdeki numuneye 570 °C/1s çekirdeklendirme isil işlemi uygulandığı durumdaki mikroyapı.....	72
Sekil 6.9	: M90 A10 florapatit bileşimdeki numuneye (a)570°C/1s+690°C/1s (b) 570°C/1s+720°C/1s isil işlem uygulandığı durumdaki mikroyapı.....	73
Sekil 6.10	: M90A10 bileşimdeki numuneye (a) 570°C/1s+786°C/1s (b) 570°C/1s+786°C/3s isil işlem uygulandığı durumdaki mikroyapı.	73
Sekil 6.11	: M85A15 bileşimdeki numuneye (a) 610°C/1s+800°C/1s (b) 610°C/1s+800°C/3s isil işlem uygulandığı durumdaki mikroyapı.....	74
Sekil 6.12	: M85A15 bileşimdeki numuneye (a) 610°C/1s+1000°C/1s (b) 610°C/1s+1000°C/2s (c) 610°C/1s+1000°C/3s isil işlem uygulandığı durumdaki mikroyapı.....	74
Sekil 6.13	: M85A15 bileşimdeki numuneye (a) 610°C/2s+1000°C/1s (b) 610°C/2s+1000°C/2s (c) 610°C/2s+1000°C/3s isil işlem uygulandığı durumdaki mikroyapı.....	75
Sekil 6.14	: M75A25 bileşimdeki numunenin 610°C/1s çekirdeklendirilmiş durumdaki mikro yapısı (a) x4500 büyütme (b) x40000 büyütme (c) x100000 büyütme.....	75
Sekil 6.15	: M75A25 bileşimdeki numuneye (a) 570°C/1s+760°C/1s (b) 570°C/1s+790°C/1s isil işlem uygulandığı durumdaki mikroyapı	76
Sekil 6.16	: M75A25 bileşimdeki numuneye (a) 570°C/2s+870°C/1s (b) 570°C/2s+870°C/3s isil işlem uygulandığı durumdaki mikroyapı	76
Sekil 6.17	: M75A25 bileşimdeki numuneye (a) 570°C/1s+870°C/1s (b) 570°C/1s+870°C/3s isil işlem uygulandığı durumdaki mikroyapı	77
Sekil 6.18	: M90A10 bileşimi için sertlik grafiği.....	78
Sekil 6.19	: M85A15 bileşimi için sertlik grafiği.....	79
Sekil 6.20	: M75A25 bileşimi için sertlik grafiği.....	79
Sekil 6.21	: M85A15 bileşimi için sertlik grafiği 610°C/1s+1000°C/1-2-3-4s	80

SODYUM MIKASI VE FLORAPATİT İÇEREN İSLENEBİLİR CAM SERAMİKLERİN KRİSTALİZASYON DAVRANISLARI VE İSLENEBİLİRLİK ÖZELLİKLERİ

ÖZET

İslenabilir cam-seramik malzemeler diğer tüm cam-seramik malzemeler gibi ergitme ve döküm işlemleri sonucunda elde edilen cam malzemeye kontrollü olarak çekirdeklendirme ve kristalizasyon ısıl işlemleri uygulanması sonucunda oluşturulan malzemelerdir. İslenabilir cam-seramik malzemeleri özel kilan taraf çekirdeklendirme ve kristalizasyon ısıl işlemleri sonucunda malzemenin mekanik şekillendirmeye imkan sağlayan uygun bir mikro yapıya sahip hale gelmesidir. Cam-seramik malzemelerin bu grubu; mekanik şekillendirmenin yanında iyi elektriksel ve mekanik özellikleri birleştiren cam-seramik malzemeleri kapsar. Bu malzemeler, kristal faza dönüşüm sonrasında, çeligin hızlı-şekillendirilmesi ve metallerin işlenmesinde yararlanılan aletler kullanılarak şekillendirilebilir. Bahsedilen şekillendirme işlemleri; kesme, ezme, delme ve öğütme proseslerini içerir.

Çalışmanın birinci bölümünde değişik oranlarda florapatit içeren cam bileşimleri hazırlanıp uygun sıcaklıklarda dökülmüştür. Dökülen camlar uygun boyutlara kırılıp elendikten sonra diferansiyel termal analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda endotermik ve ekzotermik ısıl etkiler tespit edilmiş, bu ısıl etkilerin hangi fazların oluşumunu temsil ettiğini tespit etmek için ısıl işlemler uygulandıktan sonra XRD analizleri yapılmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde, mikro yapı analizleri, mikro sertlik ve islenebilirlik testleri yapmak amacıyla, disk ve silindirik numuneler dökülmüştür. Dökülen numunelere XRD sonuçları göz önüne alınarak ısıl işlemler uygulanmıştır. Daha sonra bu numunelerin taramalı elektron mikroskopunda mikro yapıları belirlenmiş ve mikro sertlik testleri yapılarak sertlik değerlerindeki değişimler tespit edilmiştir. Son olarak elde edilen bu veriler doğrultusunda ısıl işlemler uygulanan disk şeklindeki numuneler matkap ile delinerek islenebilirlik özellikleri tespit edilmiştir.

Bu çalışmalar ışığında, her üç cam bileşiminde de cam geçiş sıcaklığını temsil eden bir tane endotermik ve kristalizasyonunu temsil eden üç tane ekzotermik etki tespit edilmiştir. İlk ekzotermik ısıl etki mikanin, ikinci ekzotermik ısıl etki ise florapatinin kristalizasyonunun temsil etmektedir. Ancak ilk kristalizasyon sıcaklığında izotermal ısıl işlemlerle mika ve florapatit birlikte kristalleşme eğilimi göstermektedirler.

Çalışılan bileşimlerde florapatit oranı arttığında kristalleşme eğiliminin arttığı belirlenmiştir. Her üç bileşimde de oldukça ince bir mikro yapı gelişmekte ve artan sıcaklıkla birlikte bu mikro yapıda değişimler gözlenmektedir. Cam seramiklerin mikro sertlik değerleri çökelen mika fazının hacim oranının artmasına neden olan yüksek sıcaklık kristalizasyon işlemlerinde düşme göstermekte ve buna paralel olarak islenebilirlik özelliği artmaktadır. İslenebilirlik özelliği sadece cam bileşimi ile değil, mikro yapıya bağlı olarak değişmektedir.

THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOUR AND MACHINABILITY OF SODIUM MICA AND FLUORAPATITE CONTAINING GLASS CERAMICS

SUMMARY

Machinable glass-ceramics are materials produced by the similar production methods of melting and casting that all glass-ceramics undergo with controlled nucleation and crystallization. The property that makes machinable glass ceramic's distinctive is that they inhibit a microstructure that permits merchantability after a thermal treatment is applied. This group of glass-ceramics are not only formed easily but also have exclusive mechanical and electrical properties. After these materials are converted to a crystalline form they can be machined like metals by all tools. The forming methods are mentioned as sawing, milling, turning, drilling, tapping, grinding and polishing.

In the first section of the study, glass composition containing different ratios of fluorapatite have been prepared and casted in proper temperatures. The glass that was casted and crushed, sieved and the DTA was carried out. As a result of these analysis the endothermic and exothermic heat effects was detected and the formation of the phases it represents was found by XRD method.

In order to carry out the microstructure analysis, micro hardness and machinability tests, specimens in cylindrical and in disc form was casted in the second section of this study. Thermal treatment methods was applied to the casted specimens in dependent with the XRD results. The microstructure of these specimens was determined with the electron microscope and the hardness values by the microhardness tests. After obtaining these results, the machinability of the specimens in disc form was tested by drilling.

As a conclusion, initial endothermic heat effect representing the glass transition temperature and three exothermic heat effects representing the crystallization were detected. It can be seen that the first exothermic heat effect represents the crystallization of mica and the second is represents the crystallization of fluorapatite. However in the first crystallization temperature mica and fluorapatite show crystallization tendency together with isothermal heat treatments.

It is clear that the increasing the amount of fluorapatite the tendency of crystallization behaviour also increased in the compositions studied. In all three compositions a very thin micro structure is developed and changes have been observed with increasing temperatures in these cases. In the high temperature crystallization processes that cause the increase in the volume fraction of mica the microhardness of glass-ceramics decrease. In accordance, the machinability increases. Moreover, microstructure is also a cause for this.

1. GIRIS

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

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

Cam seramiklerin mühendislik seramikleri olarak ifade edilen genel malzemeler sınıfı içerisinde yer aldığı kabul edilir. Cam seramikler diğer herhangi bir malzeme grubundakine benzemeyen ve bu malzemelerin karşılayamayacağı sertlik, asınma direnci, oksidasyona ve yüksek sıcaklıklara dayanım, boyutsal kararlılık, optik ve diğer geçirgenlik karakterinin yanı sıra elektriksel özelliklerinden dolayı özel bir takım uygulamalarda kullanılırlar. Cam seramiklerin genel kullanım alanları arasında, elektronik yalıtım, fırın üstleri, mutfak eşyaları, dişçilik, vücut protezleri vs. verilebilir.

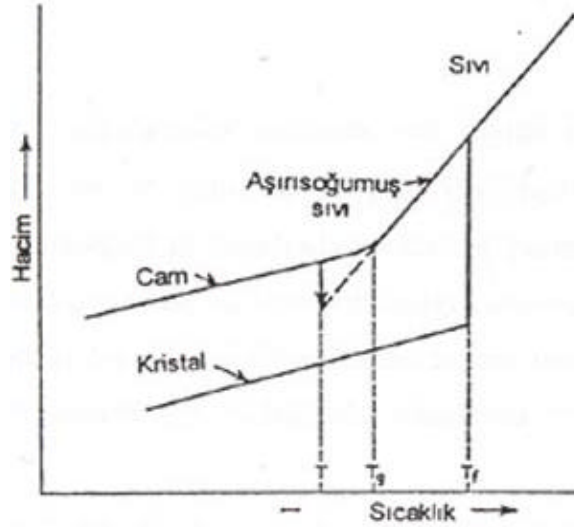
İslenebilir cam-seramikler; elektro-teknoloji ve uzay-arastirmalari için kullanılmaktadır. Cam-seramikler ; bu uygulama alanlarında, sıfır-porozite ve gazlara karşı geçirmezlik ile yüksek spesifik direnç gerektiren ultra-yüksek vakum koşulları altında kullanılmaktadır.

Bu tür malzemeler, radyasyondan etkilenmedikleri ve radyasyonla yapılarında değişme olmadığından nükleer teknolojisinde, radyasyonun etkilerini incelemeye referans malzeme olarak kullanılır. Ayrıca oksijen-asetilen alevinden etkilenmediklerinden dolayı kaynak tutucuları ve bağlantılarının üretiminde de kullanılırlar. Mika, elektronik endüstrisinde dielektrik kapasitör, motorlarda ve tost makinelerinde, transistörlerde, elektron tüplerinde elektriksel yalıtkan olarak kullanılır.

İslenebilir cam-seramiklerin insan vücudunda kemik ve diş implantı olarak kullanılabilmesi için yüksek biyo-aktivite ve biyo-uyumluluk özelliklerine sahip olması istenir. Bu nedenle cam bileşimine florapatit ilavesi yapılarak bu özellikler sağlanır. Bu şekilde artan florapatit ilavesi ile malzemenin kristalizasyon davranışı ve islenebilirlik özellikleri incelenmiştir.

2. CAMLAR

Sivi halden sogutma esnasinda herhangi bir sicaklikta kristalizasyon veya birden fazla faza ayrisma gibi süreksizlik göstermeyen, ayni zamanda soguma ile viskozitesinde sürekli bir artis olan amorf kati hale cam denir. Camsi hal, kristal ve sivi hal arasindaki iliskinin seçilen bir fiziksel özellik (hacim) ile nasıl degistigi Sekil 2.1' de görülmektedir [1].



Sekil 2.1. Camsi, sivi ve kati haler arasındaki ilişki [1].

Sekil 2.1' e göre sivi halden sogutma sirasinda iki farkli davranis söz konusudur. Birinci durum yavas sogutma halidir. Bu sartlarda sistemde atomlari yayinmasi için gerekli zaman saglanir ve bu zaman içerisinde atomlar düzenli bir yapı olusturur. Atomlari düzenli bir yapı olusturdugu bu duruma kristalin hal denir ve kristallesme sonucu siki paketlenme meydana geldiginden kristalizasyon sicakliginda ani bir hacim düşüsü görülür. Ikinci durum ise hizli sogutma halidir. Bu durumda atomlari yayinmasi için yeterli zaman yoktur. Hizli sogutma ile sivi faz içerisindeki atomlari düzenli bir yapı olusturmalarini saglayan itici güç ortadan kaldırilir ve atomlar bulunduklari

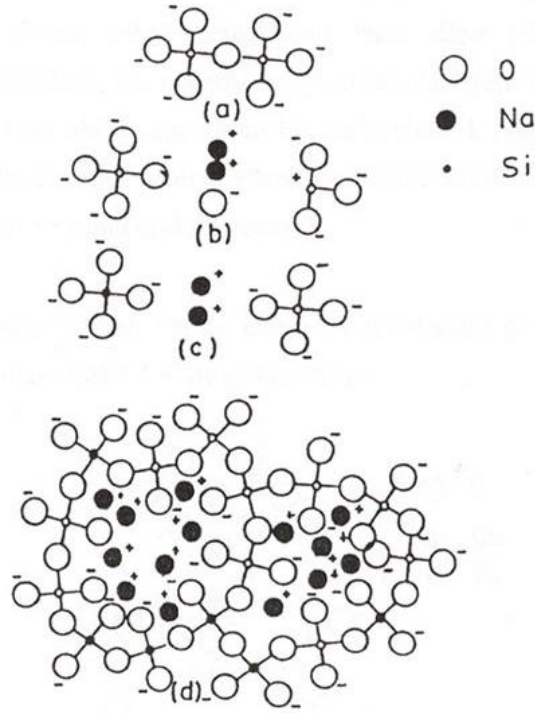
pozisyonlarda donmus olarak kalirlar. Bu durum ise amorf hale geçisi beraberinde getirir ve bu geiste sureksizlik yerine fiziksel özelliklerin sicakliga göre tedrici bir degisimi söz konusudur [1].

Cam ve diger kristal olmayan maddelerin sicaklik degisimleri karsisindaki davranislari dogrudan dogruya bunlari yap ve atomsal baglari. arasindaki benzerlikleriyle ilgilidir. Camlar belirli bir katilasma sicakligina sahip olmayip, belirli bir sicaklik araliginda yavas yavas daha viskoz durum gelerek sonuçta rijit bir katiya dnsrler. Katilasmakta olan camin rijit bir kütle sekline girmeye basladigi sicakliga cam-geçis sicakligi, T_g denir. Bu sicakligin altinda cam krilgan bir özellik gösterirken, üzerinde ise oldukça viskoz bir sivi gibi akar [2].

2.1 Cam Yapilari

Silikat camlari, SiO_4^{4-} tetrahedrleri arasinda çok sayida köprü yapici oksijenin bulunduğu üç boyutlu bir aė yapısına sahiptir. Bu yapida Si-O ve O-O bag uzunluklari kristalin silikatlardaki uzunluklara oldukça yakindir. Ancak cam içinde benzer baglar arasindaki ailar her bir tetrahedrde ayni olmayip, belirli sinirlar içinde degisir. Bag ailarindaki bu düzensizlikler atomlar arasi uzakligin degismesine ve kristalin malzemelerin karakteristik özelligi olan simetrinin bozulmasına neden olur [2,3].

Silikat kristallerinde Si^{4+} ve O^{2-} iyonlari disindaki Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi diger iyonlar kristal yapisinin belirlenmesinde islevsel bir roloynarlari. Bu tür iyonlar SiO_4^{4-} agindaki arayer bosluklari veya "hollerde" gelisigzel biçimde yer alirlari. Cam içerisinde tetrahedrleri arasindaki bag ailarinin sabit olmayisi, düzensiz boyut ve sek sahip hollerin artmasına neden olur. Cam bilesiminde bulunan sodyum ve kalsiyum gibi katyonlari ag yapisi üzerindeki etkileri ve ag içindeki konumlari Sekil 2.2 ve 2.3' de iki boyutlu olarak gösterilmistir[2,3].



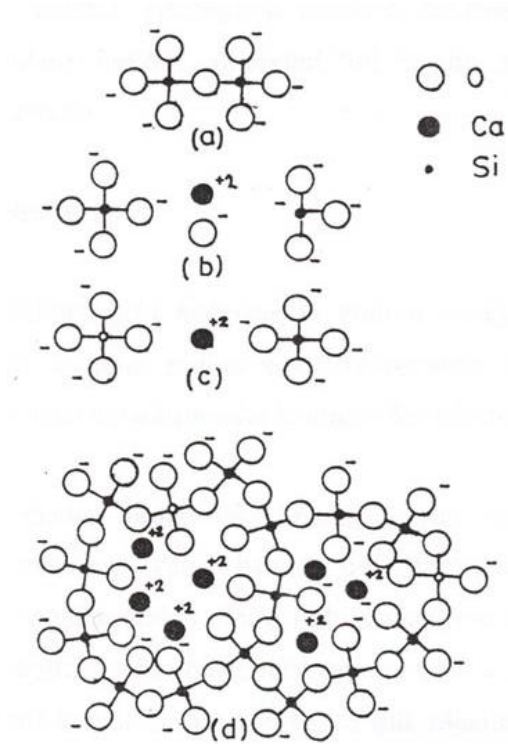
Sekil 2.2 SiO₂ ile Na₂O arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon sonucu oluşan camın yapısı [3]

- (a) SiO₂ yapısı
- (b) Na₂O'ın yapıya girmesi
- (c) Na₂O'ın oksijen bağını koparması
- (d) Na⁺ iyonlarının hollere yerleşmesi [3]

Sekil 2.2.a' da Si-O ağ yapısı gösterilmiştir; (b) de, bu yapıya giren Na₂O' nun Si-O bağını koparip köprü yapıcı oksijeni çıkardığı; (c) de ise çıkarılan köprü yapıcı oksijenin, bir oksijen atomu eksik olan sağdaki tetrahedrin silisyum atomu tarafından kuvvetli bir şekilde çekilmesi temsil edilmiştir. Yapıya çok sayıda Na₂O moleküllerinin girmesi durumunda bunların her biri Si-O bağlarını koparır ve tetrahedrlerdeki doymamış oksijen iyonları sodyum iyonları tarafından nötralize edilirler. Sonuçta oluşan cam yapısı Sekil 2.2.d' de gösterilmiştir. Bu yapıdan anlaşıldığı gibi, sodyum iyonları, elektriksel nötralizasyonu sağlayacak şekilde silikatin "açık yapısında" (hollerde) yer alırlar. Cam yapısındaki Na⁺ iyonlarının O₂ iyonlarını tutma kuvveti, daha küçük çaplı fakat daha yüksek valanslı Si⁴⁺ iyonlarından daha düşüktür. Bu nedenle sodyum iyonları yapı içinde hareket etme eğilimi gösterirler. Eğer Na⁺ iyonu içeren bir cama elektrik potansiyeli uygulanırsa sodyum iyonları katoda doğru hareket ederler ve camın anot tarafındaki Na⁺ iyonu konsantrasyonu azalır ve sonuçta akım geçmez. Cam yapısına

sodyum iyonlari yerine kalsiyum iyonlarinin girmesi ve CaO-SiO_2 cam yapisini olusturmasi Sekil 2.3' de gösterilmistir [3].

Genel mekanizma yine SiO_4^{4-} tetrahedrlerindeki köprü yapici oksijenlerin Si-O baglarinin koparilmasi sonucu çıkarılması, pozitif ve negatif yüklerin dengelenmesidir. Ancak, Ca^{2+} iyonlari yaklasik olarak Na^+ iyonlan ile ayni boyutta olmakla beraber elektrik yükü sodyum iyonunun iki kati oldugundan, oksijen iyonlarini tutma kuvveti daha yüksektir. Bag kuvvetinin yükselmesi, ag yapisindaki hollerde Ca^{2+} iyonlarinin hareketinin daha sinirli olmasina neden olur ve camin elektriksel iletkenligi düşer. Buna göre cam yapisindaki katyonlarin hareket yetenekleri boyut, valans ve ag yapici oksijenlerle olan bag kuvvetlerine baglidir [4].



Sekil 2.3. SiO_2 ile CaO arasindaki reaksiyon ve bu reaksiyon ile olusan camin yapisi[3]

- (a) SiO_2 yapisi
- (b) CaO ' in yapiya girmesi
- (c) CaO ' in oksijen bagini koparmasi
- (d) Ca^{2+} iyonlarinin hollere yerlesmesi

2.2. Cam Olusum Kriterleri

Camsi yapinin olusabilmesi için malzemenin ergime sicakliginin altina hizli bir sekilde sogutulup asiri sogumus sivinin kristalizasyonunun önlenmesi gerekir. Bu nedenle kristalizasyon hizi cam olusumunu kontrol eden faktördür [2].

Teorik olarak sivi fazdan baslayarak kristalizasyonu önleyecek kadar hizli sogutulabilen her malzeme cam haline dönüştürülebilir. Ancak pratikte gerçekleştirilebilecek soguma hizlari sinirli oldugundan, pratik olarak saglanabilen soguma hizlariyla kristalizasyonun önlenmesi durumunda camsi faz elde edilebilir. Camlasan malzemelerde kristalizasyon hizi çok düşük olmalidir. Kristalizasyon ise atom, iyon veya moleküllerin bir düzen olusturmak üzere kısa veya uzun mesafeli hareketlerini gerektirmektedir. Viskozitenin artisi bu tür hareketler için engel olustururken, kovalent baglarla sebeke yapisinin olusturulmasi sivi veya kati halde moleküler hareketi yavaslatıcı etki göstermektedir [2].

Oksit esasli malzemelerin cam olusturma egilimleri için önerilen degisik teoriler sunlardir;

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

2.2.1. Goldschmidt Teorisi

A, bir metal katyonunu temsil etmek üzere, A_mO_n genel formülü ile ifade edilen bir oksit için, camlasma egilimi ile iyonik yarıçaplar arasında bir ilişki söz konusudur. Cam yapıcı oksitlerde $R_A/R_O=0,2-0,4$ arasındadır. Oksit esasli iyonik bileşiklerde iyonik yarıçapların oranı koordinasyon sayısını belirler. $R_A/R_O=0,225$ ile $0,414$ arasında olduğunda koordinasyon sayısı 4 olmakta ve silikat camlarının çoğunda görülen tetrahedral yapı ortaya çıkmaktadır. Tetrahedrlrler ise ag yapisi olusturarak camlasmayı tesvik eder [2].

2.2.2. Zachariasen Teorisi

Zachariasen cam yapısının oluşabilmesi için şu kuralların gerekliliğini ortaya koymuştur;

1. Oksijen iyonları ikiden fazla katyona bağlı olmamalıdır.
2. Merkezi katyon etrafındaki oksijen iyonları koordinasyon sayısı 4 veya daha düşük olmalıdır.
3. Tetrahedrlar birbirleri ile kenar ve yüzeylerinden değil, köşelerinden bağlı olmalıdır.
4. Tetrahedrların en az üç köşeleri diğerleri tarafından paylaşılmalıdır [2].

2.2.3. Sun Teorisi

Bu teori oksitlerdeki tek bağ mukavemeti ile ilgilidir. Bir malzemede kristalleşme atomik yeniden düzenlenme sonucu oluştuktundan, kristalleşme sırasında bazı bağların kopup yeniden düzenlenmeleri gerekmektedir. Bağlar ne kadar kuvvetli olursa yeniden düzenlenme o kadar yavaş olacak ve cam oluşumu kolaylaşacaktır. Ancak tek bağ mukavemeti yerine bağ mukavemeti ile ergime sıcaklığı arasında ilişki kuran kriter daha doğru ve hassas sonuçlar vermektedir. Bu kriter gereğince bağ mukavemeti ile ergime sıcaklığı oranı, bağların kopması için gerekli ısı enerjisinin bir ölçüsüdür [2].

2.2.4. Stanworth Teorisi

Bu teoriye göre oksitlerin cam yapıcı özellik taşıyabilmeleri için;

1. Katyon valansı 3 veya daha fazla olmalıdır.
2. Cam yapma eğiliminin artması için katyon boyutunun küçültülmesi gerekir.
3. Anyon ve katyonun elektronegativiteleri arasındaki fark Pauling skalasında 1,5 -2,1 arasında olmalıdır.

Stanworth bu kriterlerin ışığında oksitleri 4 ana grupta toplamıştır;

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

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

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

4. Cam yapmayan oksitler; Yukarıda açıklanan bu kriterler değişik oksitlerin camlaşma özelliklerini açıklamakla birlikte, bu kriterlere uymayan bazı istisnalar da vardır [2].

3. CAM-SERAMIKLER

Cam-seramikler, kristallemeye uygun camların kontrollü yöntemlerle kristalleştirilmesi sonucu üretilen malzemelerdir. Kristalizasyon işlemi çoğu zaman tümüyle tamamlanmakla beraber, yapıda az miktarda kalıntı cam fazı bulunmaktadır. Cam-seramik malzemelerde $1\mu\text{m}$ ve $1\mu\text{m}$ ' dan daha küçük kristaller tüm malzeme hacminin yaklaşık % 96-98' ini oluşturur. Cam-seramik malzemelerde birçok nedenle küçük tane boyutuna sahip kristallerin oluşması istenir. Bu özellik cam seramiklerin klasik seramiklere göre en önemli üstünlüğünü oluşturur. Cam-seramik malzemelerin yapısında istenen büyüklükte kristallerin elde edilebilmesi için gerekli çekirdek sıklığına ulaşmak amacıyla yapıya bir takım eklentiler yapılır. Çekirdeklendirici katalistler olarak görev yapan bu eklentilerin en önemlileri TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 gibi çeşitli oksitler ve Au, Ag, Cu ve Pt gibi metallerdir [8].

3.1. Camlarda Çekirdeklenme ve Kristalizasyon

Daha önceden değinildiği gibi, camlar yarı kararlı malzemeler olup, oda sıcaklığında termodinamik denge durumuna ancak kristalleştikleri zaman ulaşabilirler. Cam ve benzeri asiri soğumuş malzemelerin amorf yapıda kalmalarının nedeni çekirdeklenme veya büyüme hızının tüm sıcaklıklarda çok düşük olmasıdır. Ergimis cam, yapısında bulunabilecek safsızlıkların pek çoğu için iyi bir çözücü olduğundan soğuma sırasında heterojen çekirdeklenmenin oluşma olasılığı düşüktür. Cam yapıcı sivilarda homojen çekirdeklenmenin gerçekleşmesi de normal olarak beklenemez. çünkü, yüksek sıcaklıklarda bile difüzyon aktivasyon enerjisi büyük olup sıcaklıktaki düşme ile birlikte artar. Bunun sonucu olarak camın, çekirdeklenmenin oluşabileceği kritik bir sıcaklık aralığından yeterli sayıda kararlı çekirdek oluşmaksızın soğutulması olagandır. Camın bu sıcaklık aralığından geçiş süresi çekirdek oluşumunu etkileyebilmekle beraber uygulamada, bu bölgeden hızlı bir şekilde geçilebilir. Çekirdeklenme hızının yanı sıra

camin kararlılığını belirleyen ikinci bir etken büyüme hızıdır. Homojen çekirdeklenmenin olduğu kabul edildiğinde, camın kritik sıcaklık aralığından kristalleşme olmaksızın soğutulması yine olağandır. çünkü, çekirdeklenme hızına benzer şekilde büyüme hızı da viskozitenin çok yüksek değerler aldığı sıcaklıklarda sıfıra yaklaşır. Kristal büyüme hızı difüzyon ile kontrol edildiğinden bu sıcaklıklarda kristal büyümesi beklenemez [8].

Camin şekillendirme sırasında kontrolsüz olarak kristalize olması viskozitede ani değişimler oluşturduğundan son derece zararlı sonuçlar doğurur ve camın şekillendirilme işlemlerini de güçleştirir. Bunun yanı sıra, kristalleşen fazın ısıl genişleme katsayısı camdan önemli derecede farklı olabileceğinden soğuma sırasında yüksek ısıl gerilmeler oluşabilir. Cam bileşiminin uygun olarak seçilmediği zaman kontrolsüz kristalizasyon gerçekleşebilir. Pratikte kontrolsüz kristalizasyonu önleyecek cam bileşimleri ile çalışılmakla beraber, cam eritme fırınının refrakterleri ile temas sonucu cam bileşiminin zamanla değişmesi olağandır. Bileşimin yanı sıra, cama şekil verme işlemlerinde, camın kritik sıcaklık aralığında tutulma süresi de önemlidir [8].

Camların kristalizasyonunda yüzey önemli bir etkiye sahiptir. Hacimsel kristalizasyona göre yüzey kristalizasyonu çok daha hızlı olup, çoğu zaman kristalizasyon yüzeyden başlar. Camın yüzeyi ile iç bölgelerin bileşimleri arasındaki fark, difüzyon aktivasyon enerjisinin yüzey bölgelerinde düşük olması, yüzey kristalizasyonunu teşvik eden nedenlerdendir. Şekil verme sırasında uçucu bazı bileşiklerin yüzeyden uzaklaşmaları ve yüzey enerjisi düşük olan bileşenlerin yüzeylerde konsantrasyon olma eğilimleri camın iç bölgesi ile yüzeyleri arasındaki bileşimsel farklılığın doğmasına neden olur. Ancak, bunlardan daha önemli olabilen diğer bir etken, bazı heterojenliklerin varlığıdır. Bu heterojenlikler yüzeylerdeki toz partikülleri, küçük çizik ve çatlaklar olabilir. Cam parçanın iç bölgelerindeki gaz boşlukları veya yabancı partiküller de çok hızlı bir kristalizasyona neden olabilir. Cam bileşimindeki büyük homojensizlikler soğuma veya şekil verme sırasında bölgesel kristalizasyona neden olur [8].

Yukarıda açıklanan değişik nedenlerle oluşabilen kontrolsüz kristalizasyon, cam özelliklerini olumsuz etkileyen ve kaçınılması gereken faz dönüşümüdür. Sonuç ürünün homojen yapıya cam olmasının arzu edildiğinde cam üretimi ve şekillendirilmesi

sirasinda bu tür bir kontrolsüz kristalizasyonun önlenmesinin gerektiği açıktır. Diğer taraftan, ince taneli mikroyapı ve diğer bazı arzu edilen özelliklere sahip cam-seramik malzemelerin üretimi için uygun bileşimdeki homojen yapıli camlara kontrollü kristalizasyon ısıll işlemlerinin uygulanması gerekir. Camların kontrollü olarak kristalize edilebilmeleri ancak belirli koşullarda' olagandır. Her şeyden önce, ince bir mikro yapının oluşturulabilmesi için cam içinde yüksek çekirdeklenme hızının sağlanması gerekir. Hacimsel kristalizasyon için birim hacimdeki çekirdek sayısı yüksek olmalıdır. Cam-seramik malzemelerde genellikle hacimsel kristalizasyon arzu edilmekle beraber kontrollü yüzey kristalizasyon işlemlerinin uygulandığı cam bileşimleri de vardır. Genel olarak, homojen çekirdeklenme ile hacimsel bir kristalizasyon sağlanamaz. Ancak yüksek oranda lityum oksit içeren camlarda olduğu gibi, belirli bazı cam bileşimlerinin homojen çekirdeklenme mekanizmasıyla hacimsel kristalizasyon olagandır. Çekirdeklenme elemanı veya katalisti olarak bilinen belirli bazı bileşenlerin cam yapısında yer alması ile kontrollü kristalizasyonun esasını oluşturan yüksek hacimsel çekirdeklenme yoğunluğu elde edilir. Bileşime eklenen çekirdeklenme elemanı cam yapısında çözünür, fakat soluma sırasında veya cama daha sonra uygulanan ısıll işlemlerde camda oluşan yapısal değişimleri hızlandırır veya bu değişimlere katılır. Bazı durumlarda çekirdeklenme elemanı homojen çekirdeklenme ile cam içerisinde çökerek disperse olabilir. Bu şekilde çökelen partiküller kristalin fazın heterojen çekirdeklenmesini sağlarlar. Çekirdeklenme katalistlerinin bu tür bir etki gösterebilmeleri için homojen çekirdeklenme hızının yüksek olması gerekir. Bunun için çekirdeklenme aktivasyon enerjisi düşük olmalıdır. Aktivasyon enerjisinin düşük olması için de, asiri doyma derecesinin yüksek ve çekirdek ile cam arasındaki ara yüzey enerjisinin düşük olması gerekir. Bunun yanı sıra çekirdeği oluşturan atom veya iyonların difüzyon aktivasyon enerjileri de düşük olmalıdır [8].

Çekirdeklenme katalistinin kristallesen fazların büyüme hızları üzerindeki etkileri, çekirdeklenme katalisti ile kristallesen faz arasındaki ara yüzey enerjisi ve çekirdek ile kristallesen fazın latis parametreleri arasındaki fark gibi faktörlere bağlıdır. Bunun yanı sıra, yukarıda açıklandığı gibi, çekirdeklenme katalistinin doğrudan doğruya kristalin çekirdekler oluşturmaları da olagandır. Bu durumda çekirdeklenme elemanı faz ayrışmasını teşvik ederek kristal çekirdeklenmesini etkiler. Faz ayrışması ve

kristalizasyon üzerindeki etkisi bundan sonraki bölümde açıklanmıştır [8].

Çekirdeklenme katalistlerinin kristalizasyonu etkileyebilecekleri diğer bir olagan mekanizma da şöyledir. Çökelen faz ile cam fazi arasındaki ara yüzey enerjisi özellikle çökelen fazın kristalin yapıda olması durumunda çekirdeklenmeye karşı bir engel oluşturur. Bu ara yüzey enerjisinin herhangi bir yolla düşürülmesi durumunda çekirdeklenme hızı artar. Bir ‘‘yüzey aktif’’ bileşenin kati-sivi ara yüzeyinde konsantre olması durumunda yüzey serbest enerjisi düşürülebilir. Yüzey serbest enerjisindeki düşme iki faz arasında difüze bir sinirin oluşması durumunda görülebileceği gibi oksijen iyonlarının polarizasyonunu arttıran iyonların (titanyum gibi) mevcut olması durumunda da oluşur. Bu iyonlar eriyik-kati ara yüzeyini oluşturmak için gerekli ısı düşürerek yüzey enerjisini azaltırlar [8].

Camların kontrollü kristalizasyonunda büyüme hızı da mikro yapıyı etkiler. Çekirdeklenmeyi izleyen büyüme aşamasının uygun, ekonomik bir süre içerisinde tamamlanması gerekir. Ancak, büyüme hızının çok yüksek olması durumunda ince taneli bir mikro yapının oluşum olasılığı azalır. Bu koşullarda gözlenen tane büyümesi, küçük kristallerin yeniden çözünmesi ve büyük tanelerin daha ileri derecede büyümeleri sonucu gerçekleşir. Faz sınır alanının küçülmesi nedeniyle yüzey enerjisinin düşmesi ve sonuçta sistemin toplam serbest enerjisindeki azalma tane büyümesi için itici güçü oluşturur [8].

İki veya daha fazla sayıda fazın kristalleştiği cam sistemlerinde belirli ısı işlem koşullarında çekirdeklenme katalistine benzer yapıda olan fazın öncelikle çökmesi olagandır. Bu faz sonuç denge fazi değil, yarı kararlı geçiş fazi olabilir. Diğer bazı katalistler ısı işlem sırasında denge fazlarının çökmesine neden olurlar. İlk fazın çökmesi ile bileşimi değişen cam yapısından diğer fazlar kristalleşirler. Bu nedenle, çekirdeklenme katalisti türünün kristallesen faz türünü değiştirmesi olagan olabilir [8].

3.1.1. Camlarda Faz Ayrışması ve Kristalizasyon Üzerine Etkisi

Bazı cam yapıcı sistemlere uygulanan ısı işlemler kristalin yapıda olmayan iki fazın ayrışmasına neden olabilir. Faz ayrışması likidüs sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta

olursu "kararli karismazlik", likidüsün altında olursu "yari kararli karismazlik" veya "cam içinde cam faz ayrismasi" olarak adlandırilir. Cam içerisinde kristal çekirdeklenmesi ve büyümesinden önce faz ayrismasinin olusmasi durumunda, isi islemin daha sonraki asamasinda çekirdeklenme ve büyüme kinetiginin önemli derecede etkilenmesi olagandir. Diger bir deyişle, faz ayrismasi gösteren camin kristalizasyon egilimi, aynı camin amorf faz ayrismasindan önceki kristalizasyon egiliminden yüksektir. Faz ayrismasi kristalizasyonu kolaylastirici bir etki göstermekle beraber hacimsel kristalizasyonun gerçeklesmesi için gerekli bir kosul degildir [2].

Camlarda faz ayrismasi iki mekanizma ile olusabilir;

a) Çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasi

b) Spinodal ayrisma mekanizmasi

Birinci mekanizma, daha önce açıklanan çekirdeklenme-büyüme teorisine uygun şekilde gerçeklesir. Faz ayrismasinin olustugu hipotetik bir ikili sistemin faz diyagrami ile serbest enerji-bilesim diyagrami Sekil 3.3' de verilmistir. Serbest enerji diyagraminda u ve v noktariyle temsil edilen iki minimum, u ve v arasında kalan bileşim araliginda faz ayrismasinin meydana gelecegini gösterir. u ve v noktalarindan serbest enerji egrisine çizilen teget, faz ayrismasinin gerçeklesmesi durumunda karışım serbest enerjisinin düşeceğini göstermektedir. Düşük sıcakliklarda, iki minimum nokta birbirinden uzaklasirken, sıcaklikteki artişla birlikte birbirine yaklasir ve T_c sıcakliginda birlesirler. Böylece faz diyagraminda görülen dis karismazlik kubbese olusur [2].

Karismazlik kubbeseinin içinde iki ayrı bölge mevcuttur. Serbest enerji egrisinin büküm noktalarini temsil eden x ve y arasındaki bölgede $\partial G/\partial c^2$ degeri negatiftir. Bu nedenle, bu bölgede bileşimdeki küçük değişimler serbest enerjide düşmeye neden olur. x - y araliginda olusan faz ayrismasi çekirdeklenmeye gereksinim göstermez ve "Spinodal ayrisma" olarak adlandırilir. Sıcaklik yükselirken x ve y noktari birbirine yaklasir ve T_c sıcakliginda birleserek Sekil 3.3.b' de görülen iç kubbeyi olustururlar. u - x ve v - y bölgelerinde $\partial G/\partial c^2$ pozitif olup bileşimdeki küçük değişimler serbest enerjide artmaya neden olur. Bu nedenle bileşimsel değişimler kararsiz olup yeniden çözünme

egilimindedirler ve ancak kritik bir boyuta ulaşmaları durumunda büyüyebilirler. Bu bölgelerde faz ayrışması çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasıyla gerçekleşir [2].

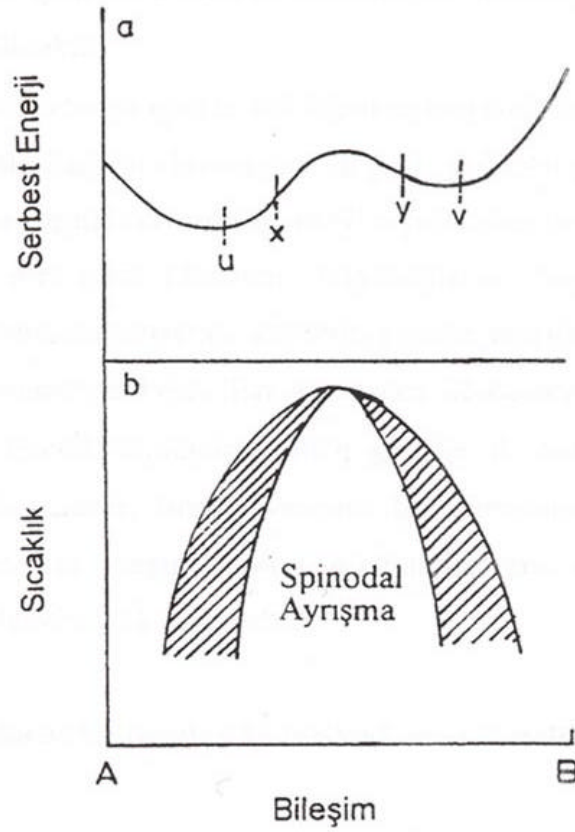
Spinodal faz ayrışması ile çekirdeklenme-büyüme mekanizması ile gerçekleşen faz ayrışmaları arasındaki farklılıklar şu şekilde özetlenebilir;

* Çekirdeklenme-büyüme mekanizmasında ayrılmış fazlar arasındaki ara yüzeyinin belirgin iken, spinodal ayrışmada başlangıçta difüze bir sınır mevcut olup ayrışmanın ileri aşamalarında ayırt edilebilir duruma gelir.

* Çekirdeklenme-büyüme mekanizmasında, belirli bir sıcaklıkta çekirdeklenen faz bileşimi sabittir, buna karşılık spinodal ayrışma mekanizmasında denge durumuna ulaşmaya kadar bileşimde değişimler olur.

* Çekirdeklenme-büyüme mekanizmasında çekirdeklenen faz genellikle küresel partiküller halindedir. Partikül boyutu ve partiküller arası uzaklık değişebilir ve aralarındaki temas derecesi düşüktür. Spinodal ayrışma mekanizmasında ise çekirdeklenen faz genellikle küresel morfolojide olmayıp iğneli şekillidir ve temas derecesi yüksektir [2].

Çekirdeklenme ve büyümeden önceki ısı işlem aşamasında camda faz ayrışmasının oluşması camın kristalizasyon davranışını değişik yollarla etkiler. Daha önceden değinildiği gibi, faz ayrışması çekirdeklenmeyi teşvik edici bir etki gösterir. Bu etki, çekirdeklenme için itici gücü oluşturan ara yüzeylerin oluşturulması şeklindedir. Kritik boyutta çekirdeklerin oluşumu, sistemin serbest enerjisinde artışa neden olan ara yüzeylerin oluşumunu gerektirir. Faz ayrışması ile bu ara yüzeyler oluştuğunda, çekirdeklenme için tercihli konumlar haline gelirler ve heterojen çekirdeklenme mekanizması işlerlik kazanır. Bunun yanı sıra faz ayrışması ile oluşan ara yüzey bölgeleri bazı bileşenlerce zengin olabilir ve çekirdeklenme için bölgesel itici güç veya yüksek atomik hareketlilik sağlanabilir [2].



Sekil 3.1. Faz ayrışması gösteren hipotetik ikili sistemin faz ve serbest enerji-bileşim diyagramı. Taralı alan, çekirdeklenme -büyüme bölgesini göstermektedir [2].

3.1.2. Cam-seramiklerde Kullanılan Çekirdeklenme Katalistleri

Camların kontrollü kristalizasyonu ile cam-seramige yüksek mekaniksel özellikler kazandıran ince taneli bir mikro yapının elde edilebilmesi cam içinde yüksek çekirdeklenme hızlarının sağlanmasına bağlıdır. Yüzey kristalizasyonu ile sağlanan fiziksel özellikler genellikle yeterli olmadığından cam-seramik teknolojisinde hacimsel kristalizasyon koşullarının sağlanması hedeflenir. Çekirdeklenme katalisti içermeyen camlarda homojen çekirdeklenme ile hacimsel kristalizasyonun oluşması ve arzu edilen ince mikro yapının elde edilmesi zordur. Bu nedenle, hacim içerisinde yüksek çekirdeklenme hızları oluşturan çekirdeklenme elemanları kullanılır. Çekirdeklenme elemanı veya katalisti olarak adlandırılan ve cam içinde yüksek yoğunlukta çekirdeklenme merkezi etkisi gösteren bu eklentiler kontrollü kristalizasyon koşullarının

saglanmasinin temelini olustururlar. Ergimis cam içinde çözünen çekirdeklenme elamani kontrollü soguma veya yeniden ısıtma sirasinda çökerek kristalin fazlar için heterojen çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler. Bazi durumlarda çekirdeklenme elemanlari homojen bir çekirdeklenme ile yapida disperse olurlar. Ancak bunun için, çekirdeklenme aktivasyon enerjisinin düşük, homojen çekirdeklenme hizinin yüksek olması gerekir. Bu gereksinimlerin karsilanmasi için de asiri doymusluk derecesinin yüksek, cam ile çekirdek arasındaki ara yüzey enerjisi düşük olmalıdır. Çekirdeklenme katalistlerinin bu tür etkilerinin yani sıra olagan diger bir etkisi de, faz ayrismasini tesvik ederek çekirdeklenme kinetigini hizlandirmalaridir. Kristal çekirdeklenmesi ve büyümesinden önce olusan amorf faz ayrismasi camin kristalizasyon davranisini degisik mekanizmalarla etkileyebilirler; amorf faz ayrismasi çekirdeklenme için itici gücü arttirir, ayrismis partiküller arasındaki ara yüzeyler çekirdeklenme için tercihli bölgeleri olusturabilirler ve atomik c hareketler hizlanabilir. Cam-seramiklerde çekirdeklenme katalisti olarak altin, gümüş, platin, bakir metalleri ile TiO_2 , P_2O_5 , ZrO_2 , V_2O_5 gibi oksitler kullanilir. Her bir çekirdeklenme katalistinin etkili olduğu belirli cam sistemleri vardır. Örneğin $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$, $Li_2O-MgO-SiO_2$, $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ve $Li_2O-ZnO-SiO_2$ sistemlerinden türetilen cam-seramiklerin çoğunda metalik fosfatlar kullanilir. Daha önceden deginildigi gibi, kullanılan katalistin faz ayrismasini tesvik etmesi durumunda etkinlikleri artar. Çekirdeklenme katalistinin etkinligi, çekirdeklenme isii islemi sirasinda olusan çekirdeklerin sayisi ile belirlenir. Bu etkinlik kristalize olmus malzemedeki ince mikro yapinin gelismisi ile kendini gösterir. Çekirdeklenme elemani, camin çekirdeklenme sicakligina ısıtilmasi ve bu sicaklikta tutulmasi sirasinda basit yapili bir oksit halinde çökebilecegi gibi diger bir oksit ile bilesik olusturarak çökelmesi de olagandır [8].

3.1.3. Kontrollü Kristalizasyon Isil İşlemleri

Çekirdeklendirme ve kristal büyüme asamalarından olusan kontrollü kristalizasyon isil işlemlerinde amaç orjinal camin mikrokristalin seramige dönüştürülmesidir. Cam-seramigin çok ince ve birbiri ile birlesmis tanelerden olusan mikro yapıya sahip olması yüksek mukavemet özelliginin saglanmasi için esastir. Böyle bir yapinin elde edilebilmesi için her seyden önce yüksek çekirdeklenme yoğunlugunun saglanması

gerekir. ekirdeklendirilmiŒ cam daha sonra bu çekirdekler üzerinde kristallerin büyüyecekleri yüksek sıcaklıklara ısıtılırlar. Cam-seramikte deformasyonlara neden olmamak için ısıtma hızının yavaş olması gerekir. Hızlı ısıtma deformasyonların yani sıra çatlamalara da yol açabilir. Çökelen kristalin fazların yoğunluklarının cam fazından farklı olması ve kristalizasyona eşlik eden hacimsel değişimler cam ve kristalin fazlarda yüksek gerilmelerin oluşmasına ve bunun sonucu olarak çatlamalara neden olabilir. Bu gerilmeler düşük ısıtma hızlarında camdaki viskoz deformasyon sonucu gevserler. Bu nedenle kristal büyütme aŒamasında st kristalizasyon sıcaklığına ulaşınca kadar yavaş bir ısıtma uygulanmalıdır. Çekirdeklendirme sıcaklığına yapılan ısıtmalarda daha yüksek ısıtma hızları kullanılabilir. Isıl işlem uygulanan cam parçanın kalınlığı ısıtma sırasında oluşacak ısıl gradyanı belirleyeceğinden, ısıtma hızını belirleyen önemli bir faktördür. Bunun yani sıra camın ısıl genleşme katsayısı da etkili olur. Optimum ekirdeklenme sıcaklığı genellikle cam viskozitesinin 10^{11} - 10^{12} poise olduğu sıcaklık aralığındadır [8].

4. ISLENEBİLİR CAM-SERAMİK MALZEMELER

Islenebilir cam-seramik malzemeler diğer tüm cam-seramik malzemeler gibi ergitme ve döküm işlemleri sonucunda elde edilen cam malzemeye kontrollü olarak çekirdeklendirme ve kristalizasyon ısıl işlemleri uygulanması sonucunda oluşturulan malzemelerdir. Islenebilir cam-seramik malzemeleri özel kilan taraf çekirdeklendirme ve kristalizasyon ısıl işlemleri sonucunda malzemenin mekanik şekillendirmeye imkan sağlayan uygun bir mikro yapıya sahip hale gelmesidir [5].

Cam-seramik malzemelerin bu grubu; mekanik şekillendirmenin yanında iyi elektriksel ve mekanik özellikleri birleştiren cam-seramik malzemeleri kapsar. Bu malzemeler, kristal faza dönüşüm sonrasında, çeligin hızlı-sekillendirilmesi ve metallerin işlenmesinde yararlanılan aletler kullanılarak şekillendirilebilir. Bahsedilen şekillendirme işlemleri; kesme, ezme, delme ve öğütme proseslerini içerir [5].

4.1. Mika ve Mika Ailesi

İyi fiziksel özelliklerini yaklaşık olarak metal işleme prosesleri kadar uygun olan işlenebilir kabiliyetleri ile birleştirebilen işlenebilir cam-seramikler, malzeme teknolojisinde büyük önem tasir. Beall (1971) ve Chyung (1974), içinde temel kristal fazın fluoroflogopit mika ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) olduğu işlenebilir bir cam-seramik ailesini tanımlamışlardır. Bu tanımlama, içerisinde ağırlıkça %30-50 SiO_2 , %3-20 B_2O_3 , %10-20 Al_2O_3 , %4-12 K_2O , %15-25 MgO , %4-10 F içeren camların ısıl işlemi sonucunda gerçekleştirilmiştir.

Mika ipeksi, parlak, tabakalı bir yapıdan olusan ve ince elastik plakalara ayrılabilen bir mineraldir. Mükemmel kayma düzlemlerinin varlığı mikanın tabakalı atomik yapısının temel nedenidir. Mika yapısı hekzagonal sisteme benzer, fakat bütün mika tipleri monoklinik sistemde kristallesir. Kayma düzlemleri Si_4O_{10} tabakalarına

paraleldir. Mikanin spesifik özgül ağırlığı 2,7 ile 3,1 arasında, ortalama Mohs sertlik değeri 2,5 civarındadır [6].

Mikanin kimyasal kompozisyonunda alüminyum silikatlar ve potasyum yer almaktadır. Bunların yanı sıra mikanin daha koyu türlerinde magnezyum ve demir de yer alabilmektedir. Hatta bazı mika türleri sodyum, lityum ve titanyum bile içerebilmektedir. Yapıda, kısmen fluorla yer değiştirilmesine rağmen genelde hidroksil de bulunur. Mikanin atomik yapısı X ışınları aracılığıyla yeterli bir şekilde analiz edilebilmiştir. Silisyum atomları oksijenlerin oluşturduğu tetrahedrlerin ortasına yerleşmiştir. Bu tetrahedral gruplar tabaka oluşturmak üzere birbirlerine düzlemsel olarak bağlanmışlardır. Bu tabakalar da mikanin kayma düzlemlerini oluşturmaktadır [6].

Doğada bir çok mikamsi mineral yer almaktadır, fakat mika alkali içeriği, kayma tabakalarının elastisitesi ve optik özellikleriyle bu minerallerden ayrılmaktadır [6].

Mika 7 kategoriye ayrılabilir:

Muskovit	Potasyum Mikasi
Paragonit	Sodyum Mikasi
Lepidolit	Lityum Mikasi
Zinnwaldit	Lityum-Demir Mikasi
Biotit	Magnezyum-Demir Mikasi
Flogopit	Magnezyum Mikasi (Genelde fluor içerir, yapısında demir hemen hemen yok gibidir.)
Lepidomelan	Demir Mikasi (Yapısında büyük miktarda Ferritik Demir yer almaktadır.) [6].

4.1.1. Muskovit (Yaygın olan mika, Potasyum mikasi, Muscovy camı)

Muskovit, mikanin en yaygın çeşididir ve diğer ismi de Muscovy camıdır. Bu minerale yeryüzünde oldukça geniş alanlarda rastlamak mümkündür. Bu minerali endüstriyel olarak değerli kılan belli başlı özellikleri elektriksel ve termal yalıtkanlık özellikleridir. Ayrıca mükemmel tabakalı kayma düzlemlerine sahip olması ve bu düzlemlerin sahip oldukları mekanik mukavemetler de bu mineralin önemi daha da artırmaktadır. Muskovit ve Paragonitin sahip olduğu nispeten düşük demir içeriği bu minerallere elektriksel yalıtkanlık özelliği kazandırmaktadır. Bu iki mineral, mika mineralleri içinde en saydam olanları ve doğada büyük kütleler halinde en fazla bulunabilenleri oldukları

için ekonomik açıdan diğerlerine nazaran daha değerlidirler. Muskovit, yapısında inklüzyon bulunmaması -özellikle demir oksit- ve yapısında diğer düzensizliklerin yer almaması nedeniyle de ekonomik olarak değerli bir mika mineralidir [6].

Bilesimi:

Bilesiminin en önemli kısmını alüminyum ortosilikat ve potasyum oluşturmaktadır. Muskovit kimyasal bileşiminde $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 = \%45,2$ Silikat , $\%38,5$ Alümina, $\%11,8$ Potasyum oksit ve $\%4,5$ Su yer almaktadır. Demir çok düşük oranlarda yer almakta ve krom da yine çok miktarda fuchsit içinde yer almaktadır [6].

Fiziksel Özellikleri:

Kristal Sistem	Monoklinik, Pseudohekzagonal
Sekil	6 kenarlı tabular kristal, büyük plakalı ve iri, dağılmamış pullardan oluşur.
Kayma	Tabana paralel büyük ve çok ince ayrılabilir tabakalardan oluşur. Bu tabakalar oldukça esnek ve elastik bir yapıya sahiptir. Parlak bir ışığa maruz bırakıldığında yıldız şeklinde isinim vermesi bu tabakalı yapısının bir sonucudur.
Renk	Beyaz, renksiz, gri, kahverengi, soluk yeşil, menekse rengi, sarı, koyu zeytin yeşili ve çok nadiren de gül kırmızısı renklerinde bulunabilir.
Sertlik (Mohs)	2-2,5
Özgül Ağırlık	2,76-3
Yogunluk	160-200 ib/ft ³
Elastisite Modülü	25×10^6 ib/in ²
Spesifik İsi (25 °C de)	0.206-0.209 [6]

Türleri:

Siradan Muskovit: Taban düzlemleri kaymaya uğramadığı sürece genelde kaba bir yapıya sahiptir. Muskovit kristalleri genelde düz bir yapıya sahiptir ve düşey düzlemde ince ve damarlıdır [6].

Damourit: Bu yapı genelde margarodit, gilberit, hidromuskovit ve çoğu zamanda hidromika içerir [6].

Margarodit: Talk benzeri mika, dogada granüllerden pullu yapıya kadar degisir. Gri ve beyaz parlak renklidir [6].

Fuchsit: Krom bazli muskovit mika. Dogada fuchsit kuvartzit oldukça yaygindir [6].

Roscocllit: Alüminyumun vanadyum la yer degistirdigi bir mika tipidir. Bilesimi $K_2V_4(Al_2Si_6O_{20})(OH)_4$. Yapisinda az miktarda mika bulunur. Sertligi 2.5 öz agirligi 2.97.dir. Kahverengi ve yesil-kahverengi karisimi arasinda bir rengi vardir [6].

Ayirt Edici Özellikleri:

Megaskopik: Çogu bilinen karamikalardan soluk renkleri ile ayrilirlar. Flogopit , muskovitden daha elastiktir. Diger mika çeşitleri ve kloritler daha az esnektirler [6].

Mikroskopik: Muskovitler yansimali isik altinda kendilerine özgü benekli yüzeylerinde saten bezeri bir parlakliga sahiptirler. Muskovit genelde flogopit, karamika ve talkdan daha yüksek 2V ya sahiptir. Bu özelligi muskovitleri, kolinitlerden, kloritlerden, diger düzlemsel silikatlardan ve hatta fyrofyllitlerden ayirir. Lepidolitlerden sahip olduklari yüksek kirilma indisleri ile ayrilirlar [6].

Kimyasal: Muskovitler asitte çözünmez. Kapali bir tüpte isitildiklerinde su açiga çıkarirlar. Flaksla beraber demir magnezyumla reaksiyona girerler. Bazen de kromla reaksiyona girebilirler. Alkalin karbonatlari ile ergitildiginde çözünürler [6].

Olusum:

Muskovit volkanik asit kayaçlarında genellikle de pegmatit ve granitlerde bulunur. Ayni zamanda bazi syenit, nefelin syenit ve bunlari pegmatit fasiyeslerinde de bulunurlar. Kara mikalara volkanik asit kayaçlarında muskovitlerden daha fazla rastlanir. Çogu muskovit içeren granitler oligoklas ve potasyum feldspar içerirler ve kuvarşça zengindirler. Hindistan, Rusya, Amerika ve Kanada’da büyük pegmatit tabakalarında isletilebilir miktarda muskovit bulunmaktadır [6].

Volkanik ve metamorfik kayaçlardaki ikincil mika feldspar, topaz, kyanite(damourite) ve alusitin dönüşümlerinden olusmaktadır. Muskovit le albite minerallerinin bilesimi

cymatolite olarak adlandırılır. Düşük tenörlü ortamlarda Muskovit, albite klorür-sericite schists veya sericite phyllites ile birlikte bulunur. Orijinal çökelti alüminyumca zengin ise genellikle klorit ve kloritoid ile beraberdir. Diğer yandan yüksek tenörlü metamorfik Muskovit potasyum feldspar ve sillimanite formuna dönüşür. Feldspar, andalusite ve cordierite den beyaz mika oluşumu tersinir bir reaksiyondur ve bu mineraller termal metamorfizm ile oluşurlar. Muskovit döküntülü tortul kayaçların en yaygın bileşenidir (mikali kumtasi, kil v.b.) [6].

4.1.2. Paragonit

Bileşimi:

Paragonit kompozisyon olarak muskovite benzeyen bir Sodyum Mikasidir. Kimyasal formülü $H_2NaAl_3(SiO_4)_3$ şeklindedir [6].

Fiziksel Özellikleri:

Kristal Sistem	Monoklinik
Yapı (Şekil)	İnce yapılı ve yoğun
Kayma	Mükemmel basal
Renk	Sarımsı, Grimsi ve Yeşilimsi
Cevheri	Renksiz
Sertlik (Mohs)	2-2,5 [6]

Ayirt Edici Özellikleri:

Kimyasal analiz (alkali) ve X-isini difraksiyon yöntemi yardımıyla bu iki mineral birbirinden ayirt edilebilir. Paragonite genelde büyük tabakalı parçalarda rastlanır [6].

4.1.3. Lepidolit

Lepidolite lityum bileşiklerinin önemli bir kaynağıdır [6].

Bileşim:

En çok $(OH,F)_2KLiAl_2Si_3O_{10}$ formundadır. Winchell diğer izomorfoz moleküllerin yukarıdaki formülün varyasyonu olarak oluştuğunu varsaymıştır [6].

Lepidolite $(OH,F)_2KLi, Al_2Si_3O_{10}$

Polyolithionite $H_8K_2Li_4Al_2Si_6O_{22}$

Protolithionite $H_4K_2Fe_3Al_4Si_5O_{22}$

Winchell'e göre lepidolite genelde degisik miktarlarda polyolithionite içermektedir. Ayrica Zinnwaldit mikanin lepidolit ile protolithionit arasinda bir faz oldugu düşünölmektedir. Dana'ya göre lepidollitin yukaridaki içeriğinin yine de kesin olmadigi kabul edilmelidir [6].

Fiziksel Özellikleri:

Kristal Sistemi	Monoklinik
Yapi	Kisa prizmalarin topaklasmasi ile olusur. Genelde kütlesele, pullu, granüler ince veya kaba yapili olarak bulunur.
Kayma	Yüksek oranda basal
Renk	Kirmizi, mor-gri, leylak rengi, sarimsi, beyaz-gri ve beyaz
Parlaklik	Yarisaydam
Sertlik (Mohs)	2,54
Özgöl Agirlik	2,8-3,33
Eriyebilirlik	1,5-2,5 (Asit miktarina göre degisir) [6]

Ayirt Edici Özellikleri:

Lepidolite mika muskovit mikadan daha düşük kirlma indisi degerine sahiptir. Bu özelliginin yanisira rengi ve lityum ates testi yardimiyla da muskovit mikadan ayirt edilebilir. Ayrica lepidolit pembemsi rengine ragmen kirmizi muskovit ile karistirilmaktadir. X-isini toz fotoğraflari bu iki yapiyi birbirinden ayirmada yardimci olur. Bu metot lepidolite ile lityum muskoviti ayirma için de kullanılmaktadır [6].

Olusum:

Lepidolite mika en çok bilinen lityum yatagi mineralidir ve en çok granit pegmatitleri ile olusur. Bunun yaninda amblygonit, spodumen, zinnwaldit gibi diger lityum mineralleri ile de bulunur. Lepidolit olusumu muskovitinkine benzer [6].

4.1.4. Zinnwaldit

Bilesim:

Sekil olarak biotite benzeyen lityum-demir mikasidir. Lepidolite $[(OH,F)_2KLi,Al_2Si_3O_{10}]$ ile protolithionite $[H_4K_2Fe_3Al_4Si_5O_{22}]$ arasında bir arafaz olarak görülmektedir. Lityum oranının yanı sıra yüksek Si:Al oranı ile de lepidoliti andirmektedir [6].

Fiziksel Özellikleri:

Kristal sistem	Monoklinik
Yapı	Biotite benzer
Kayma	Mükemmel Basal
Renk	Soluk menekse rengi, sarı-kahverengi, koyu gri
Sertlik (Mohs)	2,5-4
Özgül Ağırlık	2,90 – 3,02 [6]

Olusum:

Temelde granit pegmatitleri ile cassiterite yatak damarlarında oluşur. Ayrıca lityum yatak minerali ile de bulunur.(Lepidolite ve Spodumene gibi) Sık sık topaz, cleavelandite,beryl,tourmaline,monazite ve fluorite ile birlikte bulunur [6].

4.1.5. Biotit

Bilesim:

Biotit $H_2K(Mg,Fe)_3Al(SiO_4)_3$ den oluşan bir magnezyum demir mikasidir. Kunitz'e göre biotit, flogopit ve lipodomelane moleküllerinin bir karışımıdır [6].

Fiziksel Özellikler:

Kristal Yapı	Monoklinik
Yapı	Tabular veya kısa prizmalar
Kayma	Mükemmel basal
Renk	Genelde yeşil-siyah, ince kristallerde siyah renkte
Parlaklık	Saydamdan opak doğru
Cevher	Renksiz
Sertlik (Mohs)	2,5-3
Özgül Ağırlık	2,7-3,1 [6]

Ayirt Edici Özellikleri:**Megaskopik:**

Biotitler koyu yesil, kahverengi ve siyah renkleriyle ayrilirlar. Mikali bir yapiya sahiptirler ve genelde çok eksenlidirler [6].

Mikroskopik:

Biotitler yapilarindaki kahverengi (bazen yesil) renkleri, kuvvetli pleochroizmleri ve uzama eksenine paralel kuvvetli absorpsiyonlariylafarkedilirler. Biotitlerin karakteristik özellikleri kendilerine özgü benekli, parlak ve hareli yapilaridir. Muskovitlerden sahip olduklari düşük 2V degerleriyle ayrilirlar. Vermiculite biotitten düşük kırılma indisine ve çiftkırılım degerine sahiptir. Diger taraftan kloritin çiftkırılım degeri biotitten çok daha yüksektir [6].

Kimyasal:

Biotit güçlü bir sülfürik asit içerisinde çözünebilir. Fluxla birlikte isitildiginda kuvvetli bir demir reaksiyonu verir [6].

Olusum:

Biotit volkanik kayalarin önemli bir bileşenidir. Bu kayalar özelliklmagmadan gelen ve yararlı potasyum ve magnezyum içeren kayalardir. Ayrıca granit, granodiorit, tonnalit, syenit, norit ve diorit içinde de bulunurlar. Biotitin varligi minerallesme buharlasmasına isarettir (özellikle de fluor içeriyorlarsa) [6].

4.1.6. Flogopit

Renginin ates benzeri bir görünümüne sahip olmasından bu isim verilmiştir [6].

Bilesim:

Bir Magnezyum mikasidir. Biotite benzer fakat yapısında bir miktar demir vardır. Çogu zaman fluor içerirler. Kimyasal bileşimi $\text{KMg}_3(\text{AlSiO}_3)\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ dir [6].

Fiziksel Özellikleri:

Kristal Yapısı	Monoklinik
Yapısı	Prizmatik
Kayma	Yüksek oranda basal
Renk	Beyaz, renksiz, kahverengi, bakır kırmızısı, yeşilimsi kahverengi, kahverengimsi kırmızı, yeşil.
Parlaklık	İncimsi bir parlaklığa sahiptir
Sertlik (Mohs)	2,5-3
Özgül Ağırlık	2,78-2,85 [6]

Ayırt Edici Özellikleri:

Flogopit, muskovitten sahip olduğu 2V değerleriyle ayrılır. Kirilma indisi biotitten daha düşüktür. Lepidolit ile optik özellikleri çok benzerdir. Ancak lityum ates testi veya X isini toz fotoğrafları ile birbirlerinden ayrılabilirler [6].

Olusum:

Flogopit mika, dolomite ve kristalin kireçtaşı karakteristigine sahiptir. Serpentin içinde bulunur. Volkanik kayalarda çok fazla rastlanmaz fakat genellikle magnezyum ve az miktarda demir içeren volkanik kayalarda düşük oranlarda flogopite rastlamak mümkün olabilmektedir [6].

4.1.7. Lepidomelan

Zengin oranda demir içeren bir biotite olarak da tanımlanabilir. Karakteristigi ve bulunabilirliği biotit ile aynidir [6].

4.2. Bilesim ve İyapı

İslenebilir cam-seramik malzemelerin üretimi için ergitme ve döküm işlemlerinin ardından elde edilen cam malzemeye kontrollü ısıl işlemler uygulanır. Çekirdeklendirme ve kristalizasyondan ibaret olan bu ısıl işlemlerin sonucunda yapıda oluşması beklenen faz sentetik mika fazi olarak bilinen fluoroflogopittir [7].

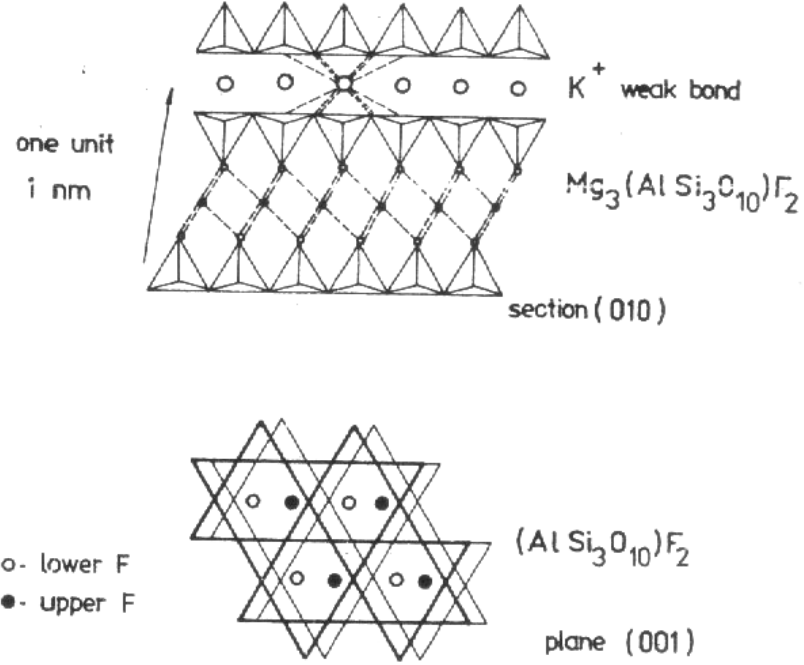
Fluoroflogopit ; $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$,

B-fluoroflogopit ; $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{BO}_{10})\text{F}_2$

Na- fluoroflogopit ; $\text{NaMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$.

Bu tür silikatlardaki $\text{Mg}(\text{SiAlO}_{10})\text{F}_2$ yapısının oktahedral pozisyonundaki Mg iyonları ile kuvvetli bağlara ve 12 koordinasyon sayısına sahip olacak şekilde K^+ iyonları ile zayıf bağlara sahip çift-katmanlı tetrahedrlar ; bu yapılarda düzlemsi ağı yapılarının oluşmasını sağlar. Mika kristallerinin katmanlı yapıları genel olarak bu ağı yapısını oluşturan düzlemler boyunca ayrilmaların oluşmasını kolaylaştırır (Şekil 4.1) [7].

Diğer yandan , ayrılan düzlemlerdeki kayma ve eğilme/kivrilma olasılığı nedeniyle düzlemsi-kristal ağı yapısı boyunca ayrilmaların meydana gelmesi zordur. Bu nedenle, bu tür bir polikristal malzemedeki bir çatlak; kristal düzlemlerdeki ayrilmalar boyunca yada kristal-cam faz sınırları boyunca daha kolayca yayılacaktır. Bununla birlikte çatlakların yönü, cam-seramik malzemedeki kristallerin rasgele dağılımı nedeniyle değişecek, hatta çatlak ilerlemesi çataillanacak yada tamamen yok olacaktır. Tüm bu özellikler, malzemenin iyi işlenebilir olmasını ve ısı-genleşme sabitinin bağil olarak yüksek olduğu durumlarda bile ısı soklara karşı yüksek dayanıma sahip olmasını sağlayacaktır [7].



Sekil 4.1. Fluoroflogopit yapısının sematik gösterimi [7]

Bu tür cam-seramik malzemeler; kristal faz miktarı %30-%40 civarlarındayken dahi geleneksel aletler kullanılarak tolerans değerleri içinde kalacak şekilde iyi işlenebilirliğe sahiptirler. İşlenebilir cam-seramik malzemelerin hazırlanmasında kullanılan camlar yüksek oranlarda flor içerirler [7].

Böylece orijinal camlar, soluma sonrasında iki ayrı faza ayrılmış hale gelirler. K_2O , B_2O_3 , Al_2O_3 , MgO ve SiO_2 içeren matris faz MgO ve Al_2O_3 'ce zenginleşir, bunun yanında K_2O , B_2O_3 , SiO_2 ve F içeren damlacıklar halindeki diğer faz ise SiO_2 ve F açısından yüksek konsantrasyonlara sahip olur.

4.3. Olusum Mekanizması

650-750 °C aralığında yapılan ısıtma işlemleri; kondroitit fazının kabaca $2Mg_{2-x}(Al,B)_{2x}Si_{1-x}O_4.MgF_2$ ($x \sim 0.15$) kompozisyonuna sahip kati-çözelti şeklinde iki-sivi faz arasındaki arayüzeyde kristallenmesini sağlar. Kristallenme; MgO ve Al_2O_3 'ce zengin olan fazda

gerçekleşir, bu sırada diğer sıvı faz camı olarak kalır. Yeniden-kristallenme 750-900 °C aralığında norbergit ($Mg_2SiO_4 \cdot MgF_2$) kristal fazının oluşmasıyla gerçekleşir [7].

Tablo4.1. Fluoroflogopit bazlı işlenebilir cam-seramik malzemelerin kompozisyon örnekleri [7]

Kompozisyon (% ağırlıkça)	1	2	3	4	5	6	7	Corning (Kod 9658)
SiO ₂	45.4	37.1	37.8	40.0	42.3	44.8	38.9	47.2
B ₂ O ₃	8.3	12.6	11.1	-	-	-	-	8.5
Al ₂ O ₃	16.4	14.2	16.1	11.3	12.0	12.7	13.7	16.7
MgO	16.9	14.4	21.3	17.0	18.0	19.1	11.0	14.5
K ₂ O	5.4	11.2	5.4	-	-	-	-	9.5
F'	7.4	10.5	8.1	-	-	-	-	6.3
BaO	-	-	-	-	17.0	14.0	14.0	-
CaO	0.1	-	0.1	7.0	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-	10.1	10.1	-
MgF ₂	-	-	-	15.2	16.0	12.6	12.6	-
Isıl işlem °C (saat)	800 (4) 1600 (4)	800 (2) 975 (2)	800 (4) 1030 (4)	-	-	-	700 (2) 1100 (6)	800-1050

Norbergit fazı, yaklaşık kompozisyonu $K_{1-x}Mg_{3-x}Al_y\{(B,Al)_{1\pm2}Si_{3\pm2}O_{10+w}\}F_{2-w}$ olan fluoroflogopit mika ana kristal-fazının epitaksiyal büyümesi için kullanılır. Orijinal kompozisyon yeterli miktarda K₂O içermediğinden mika ayrılmaz; devamında MgO ve Al₂O₃'ca zengin faz içinde norbergit oluşur. Böylece bu faz Al₂O₃'ca zenginleşir ve sıvı faz içinde yeni ayrışmaların oluşmasını ve $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ katı çözeltilerinin veya müllitin kristallenmesini sağlar [7].

Bu alisilmamış mekanik özelliklerine ek olarak, işlenebilir cam-seramik malzemeler, ısı soklara ve direk elektrik akımına karşı yüksek direnç, yüksek dielektrik dayanım ve küçük dielektrik kayıplara sahiptir. Bununla birlikte bağil olarak özellikle asitlere karşı düşük kimyasal dayanıma sahiptirler [7].

Alkali olmayan mika cam-seramik malzemeleri; Ca-,Sr- ve Ba-fluoroflogopitin ana kristal fazlar olarak kristallesiği SiO₂-Al₂O₃-MgO-RO-F sistemlerinde hazırlanabilir. Kristallenme , sırasıyla sıvı-sıvı faz ayrışması ve MgF₂ fazının ilk kristallenme faz olarak çökmesini içerir ki ince yapılı toprak alkali mika bu faz üzerinde kristallenir [7].

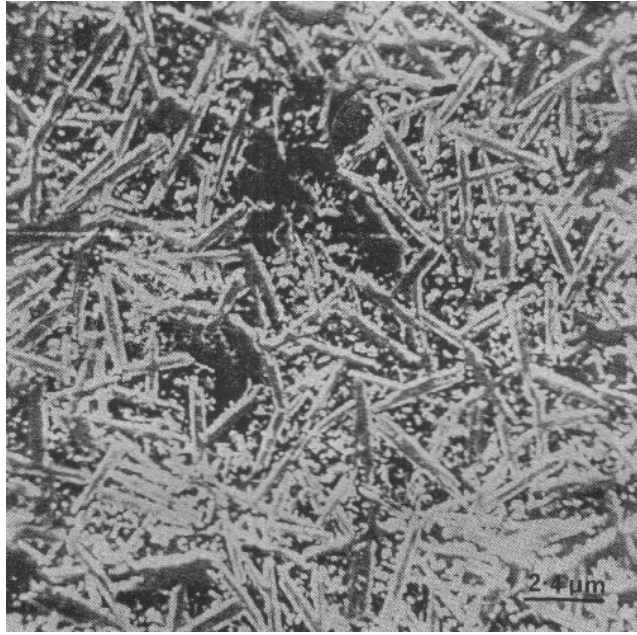
Toprak-alkali mika bazlı cam-seramik malzemelere ait örnek kompozisyonlar Tablo 4.1.'de görülmektedir (4,5,6,7). Bu tür işlenebilir cam-seramik yapıları; çok iyi

dielektrik özellikleri, yüksek mekanik mukavemetleri ve refrakterlik dereceleri ile karakterize edilirler [7].

İslenebilirlik, ısı soklara karşı yüksek dayanım ve düşük ısı genleşme katsayısı; ana kristal fazların Na-fluoroflogopit ve β -spodumen olduğu $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O-Li}_2\text{O}$ sistemi bazlı cam-seramik malzemelerde de elde edilir. Çekirdeklendirici olarak kullanılan katalist ise genelde TiO_2 ve MgF_2 dir [7].

4.4. Mikroyapı

950-1050 °C arasındaki kristalizasyon ısı işlemi sonrasında yapıda aralara girmiş olan mika kristallerinin mikroyapısı tespit edilmiştir (Şekil 4.2) [5].



Şekil 4.2. İslenebilir bir cam-seramik malzemenin elektron mikroskop görüntüsü [5]

Mika cam-seramiginin bu özel mikroyapısı torna, kesme ve delme yoluyla şekillendirilmesine olanak sağlar. İslenebilirliği sağlayan; mika tabakalarının ayrılması ve çatlakların yönünün değişmesi, ilerlemesinin engellenmesi gibi mekanizmaların birleşimidir [5].

İslenebilir cam seramik sistemlerinde görünen faz ayrismasi degisik karismazlik mekanizmalarinda meydana gelir. Düsük oranda P_2O_5+CaO içeren cam seramikte, birincil faz ayrismasi ya binodal ayrisma veya çekirdeklenme/büyüme mekanizmalari ile olur. Yüksek orarda içerende ise birincil faz ayrismasi spinodal ayrisma ile olur. Bu iki mekanizma, camların mikro morfolojisinde degisimlere neden olur [21].

İkincil faz ayrismasi ise fluorophlogopite ve florapatit mikro kristallerinin çekirdeklenmesi ile mümkündür bu da asagidaki 2 nedene baglidir:

- 1- Cam faz ile kristalin faz arasindaki yapı ve kompozisyon benzerligi
- 2- İkincil faz ayrismasi ile olusan büyük orandaki arayüzey çöküntüleri (interfaces yieldler) sayesinde çekirdeklenme için gerekli olan termodinamik ve kinetik engellerin ortadan kalkması

Lamelli yapıdaki fluorophlogopite kristalleri matriste silikatça zengin bölgelerde florapatite e göre daha yüksek sıcaklıklarda çöker. Florapatit ise fosfatça zengin bölgelerde çöker [21]. Ayrica, Silvestrovich & Rabinovich, mika kristallerinin, camin içindeki florid kristallerinin üzerinde büyüdüğünü bulmuslardır [22].

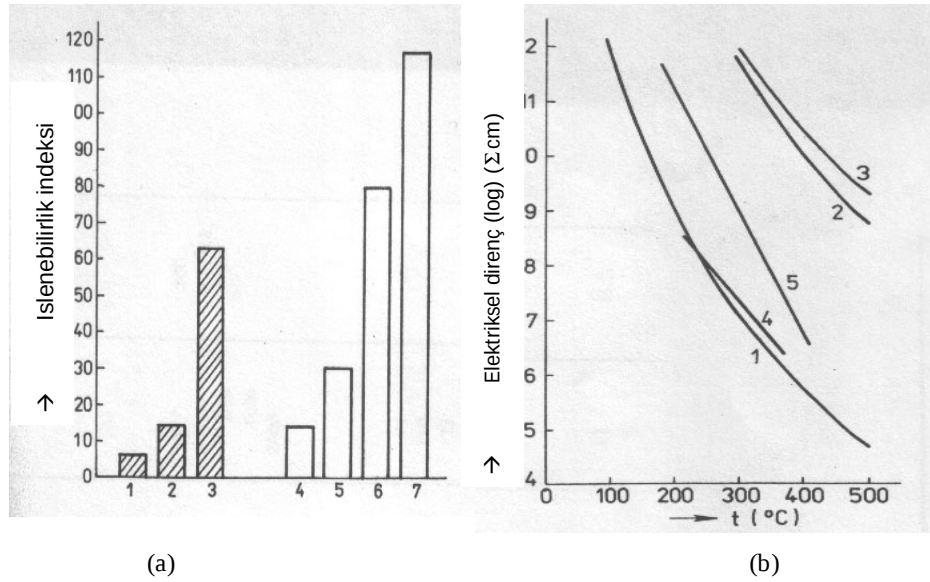
NaF ile MgF_2 karsilastirildiginda, florin kaynagi NaF olan bileşimin DTA sinda belirgin bir kristalizasyon piki görülmemekte, ancak MgF_2 li bileşimde pikler görülmektedir. Buna göre ana kristalin faz florophologopitedir. İki yönlü tabaka yapıli florophologopit kristalleri cam matriksden çökeliir ve mika içeriikli cam seramiklerin islenebilirliğinin nedeni olan “house-of-card” mikro yapisini olusturur. Bu durum, bu camdaki kristalizasyon prosesinde bulk kristalizasyonunun dominant olduğunu gösterir [23].

4.5. Özellikleri

Cam-seramikler yüksek isil genlesme katsayilarina ragmen iyi isil-sok dayanimi gösterirler ($\alpha = 50 - 115 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Ayrica bu yapılar $700 \text{ } ^\circ\text{C}$ ’ye kadar kararlıdır, ancak yüksek sıcaklıklarda F yapısal asinmaya sebep olarak kaybolabilir. Mukavemet degerleri $14 \text{ ile } 140 \text{ MNm}^{-2}$ ‘dir ($2000\text{-}20000 \text{ lb.in.m}^{-2}$) ve bunlar mika tabakasının çapi

ile ters orantılıdır. Kirilma yüzey enerjileri yüksektir, çünkü mika kristallerinin yapı içinde rastgele yerleşimi çatlağın yönünü değiştirir ve ilerlemesine engel olur [7].

İslenebilirlik; islenme derecesi ile değerlendirilir. Islenme derecesi; kullanılan aletlerin asınma faktörüne, malzeme kaybına ve son-ürün kalitesine bağlı olarak belirlenen nispi bir değerdir. Üç ayrı, mekanik olarak islenebilir cam-seramik malzemenin (Kod 9650,9652,9656) islenebilirliği metallerle karşılaştırmalı olarak Şekil 4.3 'de verilmiştir. Bu malzemeler düşük dielektrik kayıplara ve dielektrik sabitlere sahiptirler [7].



Şekil 4.3.a. Cam-seramik malzemelerin ve metallerin karşılaştırmalı islenebilirlik grafiği (1-Kod 9656, 2-Kod 9652, 3-Kod 9650, 4-Prrinç, 5-Alüminyum, 6-Çelik, 7- paslanmaz çelik)

Şekil 4.3.b. İslenebilir cam-seramiklerin elektriksel dirençlerinin sıcaklıkla değişim grafiği (1-Kod 9640, 2-Kod 9652, 3-Kod 9656, 4-Pyrocera Kod 9606, 5-Cam içinde mika siniri) [7]

Mekanik olarak islenebilir cam-seramiklerin fiziko-mekanik özellikleri Tablo 4.2'de, ısı özellikleri Tablo 4.3'te, elektriksel özellikleri Tablo 4.4'te, kimyasal özellikleri Tablo 4.5'te verilmiştir [7].

Tablo 4.2. Mekanik olarak islenebilir cam-seramiklerin fiziko-mekanik özellikleri [7]

Fiziko-Mekanik Özellikler	Birim	Kod 9650	Kod 9652	Kod 9656	Kod 9658	VKB-MgO
Yogunluk	kg.m ⁻³		2630		2520	2500
Egme Mukavemeti	MPa					100±20
Çekme Mukavemeti						
25 °C		86,4	92,2	59,8	103	
400 °C		59,8	77,5	47,2		
600 °C	MPa		70,6	45,2		
Basma Dayanımı	MPa.10 ⁻⁴	255	343	196	343	500
Elastik Modül	MPa.10 ⁻⁴	6,08	6,38	5,88	6,4	5±0,1
Kayma Modülü		2,45	2,55	2,36	2,54	
Poison Oranı	MPa	0,26	0,24	0,24	0,26	
Islenebilirlik Derecesi		63	14	6		

Tablo 4.3. Mekanik olarak islenebilir cam-seramiklerin isil özellikleri [7]

Isil Özellikler	Birim	Kod 9650	Kod 9652	Kod 9656	Kod 9658	VKB-MgO
Isıl Genleşme Katsayısı	K ⁻¹ .10 ⁷					
25-400 °C		97	74	63	94	68
25-600 °C		129	78	85	110	
25-800 °C		141	92		123	
Isıl İletkenlik	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	1,6	2,1	1,3	1,7	
Maksimum Islenebilirlik	°C	800	800	800	1000	700
Sıcaklığı						

Tablo 4.4. Mekanik olarak islenebilir cam-seramiklerin elektriksel özellikleri [7]

Elektriksel Özellikler	Birim	Kod 9650	Kod 9652	Kod 9656	Kod 9658	VKB-MgO
Hacimsel Direnç	log Ω.m					
25 °C					12	11,5
500 °C		4,7	9,3	8,8	5	
Dielektrik Sabiti						
25 °C,10 KHz		6,06	5,56	5,69	5,92	7,1
Güç Faktörü						
25 °C,10 KHz		0,0032	0,0021	0,0006	0,0030	
dielektrik dayanım	kV.mm ⁻¹					
25 °C		74	87	43	120	10,1

Tablo 4.5. Mekanik olarak islenebilir cam-seramiklerin kimyasal özellikleri [7]

Kimyasal Özellikler	Birim	Kod 9650	Kod 9652	Kod 9656	Kod 9658	VKB-MgO
asitlere dayanım 1	asit sınıfı					II
2	mg.cm ⁻²	128	92	56	87	
3	mg.cm ⁻²				15	
alkalilere dayanım 1	alkali sınıfı	4,2	7,0	3,6	8,5	
2	mg.cm ⁻²					II
3	mg.cm ⁻²	0,15	1,5	0,11	0,12	
suya dayanım	hidrolitik sınıfı					I-II

4.6. Uygulama Alanları

Islenebilir cam-seramikler; elektro-teknoloji ve uzay-arastirmalari için kullanılmaktadır. Cam-seramikler ; bu uygulama alanlarında, sifir-porozite ve gazlara karsi geçirmezlik ile yüksek spesifik direnç gerektiren ultra-yüksek vakum kosullari altında kullanılmaktadır. Örneğin, Kod 9658 (Macor) cam-seramik malzemesi, hava-sizdirmaz baglantılarda ve mikrodalga tüplerindeki camlar veya iyon mikroskoplarındaki taşıyıcılar gibi vakum kosullarında kullanılır. Bu tür malzemeler, radyasyondan etkilenmedikleri ve radyasyonla yapılarında değişme olmadigindan nükleer teknolojisinde, radyasyonun etkilerini incelemeye referans malzeme olarak kullanılır. Ayrıca oksijen-asetilen alevinden etkilenmediklerinden dolayı kaynak tutucuları ve baglantılarının üretiminde de kullanılırlar [9].

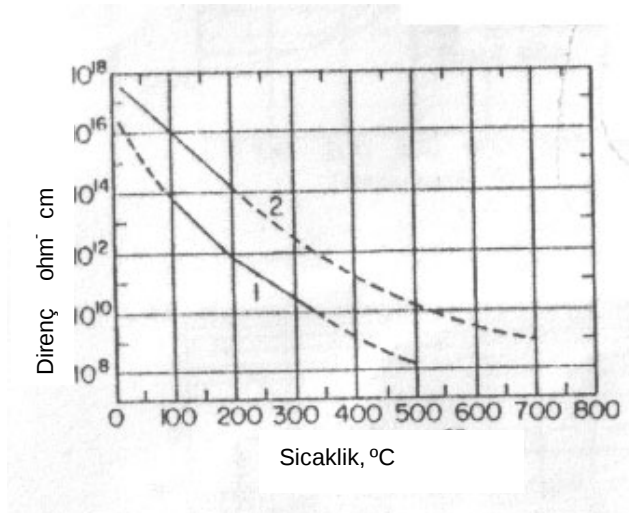
Mika, elektronik endüstrisinde dielektrik kapasitör , motorlarda ve tost makinelerinde transistörlerde , elektron tüplerinde elektriksel yalıtkan olarak kullanılır. Ticari öneme sahip olan mika ; potasyum-alümina-silikat mineralinin doğal oluşan formudur. Muskovit veya rubi-mika [$KA_3Si_3O_{10}(OH)_2$] düşük kayıp faktörü ve yüksek dielektrik mukavemeti sebebiyle en çok tercih edilen kapasitör malzemedir. Flogopit veya amber-mika ($KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$) yüksek sıcaklıklarda muskovitten daha iyi dirence sahiptir , ancak elektriksel özellikleri kapasitör dielektrigi olarak kullanım açısından pek uygun değildir. Flogopit mika , motor ve jeneratör komuta parçalarının yalıtılmasında ve ısı elemanlarında kullanılır [9].

Fluoroflogopit, mikanin sentetik formudur ($KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$). Hidroksil iyonları yapıda flor iyonları ile yer değiştirmiştir. Sentetik kompozisyonda suyun olmaması bu mika

yapisinin yüksek sicakliklarda daha kararli olmasini saglar. Ticari mikaların diger tipleri cam bagli mika, seramoplastik ve yeniden üretilen mikadır [9].

Mika , diger malzemeler için uygun olmayan kendine özgü bir elektriksel özellikler kombinasyonuna sahiptir. Oldukça kararli bir dielektrik sabiti , düşük kayıp tanjanti ve yüksek dielektrik direnci mikanin kritik devre uygulamalarında kararli ve güvenilebilir kapasitör üretiminde kullanılmasına olanak tanir. Mikanin dezavantajlari düşük kapasitans-hacim oranı ve yüksek maliyetidir [9].

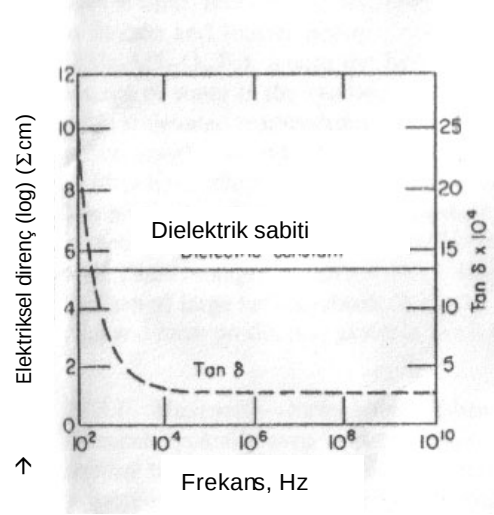
Muskovit (Rubi Mika): Muskovit elektrik yalitiminda kullanılan kimyasallarla temas ettiginde inert bir özellik gösterir. HF ve H₂SO₄ disindaki asit , çözücü ve alkalilere karsi dirençlidir. Önlemler alınmadigi takdirde su ve yag gibi sivilar kapiler hareket yolu ile mika tabakalari arasinda yer bulabilir. Hidroksil ve potasyum iyon degisimi yolu ile su, mika tabakalari arasindaki elektrostatik çekim kuvvetini düşürür. Uzun süren etki sonrasında yüksek sicakliklarda su , ileri düzeyde ayrilir ve mikanin dekompoze olmasına neden olur. Bu sebepten ötürü düzlemsel klivajlanma egiliminden ötürü muskovit kolayca düzenli parçalara ayrilabilir. Muskovitin elektriksel direnci artan sicaklikla düşer (Sekil 4.4) [9].



Sekil 4.4. Muskovit mikanin elektriksel direncinin sicakliga bagli degisim grafigi [9]

Nemin tabakalardan uzaklasmasi yüzeyden de uzaklasmasi sebebiyle gaz bosalma islemi tamamlanmis olan mikanin elektriksel direnci , islenmemis mikaya oranla daha

büyüktür. Muskovit 3,000 ve 6,000 volt/mil'e ulasan yüksek dielektrik mukavemetine sahiptir (60Hz , 1-3 mil. kalinliginda numune için). Muskovit oldukça kararlı bir dielektrik sabitine sahiptir ve kayıp faktörü frekansla düşüş gösterir (Sekil 4.5). Bu durum rubi mikayı özellikle yüksek frekans uygulamaları için iyi bir dielektrik yapar [9].



Sekil 4.5. Muskovit mikanin geniş bir frekans aralığında dielektrik sabitinin ve $\tan \delta$ değerinin değişimi [9]

Flogopit (Amber Mika) :

Muskovite göre yüksek sıcaklıklarda (850-1000 °C) çok daha kararlıdır. Yüksek kayıp faktörü ve düşük dielektrik mukavemeti sebebiyle flogopit kapasitör uygulamalarında kullanılamaz. Flogopit transformatörlerde, motorlarda, yalıtkan disklerde yalıtım amacıyla kullanılır. Muskovit ve flogopitin ısı iletkenlikleri yaklaşık olarak aynıdır [9].

Fluoroflogopit (Sentetik Mika):

Mikanin bir sentetik formudur. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MgF}_2$ bileşiklerinin ısı işlemi sonucunda elde edilir. Yapısı su içermediğinden muskovite göre daha iyi sıcaklık dayanımı gösterir (Tablo 4.6) [9].

Klivajlanması doğal mika ile benzerdir. Sentetik mika, doğal muskovitten daha düşük dielektrik mukavemete sahiptir ve muskovite göre çok daha yüksek iletken sıcaklıklarında kullanılır [9].

Tablo 4.6. Mekanin özellikleri [9]

Özellik	Muskovit	Flogopit	Fluoroflogopit
Hacimsel elektrik direnci (ohm-cm) 20 °C 500 °C	10^{16} - 10^{14} 10^8 - 10^{10}	Muskovitten düşük Yüksek sıcaklıklarda yüksek 3,000-4,000	10^{16} - 10^{17}
Dielektrik mukavemeti (1-3 mil numune, volt / mil)	3,000-6,000		2,000-3,000
Dielektrik sabiti 100 Hz 1 MHz 100 MHz	5.4 5.4 5.4	6	5-6
Güvenli kullanım sıcaklığı – vakumda (°C)	350-450	-	1000
Su absorpsiyonu	pratik olarak 0 25,000	pratik olarak 0	pratik olarak 0
Basma mukavemeti (psi)		15,000	

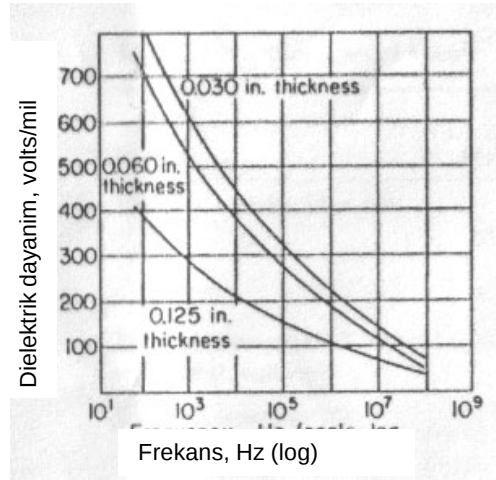
Yeniden Üretilen Mika:

Yeniden üretilen mika, doğal veya sentetik mika tabakalarının yeraltından çıkarılarak tabaka formunda preslenmesi ve basınç altında tabakaların birbirine bağlanması yolu ile üretilen katmanlı bir malzemedir. Yeniden üretilen doğal mika, doğal mikaya oranla daha fazla gaz içerir (500 °C'ye kadar). 800 °C'de doğal mika, yeniden üretilen mikaya oranla daha gazlıdır. Yeniden üretilen mika, tape ve tabaka yapılı olabilir ve motorlar, jeneratörler ve transformatörler için yalıtıcı malzeme olarak kullanılır. Sentetik malzeme için yaklaşık olarak 450-900 V/mil olan dielektrik mukavemet, doğal mikadan bir parça daha düşüktür [9].

Cam-Bağlı Mika (Seramoplastik):

Cam bağlı mika doğal veya sentetik mika parçacıklarının düşük erime sıcaklığına sahip cam tozu ile karışımını içerir. Cam , mekanin dekompozisyon sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda plastik olmalıdır. Bu malzemenin bir avantajı ; basma veya enjeksiyon kalıplama yöntemleriyle çok çeşitli şekillerde üretilebilmesidir. Çok yakın toleranslarla kalıplanabilir veya işlenebilir. Bu özelliği sebebiyle de elektronik tüplerin taban ve soketlerinde , fırça tutucularda , kontrol panellerinde kullanımı yaygındır. Cam bağlı

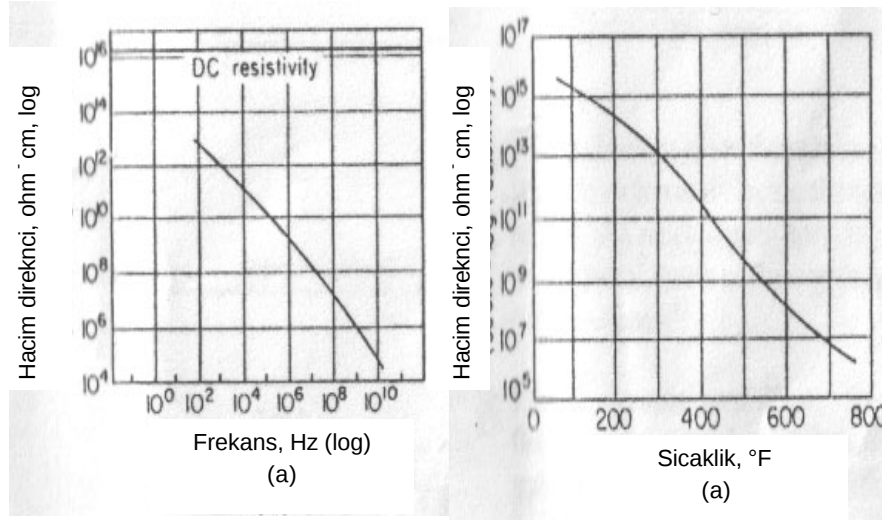
mikanin isil genlesme hizi yumusak çelikte aynidir ve metal parçalar direk olarak bu yapıya tutunabilir. Cam bagli mikada kolaylikla gaz çikisi olacagindan bu yapı özellikle vakum tüpleri ve yüksek sicaklik siki-vakum pencereleri için uygundur. Günümüzde cam bagli mika malzemelere, metal kaynak kapaklarinin baglanması için yeni teknikler bulunmaktadır. Sekil 4.6 – Sekil 4.8’da ticari olarak uygun olan cam bagli mikanin elektriksel özelliklerinin degisimi gösterilmistir [9].



Sekil 4.6. Üç farklı kalınlıktaki Mycalex 400’ün dielektrik mukavemet değerlerinin frekans ile değişimi [9]



Sekil 4.7. Mycalex 400’ün yüzey direncinin bağıl nemle değişimi [9]



Sekil 4.8. Mycalex 4002ün hacim direncinin (a) frekans ile , (b) sıcaklıkla değişimi [9]

Cam bağlı mekanik mühendislik özellikleri Tablo 4.7 de gösterilmiştir.

Tablo 4.7. Cam bağlı mekanik özellikleri [9]

Özellik	Kalıplanabilir(Enjeksiyon Kalıplama)	İslenebilir (Basınçlı kalıplama)
Hacimsel elektrik direnci (ohm-cm) 20 C 500 C	10^{14} - 10^{16} 10^8	10^{17} - 10^{18} 10^7
Dielektrik mukavemeti (volt/mil)	270-400	250-500
Dielektrik sabiti (1 MHz)	6.7-8.8	6.8-6.9
Isıl genleşme Katsayısı 20-300 C ($10^{-7} C^{-1}$)	94-114	112-120
Basma Mukavemeti psi	25,000-40,000	35,000-40,000

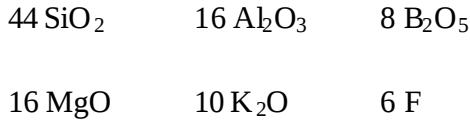
4.7. Mika Esasli Islenebilir Cam Seramikler

Genel Bilgiler, Kompozisyon, Üretim

Islenebilir cam seramikler yeni, hızlı yayılan bir araştırma konusudur. Bütün cam ve cam-seramikler ile makinelerde çalışılabilmesine rağmen, örneğin parlatma, elmas kesim, ground vs. gibi, islenebilir cam seramikler daha özellikli parçaların imalinde kullanılmaları ile karakterize edilebilen yeni bir malzemedir [10].

Islenebilir cam seramik, metaller gibi delinebilen, tornalanabilen, frezelenen veya tel haline getirilebilen cam seramik olarak tanımlanabilir. Bu cam seramikler, metalleri işlemekte kullanılan aletler ile işlemeye yatkın olmaları açısından diğerlerinden ayrılırlar (far-reaching application). Normal cam veya cam-seramik uygulamalarında makineler çalışılan parça üzerinde çatlama ve kırılmalara neden olur [10].

Bu camlardaki gelişmenin temeli, mika fazının belirli ana cam fazından kontrollü çöktürülmesidir. Islenebilir cam seramikler ilk defa Corning' de geliştirilmiştir (Patentleri Stoskey, Beall ve Grossman) ve Bell ve Grossmann tarafından yayınlanmıştır. Uluslar arası ilk ürün Macor adındadır ve aşağıdaki temel kompozisyonudur [10].



Cam yapımı ve seramikleştirme işlemi tipik diğer cam seramik prosesine benzer. Çökelen kristalin faz potassium phlogopite ($\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2)$) dir. Toplam hacmin 2/3 den fazlasını oluşturan mika fazı islenebilirliği sağlar [10].

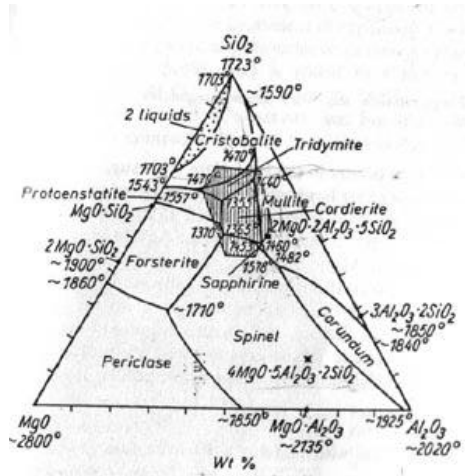
Bu malzeme çok hızlı gelişen, çoğu uygulamalarda kullanılan, kısmi olarak da metallerin yerini alan bir malzemedir. Bu arada bu cam seramikler doğal olarak metallerin sünekliği ile yarisamaz. Tümünü yeni özellik kombinasyonları sunar. Tablo 4.8. de islenebilir cam seramiklerin bazı özellikleri görülmektedir [10].

Tablo 4.8. Corning Glass Works islenebilir cam seramiginin özellikleri [10]

Cam seramiklerin özellikleri	Cam seramik çeşidi			
	9650	9652	9654	9656
$\alpha.10^7.K^{-1}$ (25...400°C)	97	74	64	63
Maksimum termal sok direnci °C	800	800	800	800
Gerilme dayanımı MPa 25 °C de	86,33	92,21	49,05	59,84
Gerilme dayanımı MPa 400 °C de	59,84	77,50	46,11	47,09
Gerilme dayanımı MPa 600 °C de		70,63	45,13	45,13
Egme dayanımı MPa	225,06	343,35		196,2
Elastisite Modülü GPa	60,822	63,165	56,898	58,860
Volume resistance Ω cm 500 °C de	10^7	10^{11}	10^{12}	10^{12}
Dielektrik sabiti (10 kHz, 25 °C)	6,1	5,7	5,6	5,6
Dielektrik kaybı $\tan\delta.10^{-4}$	30	60	60	20
Suya, asitlere ve bazlara mükemmel kimyasal direnç gösterir				

4.7.1. %11,2 F ve %5,2 Na₂O Islenebilir Cam Seramikleri

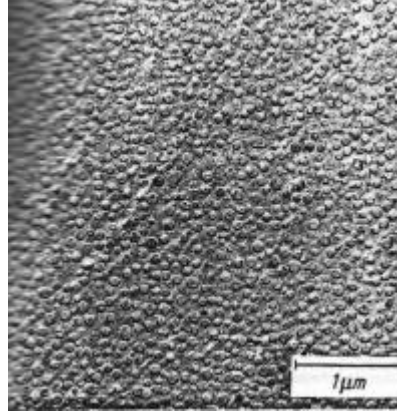
Bu özel durumda temel cam formu 3lü MAS sisteminde seçilmiştir. Ağırlıkça %10 MgO, %21,1 Al₂O₃, %68,9 SiO₂. Şekil 4.9 de görüldüğü üzere, kompozisyon tridimit bölgesindedir, ancak kordierit e yakındır [10].



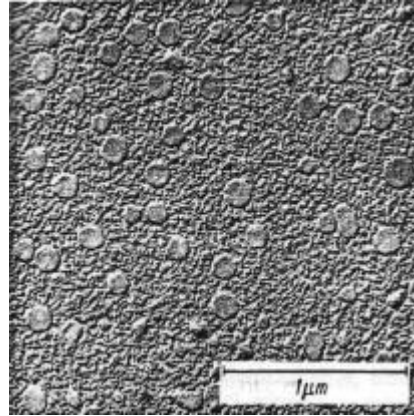
Şekil 4.9. Magnezyum alüminosilikat 3 lü faz denge diyagramı [10]

Bu bölge optimal sayılmıştır, çünkü yüksek SiO₂ içeriği yüksek kimyasal kararlılığı garanti eder. Tridimit ile kordierit arasındaki ötektik bölge teknolojik avantaj sağlar çünkü ergime sıcaklığı düşüktür öte yandan faz ayrışması eğiliminin düşmesi iç yapı oluşum prosesinin birinci derecede neden olduğu sonuç ürün özellikleri açısından

dezavantajlıdır. Oksijen ile florin iyonlarının yer degistirmesi faz ayrisma egilimini muazzam bir sekilde yükselttiği bilinmektedir. Bu nedenle %11,2 F damlacikli (droplet) yapıya neden olur (Sekil 4.10-4.11) [10].



Sekil 4.10. MAS sistemindeki camdan MgO ve Al₂O₃ ce zenginleştirilmiş silikat droplet fazın çökmesi [10]

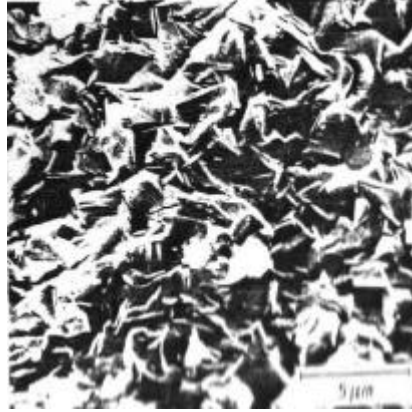


Sekil 4.11. Sekil 4.10 deki MAS sistemindeki camın %11,2 mol oksijen iyonunun florin iyonu ile yer degistirmesi sonucunda oluşan mikro yapısı [10]

4.7.1.1. Kristalizasyon

F-olmayan temel cam ısıtıldığında, Mg ve Al içeren kararsız yüksek kuarz kati çözeltisi 960 °C civarında çöker. Bu kati çözelti faz, eğer yapıda %8 molden yüksek (MgO+Al₂O₃) gömülü (embedded) olarak yüksek kristal latiste bulunuyorsa oda sıcaklığında kararlıdır. 1130 °C ye çıkıldığında kararlı kordierit fazi Mg₂Al₃(AlSi₅O₁₈) görülür. Bu etki faz ayrışmasının işlemesine açıklık sağlar. Bu droplet fazdaki Mg, Al iyonlarının zenginleşmesine yol gösterir, yani kompozisyon kordierit bölgesine ilerler [10].

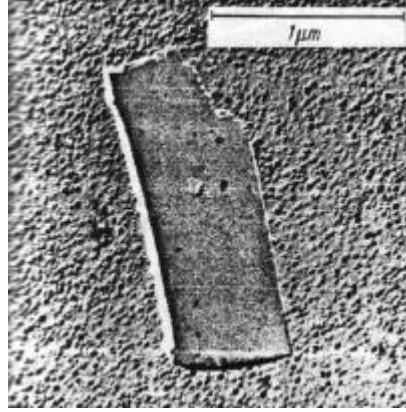
Eğer F içerikli temel cam aynı ısıtma işlemine tabi tutulursa, 960 °C'de F-siz camda yüksek silika kati çözeltisi oluşurken, 910 °C'de kordierit fazı çöker. F-siz camda ısıtmanın artmasıyla oluşanlar, karışmazlığın artması olarak da adlandırılabilir. F içerikli camda, kristal fazın çökmesinin doğasına etki eden florin ve oksijenin yer değiştirmesi ile gelişir. Ancak bir koşul göz önünde bulundurulmalıdır. Her iki tür durumda da kristalizasyon prosesi sadece yüzeyde cereyan eder. Bulk kısmında kristalizasyon olmaz. Görünüşe göre, yüzeydeki oksijen miktarının artması, yüksek valans iyonlarının koordinasyonunda çok önemli bir rol oynamakta, bu da kristalizasyona neden olmaktadır. Eğer F (MAS) sistemine %5,2 Na₂O da ilave edilirse, oksijen varlığı artar, spontane bulk kristalizasyonu oluşur. Ancak şimdi çökelen faz bir mika fazıdır: Sodium phlogopite (Na_{0,5-1}Mg₃(AlSi₃O₁₀F₂)) (Şekil 4.12) [10].



Şekil 4.12. Bileşimine florin ve %5,2 mol Na₂O eklenmiş MAS bileşimindeki camın mikro yapısı [10]

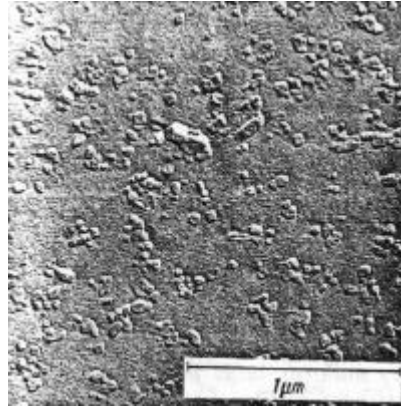
4.7.1.2. Çekirdeklenme ve Kristalizasyon Kinetiği

Eğer temel cam formu Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-F ısıtılıp hemen hızlı bir şekilde soğutulursa pek çok sayıda küçük taneli droplet-shaped (damla şekilli) karışmaz (immiscibility) şekli mikro yapıda ortaya çıkar (Şekil 4.13) [10].



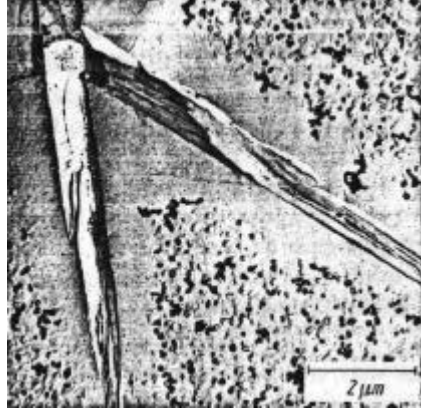
Sekil 4.13. Sekil 4.12. deki camin hizli sogutulmasi sonucu olusan küçük dropletler [10]

Tekrar ortam sicakligini 780 °C ye çıkararak isitip, burada 48 saat tutuldugunda, damlacili rejim büsbütün kristallesir. Sellaite (MgF_2) ve norbergite ($2\text{MgO}.\text{SiO}_2.\text{MgF}_2$) olusur (Sekil 4.14) [10].



Sekil 4.14. Sekil 4.13 de verilen camin yavas sekilde tekrar isitilerek 780°C de sellaite (MgF_2) ve norbergite ($2\text{MS}.\text{MgF}_2$) in kristalizasyonu [10]

Sicakligi 780°C den 980°C ye çıkarip 15dk. tutma sonunda, sellaite ve norbergite Naphologopite (Sekil 4.15) e dönüşür. Proses tamamiyla fosfatlarla opaklastirilmis camların kristalizasyonuna benzer [10].



Sekil 4.15. Sekil 4.14 deki camin 980 °C nin üzerinde ısıtılması sonucu sellaite ve norbergit kristallerinin büyük sodium phlogopite mika kristallerine dönüşmesi [10]

780 °C lik sellaite ve norbergite formasyon sıcaklığı yavaş geçilirse, uniform ve küçük phlogopit kristalleri oluşur. Eğer hızlı geçilir veya ergime sıcaklığından 980 °C ye indirilirse büyük phlogopite kristalleri oluşur (Sekil 4.16) [10].



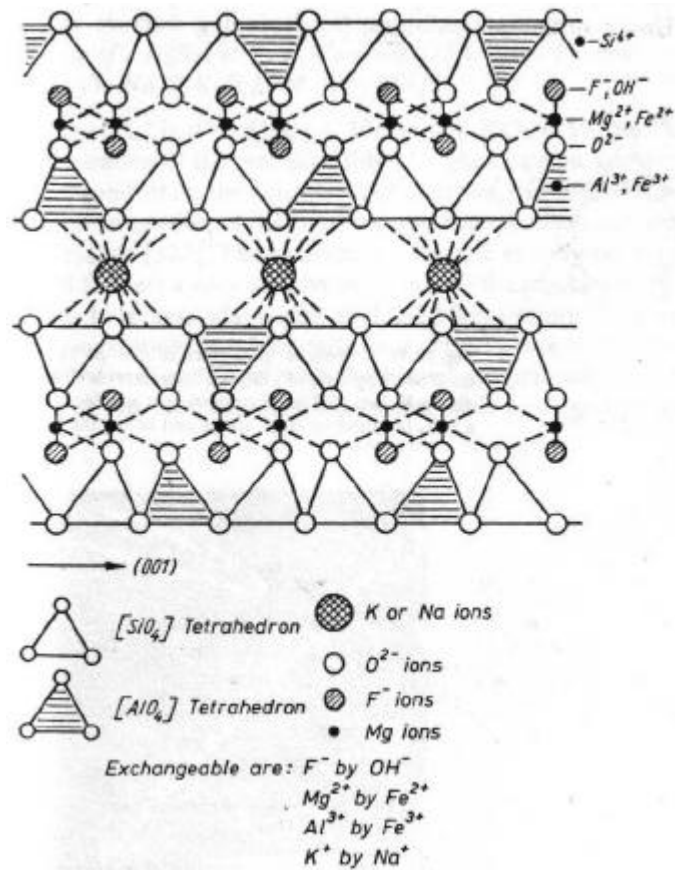
Sekil 4.16. Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-F ana cam fazdaki büyük sodium phlogopite kristalleri [10]

4.7.1.3. Islenebilirlik

Islenebilirlik tamamen ve birinci derecede, camdan mika kristal fazının kontrollü çökmesine bağlıdır. Çok iyi bilindiği üzere mikalar, foliyom yapıda ve 001 tabakasından mükemmel sıyrılabilen tabakalı silikatlardır. Yapıları, Na⁺ veya K⁺ tabaka paketi iyonları arasındaki zayıf bağ ile karakterize edilir (Sekil 4.17) . Bu tabaka

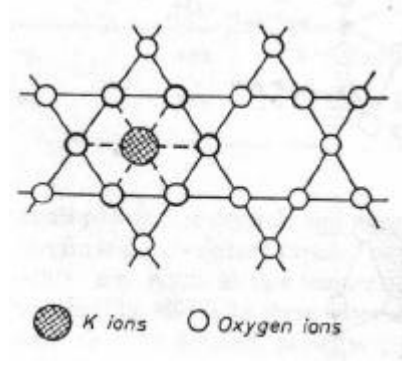
paketleri (layer packets) siki bağlanmış 2 $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ tabakası ile iliskidedir. Karakteristik olarak, her tabakadaki dördüncü tetra hedron, AlO_4 tetra hedronunun 6. halkası olur. Siki bağlı bir tabaka yapısı, Mg^{3+} ve F^+ iyonlarının brusit tabakası formunu olusturması ile meydana gelir [10].

Sekil 4.18 de sematik olarak gösterildiği üzere, Mg^{2+} iyonları, tetra hedronların köşelerini temsil eden O^{2-} iyonlarına direk temas halindedir. Mg^{2+} iyonunun 2. valansı da her zaman tetra hedronun merkezinde bulunan F^- iyonu ile ilişiktir. Bu şekilde 2 tetra hedron içten kilitlidir (inter locked). Mg^{2+} iyonu Fe^{2+} ile F^- iyonu da OH^- iyonu ile yer değiştirebilir. Gene şekilde gösterildiği üzere Mg^{2+} iyonlarının bağlandığı 2 tetrahedron tabakasının valansı 6 koordinasyon sayısına sahiptir. Her 3 tabaka paketi K^+ ve Na^+ iyonlarıyla zayıf bağlanmıştır. SiO_4 veya AlO_4 tetra hedrlerindeki çıkıntı yapan kararsız O^{2-} iyonlarının sarj dengesi bu alkali iyonlarının bir fonksiyonudur [10].

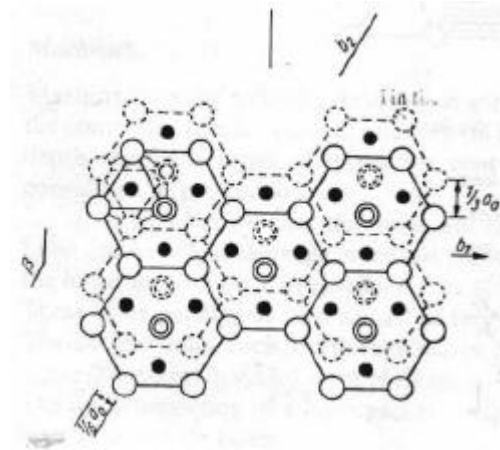


Sekil 4.17. Phlogopite yapısının sematik gösterimi [10]

Sekil 4.18 a göre bütün alkali iyonlari, her biri 1 tabaka paketine ait olan 6 O^{2-} iyonuyla 12 koordinasyon yapar. Sekil 4.19, phlogopite (001) tabaksinin tam yapisini temsil eder. Paketteki 2 terahedron tabakasi bir sekilde sendeler (staggered) [10].



Sekil 4.18. Phlogopite yapisinin küçük bir parçasinin sematik gösterimi [10]



Sekil 4.19. Phlogopite yapısındaki (001) düzleminin sematik gösterimi [10]

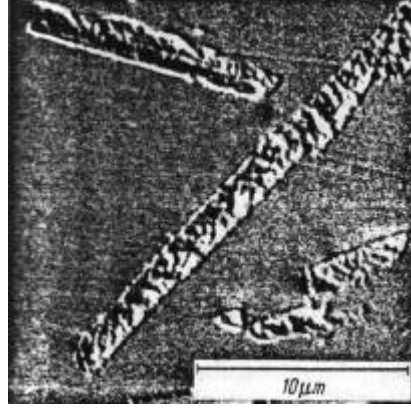
Mika yapısının islenebilirliğinde önem, alkali iyon tabakasının (001) yapıya hızlı yayılarak kaplamasıdır. Normal koşullarda, hızlı yayılan yapı (fast-spreading fracture) hatalara neden olur. Phlogopite seramiklerde özel bir durum “card house” yapısı olarak adlandırılır. Yapı yayılması, her zaman (001) yönünde olur ve bir düzlemden diğer komşu düzleme geçer, sabit olarak yön değiştirmeli çabuk bozunmak zorundadır, ve böylece islenebilir [10].

Cam seramiklerin mekanik özellikleri sadece yapı içindeki kristalin fazın varlığına bağlı olmayıp aynı zamanda kristallerin yapıdaki dağılımına da bağlıdır. Çoğu konvansiyonel cam seramikte, kristaller cam matriste gelisi güzel olarak disperse olurlar, bu da tokluk ve dayanımı düşürür [19].

Mika cam seramiklerinin islenebilirliği, mikro sertliklerine ve kırılma tokluklarına bağlıdır. Tamamen içten kilitli (inter-locked) mika kristallerine sahip, 2-3Gpa gibi düşük sertlik değerine sahip malzeme, mika kristallerinin kolayca deformasyona uğramasını sağlar. Mika tanelerinin beklenen tane boyutu homojen değil bir dağılım göstermediği için mika cam seramiklerinin mikro sertliklerinin izahında problem vardır. Aspekt oranının düşük olması durumunda islenebilirlik için hacimsel olarak 2/3 oranında mika kristallerinin var olması gerekir. Aspekt oranının, kristallesmenin artması ile mikro sertlik düşer [20].

Mikrokristalin fazi mika ve apatit içeren islenebilir biyoaktif cam seramikler iyi mekanik dayanım, yüzey tokluğu, biyouyumluluk ve istenilen ölçüde biyoaktiflik gösteren malzemelerdir. Bu sınıf cam seramikler, gelisi güzel yönlendirilip cam matrisinde uniform olarak dağılan yüksek oranda tabakalı mika kristallerinin varlığından ötürü, diğer cam seramiklere göre daha iyi islenebilirliğe sahiptir. Diğer cam seramiklerde olduğu gibi islenebilir cam seramiklerin özellikleri malzemedeki birincil kristal fazın, çeşidine, büyüklüğüne ve hacim oranına bağlıdır [21].

Islenebilirliği etkileyen bir diğer çok önemli husus da kristal boyutudur. Küçük phlogopite kristalleri içeren cam seramiğin islenebildiği ancak islenebilirliğin büyük kristaller içeren cam seramikler kadar iyi olmadığı bulunmuştur. Öte yandan eğer kırılma yayılması olayı çok hızlı olursa, yeni kırılma süreci için tekrarlanan enerji gereksinimi sağlanabilir. Bu nedenle kesin optimum kristal boyutu tespit edilememiştir. Yeniden kristallesme ısı işlemi programının kontrollü olarak yapılmaması islenebilirliği kötü etkiler. Şekil 4.20 de görüldüğü üzere, genelde uzun çubuksu yapılar ince taneli yapının dönüşmesine neden olurlar. Bu, komşu kristallerin kolay kırılmasını teşvik eder ve bu da islenebilirliği etkiler [10].



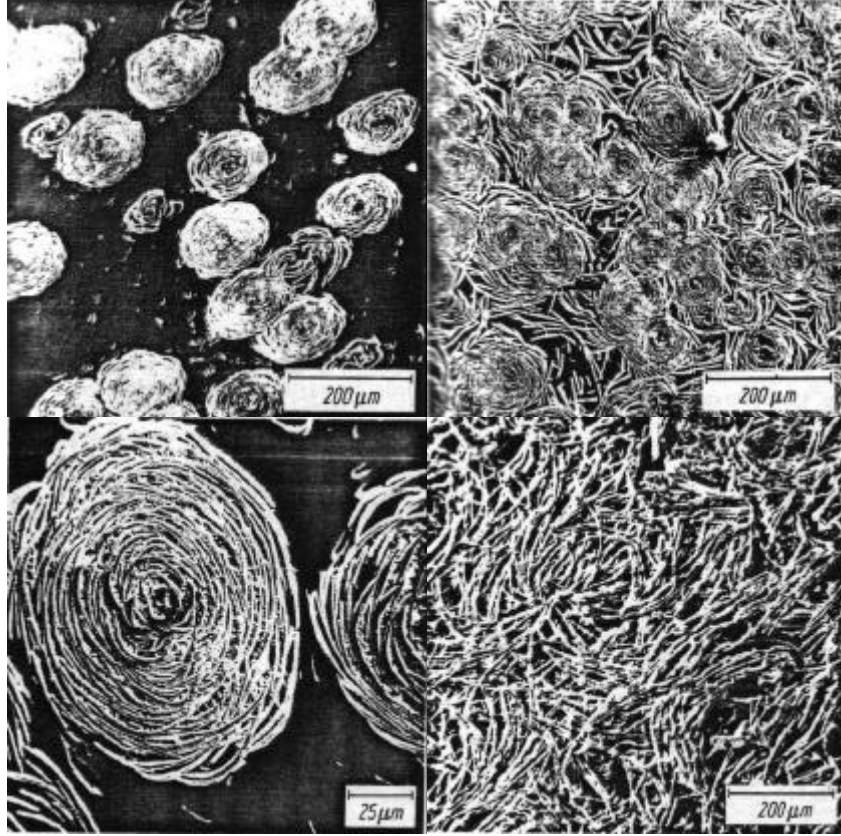
Sekil 4.21. Uzun süre ısıtma işlemi görmüş camdaki Na-phlogopite kristalleri [10]

4.7.2. %11,5 F ve %6,4 Na₂O/K₂O Islenebilir Cam Seramikleri

MgO: %21,2 Al₂O₃: %19,2 SiO₂: %59,3

Mika içeren cam seramiklerin ıslenebilirliğinin optimizasyonu; temel cam bileşimine, camın ısıtma işlemine, toplam hacimdeki kristal oranına ve kristallerin yönlü konfigürasyonuna bağlıdır. Dis görünüm ve kristal agregasyonu da cam seramik ıslenebilirliğini etkileyen diğer faktörlerdir [10].

Bu camların önceki camlara olan ufak farkı ısıtma işlem sıcaklığıdır. 750-1000 °C arasında, phlogopite kristalleri, düz yapraklı (flat sheets) yapıya nazaran sferik lamelli yapıda gözükür, bu da cabbage yapıya benzer (Sekil 4.21-4.24). Bu da ıslenebilirliğin 45 kat artmasını sağlar. Sferik yapı, ilk phlogopite kristalinin çökmeye başladığı zaman görünür. 1000-1200 °C'de cam yeniden temperlendiğinde, phlogopite kristalleri yeniden çekilir. Sekil 4.24 prosenin başlangıçtan sonraki durumunu göstermektedir. Gerilmiş hal (stretched state), numunenin hızlı soğutulması ile kendini korur. İlk yapı analizleri, bu yeni phlogopite kristallerinin şeklini, Na⁺ ve K⁺ konsantrasyonlarının geliştirilmesi kadar, kristallerin dioktahedron-trioktahedron modifikasyonuna da bağlı olduğunu gösterir. Bu işlem doğal olarak çok kompleksdir, bu durum her bileşenin konsantrasyonunu ayarlamak ile kontrol edilebilir [10].



Sekil 4.21-4.24. Phlogopite kristallerinin sferifik lamelli düzeni [10]

Toplam ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}$) içeriğinin sistematik artışı, SiO_2 nin phlogopite kristallerinin (sferifik lamelli konfigürasyon) kordierit kristallerine geçişini teşvik eder. Eğer sodyum ve potasyum iyonları tetrahedronların stabilize etmek için gerekli miktarda bulunmaz ise, kordierit tetrahedron halkasında oluşur. Kordierit içindeki bütün $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ grupları, Mg^{2+} iyonları ile stabilize edilir [10].

4.8. Tipta Kullanılan Biyocam Seramiklerde Gelismeler

4.8.1. Giriş:

Son on yıl içinde tıp alanında yeni cihazların yanında yeni malzemelerdeki gelişmeler çok ileri gitmiştir. Modern tipteki gelişmeler, metal ve alaşımlar, sinterlenmiş korundum, organik polimerler (kompozit malzemeler), glassy carbon vs. gibi malzemeler olmadan düşünülemez. Biyocam seramikler doğa bilimleri ve tıp alanında

daha hala baslangiç asamasinda olan yeni arastirma alanlari açmistir. Çok degisik özellik varyasyonlari gelistirilebilmesinden dolayi, tıpta kullanılan biyocam seramikler, diğer geleneksel implant malzemelere göre büyük avantajlara sahiptir. Biyo camların temel 2 özelliği: biyo-uyumluluk (malzemenin toksit etki ortaya çıkarmaksızın vücuda olan uyumu) ve biyo-aktiflik (vücutta büyüme) dir. Hiçbir biyo-malzeme bu özelliği barındırmaz. Halen kullanılmakta olan biyocam seramikler vertebtare, orta kulak, gırtlak, burun, göz, bütün kafatasında kullanilmasinin yani sıra, kol, bacak, eklem, dis kökü, dis yapisi olarak kullanılabilir. Uzun zaman ve yük altında bu kemik-biyocam seramiklerin davranislari sorusu daha tam olarak cevaplamamistir. Bütün arastirma alanlari halihazirda bunu açıklamak için çok yenidir. Ancak malzemenin olumsuz etkileri daha gözlenememistir [10].

4.8.2. Biyo-cam seramiklerdeki gelişmeler, su anki durum, ihtiyaçlar ve hedef

Tip alanında halihazirda hatiri sayilir gelişmeler olmasına ragmen, yeni gelişmeler yapılmaktadır. Silikofosfat camlari, genellikle metallere, sinterlenmiş corundumlara ve diğer implant malzemelere ince film olarak kaplanmaktadır. Bu camlar yüksek apatit içeriğinden dolayi, kemik yapısına çok yakındır. Ayrıca bu cam filmler ısı işlem ile kısmen kristalin apatit yapısına dönüştürölüp kullanılmaktadır. Bu cam-ilişkili camlar veya cam seramik filmler kısmen biyo aktiflik ve biyo uyumluluk göstermektedir. Ancak bu filmler zamanla çözünmekte ve etkisini kaybetmektedir. Bu özellik diğer uygulamalar için cam seramiklerdeki gelişmeleri hızlandırmıştır. Ayrıca sinterlenmiş seramikler kati malzeme olarak geliştirilmiştir. Sinterlenmiş ürünlerden kristalin apatit üretim yöntemi de vardır. Toz formundaki fosfat camlarından ısı işlemler ile kristalin apatit üretmek de sinterlenmiş ürünlere girer. Fosfat cam tozları ile silikat cam tozlarının sinterlendikten sonra beraber çöktürölmesi ürünün özelliklerini modifiye eder. Bu ürünün biyo aktifliği veya porozitesi, apatitin varlığı ile azalır ya da çoğalır. Bunlar sert metal aletleri ile işlenebilir. Porozite ve göreceli düşük mekanik mukavemet sıklıkla büyük dezavantajdır [10].

Cam seramik ürün üretimindeki önemli bir ilerleme, kati camın ısı işlem görmek suretiyle cam seramik üretilmesidir. Hentch et al. Bu konuda ilk önemli adımı atmıştır.

Kullandığı temel camın bileşimi %45 SiO₂, %24,5 CaO, %24,5 Na₂O, %6 P₂O₅ 70 li yıllarda yüksek kimyasal dirençli “Ceravital” malzemesi elde edilmiştir. Ceravital in temel cam formu: SiO₂-Na₂O-CaO-Ca₃(PO₃)₂-MgO-CaF₂. Ardarda gelen gelişmeler çeşitli avantajların ortaya çıkmasını sağlamıştır. Yapılan geniş araştırmalar iyi biyo aktivitenin bulunduğunu göstermiştir. Ancak kemikler ve cam seramik arasındaki mesafe cam seramiğin yüksek çözünürlüğü nedeniyle genişler. Bu proses belbelli ki malzemenin kemikle uzun süre temas etmesi durumunda dengeye ulaşmayacaktır. Sinir bölgesindeki mekanik gerilmeler düşük tutulursa, implant malzemedeki bu tehlike azalacaktır. Ancak diğer uygulamalar için sinir bölgesi yeterli kararlılığı gösterebilir. Bu yeni malzemenin ana kristal fazları: apatite Ca₅[F/(PO₄)₃], wollastonite Ca₃[Si₃O₉] ve/veya devitrite Na₂O.3CaO.6SiO₂ dir [10].

Yeni geliştirilen her biyo cam seramikler bize yeni özellikler sunarlar. Microproses hakkındaki bilgiler, ergimis camın katılaşması veya camın cam seramige kontrollü kristalizasyonu ile ilgilidir. Tıp alanındaki ihtiyaçlar çok değişiktir. Su ana kadar olan biyo cam seramiklerdeki gelişmeler bir çok alanda kullanılabilen high-grade çelikler ile karşılaştırılabilir durumdadır. Öncelikle istenen özellikler:

- * tam biyo-uyumluluk
- * yüksek biyo-aktivite
- * olabilecek yüksek mekanik dayanım
- * özellikle vücut sıvısı içinde yüksek kimyasal kararlılık
- * yerine konulacak malzeme kadar işlenebilir [10].

In vivo ve in vitro testlerdeki sonuçlar hiçbir şekilde geri çevirme veya toksit özellik göstermediği ve bununla birlikte implant ile kemik arasındaki sınırdaki birleşme olduğu zaman, iyi biyo-uyumluluk sağlanmış olur [10].

1982 yılında Vogel ve Holand, fluorophlogopite ve apatite içeren ve insan vücudunda kemik yerinde kullanılabilen ilk işlenebilir biyo-aktif cam seramigi bulmuşlardır [10].

4.8.3. Islenebilir Cam Seramikler ve Biyo-uyumlulukdaki gelişmeler

4.8.3.1. $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-F}$ sistemindeki düzlemsel, yaprak sekilli mika kristallerine sahip islenebilir cam seramik sistemi:

Islenebilir cam seramikler, metal işlemede kullanılan cihazlar ile metallere uygulanan talaslı imalat yöntemleri ile normal seramiklerde olduğu gibi çatlama parçalanma olmaksızın çeşitli şekiller verilebilen malzemelerdir. Islenebilirliği değerlendirmek için sert metal uçlu matkap ile belirli bir süre de açılacak deliğin derinliği ve uygulanan yük göz önünde bulundurulur [10].

Beall, Grossmann 1970 yılında iyi islenebilirliğe sahip olması için belirli bir tane boyutuna sahip olmasını gerektiren mika kristallerinin camdan kontrollü çöktürülmesini buldu. Kristaller birbirine temas etmeli ve seramiğin toplam hacminin 2/3 ünü kaplamalıdır [10].

Alkali metal oksit (%5,2 mol) %11,2 mol oksijen iyonunun flourine yerine geçtiği temel cam bileşimine eklenmiştir. (%15,5 mol MgO, %12,6 mol Al_2O_3 , %71,9 SiO_2). Camdaki kontrollü faz ayrışması, sodyum phlogopite ($\text{Na}_{0,5-1}\text{Mg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2]$) kristallerinin özel olarak ayrışması ve mikanin içinde gerekli miktarda sodyum phlogopite kristalleri olması ile meydana gelir. Bu seramik, bilimsel aletlerde, mekanik mühendislik amaçlı durumlarda kullanılır, aynı zamanda biyo-uyumludur ve bir çok şekilde tip alanında kullanılır. Malzemeye ait kesin fiziksel özellikler Tablo 4.9 da listelenmiştir [10].

Tablo 4.9. Düzlemsel fluorophlogopite mika kristalleri içeren islenebilir cam seramiklerin özellikleri (mol%) Na_2O 3-15, MgO 7-23, Al_2O_3 10-30, SiO_2 45-70, F 3-6 [10]

Yogunluk	2,5 g/cm ³
Dogrusal termal gerilme katsayısı (20-450 °C)	$75 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$
Egme mukavemeti	90 MPa
E modülü	50 GPa
Çarpma tokluğu	2,0 kN/m
Hidrolik derecesi	1-2
Asitlik derecesi	3
Bazlık derecesi	1-3
Yüzey Pürüzlülüğü	0,15 m
Islenebilirlik	Çok iyi

4.8.3.2. Kavisli mika kristalleri sayesinde islenebilirliğini arttırılmış Na₂O/K₂O-MgO-Al₂O₃- SiO₂- F sistemindeki cam seramigi

Bu yeni mika fazi %11,2 mol F ve 6,4 Na₂O/ K₂O ile zenginleştirilerek modifiye edilmiş standart temel cam (%21,2 mol MgO, %19,5 Al₂O₃, %59,3 SiO₂) bileşimindedir. Mika kristalleri düz yaprak seklide olmayıp lahana şeklinde bükülmüş ve gruplanmış şekildedir (Şekil 10.46). X-ışınları mikro analizleri ile Mg ve Al pikleri arasında karşılaştırma yapıldığında, Al konsantrasyonunun artması ile kavisli mika plakalarının düz olanlara göre arttığını göstermiştir. Toplam (Al₂O₃ + MgO) oranının cam içindeki SiO₂ ye göre arması ile, Mg²⁺ iyonları kısmen Al³⁺ iyonları ile yer değiştirerek yeni bir tip mika kristalini oluşturur. Bu şekilde mika mikro yapısındaki oktahedral tabakada gerilme meydana gelir, böylelikle mika kristallerinin eğilmesini sağlar. X-ışınları difraksiyonu ile ispat edilen bu durum kristallerin dioktahedral-trioktahedral karakterlerinin modifikasyonu ile bağlantılıdır. Eğer (Al₂O₃ + MgO) konsantrasyonu daha fazla arttırılırsa kordierit kristalleri çöker (Mg₂Al₃[AlSi₅O₁₈]), kordierit içindeki [AlO_{4/2}] grupları Mg²⁺ iyonları ile kararlı hale gelir. Kavisli mika kristallerinin islenebilirlik özellikleri düz mika kristallerine nazaran 4-5 kat daha iyidir. Bu islenebilir cam seramik biyo uyumlu olup bundan önce bahsedilenler gibi bir çok tip alanında kullanılabilir. Ana özellikleri Tablo 4.10 da gösterilmiştir [10].

4.8.3.3 Mika ve Kordierit kristallerine sahip Na₂O/K₂O-MgO-Al₂O₃- SiO₂- F islenebilir cam seramik sistemi

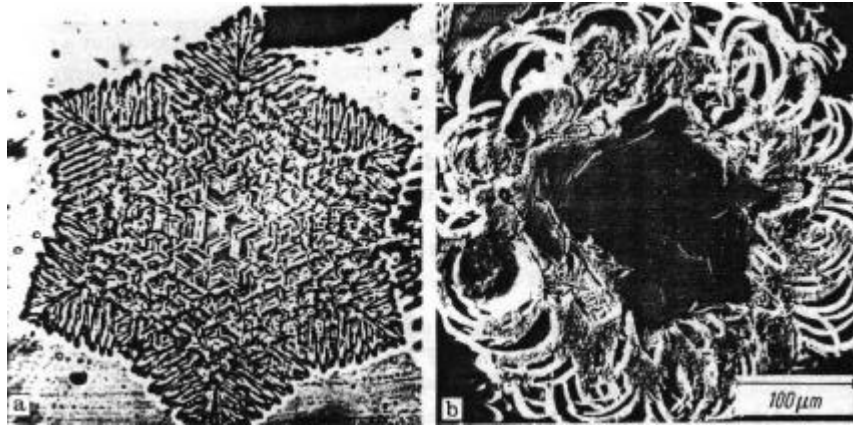
Sadece mika kristalleri içeren islenebilir cam seramikler, sadece kordierit kristalleri (Mg₂Al₃[AlSi₅O₁₈]) içeren cam seramikler olarak tanımlanırlar. Kordierit kristalleri özellikle yüksek mekanik dayanım ve tokluk verir [10].

Tablo 4.10. Flourophologopite mika kristallerine sahip en iyi islenebilir cam seramiklerin özellikleri (mol %): M₂O₅-12, (Na₂O 0-8, K₂O 0-6) MgO 8-17, Al₂O₃ 21-36, SiO₂ 34-60, F 1-7 [10]

Lineer termal genleşme katsayısı	50-75.10 ⁻⁷ K ⁻¹
Egme mukavemeti	110 MPa nin üzerinde
Hidrolik derecesi	1-2
Bazlık derecesi	1-3
Islenebilirlik	Mükemmel

Özellikli olarak modifiye edilmiş bileşiminden (SiO₂ 43-50, Al₂O₃ 26-30, MgO 11-15, Na₂O/ K₂O 7-10,5 , F 3,3-4,8, Cl 0,01-0,6, CaO 0,1-3, P₂O₅ 0,1-5) Mika ve kordierit

kristalleri kontrollü faz ayrismasi ile beraberce çöktürülebilirler. Bu cam seramigin avantajı, islenebilirlik ve yüksek toklugun beraber elde edilebilmesidir. Bu özelliklerin yanında tam biyo uyumluluk, iyi parlatma kapasitesi, çok düşük yüzey sertligi ve dyability malzemenin dis protezlerinde kullanabilmesini saglar. Sekil 4.25 teknik cam içindeki cam hatasi olarak kordierit kristallini göstermektedir. Karsilastirmek maksadiyla Sekil 4.26 de tarifi verilen cam seramikten, kordierit ve mika kristalizasyonu göstermektedir. Tablo 4.11. da islenebilir biyo uyumlu mika kordierit cam seramiklerin göze çarpan bazi özellikleri verilmistir [10].



Sekil 4.25. Teknik camdaki kordierit kristal hatasi **Sekil 4.26.**Bükülmüş phlogopite mika kristallerindeki kordierit kristalleri [10]

Bütün üç tip cam seramik de tipda biyo uyumlu malzeme olarak kullanildigi gibi bilimsel ve teknolojik uygulamalarda da kullanılmaktadır [10].

Tablo 4.11. Islenebilir mika (phlogopite) kordierit cam seramiklerin özellikleri [10]

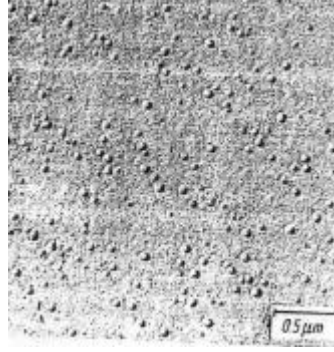
Yogunluk	2,5 g/cm ³
Dogrusal termal gerilme katsayisi (20-400°C)	75-125. 10 ⁻⁷ K ⁻¹
Egme mukavemeti	90-140 MPa
E modülü	70 GPa
Basma mukavemeti	450 MPa
Kirılma toklugu K _{IC}	1,9 Pa.m ^{1/2} üzerinde
Vickers sertligi	8000 MPa üzerinde
Hidrolitik derece	1-2
Asitlik derecesi	3
Bazlik derecesi	1
Yüzey Pürüzlülüğü	0,1 m
Islenebilirlik	Iyi-çok iyi arasi

4.8.3.4. Biyo aktif cam seramiklerdeki gelişmeler

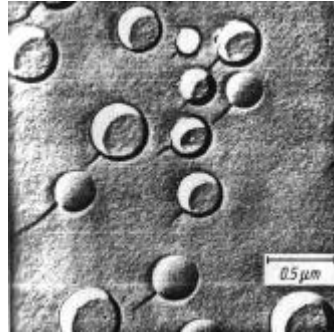
Önceki bölümlerde izah edilen islenebilir cam seramiklerin biyo uyumlu yani yaşayan hücrelere rahatsızlık vermediği ispatlanmıştır. Implant malzeme apatite kristalleri içerdiği zaman biyo aktif olur. Ancak değişken oranlarda mika ve apatite, ergimis camdan aynı anda çökmezler. Camdan kontrollü kristalizasyonun temeli, kontrollü faz ayrışmasına dayanır. Kararlı moleküler yapıdaki oluşum ve bunların partikül alanlarındaki konsantrasyonu, faz ayrışmasına neden olur. Bundan dolayı droplet fazın çekirdeklenmesi hatırı sayılır bir şekilde kolaylaşır. Yapıdaki bu droplet faza sahip camın çekirdeklenmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi, homojen yapıdaki ana cam fazın çekirdeklenmesi için gerekli olandan düşüktür. İslenebilir cam seramigi oluşturan temel cam fazın karışmazlığı da bu şekilde kanıtlanabilir. [10]

4.8.3.5. Fluorophlogopite mika kristallerinin çöktürüldüğü ana cam faza CaO ve P₂O₅ ilavesi

Eğer düz levha şeklindeki phlogopite kristallerinin çöktürüldüğü ana cam faza az miktarda CaO ve P₂O₅ ilavesi yapılırsa, ilk cam fazın karışmaz yapısında bir değişim olmaz. Şekil 4.27 Mg, Al, alkali metal ve florine iyonlarınca zengin, matris fazı SiO₂ ce zengin silikat droplet fazı göstermektedir. Ancak aynı bileşimdeki ana cam faza yüksek oranlarda CaO ve P₂O₅ ilave edildiğinde karışmazlık özelliğinde önemli değişimler meydana gelir: orijinal silikat droplet faz kaybolur ve silikat matris fazda P₂O₅' ce zengin oldukça büyük dropletler oluşur (Şekil 4.28) . Bu iki cam da özel bir ısı ileme tabii tutulursa, CaO ve P₂O₅ in az olduğu temel camdan düz phlogopite kristalleri çökeliir. Yüksek oranda bulunduğu zaman ise sadece apatite kristalleri ana cam fazdan çökeliir, phlogopite kristalleri aynı anda oluşmaz. İlk olumsuz sonuç her iki camın karışmazlık proseslerinin kinetikleri arasındaki fark ile açıklanabilir [10].



Sekil 4.27. Az miktarda CaO/P₂O₅ eklenmiş ana camın hızlı soğutulmasından sonraki karısmaz yapı [10]



Sekil 4.28. Yüksek miktarda CaO/P₂O₅ eklenmiş ana camın hızlı soğutulmasından sonraki karısmaz yapı [10]

A durumunda, az miktardaki CaO/ P₂O₅, bilinen kristalizasyon davranışında önemli bir değişim oluşturmaksızın, tamamen homojen olarak droplet faz tarafından absorbe edilir. B durumunda, yüksek miktarda CaO/ P₂O₅ ilavesinde, kati temel camdan Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, K⁺/Na⁺ ve F⁻ ce zengin saf bir fosfat droplet fazi oluşur. Yüksek orandaki Mg²⁺, Al³⁺ ve alkali metal iyonları sonuç olarak orijinal silikat-droplet fazdan çıkarılır yani fosfat droplet fazın oluşumuyla bu faz kaybolur [10].

Temel camdaki fluorine miktarının artması yüksek bir viskozite düşüşü nedeniyle bu prosesi oluşumunu destekler. Bu temel cam ısıtılma işlemine tabi tutulduğunda sadece apatite kristallesecektir. Beraber çökeltme için gerekli olan phlogopite kaybolur [10].

4.8.3.6. Kimyasal ve Mekanik Özellikler

Kimyasal maddelerle biyo cam seramik malzemenin yüzey davranışı arasındaki ilişki, uygulamalarına dair özel merak uyandırmaktadır. Standart prosedürlere göre biyo cam seramiklerin su dayanım değeri 1-2 arasında olması istenir. Yüksek apatite içerikli

islenebilir cam seramiklerde hidrolitik derece 2 iken düşük apatite içerkli ancak yüksek phlogopite içerklielerde derece 3 olur. Bilinen 2 islenebilir olmayan biyo cam seramikte Hidrolitik derece ise 5 dir. Standart prosedürlere göre elde edilen PH degerleri 1-3 arasındadır. Bu iki özellik tip uygulamalarında yapılan testlerde göz önünde bulundurulan vücut kosullari ile karsilastirilamayacak kadar az önem tasimaktadır [10].

Ringer solüsyonu insan vücut sivisine benze mesi açısından model alinan bir sividir. 40 saat bu vücut sivisinde pisirilen islenebilir biyo cam seramikte surface roughness degeri sadece 0,5µm. Yapılan bir testte, ringer solüsyonunun içindeki Na⁺ ve K⁺ iyon konsantrasyonunun artis hizinin azaldigi görülmüştür [10].

Apatite içeren islenebilir cam seramiklerin özellikleri, apatite/mika oraninin degistirilmesi ile büyük oranda degisir. Cam seramik numunenin mekanik egme mukavemeti 3 noktadan egme deneyi ile belirlenir. Bu degerler düşük apatite içeren numunede 140 MPa iken yüksek apatite içeren numunede 220 MPa a çıkar [10].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneyisel çalışmalarda, ağırlıkça %90-%10, %85-%15, %75-%25, Sodyum Mikasi $\text{NaMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ ($1/2 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1/2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{MgF}_2$) ve Florapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ($3 \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$) içeren cam seramik malzemenin kristalizasyon davranışları, mikro sertlikleri, mikro yapı özellikleri, işlenebilirlik özellikleri incelenmiştir. Deneylerde yukarıda bahsedildiği üzere üç grup bileşimde çalışılmış, Florapatit oranındaki değişimlerle bahsi geçen özelliklerdeki değişimler irdelenmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmalar aşağıdaki kademelerden oluşmaktadır.

- Camların hazırlanması ve döküm
- Camların diferansiyel termal analizleri
- Camlara ısıtma işlemlerinin uygulanması
- Isıtma işlemi uygulanan camların X-ışını difraksiyonu ile analizleri
- Cam-seramiklerin taramalı elektron mikroskobu ile incelenmesi
- Isıtma işlemi uygulanmış, elektron mikroskobu numunelerinin sertliklerinin mikro sertlik testi ile belirlenmesi
- Isıtma işlemi uygulanmış disk numunelere matkap ile delme yoluyla işlenebilirlik özelliklerinin belirlenmesi
- Yoğunluk testleri

5.1. Camların Hazırlanması

Cam bileşimlerinin hazırlanmasında Merck kalitesi başlangıç malzemeleri kullanılmıştır. Cam bileşimleri ve kullanılan başlangıç malzemeleri Tablo 1 de verilmiştir.

Tablo 5.1. Deneyisel çalışmalarda kullanılan cam bileşimleri (%ağırlık)

Bileşenler	Baslangıç Malzemesi	M90A10	M85A15	M75A25
SiO ₂	SiO ₂	40,0426	37,818	33,369
MgO	MgO	17,9076	16,912	14,922
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	11,3283	10,696	9,437
Na ₂ O	Na ₂ CO ₃	11,7726	11,118	9,811
MgF ₂	MgF ₂	13,8403	13,071	11,536
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Ca ₃ (PO ₄) ₂	9,2259	13,838	23,068
CaF ₂	CaF ₂	0,7741	1,1611	1,9352

Yaklaşık 70g cam elde edilebilecek şekilde tartılan başlangıç malzemeleri, homojen bir karışım oluşturulması amacıyla agat havanda 2 saat süre ile karıştırılıp, 900-950°C civarında ön kalsinasyon uygulanıp, platin kroze ye konulup 1250-1350°C sıcaklıkları arasında “Lenton Furnaces UAF 15/10” marka silisyum karbür dirençli elektrik fırınında 15dk. tutularak ergitilmiştir. Yapılan ergitme işleminden sonra homojenizasyonu sağlamak amacıyla 3 kere grafit kalıba dökülüp öğütülen cam 1150-1250°C de 2 saat bekletilerek rafine edilmiştir. Rafine edilen ve homojenleştirilen camlar, sonraki işlemler de kullanılmak üzere ayrı ayrı suya ve önceden ısıtılmış grafit kalıplara dökülmüşlerdir.

Suya ve grafit kalıba dökülerek granüler hale getirilen cam, kırılarak küçük parçalar haline getirildikten sonra elenip, -1,6 + 1 mm tane boyutuna sahip olan parçalar diferansiyel termal analiz de kullanılmak üzere, diğer parçalar ise toz haline öğütülüp X-isini difraksiyonu analizinde kullanılmak üzere ayrılmıştır.

Önceden ısıtılmış grafit kalıplara dökülen camlar ise tavlama sıcaklığındaki fırına yerleştirilerek oda sıcaklığına yavaş soğutulularak elde edilmiştir. Kalıp boyutları elektron mikroskobu için çap 10mm, yükseklik 15mm ve disk numune içiçap 35mm, yükseklik 10mm.

5.2. Camların Diferansiyel Termal Analizleri (DTA)

Camların cam-geçiş sıcaklıklarını, yapıda oluşan fazların kristalleşme sıcaklıklarını ve kristalleşme eğilimlerini belirlemek amacıyla cam örneklerinin diferansiyel termal analizleri (DTA) yapılmıştır. Çalışılan bileşimdeki yaklaşık 50mg ağırlığındaki -1,6+1 mm tane boyutuna sahip olan ısıtma işlem görmemiş döküm halindeki camlar “Rigaku Thermoflex” marka DTA analiz cihazında, 10°C /dak., max T: 1100°C, DTA range 50V, stage +2, kapak hızı 2.5 m/dak koşullarında diferansiyel termal

analizleri yapılmis ve her bir bilesimin cam geçis ve kristalizasyon sicakliklari tespit edilmistir.

5.3. Camlara Uygulanan Isil Islemler

Isil islemler, her bir cam grubuna, optimum mikro yapı, maksimum mekanik direnci saglamak, cam fazindan çökelen kristalleri belirlemek amaciya, numunelerin altina özel cam refrakteri yerlestirilerek “Lenton Furnaces UAF 15/10” marka silisyum karbür dirençli elektrik firininda 5-10°C/dak ısıtma hizi ile yapılmistir. Uygulanan ısılemler Tablo 2 de verilmistir.

Tablo 5.2. Taramali elektron mikroskobu ile mikro yapı analizi, mikro sertlik ve islenebilirlik testleri için numunelere uygulanan ısılemler

M75A25	M90A10
610 °C/1s	570 °C/1s + 660 °C/1s
610 °C/2s	570 °C/1s + 690 °C/1s
610 °C/1s + 760°C/1s	570 °C/1s + 720 °C/1s
610 °C/1s + 790°C/1s	570 °C/1s + 786 °C/1s
610 °C/1s + 870°C/1s	570 °C/1s + 786 °C/3s
610 °C/1s + 870°C/3s	570 °C/2s + 786 °C/1s
610 °C/2s + 870°C/1s	570 °C/2s + 786 °C/3s
610 °C/2s + 870°C/3s	
M85A25	
610 °C/1s + 800 °C/3s	
610 °C/2s + 800 °C/3s	
610 °C/1s + 1000 °C/1s	
610 °C/1s + 1000 °C/2s	
610 °C/1s + 1000 °C/3s	
610 °C/2s + 1000 °C/1s	
610 °C/2s + 1000 °C/2s	
610 °C/2s + 1000 °C/3s	
610 °C/2s + 1000 °C/3s	

Tablo 5.3. X-Isinlari difraksiyonu analizi için hazirlanan numunelere uygulanan isil islemler

M75 A25	M90 A10
	570 °C/1s
610 °C/1s	570 °C/2s
610 °C/2s	570 °C/1s+660 °C/15dk.
610 °C/1s+760 °C/15dk	570 °C/1s+660 °C/1s
610 °C/1s+760 °C/1s	570 °C/1s+690 °C/15dk
610 °C/1s+790 °C/15dk	570 °C/1s+690 °C/1s
610 °C/1s+790 °C/1s	570 °C/1s+720 °C/15dk
610 °C/1s+870 °C/15dk	570 °C/1s+720 °C/1s
610 °C/1s+870 °C/3s	570 °C/1s+786 °C/15dk
610 °C/1s+870 °C/3s (firinda sog)	570 °C/1s+786 °C/1s
610 °C/2s+760 °C/15dk	600 °C/1s
610 °C/2s+790 °C/15dk	600 °C/2s
610 °C/2s+870 °C/15dk	600 °C/1s+660 °C/15dk
610 °C/2s+725 °C/15dk	600 °C/1s+660 °C/1s
610 °C/2s+740 °C/15dk	600 °C/1s+720 °C/15dk
M85 A15	600 °C/1s+720 °C/1s
610 °C/1s+710 °C/1s	600 °C/1s+790 °C/15dk
610 °C/1s+710 °C/2s	600 °C/1s+790 °C/1s
610 °C/1s+755 °C/2s	600 °C/2s+660 °C/15dk
610 °C/1s+1000 °C/1s	600 °C/2s+720 °C/15dk
610 °C/1s+1000 °C/2s	600 °C/2s+790 °C/15dk
610 °C/1s+1000 °C/3s	
610 °C/2s+710 °C/1s	
610 °C/2s+755 °C/1s	
610 °C/2s+1000 °C/1s	
610 °C/3s+710 °C/1s	
610 °C/3s+755 °C/1s	
610 °C/3s+1000 °C/1s	
1000 °C/2s	
1000 °C/3s	
1000 °C/4s	
610 °C/1s	
595 °C/1s	
610 °C/1s+670 °C/15dk	
610 °C/1s+700 °C/15dk	
610 °C/1s+800 °C/15dk	

5.4. Cam-Seramiklerin X-Isinlari Difraksiyonu Analizi

Cam örneklere uygulanan isil islemler sonucunda olusan fazlar “Philips PW 1820” marka x isinlari difraktometresi ile belirlenmistir. DTA diyagramlari ile belirlenen isil etkilerin hangi fazlari kristalizasyonu ile ilgili oldugunun ve bu fazlari hangi sirayla çökeldiklerinin belirlenmesi amaciyla isil isleme tabi tutulan cam malzeme CuK_α ($\lambda=1,54\text{\AA}$) radyasyonu kullanarak $2\theta=8-70^\circ$ arasinda 0,07 step sayisi ile XRD si çekilerek analiz edilmistir.

5.5. Mikro Yapi Analizleri

Tablo 5.3 de verilen sıcaklıklarda isil işlem gören elektron mikroskobu numuneleri yüzey parlatma (80-150-240-320-600-800-1000-1200- Al_2O_3) işlemine tabi tutulduktan sonra %50HF çözeltisinde 60sn daglandıktan sonra yüzeyi altın kaplanarak optik ve “Jeol JSM-840” marka taramalı elektron mikroskobunda analizleri yapılmıştır.

5.6. Mikro Sertlik Testleri

Tablo 5.3 de verilen sıcaklıklarda isil işlem gören elektron mikroskobu numuneleri yüzey parlatma (80-150-240-320-600-800-1000-1200- Al_2O_3) işlemine tabi tutulduktan sonra, “Tukon-Tester Model LL” marka mikro sertlik cihazında 136° lik elmas uçla 1kg lik yük kullanılarak mikro sertlikleri tespit edilmiştir.

5.7. Yoğunluk Ölçümleri

İncelenen bileşimlerdeki numunelerin yoğunluk ölçümleri “Mattler Toledo PG-503-5” yoğunluk ölçüm cihazında 26,5°C su sıcaklığı koşullarında yapılmıştır. Numunelerin kuru ağırlıkları ölçüldükten sonra 2 saat suda kaynatılıp daha sonra yas ağırlıkları ve sudaki ağırlıkları yoğunluk ölçüm cihazında ölçülüp yoğunlukları bulunmuştur. 26,5°C deki suyun yoğunluğu: 0,99668 gr/cm³.

Bu değerler $\frac{M_{kuru}}{M_{yas} - M_{sudaki}} \times r_{su}$ formülünde yerine konulmasıyla elde edilen yoğunluk değerleri elde edilmiştir.

5.8. Islenebilirlik Testleri

Disk şeklinde dökülen numuneler, yüzey parlatma işlemlerine tabi tutulup Tablo 5.4 de verilen isil işlemler uygulandıktan sonra 5mm çelik uçlu, yük kontrolsüz matkapta 1000 devir/dak hızla delinerek ıslenebilirliğinin süre ile değişimi tespit edilmiştir.

Tablo 5.4. Disk numunelere uygulanan isil işlemler

Bileşim	Isil işlem	
M90A10	510°C/2s+570°C/1s+786°C/1s	510°C/2s+570°C/1s+786°C/3s
M85A15	550°C/2s+610°C/1s+800°C/1s	550°C/2s+610°C/1s+800°C/3s
M75A25	550°C/2s+610°C/1s+870°C/1s	550°C/2s+610°C/1s+870°C/3s

6. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN IRDELENMESİ

6.1. Bileşimlerin Camlaşma ve Döküm Özellikleri

İncelenen her üç bileşim cam yapma özelliğine sahip olup soğuk veya ön ısıtılmış kalıpta soğuma sırasında saydam camlar elde edilmiştir. Bununla beraber cam örneklerinin yüzeylerinde bölgesel, küçük opaklaşmaların meydana geldiği ve bu görünüşteki lekelerin florapatit oranının artmasıyla arttığı dikkati çekmiştir. Bu sonuç florapatitin kristalleşme eğilimini artırması ile ilgili olabilir. Ancak, dökülmüş durumdaki örneklerin XRD diyagramları yapının esas olarak camsi olduğunu göstermiştir. Florapatitin saydamlık üzerindeki bu etkisinin yanı sıra, ergimis camın ergime sıcaklığını ve viskozitesini büyük ölçüde düşürdüğü, soğuma sonrası çatlama eğilimini ise artırdığı belirlenmiştir. Sirasıyla %10 florapatit içeren camın ergime yaklaşık 1300°C, %15 florapatit bileşimde 1270°C, %25 florapatit bileşiminde ise 1160°C civarında başlamaktadır. Çatlama eğilimindeki bu artış camın ısıl genleşme katsayısının florapatit miktarının artmasıyla yükseldiği kanaatini uyandırmaktadır. Ergitme sırasında, yapıdaki MgF_2 deki florürün sıcaklığın etkisiyle gazlaşıp yapıdan çıkması nedeniyle %10 ağırlık kaybı tespit edilmiştir.

6.2. Camların Diferansiyel Termal Analizleri

Dökülmüş camların diferansiyel termal analizlerinin sonuçları Tablo 6.1 de verilmiştir. Buna göre bir endotermik ve üç ekzotermik pik tespit edilmiş, yapıdaki florapatit oranının artmasıyla pik sıcaklıklarının arttığı görülmüştür.

Tablo 6.1. Camların DTA verileri

	Bileşim		
	M90A10	M85A15	M75A25
T_g	597°C	602°C	603°C
T_{p1}	693°C	711°C	759°C
T_{p2}	722°C	755°C	782°C
T_{p3}	786°C	822°C	864°C

Her üç bileşimde de düşük sıcaklıklarda görülen ısıl etkiyi daha yüksek sıcaklıklarda, üç tane ekzotermik karakterli ısıl etki izlemektedir. Endotermik ısıl etkiler T_g ile temsil edilen cam geçiş sıcaklığını, T_{p1} , T_{p2} , T_{p3} ile temsil edilen ekzotermik ısıl

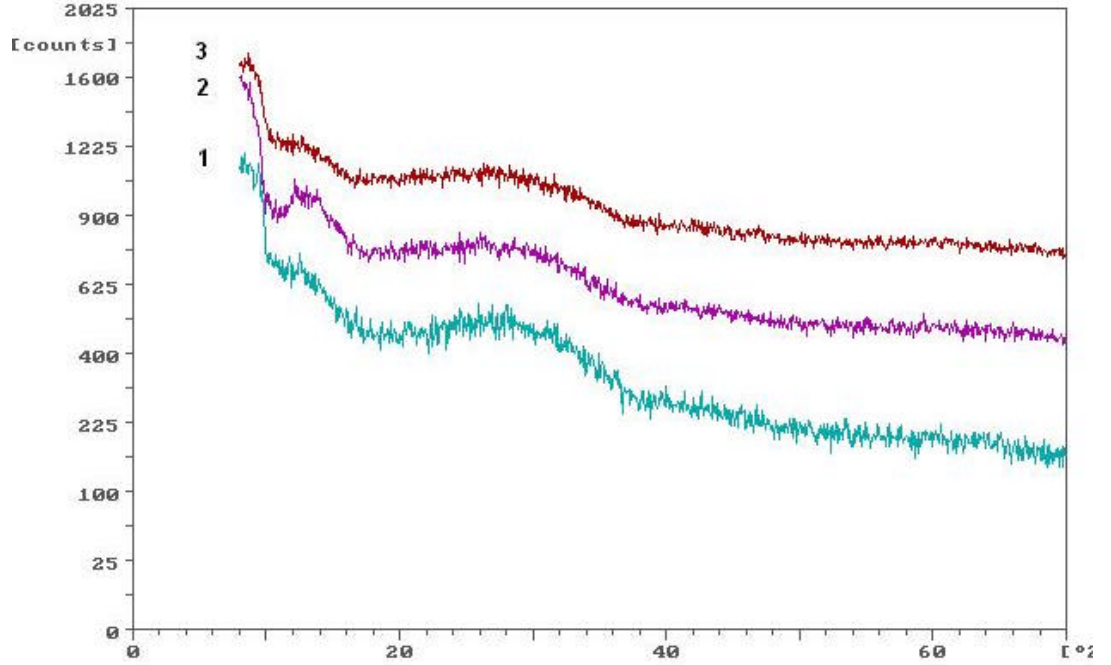
etkiler ise kristalizasyon sıcaklıklarını göstermektedir. Florapatit ilavesi ile cam geçiş sıcaklığının önemli derecede değişmemesine karşılık, kristalizasyon sıcaklıklarının arttığı Tablo 6.1 den anlaşılmaktadır. Birinci, ikinci ve üçüncü kristalizasyon sıcaklıklarının birbirine çok yakın olduğu dikkati çekmektedir.

6.3. Kristalizasyon Isıl İşlemleri Uygulanan Örneklerin XRD Analizleri

Çalışılan bileşimdeki camlara ait DTA verileri esas alınarak planlanan kristalizasyon ısı işlemlerinin uygulandığı örneklerin XRD analizleri ile camlardaki kristalleşme sırası belirlenmiş ve kristalleşen fazlar karakterize edilmiştir.

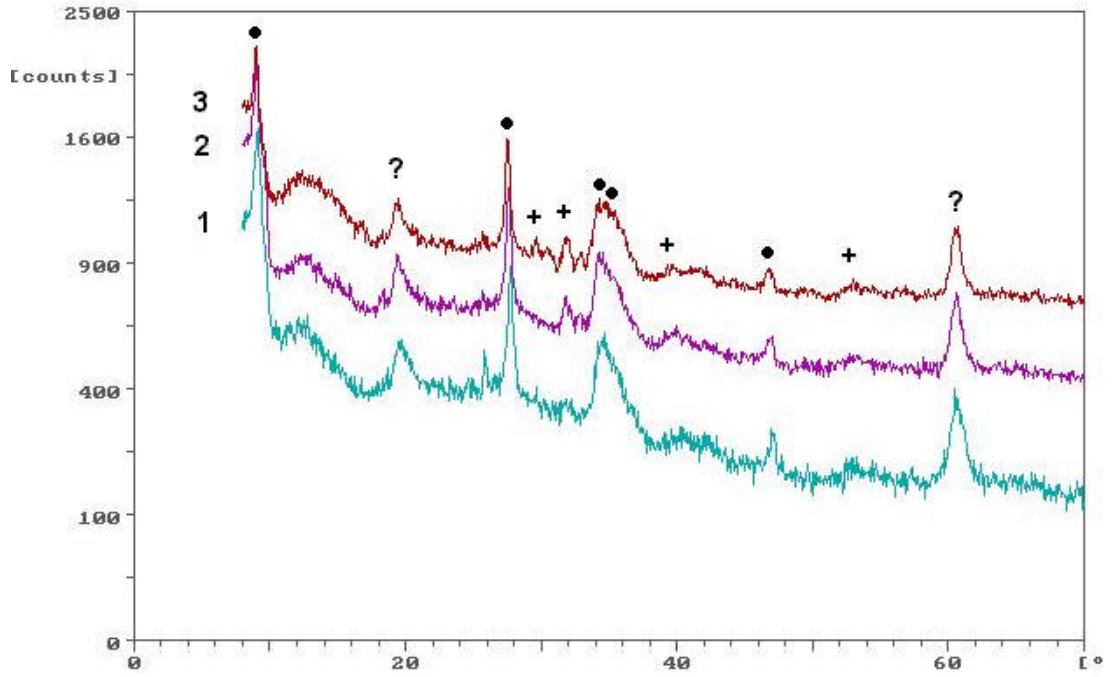
M90A10 Camı:

Dökülmüş, 570°C de 1 ve 2 saat çekirdeklendirme ısı işlemi uygulanmış M90A10 camının XRD diyagramı Şekil 6.1 de verilmiştir. Dökülmüş durumda ve çekirdeklendirme ısı işlemleri ile herhangi bir kristalizasyon meydana gelmediği, camsi yapının korunduğu, XRD diyagramlarından anlaşılmaktadır.



Şekil 6.1. M90A10 bileşimin XRD diyagramı (1) Döküm Hali (2) 570°C/1s (3) 570°C/2s

DTA diyagramında birinci, ikinci ve üçüncü kristalizasyon sıcaklıklarında 15 er dakika tutulmuş örneklerin XRD diyagramları Şekil 6.2 de görülmektedir.

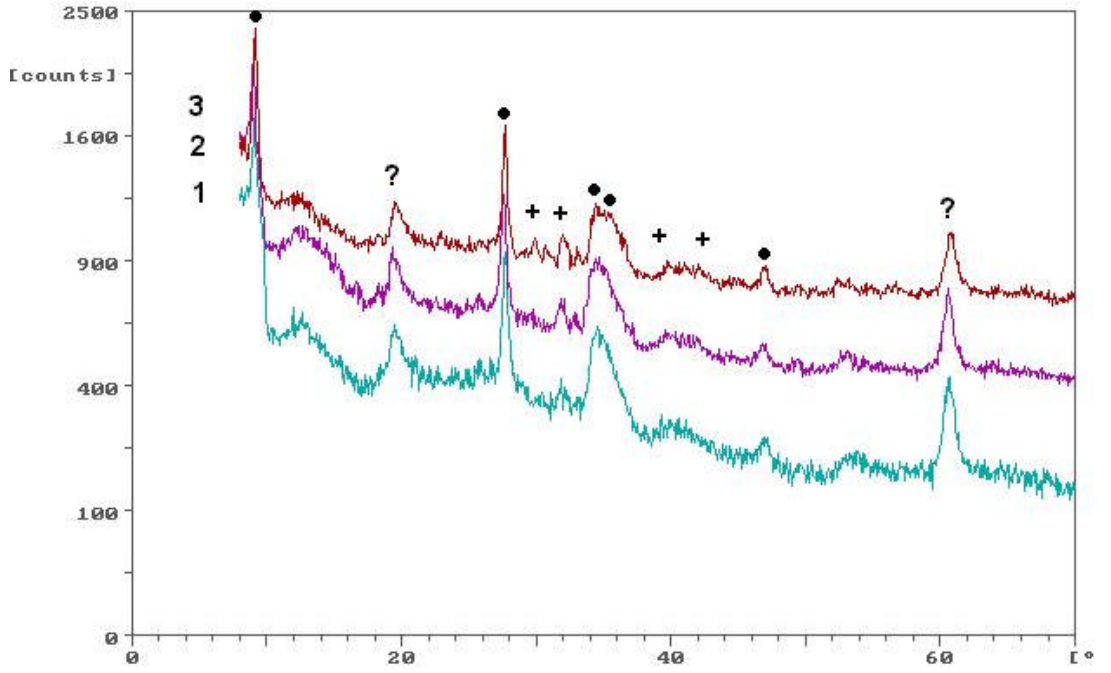


Sekil 6.2. M90A 10 bileşimin XRD diyagramı (1) 570°C/1s + 660°C/15d (2) 570°C/1s + 720°C/15d (3) 570°C/1s + 786°C/15d ●: Na-Mika +: Florapatit ?: Bilinmeyen Pik

İlk kristalizasyon sıcaklığında ve 15dk lık sürede Na-Mikasinin hemen tüm karakteristik çizgileri XRD diyagramında belirlenmiştir (Kart Referans No: 25-0842) Mikanin difraksiyon çizgilerinin yani sıra, tanımlanamayan bazı yabancı çizgilerde gözlenmiştir. Bu veriler, DTA diyagramındaki ilk ekzotermik ısıl etkinin mikanin kristalizasyonu ile ilgili olduğunu göstermektedir. İkinci kristalizasyon sıcaklığında 15dk tutulan örneğin XRD diyagramında mikanin difraksiyon çizgilerinin yani sıra florapatitin (Kart Referans No: 15-876) kuvvetli çizgileri belirlenmiştir. Buna göre, DTA diyagramındaki ikinci ekzotermik ısıl etki florapatitin camsi fazdan kristalizasyonunu temsil etmektedir. Üçüncü kristalizasyon sıcaklığında 15dk tutulan örneğin XRD diyagramında mika ve florapatitin çizgilerinin yani sıra yine tanımlanamayan oldukça düşük siddette yabancı çizgilerle, birinci ve ikinci kristalizasyon aşamalarında gözlenen yabancı çizgiler gözlenmiştir. DTA diyagramındaki üçüncü ekzotermik ısıl etki, tanımlanamayan ve düşük konsantrasyonlarda yapıda yer alan fazın oluşumu ile ilgili olabilir.

Aynı sıcaklıklarda birer saat tutulmuş örnekler ile son kristalizasyon sıcaklığında 3 saat tutulmuş örneğin difraksiyon diyagramları Sekil 6.3 de görülmektedir. Sekil 6.2 ve 6.3 karşılaştırıldığında kristalizasyon süresinin artmasıyla mika ve florapatit

fazlari ile tanımlanamayan fazi temsil eden XRD çizgilerinin açisal konum ve siddetlerinde önemli bir farklılığın olmadığı anlaşılmıştır.



Sekil 6.2. M90A10 bileşimin XRD diyagramı (1) 570°C/1s + 660°C/1s (2) 570°C/1s + 720°C/1s (3) 570°C/1s + 786°C/3s ●: Na-Mika +: Florapatit ?: Bilinmeyen Pik

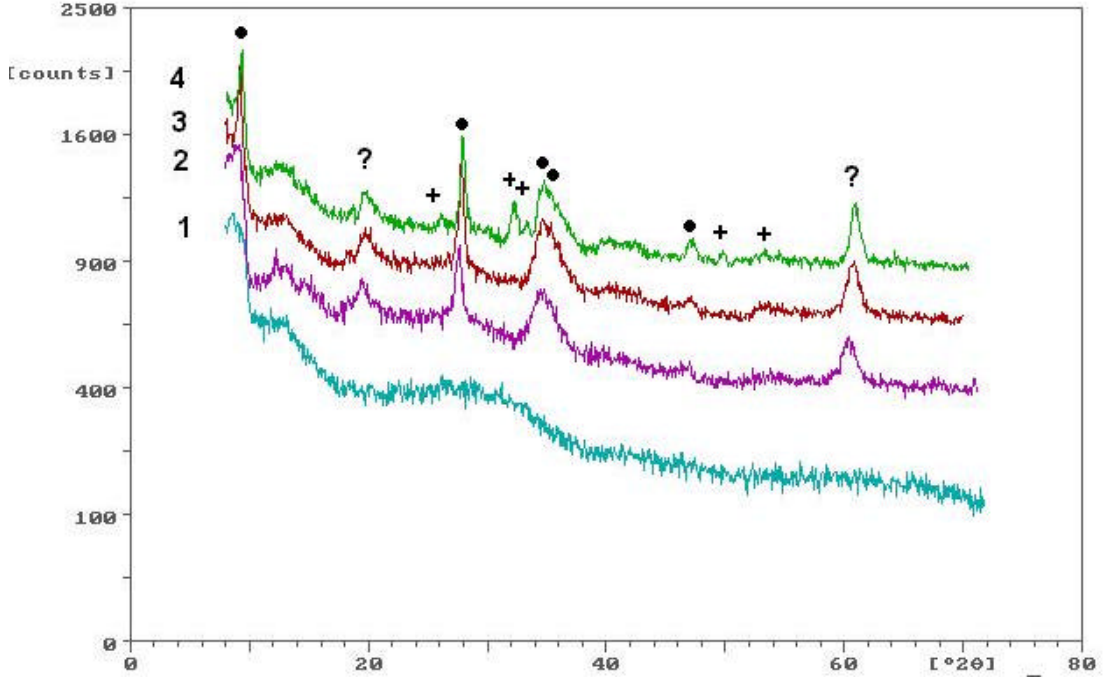
Örneğin birinci, ikinci ve üçüncü kristalizasyon sıcaklıklarında 15'er dakika tutulmuş örneklerin XRD diyagramların mikanin 100 siddetindeki çizgisinin sayım değerleri (count) sırasıyla 1050, 1296, 992 iken 1 saatlik sürede 1149, 1136, 1109'dur. Son kristalizasyon sıcaklığında 3 saat tutulmuş örnekte ise bu değer 1176'dır. Benzer durum florapatit çizgilerinde de gözlemlenmiştir.

M85A15 Camı:

%15 florapatit içeren camın dökülmüş durumda, 610°C/1s çekirdeklendirilmiş durumdaki XRD diyagramları ile çekirdeklendirildikten sonra 670°C ve 710°C'de kristalleştirilmiş örneklerin XRD diyagramları Sekil 6.4'de verilmiştir. Dökülmüş durumda yapının tamamen amorf olmasına karşılık 610°C'de 1 saatlik çekirdeklendirme işlemleri ile mikanin kuvvetli çizgilerini, nispeten zayıf siddetlerde XRD diyagramlarında belirlenebilmiştir.

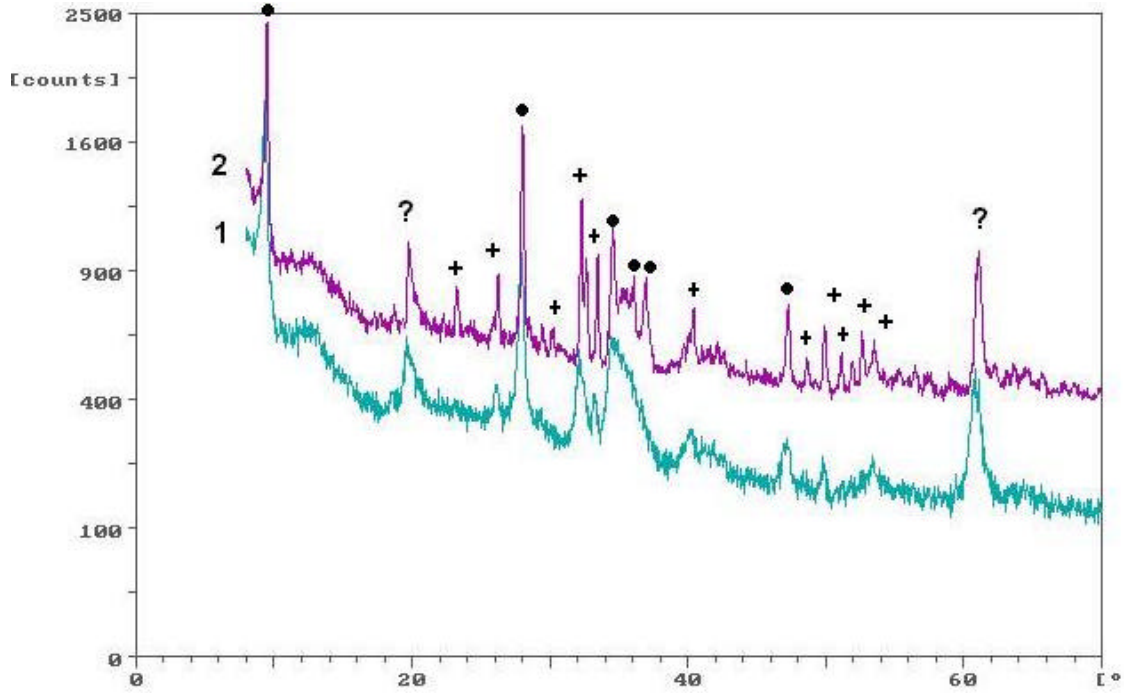
İlk kristalizasyon sıcaklığında 1 saat tutulmuş örnekte, mika ve florapatitin birlikte kristallesmesine karşılık, 670°C'de mikanin tek başına kristalleştiği, 755°C'de 1 saat tutma durumunda yine mika ve florapatitin mevcut olduğu XRD analizlerinden

anlasilmistir. Buna göre DTA diyagraminda ilk kristalizasyon piki mikanin, ikinci kristalizasyon piki ise florapatitin olusumunu temsil etmektedir. Ancak bu iki fazin kristallesme sicakliklarinin birbirine yakin olmasi nedeniyle, izotermal isil islemlerde iki faz birlikte kristallesmektedir.



Sekil 6.4. M85A15 bilesimin XRD diyagrami (1) Döküm (2) 610°C/1s (3) 610°C/1s+670°C/15d (4) 610°C/1s+670°C/1s ●: Na-Mika +: Florapatit ?: Bilinmeyen pik

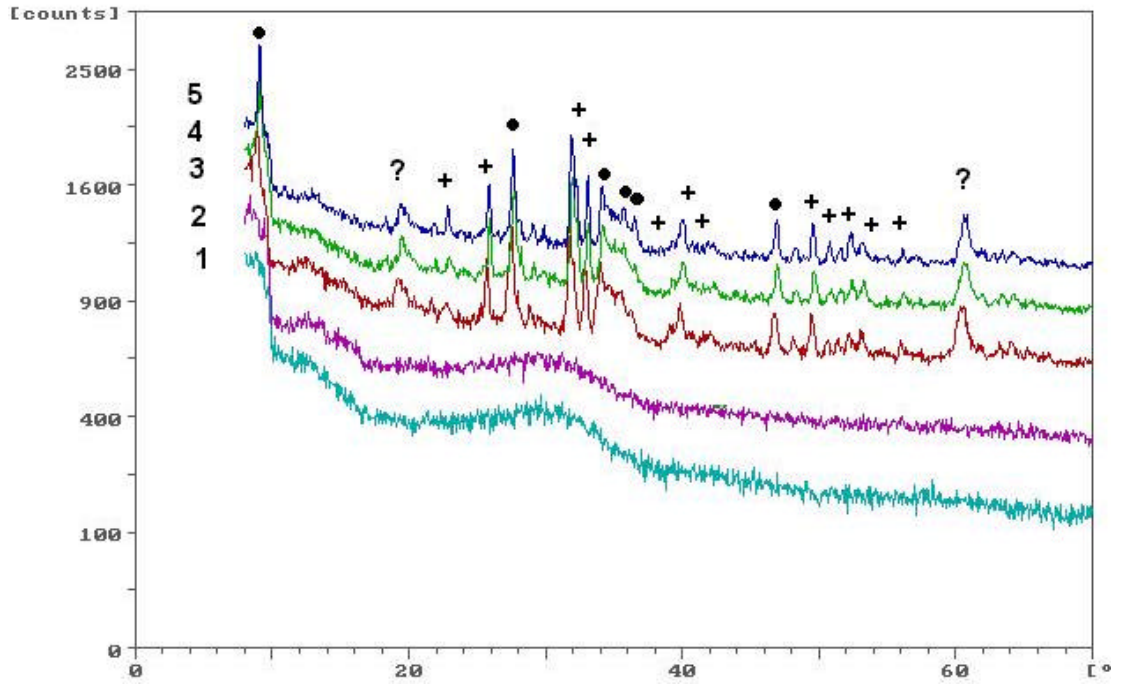
DTA diyagraminda belirgin bir isil etki görülmemekle beraber 1000°C ye isitilerek bu sicaklikta 1,2,3 saat tutulan örneklerin XRD diyagramlarında mika ve florapatit piklerinin siddetlerinin arttigi gözlenmistir. 1000°C de 1 saat kristallestirilen örnekle 755°C de 1 saat kristallestirilen örneğin XRD diyagramlari Sekil 6.5 de verilmistir.



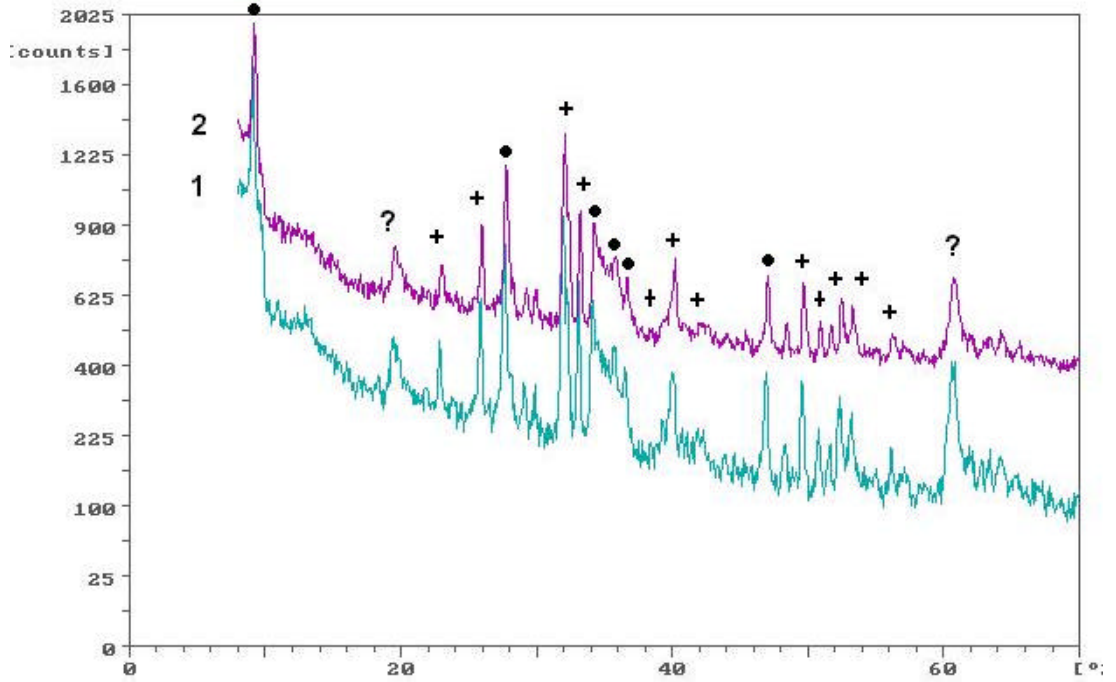
Sekil 6.5. M85A15 bileşimin XRD diyagramı (1) 610°C/2s+770°C/1s (2) 610°C/2s+1000°C/1s
 ●: Na-Mika +: Florapatit ?: Bilinmeyen pik

M75A25 Cami

%25 florapatit içeren camin dökülmüş durumdaki XRD diyagramı ile çekirdeklendirilmiş durumda ve birinci, ikinci, üçüncü kristalizasyon sıcaklıklarında 15 er dakikalık ısıtma işlemi sonunda alınan XRD diyagramları Sekil 6.6 da verilmiştir. Dökülmüş ve çekirdeklendirilmiş durumda yapının amorf olduğu anlaşılmaktadır. İlk kristalizasyon sıcaklığında 15 dk lik bir ısıtma işlemi sonunda mika ve florapatitin birlikte kristallemekte, ikinci ve üçüncü kristalizasyon sıcaklıklarında yapılan ısıtımlarda ise XRD diyagramlarında fark edilir bir değişim gözlenmemektedir. Benzer şekilde 1 ve 2 saatlik çekirdeklendirme sürelerinin farklı kristalizasyon sıcaklıklarında tutulan örneklerin XRD diyagramları üzerinde belirgin bir farklılık gözlenmemektedir (Sekil 6.7). XRD analizleri florapatitin %25'e yükselmesi ile mika ve florapatitin dar bir sıcaklık aralığında bulunmasının, birlikte kristalleşme eğilimini artırdığını göstermektedir.



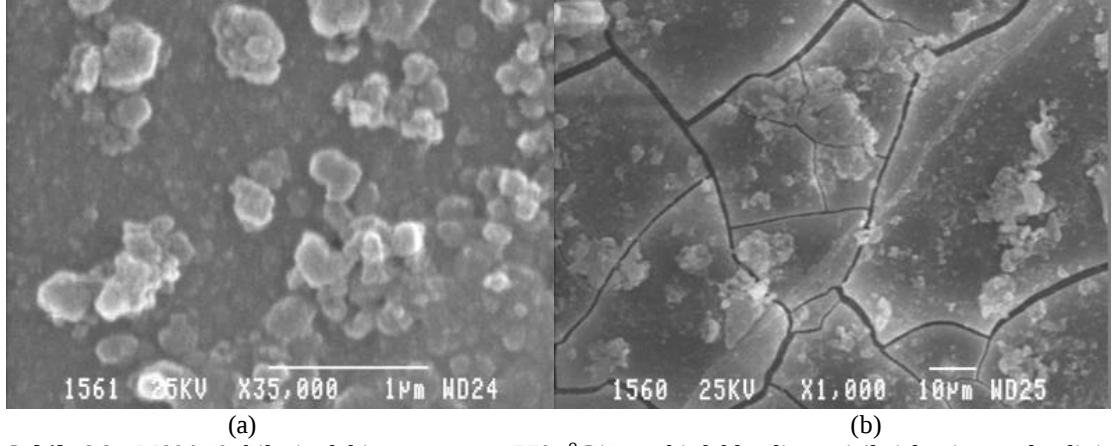
Sekil 6.6. M90A10 Bilesiminin XRD diyagrami (1) döküm (2) 610°C/1s (3) 610°C/1s+760°C/15d (4) 610°C/1s+790°C/15d (5) 610°C/1s+870°C/15d ●: Na-Mika +: Florapatit ?: Bilinmeyen pik



Sekil 6.7. M90A10 Bilesiminin XRD diyagrami (1) 610°C/1s+790°C/15d (2) 610°C/2s+790°C/15d ●: Na-Mika +: Florapatit ?: Bilinmeyen pik

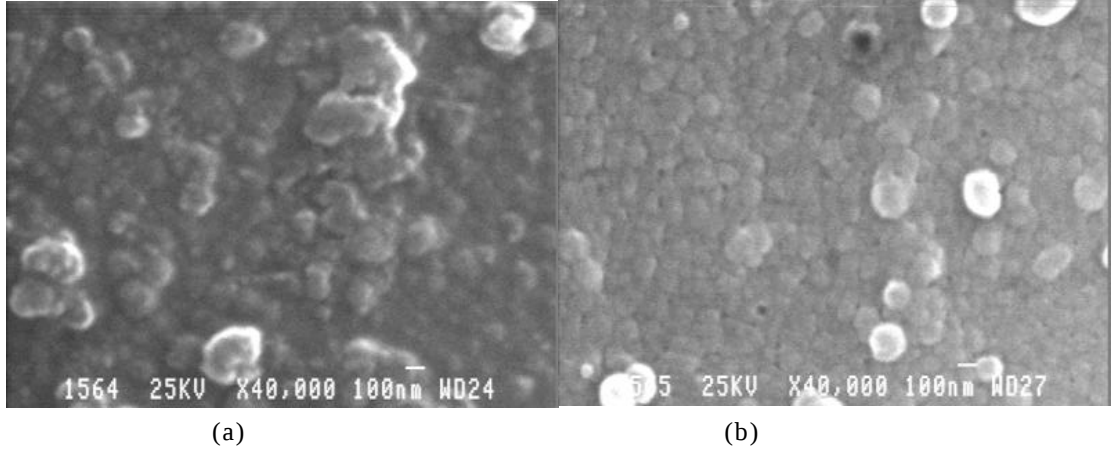
6.4. Mikroyapi Analizleri

Değişik ısıtma işlemlerinin uygulandığı M90A10 bileşiminin mikro yapıları, Şekil 6.8-6.10 da verilmiştir. 570°C de 1 saat çekirdeklenmiş örnekte oldukça yoğun çökeltilerin mevcut olduğu ve yüzeyde mikro çatlakların meydana geldiği Şekil 6.8 den görülmektedir. Bu çatlakların camın ısıtma genleşme katsayısının yüksek ve bu nedenle termal sok direncinin düşük olması sonucu oluşması mümkündür. Bunun yanı sıra XRD diyagramında belirlenen Na-Mikasinin en kuvvetli çizgisi bu malzemede bölgesel bir yüzey kristalizasyonunun meydana geldiğini göstermektedir. Mika ile camsi fazın ısıtma genleşme katsayıları arasındaki farkın da bu tür yüzey çatlaklarına neden olması mümkündür.

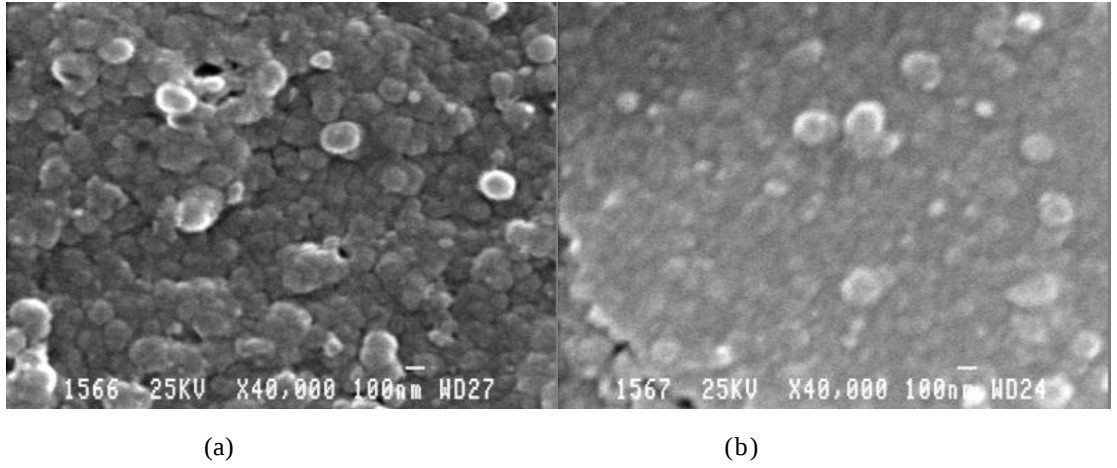


Şekil 6.8. M90A10 bileşimindeki numuneye 570 °C/1s çekirdekendirme ısıtma işlemi uygulandığı durumdaki mikroyapı. (a) x35000 büyütme (b) x1000 büyütme

Mika ve florapatitin birlikte kristalleştikleri 690 ve 720°C de 1 er saat tutulmuş örneklerin mikro yapıları Şekil 6.9 da, üst kristalizasyon sıcaklığı olan 786°C de 1 ve 3 saat tutulmuş örneklerin mikro yapıları ise Şekil 6.10 da gösterilmiştir. Bu mikrograflarda yaklaşık 100-150nm çapında küresel şekilli taneler görülmektedir. EDS analizleri yapılmamakla birlikte bu kristallerin farklı fazlara ait oldukları seçilebilmektedir. XRD analizlerine göre bu fazlar Na-Mikasi ve florapatittir. Kristallerin küresel şekilleri sistemde damlacık şeklinde bir faz ayrışmasının meydana geldiğini ve kristal büyümesinin bu ayrılmış partiküller üzerinden gerçekleştiği kanaatini uyandırmaktadır. Mika içeren cam seramiklerde bu tür bir faz ayrışmasının meydana geldiği değişik çalışmalarda belirtilmiştir. Kristalizasyon sıcaklığının artması ile ve sürenin azaltılması sonucu ve mika yapının önemli derecede modifiye olduğu ayırık küresel partiküllerin yerine masif bir yapının anlaşılmaktadır.

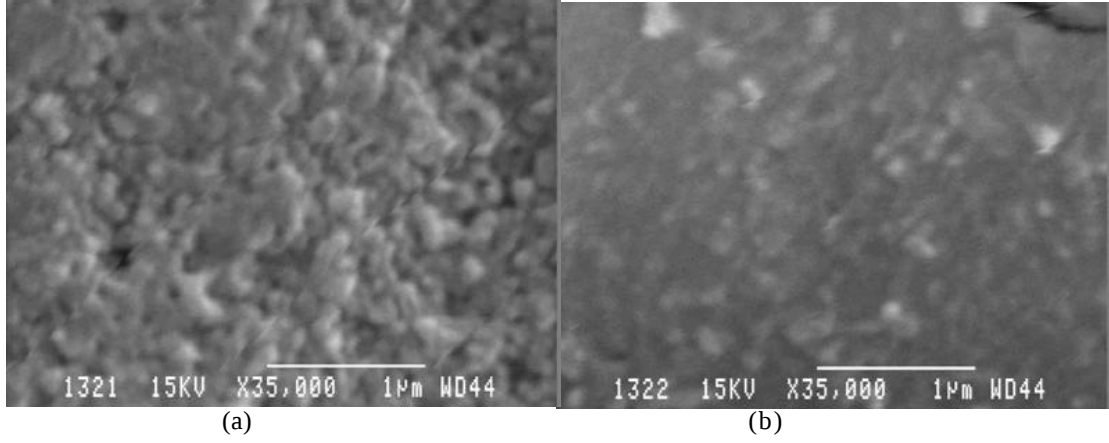


Sekil 6.9. M90A10 bileşimdeki numuneye (a) 570°C/1s+690°C/1s (b) 570°C/1s+720°C/1s ısıtma işlemi uygulandığı durumdaki mikroyapı.



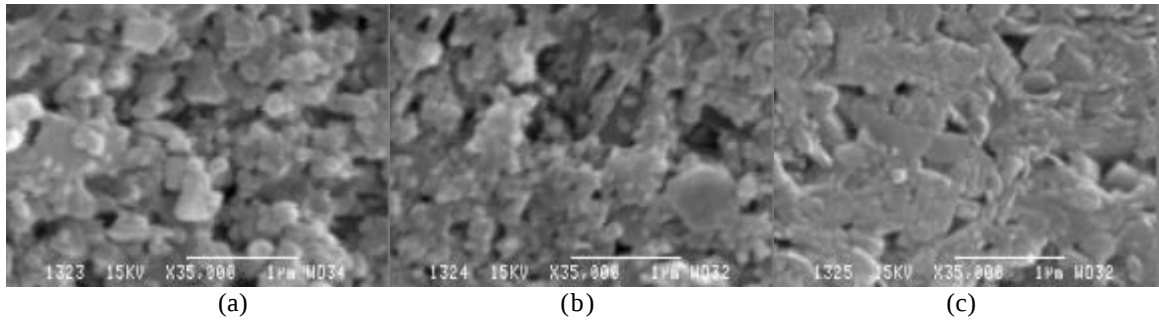
Sekil 6.10. M90A10 bileşimdeki numuneye (a) 570°C/1s+786°C/1s (b) 570°C/1s+786°C/3s ısıtma işlemi uygulandığı durumdaki mikroyapı.

Mika ve florapatitin birlikte kristalleştiği 800°C'de 1 ve 3 saat tutulan örneklerin mikrografları Sekil 6.11'de verilmiştir. 1 saatlik sürede taneli görünümdeki mikro yapının 3 saatte bu görünümü önemli derecede kaybettiği Sekil 6.11'deki mikrograftan anlaşılmaktadır. Bunun yanı sıra tane boyutunun M90A10 bileşimine göre daha küçük olduğu görülmektedir. Çekirdeklenme katalisti etkisi gösteren florapatit miktarındaki artışın faz ayrışmasını ve kristal boyutunu arttırması beklenebilir.

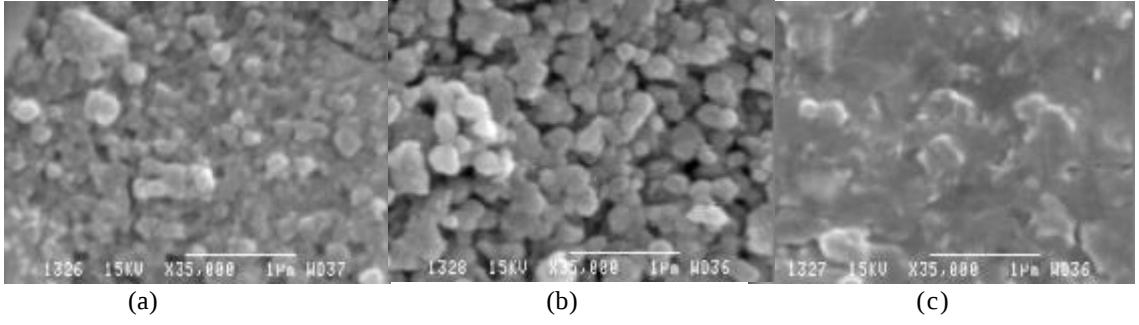


Sekil 6.11. M85A15 bileşimdeki numuneye (a) $610^{\circ}\text{C}/1\text{s}+800^{\circ}\text{C}/1\text{s}$ (b) $610^{\circ}\text{C}/1\text{s}+800^{\circ}\text{C}/3\text{s}$ ısıtım işlemi uygulandığı durumdaki mikroyapı.

Kristalizasyon sıcaklığının DTA diyagramında ekzotermik ısıtım etki sıcaklığının oldukça üstünde olan 1000°C de mika kristallerinin difraksiyon çizgilerinin daha belirgin hale geldiğini ve şiddetlerinin arttığını göstermiştir. Bu durum Sekil 6.12 deki mikroyapıdan da anlaşılmaktadır. Özellikle 1000°C de 2 ve 3 saatlik kristalizasyon işlemlerinin, mika esaslı işlenebilir cam seramikler için literatürde verilen mikro yapıya benzer yapıları oluşturduğu dikkati çekmektedir. Çekirdeklendirme süresinin 2 saate çıkarılması ile mikro yapıda önemli bir değişimin meydana gelmediği Sekil 6.13 de gösterilen mikroyapılardan anlaşılmaktadır.

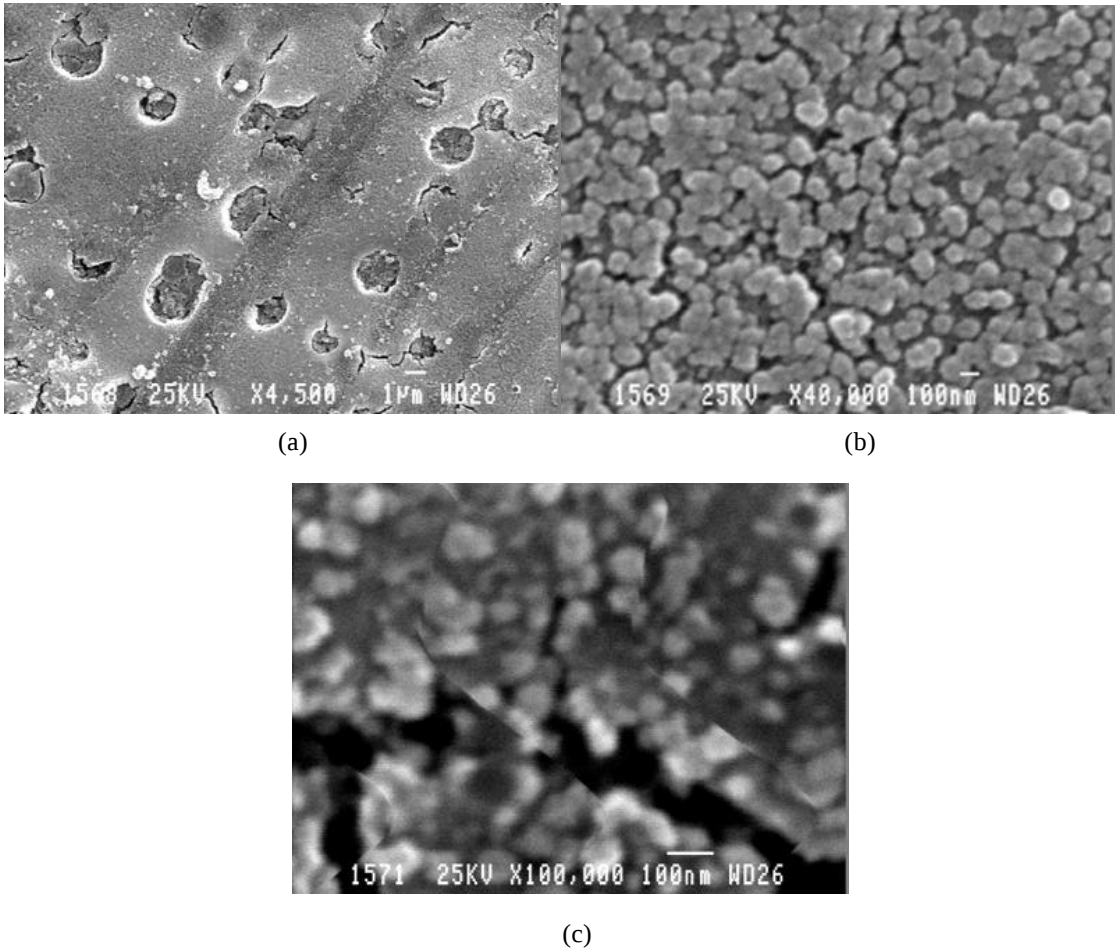


Sekil 6.12. M85A15 bileşimdeki numuneye (a) $610^{\circ}\text{C}/1\text{s}+1000^{\circ}\text{C}/1\text{s}$ (b) $610^{\circ}\text{C}/1\text{s}+1000^{\circ}\text{C}/2\text{s}$ (c) $610^{\circ}\text{C}/1\text{s}+1000^{\circ}\text{C}/3\text{s}$ ısıtım işlemi uygulandığı durumdaki mikroyapı.



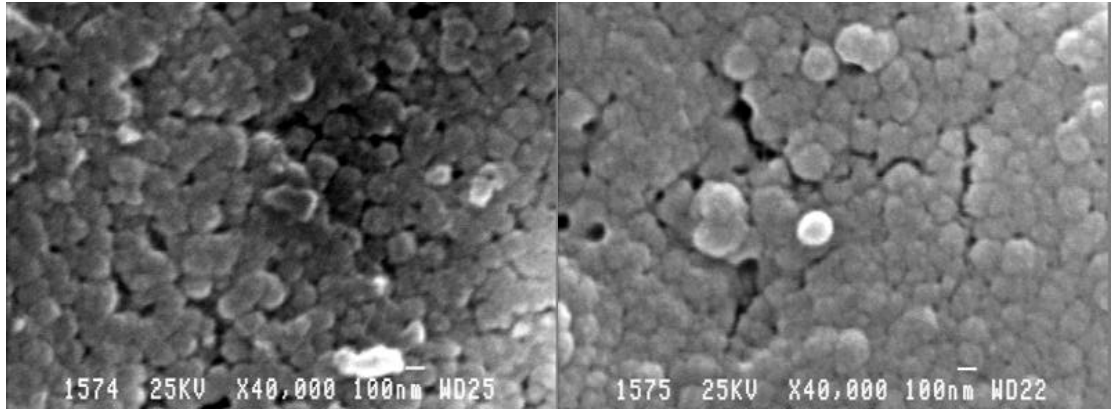
Sekil 6.13. M85A15 bileşimdeki numuneye (a) 610°C/2s+1000°C/1s (b) 610°C/2s+1000°C/2s (c) 610°C/2s+1000°C/3s ısıtma işlemi uygulandığı durumdaki mikroyapı.

610°C de 1 saat çekirdeklenmiş M75A25 camının, düşük ve yüksek büyütme ölçeklerindeki mikroyapıları Şekil 6.14 de görülmektedir. Düşük büyütmedeki, Şekil 6.14a, camsi yapıda damlacık yapısında bir faz ayrışmasının meydana geldiği görülmektedir. Damlacıkların yer aldığı matris fazının yapısı Şekil 6.14c de görülmektedir



Sekil 6.14. M75A25 bileşimdeki numunenin 610°C/1s çekirdeklenmiş durumdaki mikro yapısı (a) x4500 büyütme (b) x40000 büyütme (c) x100000 büyütme

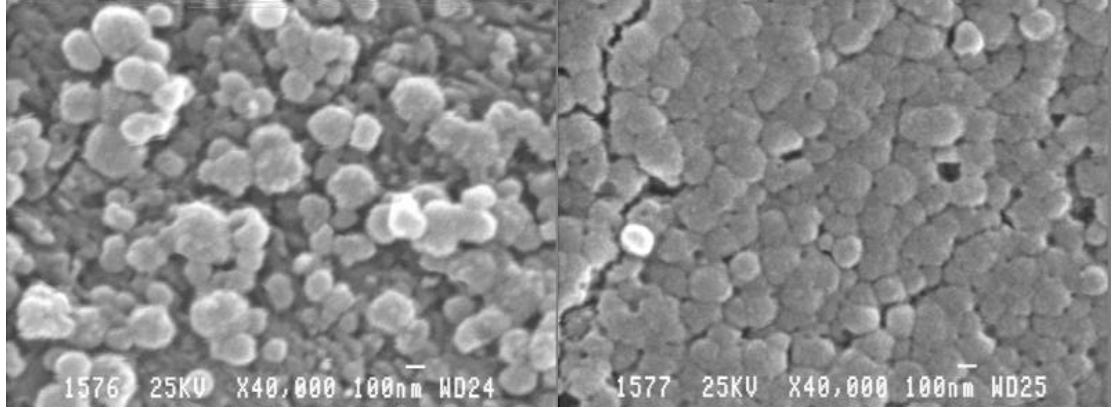
Damlacıklar içinde ikincil bir faz ayrışmasının meydana geldiği açıkça gözlenmektedir. Çekirdeklendirme sonrası mika ve florapatitin birlikte kristallendiği 760 ve 790°C sıcaklıklarında 1 er saat tutulmuş örneklerin mikro yapıları Şekil 6.15 de, üst kristalizasyon sıcaklığı olan 870°C de 1 ve 3 saat kristallendirilmiş örneklerin mikro yapıları ilse Şekil 6.16 da görülmektedir. Çekirdeklendirme aşamasında küresel morfolojide çökelen partiküllerin aynı morfolojide asiri bir büyüme olmaksızın geliştikleri ve artan kristalizasyon süresiyle taneli bir yapı yerine daha masif bir mikro yapının ortaya çıktığı görülmektedir.



(a)

(b)

Sekil 6.15. M75A25 bileşimdeki numuneye (a) 610°C/1s+760°C/1s (b) 610°C/1s+790°C/1s ısıtma işlemi uygulandığı durumdaki mikroyapı

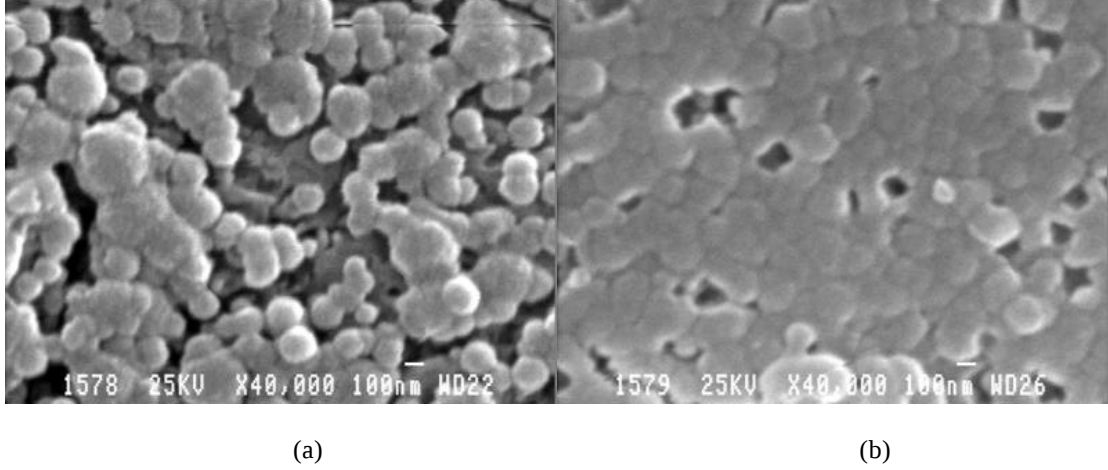


(a)

(b)

Sekil 6.16. M75A25 bileşimdeki numuneye (a) 610°C/1s+870°C/1s (b) 610°C/1s+870°C/3s ısıtma işlemi uygulandığı durumdaki mikroyapı

Çekirdeklendirme süresinin 1 saatten 2 saate çıkarılması durumunda aynı kristalizasyon koşullarında benzer bir mikro yapının oluştuğu ancak damlacıkların birbirleriyle temas derecesinin arttığı Şekil 6.17 den anlaşılmaktadır. Bu ince mikro yapı, literatürde farklı bileşimlerde işlenebilir cam seramikler için verilen mikro yapılardan oldukça farklıdır.



Şekil 6.17. M75A25 bileşimdeki numuneye **(a)** 610°C/2s+870°C/1s **(b)** 610°C/2s+870°C/3s ısıtma işlemi uygulandığı durumdaki mikroyapı

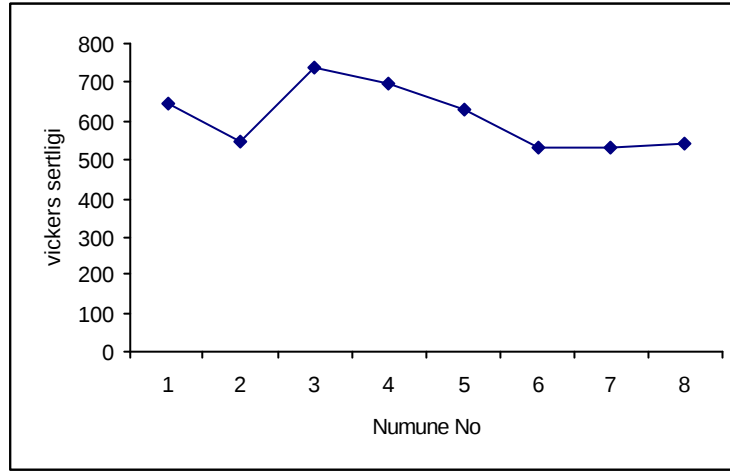
6.5. Mikrosertlik Testleri

M90A10 bileşiminde dökülmüş durumdaki camın 646 H_V olan sertliğinin 570°C de 1 saatlik çekirdeklendirme sonrası 546 H_V ye düştüğü Tablo 6.2 den görülmektedir. Sertlikteki bu düşme muhtemelen cam geçiş sıcaklığının hemen üstünde tutulan camda iç gerilmelerin giderilmesi sonucudur. 660°C de 1 saatlik kristalizasyon sonucu sertliğin 736 H_V ye çıkması bu sıcaklıkta mika ile birlikte çökelen florapatit fazı ile ilgili olabilir. 690-720-786°C de kristalizasyon ile sertlikte gözlenen düşmeler, artan kristalizasyon sıcaklığı ve süresiyle kristallesen mika fazının hacim oranının artmasıyla ilgili olduğu beklenebilir.

Tablo 6.2. 90-10 bileşimi için uygulanan ısıtma işlemleriyle sertlik değişimi

Numune No	ISIL ISLEM	Sertlik (H _V)
1	Cam	646 ±28
2	570°C/1s	546 ±42
3	570°C/1s+660°C/1s	736 ±41
4	570°C/1s+690°C/1s	696 ±23
5	570°C/1s+720°C/1s	630 ±46
6	570°C/1s+786°C/1s	532 ±56
7	570°C/1s+786°C/2s	530 ±7
8	570°C/1s+786°C/3s	540 ±31

M85A15 bileşiminin mikro sertlik değerlerinin kristalizasyon ısı işlem koşullarına bağlı olarak değişimi Tablo 6.3 den görülmektedir. Bu bileşimde de kristalizasyon sıcaklığının ve süresinin artmasıyla sertlikte önemli derecede düşmenin meydana geldiği açıktır. Ancak sertlikteki bu düşme, üst kristalizasyon sıcaklığı olan 800°C den çok bunun 200°C üstünde olan 1000°C de yapılan ısı işlemlerinde meydana geldiği dikkati çekmektedir. XRD diyagramlarında kristalizasyon sıcaklığının 800°C den 1000°C ye çıkarılması ile mika fazının karakteristik çizgilerinin şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda mika fazının hacim oranındaki artış ve mika yapısındaki önemli değişimler sertlikteki ölçülen düşmelerin nedenidir. Şekil 6.11 ve 6.12 de gösterilen mikro yapılar arasındaki farklılık bu kanaati güçlendirmektedir.

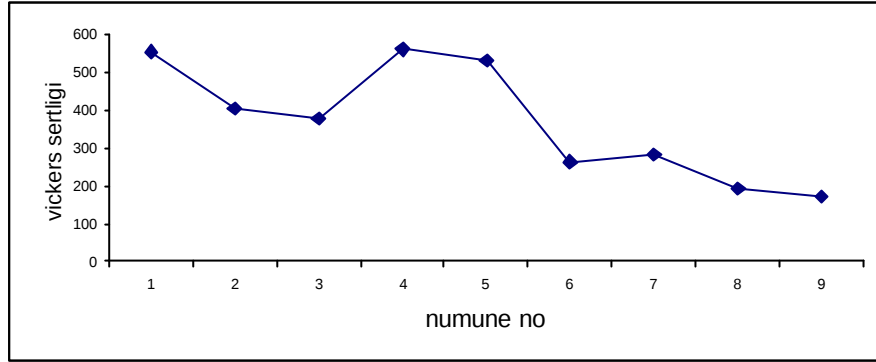


Şekil 6.18. 90-10 bileşimi için uygulanan ısı işlemleriyle sertlik değişimi grafiği

Tablo 6.3. 85 - 15 bileşimi için uygulanan ısı işlemleriyle sertlik değişimi

Numune No	ISIL İŞLEM	Sertlik (H _V)
1	610°C/1s	553 ±0
2	610°C/1s+670°C/1s	403 ±9
3	610°C/1s+755°C/1s	376 ±61
4	610°C/1s+800°C/3s	559 ±68
5	610°C/2s+800°C/3s	530 ±143
6	610°C/1s+1000°C/1s	263 ±19
7	610°C/1s+1000°C/2s	281 ±68
8	610°C/1s+1000°C/3s	192 ±23
9	610°C/1s+1000°C/4s	171 ±39
10	610°C/2s+1000°C/1s	257 ±22
11	610°C/2s+1000°C/2s	260 ±40
12	610°C/2s+1000°C/3s	205 ±29
13	610°C/2s+1000°C/4s	197 ±25

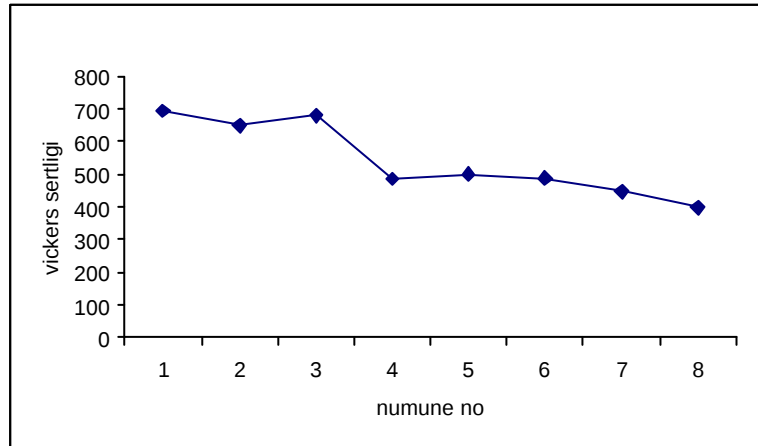
Isil işlem sıcaklık ve süresinin artmasıyla sertlik değerlerinde meydana gelen düşme Tablo 6.4 de verilen M75A25 bileşiminde de berli nemistir. Bu düşme artan sıcaklık ve kristalizasyon sürelerinde çökelen mika fazının miktarındaki artış ile ilgilidir. 1 saatlik çekirdeklendirme ve 3 saatlik kristal büyütme koşulları için üç bileşimin sertlik değerleri karşılaştırıldığında M90A10 bileşiminde 540 ± 31 H_V; M85A15 bileşiminde 559 ± 68 H_V; M75A25 bileşiminde ise 398 ± 46 H_V olduğu görülmektedir.



Sekil 6.19. 85 - 15 bileşimi için sertlik grafiği

Tablo 6.4. 75-25 bileşimi için uygulanan ısıt işlemlerle sertlik değisimi

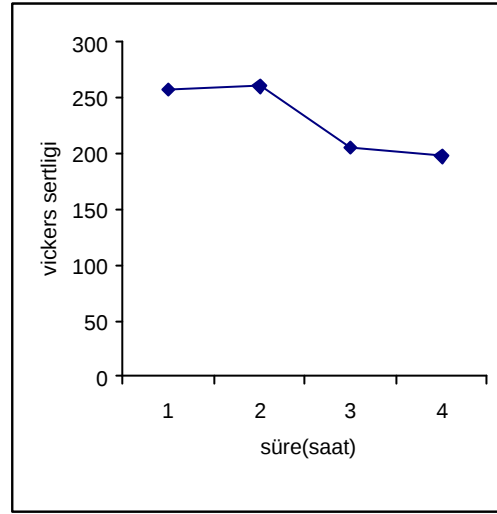
Numune No	ISIL ISLEM	Sertlik (H _V)
1	Cam	694 ±61
2	610°C/1s	648 ±31
3	610°C/2s	680 ±12
4	610°C/1s+760°C/3s	486 ±86
5	610°C/1s+790°C/3s	500 ±42
6	610°C/1s+870°C/1s	487 ±109
7	610°C/1s+870°C/2s	446 ±46
8	610°C/1s+870°C/3s	398 ±46
9	610°C/2s+870°C/1s	438 ±51
10	610°C/2s+870°C/3s	374 ±48



Sekil 6.21. 75-25 bileşimi için uygulanan ısıt işlemlerle sertlik değisimi

M75A25 bileşiminin diğer iki bileşimden daha düşük bir sertliğe sahip olması, mikro yapısal benzerlikler göz önüne alındığında, bu bileşimde mika fazının kristalleşme yüzdesinin diğer iki bileşime göre daha yüksek olduğu kanaatini uyandırmaktadır.

M85A15 bileşiminin 530 H_V olan sertliğinin, kristalizasyon sıcaklığının 1000°C'ye yükseltilmesi ile 192 H_V ye kadar düşmesi ve bu koşullarda XRD diyagramlarındaki mika piklerinin siddetlerinin artması bu kanaati kuvvetlendirmektedir. Bu bulgular çalışılan bileşimlerin kristalleşme eğilimlerinin florapatit oranındaki artış ile arttığı kanaatini uyandırmaktadır.



Sekil 6.22. 85-15 bileşimi için sertlik grafiği 610°C/1s+1000°C/1-2-3-4s

6.6. İşlenebilirlik Testleri

Üst kristalizasyon sıcaklıklarında 1 ve 3 saat tutulduktan sonra, işlenebilirlik özelliği test edilen M90A10 bileşiminin kötü bir işlenebilirlik özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir. 1 saat kristalize edilmiş 10mm kalınlığındaki örnekte yaklaşık 9 dakikalık bir sürede 2mm derinliğinde bir oyuk oluştuktan sonra kırılma meydana gelirken, 3 saat kristalize edilmiş örnekte 3 dakikada yaklaşık 3mm'lik bir delik açıldıktan sonra kırılma görülmüştür. Kırık yüzeylerinin çıplak gözle yapılan incelemelerinde, camsı bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Sertlik test sonuçlarında değinildiği üzere, bu bileşimin kristalleşme eğiliminin ve bu nedenle mikanin hacim oranının düşük olması, kötü işlenebilirliğe neden olmaktadır. Kristalizasyon sıcaklığı ve süresinin artırılmasıyla işlenebilirliğin artması beklenebilir.

Tablo 6.5. Islenebilirlik testleri sonuçları

	1 saat kristalizasyon	3 saat kristalizasyon
M90A10	8,5dak. kırıldı – islenebilirlik kötü	3dak. kırıldı – islenebilirlik kötü
M85A15	2,5dak. kırıldı – islenebilirlik kötü	40sn kırıldı – islenebilirlik mükemmel
M75A25	18dak. kırılmadı – islenebilirlik iyi	3dak. kırıldı – islenebilirlik iyi

M85A15 cam seramiginin islenebilirlik özelliği Tablo 6.5 de özetlenmiştir. 800°C de 1 saatlik kristalizasyon süresinde kötü bir islenebilirlik gösteren ve kırılan malzemede, kristalizasyon süresinin 3 saate çıkarılması ile 40 saniyede yaklaşık 8mm derinliğinde oyuk açılmış ve kırılma meydana gelmiştir. Bu kırılmanın, malzemenin islenebilirlik özelliği ile ilgili olduğu düşünülmemektedir. Titresimler ve yükün hızlı bir şekilde uygulanması, gözlenen kırılmanın muhtemel nedenidir. 800°C deki sertlik değeri ve XRD diyagramında mika fazının şiddeti ile 1000°C deki değerler karşılaştırıldığında, 1000°C de kristalizasyon işleminin uygulanması durumunda, islenebilirlik özelliğinin daha da gelişmesi beklenebilir.

M75A25 bileşiminde yine 10mm kalınlığındaki örnekte 1 saatlik kristalizasyon işleminin ardından herhangi bir çatlama veya kırılma olmaksızın 5mm çapında delik açılabilmiştir. 3 saat kristalleştirilmiş örnekte ise 3 dakikalık delme işleminden sonra kırılma meydana gelmiştir. Ancak bu kırılma kristalizasyon süresinin artmasıyla malzemenin islenebilirlik özelliğinin düşmesinden değil; kristalizasyon sırasında malzemede oluşabilecek muhtemel mikro çatlaklar ve delme koşullarından kaynaklanmaktadır. M85A15 bileşimi ile karşılaştırıldığında M75A25 bileşiminin islenebilirlik özelliğinin daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu bileşimin sertlik değerinin esdeğer koşullarda kristalleştirilmiş M85A15 den daha düşük olmasına rağmen, islenebilirliğin daha kötü olmasının muhtemel nedeni, bu iki bileşimin Şekil 6.11 ve 6.16 da gösterilen mikro yapıları arasındaki farktır.

6.7. Yoğunluk Testleri

Her üç bileşim için kuru, yas ve sudaki ağırlıkları Tablo 6.6 de verilmiştir.

Tablo 6.6. Her üç bileşim için ölçülen kuru, yas ve sudaki özgül ağırlıklar (g/cm³)

Ortam	M90A10	M85A15	M75A25
Kuru	3,887	2,976	2,838
Yas	3,894	2,987	2,846
Su	2,522	1,942	1,878

Bu degerlerin ilgili formülde yerine konulmasi ile elde edilen yogunluk degerleri.

$$M90A10 : 2,823 \text{ gr/cm}^3$$

$$M85A15 : 2,838 \text{ gr/cm}^3$$

$$M75A25 : 2,922 \text{ gr/cm}^3$$

olarak bulunmustur, bilesimdeki florapatit yüzdesi arttikça hazirlanan cam seramigin yogunlugunun da arttigi tespit edilmistir.

6.8. Genel Sonuçlar

- 1- Çalışılan bilesimler cam yapma özelliğine sahip olup, normal sogutma kosullarında kristallesme egilimi göstermeyen saydam cam olusmaktadırlar. Camların ergime ve döküm sıcaklıkları 1200-1350°C arasında olup, artan florapatit oranı ile döküm sıcaklığı düşmektedir.
- 2- Her üç cam bilesiminde de cam geçiş sıcaklığını temsil eden bir tane endotermik ve kristalizasyonunu temsil eden üç tane ekzotermik etkiler DTA diyagramında yer almaktadır. İlk ekzotermik ısıl etki mikanin, ikinci ekzotermik ısıl etki ise florapatinin kristalizasyonunun temsil etmektedir. Ancak ilk kristalizasyon sıcaklığında izotermal ısıl işlemlerle mika ve florapatit birlikte kristallesme eğilimi göstermektedirler. Çok zayıf olan üçüncü ekzotermik ısıl etkinin hangi fazın kristalizasyonunu temsil ettiği belirlenmemekle birlikte XRD diyagramlarında zayıf siddetlerde gözlenen ve karakterize edilemeyen minör bir fazın oluşumu ile ilgili olabilir.
- 3- Çalışılan bilesimlerde florapatit oranı arttığında kristallesme eğiliminin arttığı belirlenmiştir. Her üç bilesimde de oldukça ince bir mikro yapı gelismekte ve artan sıcaklıkla birlikte bu mikro yapıda değişimler gözlenmektedir.
- 4- Cam seramiklerin mikro sertlik degerleri çökelen mika fazının hacim oranının artmasına neden olan yüksek sıcaklık kristalizasyon işlemlerinde düşme göstermekte ve buna paralel olarak islenebilirlik özelliği artmaktadır. Islenebilirlik özelliği sadece cam bilesimi ile değil, literatürde de değilinildiği gibi, mikro yapıya bağlı olarak degismektedir.

6.9. Öneriler

- 1- Üretilen bu işlebilir cam seramik malzeme, tıp alanında implant malzeme olarak da kullanılabilirdiği için in vitro ve in vivo testleri yapılabilir. Ayrıca malzemenin mekanik özelliklerinin karakterizasyonu için eğme testleri, kırılma tokluğu ve aşınma direnci testleri yapılabilir.
- 2- Farklı çekirdeklenendirici katalistleri bileşime eklenerek mikro yapıdaki değişiklikler tespit edilebilir. Ayrıca florapatit yüzdesi artırılmak ve azaltılmak suretiyle özelliklerdeki değişimler daha sağlıklı olarak bulunabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Jones, G.O.**, 1971, Glass, Second Edition, Chapman and Hall Ltd. and, Science Paperbacks, London.
- [2] **McMillan, P.W.**, 1979, Glass-Ceramics, Second Edition, Academic Press, London, New York, San Francisco.
- [3] **Tooley, F.V.**, 1974, The Handbook of Glass Manufacture, Volume II Books For Industry, Inc.
- [4] **Demirkesen, E.**, 1992, Metaldisi Mühendislik Malzemeleri Ders Notlari, ITÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Istanbul.
- [5] **McMillan, P.W.**, 1979, Glass Ceramics, Second Edition , Academic Press, **149-150**.
- [6] **Madhukar, B.B.L., Balkema, A.A.**, 1995.5, Mica and Mica Industry, S.N.P. Srivastava, Rotterdam, **168-172**.
- [7] **Strnad, Z.**, 1986, Glass-Ceramic Materials, Glass-Science and Technology-8, , *Elsevier Science*, **108-110**.
- [8] **Maytalman, E.**, 1998, $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Camlarının Kontrollü Kristalizasyonu ve Cam-Seramiklerin Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, ITÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Istanbul.
- [9] **Harper, C.A.**, 1976, Handbook of Ceramics, Glasses and Diamonds, Technology Seminars, Inc. Maryland, **44-51**.
- [10] **Vogel, W.**, 1994, Glass Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, **300-344**.
- [11] **Chaing, Y.M., Birnie, D.P., Kingery, W.D.**, 1997, Physical Ceramics, John Wiley & Sons Inc, New York.
- [12] **Fanderlik, I.**, 1991, Silica Glass and its Applications, Amsterdam.
- [13] **Pye, L.D., Stevens, H.J., LaCourse, W.C.**, 1993, Introduction to Glass Science, Mc-Graw Hill, London.
- [14] **McColm, I.J.**, 1983, Ceramic Science for Materials Technologist, Leonard Hill, Cambridge.
- [15] **Donald, I.W.**, 1989, Methods for Improving the Mechanical Properties of Oxide Glasses, *Journal of Materials Science* (24), **4177-4208**.
- [16] **Yilmaz, S, Günay, V.**, 1999, Cam-Seramik Malzemeler, *Metalurji Dergisi* (23), **12-17**.
- [17] **Partridge, G.**, 1994, An Overview of Glass-Ceramics. Part 1. Development and Principal Bulk Applications, *Glass Techonology* (35), **116-127**.

- [18] **Göktas, A.A.**, 1993, ÖKTAS, A.A., Cam-Seramikler Dizi Seminerleri 1-7, TÜBİTAK Marmara Arastırma Merkezi Malzeme Arastırma Bölümü, Kocaeli,
- [19] **Günay, V.**, 1990, Sol-Gel Processing of Fibre Reinforced Glass and Glass-Ceramic Matrix Composites, *PhD Thesis*, The University of Sheffield, England.
- [20] **Baik, D.S., No, K.S., Chun, J.S., Cho, H.Y.**, 1997, Effect of the aspect ratio of mica crystals and crystallinity on the microhardness and machinability of mica glass-ceramics, *Journal of Materials Processing Technology* 67, **50-54**.
- [21] **Chen, X., Hench, L.L., Greenspan, D., Zhong, J., Zhang, X.**, 1998, Investigation on Phase Separation, Nucleation and Crystallization in Bioactive Glass-Ceramics Containing Fluorophlogopite and Fluorapatite, *Ceramic International* 24, **401-410**.
- [22] **Lyng, S.**, 1968, The effect of fluoride as a crystallization promoter in glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, *Glass Technology* Vol. 9 No. 6, **179-184**.
- [23] **Cheng, K., Wan, J., Liang, K.**, 2001, Crystallization of $\text{R}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$ glasses with different fluorine source, *Elsevier Science Materials Letters*, **1-6**.

ÖZGEÇMİS

1977 yılında Üsküdar'da dünyaya geldim. 1994 yılında Bursa A.O.S. Fen Lisesi'nden mezun oldum. 2000 yılında ise İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldum. 2000 yılından beri İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans öğrencisiyim.