

66375

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VOLKANİK BAZALT KAYAÇLARINDAN CAM-SERAMİK
MALZEME ÜRETİM KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Şenol YILMAZ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Mart 1997

Tezin Savunulduğu Tarih : 8 Temmuz 1997

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Volkan GÜNAY

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Okan ADDEMİR

Prof. Dr. Serdar ÖZGEN

Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU

Prof. Dr. Osman Tevfik ÖZKAN

Şenol Yılmaz 11.7.1997

Okan Ademir 14.07.1997

Serdar Özgen 14.7.1997

Müzeyyen Marşoğlu 11/07/1997

TEMMUZ 1997

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, çalışma süresince her türlü teşvik ve fedakarlığı esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Volkan GÜNAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın her aşamasında değerli fikir ve önerilerinden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Osman T. ÖZKAN'a, yoğun çalışma temposuna rağmen bana ayırdığı zamandan dolayı teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında her türlü olanaklarından yararlandığım Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Çalışmalar büyük ölçüde TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (MAM) Malzeme Bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Sağladıkları olanaklar nedeniyle Bölüm Başkanı sayın Doç.Dr. Tarık BAYKARA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında bana her bakımdan yardımcı olan başta Teknisyenler Yılmaz EMRE ve Remzi ERSOY olmak üzere tüm MAM Malzeme Bölümü çalışanlarına teşekkürü borç bilirim. Ayrıca çalışmalarına katkılarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Münevver ÇAKI'ya, Seramik Yük. Müh. Esin GÜNAY'a, Metalurji Yük. Müh. Müberra YILMAZ'a, Kimya Yük. Müh. Gülderen GÖĞÜŞ'e, Teknisyenler Hüseyin SEZER ve Ersan DEMİR'e de teşekkür ederim.

Çalışmalarımın yakından ilgilenen başta Yrd. Doç. Dr. Yılmaz KARAKAŞ ile Dr. Ahmet TÜRK olmak üzere diğer tüm çalışma arkadaşlarımı anmayı bir borç biliyorum.

Son olarak, bugünlere gelmemde büyük emekleri geçen, benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ailemi şükranla anarım.

Temmuz 1997

Met. Yük. Müh. Şenol YILMAZ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	ii
SEMBOL LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	xvi
ÖZET	xviii
SUMMARY	xix
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. CAMLARIN YAPILARI VE OLUŞUM KRİTERLERİ	4
2.1 Camların Tanımı	4
2.2 Camların Yapıları	7
2.3 Cam Oluşum Kriterleri	9
2.3.1 Goldschmidt teorisi	10
2.3.2 Zachariasen teorisi	10
2.3.3 Smekal'ın karışık bağlanma teorisi	11
2.3.4 Stanworth teorisi	11
2.3.5 Sun teorisi	13
2.3.6 Rawson teorisi	13
BÖLÜM 3. CAM-SERAMİKLER	15
3.1 Cam-Seramiklerin Tanımı	15
3.2 Cam-Seramiklerin Tarihçesi	16
3.3 Cam-Seramiklerin Bilimsel Önemi	17
3.4 Cam-Seramiklerin Teknolojik Önemi	19
3.5 Camlarda Faz Dönüşümleri	20
3.5.1 Kristalizasyon	21
3.5.1.1 Homojen çekirdeklenme	21
3.5.1.2 Heterojen çekirdeklenme	25
3.5.2 Faz ayrışması	27
3.6 Cam-Seramik Üretimi	30
3.6.1 Klasik cam-seramik üretim yöntemi	30
3.6.1.1 Cam üretimi	30
3.6.1.2 Camın şekillendirilmesi	31

3.6.1.3 Camın kontrollü kristalizasyon ısı işlemi	31
3.6.2 Toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi	36
3.6.3 Isıl işlem prosesiyle fiziksel özelliklerde meydana gelen değişiklikler	37
3.7 Cam-Seramik Üretimi İçin Cam Seçimi	39
3.7.1 Camın ergime ve işlenme özellikleri	39
3.7.2 Camın kimyasal kararlılığı	40
3.7.3 Camın kristalizasyon özelliği	40
3.8 Cam-Seramik Üretiminde Kullanılan Çekirdeklendiriciler ve Özellikleri	41
3.9 Cam-Seramik Sistemleri	42
3.9.1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi (LAS)	42
3.9.2 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi (MAS)	43
3.9.3 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ sistemi	43
3.9.4 Alkali içermeyen yüksek ZnO'li sistemler	45
3.9.5 $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ sistemi	45
3.9.6 Değişik alümina silikat sistemlerinden türetilen cam- seramikler	47
3.9.7 Atıklardan ve doğal kayalardan üretilen cam-seramikler	47
3.9.7.1 Atıklardan üretilen cam-seramikler	47
3.9.7.2 Doğal kayalardan üretilen cam-seramikler	49
3.10 Cam-Seramiklerin Kullanım Alanları	51
3.10.1 Düşük genleşmeli cam-seramikler	51
3.10.2 Altık ve devre uygulamalarında kullanılan cam-seramikler ...	53
3.10.3 Isıya dayanıklı cam-seramikler	54
3.10.4 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan cam-seramikler	55
3.10.4.1 Kernik yerine cam-seramiklerin kullanımı	55
3.10.4.2 Dişçilikte cam-seramiklerin kullanımı	56
3.10.5 Aşınmaya dayanıklı boru, plaka, pompa ve yataklarda kullanılan cam-seramikler	57
3.10.6 İşlenebilir cam-seramikler	57
3.10.7 Bağlanma uygulamalarında kullanılan cam-seramikler	58
3.10.7.1 Cam-seramiklerin metallerle bağlanması	58
3.10.7.2 Metallerin cam-seramiklerle kaplanması	59
3.10.7.3 Cam-seramiklerin bağlanma ortamı	60
3.10.8 Motorlarda kullanılan cam-seramikler	61
3.10.9 Lazerlerde kullanılan cam-seramikler	61
3.10.10 Radyoaktif atıkların depolanmasında kullanılan cam- seramikler	62
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	63
4.1 Deney Programı	63
4.2 Hammaddeler ve Hazırlanması	63
4.3 Ergitme	67
4.4 Diferansiyel Termal Analiz ve Kinetik Çalışmalar	67
4.5 Camların Kontrollü Kristalizasyon Isıl İşlemleri	71
4.6 X-Işınlari Difraksiyon Analizi	72

4.7 Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi	72
4.7.1 Yoğunluk ölçümü	72
4.7.2 Sertlik ölçümü	73
4.7.3 Aşınma deneyleri	74
4.7.3.1 Abrasif aşınma deneyi	75
4.7.3.2 Eroziyon aşınma deneyi	77
4.7.4 Bazalt cam ve cam-seramiklerinin ısı genleşme analizleri	78
4.8 Kimyasal Dayanım	79
4.9 Refrakter Malzemelerde Cam Etkileşiminin Ölçülmesi	80
4.10 Optik ve Taramalı Elektron Mikroskopu ile Mikroyapı Analizleri	83
BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ	84
5.1 Diferansiyel Termal Analiz ve Kinetik Çalışmalar	84
5.2 X-Işınlari Difraksiyon Analizi	89
5.3 Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi	100
5.3.1 Yoğunluk	100
5.3.2 Sertlik	108
5.3.3 Aşınma özellikleri	117
5.3.3.1 Abrasif aşınma	117
5.3.3.2 Eroziyon aşınma	129
5.3.4 Bazalt cam ve cam-seramiklerinin ısı genleşme özellikleri	130
5.4 Kimyasal Dayanım	132
5.5 Refrakter Malzemelerde Cam Etkileşimi	140
5.6 Bazalt Cam-Seramiklerinin Mikroyapıları	146
BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	166
6.1 Sonuçlar	166
6.2 Öneriler	171
KAYNAKLAR	173
ÖZGEÇMİŞ	183

SEMBOL LİSTESİ

T	: Sıcaklık
T_f	: Katılma sıcaklığı
T_g	: Cam geçiş sıcaklığı
T_e	: Ergime sıcaklığı
T_p	: Kristallenme sıcaklığı
T_y	: Yumuşama sıcaklığı
ΔT	: DTA kristallenme piki yüksekliğinin yarısındaki sıcaklık farkı
η	: Viskozite
A, B	: Malzeme sabitleri
R	: Gaz sabiti
E	: Aktivasyon enerjisi
E_a	: Kristallenme aktivasyon enerjisi
E_c	: Viskoz akış aktivasyon enerjisi
R_A, R_o	: İyonik yarıçaplar
E_d	: AOx formülündeki bir oksitin gaz halinde elementlerine ayrılması için gerekli olan enerji
ΔG	: Serbest enerji
ΔG^*	: r^* yarıçapında çekirdekler mevcut olduğunda çekirdeklenmenin olması için aşılması gereken serbest enerji engeli (termodinamik engel)
ΔG^*_{het}	: Heterojen çekirdeklenmede r^* yarıçapında çekirdekler mevcut olduğunda çekirdeklenmenin olması için aşılması gereken serbest enerji engeli (termodinamik engel)
ΔG_v	: Kristal oluşumu ile meydana gelen serbest enerji değişimi

ΔG_a	: Aktivasyon serbest enerjisi (çekirdeklenmeye karşı kinetik engel)
σ_{s-k}	: Sıvı-kristal arayüzey enerjisi
σ_{k-a}	: Kristal-alt tabaka arayüzey enerjisi
σ_{s-a}	: Sıvı-alt tabaka arayüzey enerjisi
r	: Homojen çekirdeklenmede çekirdek yarıçapı
r^*	: Homojen çekirdeklenmede kritik çekirdek yarıçapı
V_m	: Kristal fazın molar hacmi
V_d	: Kristal demetin hacmi
n_s	: Sıvı atomlarının toplam sayısı
I	: Homojen çekirdeklenme hızı
I_{het}	: Heterojen çekirdeklenme hızı
k_B	: Boltzman sabiti
h	: Planck sabiti
θ	: Temas açısı
S_{s-k}	: Sıvı-kristal arayüzeyinin yüzey enerjisi
S_{k-a}	: Kristal-alt tabaka arayüzeyinin yüzey enerjisi
$f(\theta)$	: Temas açısına bağlı olan bir fonksiyon
t	: Zaman
X	: t zamanından sonra kristallenen hacim oranı
n	: Kristallenme türünü tanımlayan üssel değer
k	: Reaksiyon hız sabiti
V	: Frekans faktörü
V_a	: Kristallenme frekans faktörü

- V_c : Viskoz akış frekans faktörü
- β : Isıtma hızı
- W_a : Kuru ağırlık
- W_c : Sıvıdan çıkarılıp kabaca kurulan numunenin ağırlığı
- W_b : Sıvı içerisindeki ağırlık
- d_s : Sıvının yoğunluğu
- P : Uygulanan yük
- d : Piramit izin uzun köşegeni
- $D_n(T)$: T sıcaklıkta numunenin genleşmesi
- $D_s(T)$: T sıcaklıkta sistemin genleşmesi
- $D_\theta(T)$: T sıcaklıkta dilatasyon eğrisinden ölçülen değer
- L_o : Referans uzunluk (20°C'deki numunenin boyu)
- ΔL : Uzunluk farkı
- α : Isıl genleşme katsayısı
- $D_n(T1)$: T1 sıcaklığındaki numunenin boyu
- $D_n(T2)$: T2 sıcaklığındaki numunenin boyu
- $T1, T2$: Numunenin sıcaklığı
- ϕ : Ara açısı
- μ_k : Sürtünme katsayısı

ŞEKİL LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisinin şematik gösterimi	5
Şekil 2.2	A_2O_3 türü oksidin iki boyutlu şematik gösterimi a) kristal yapı, b) gelişigüzel şebeke yapısı	8
Şekil 2.3	Sodyum silikat (Na_2O-SiO_2) camının şematik yapısı	9
Şekil 3.1	Camlarda görülen faz dönüşümleri	21
Şekil 3.2	Çekirdeğin büyümesi ile birlikte serbest enerjide meydana gelen değişim	22
Şekil 3.3	Çekirdeklenme ile aşırı soğuma (ΔT) arasındaki ilişki	25
Şekil 3.4	Katı alt tabaka üzerinde kristal demetin oluşumu	26
Şekil 3.5	Camlarda faz ayrışmasının görüldüğü bileşim-sıcaklık-serbest enerji diyagramı	28
Şekil 3.6	Cam-Seramiklerin ısıtılma işlemi	32
Şekil 3.7	Dilatometrik genleşme metoduna göre T_g ve T_y sıcaklıklarının tesbiti	33
Şekil 3.8	Kristalizasyon gösteren bir camın DTA eğrisi (A: tavlama sıcaklığı, B ve C: kristal fazların ekzotermik pikleri, D: ilk ergimenin endotermik etkisi)	34
Şekil 3.9	Çekirdeklenme ve büyüme hızının sıcaklıkla değişimi	35
Şekil 3.10	Camlarda çekirdeklenme ve kristal büyümesi ile aşırı soğuma arasındaki ilişki	35
Şekil 3.11	Orijinal camlara ve cam-seramiklere ait ısıtılma genleşme eğrileri	38
Şekil 3.12	$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi	43
Şekil 3.13	$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi	44
Şekil 3.14	$Li_2O-MgO-SiO_2$ sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi	44

Şekil 3.15	ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi	45
Şekil 3.16	Li ₂ O-ZnO-SiO ₂ sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi	47
Şekil 4.1	Deneyisel çalışmalar akım şeması	64
Şekil 4.2	a) Trakya Bölgesi bazaltının, b) Batı Karadeniz Bölgesi bazaltının genel görünüşleri	65
Şekil 4.3	a) Bazaltların, b) feldispatın tane boyut dağılım histogramı	66
Şekil 4.4	n değerinin hesaplanmasında kullanılan ΔT 'nin ölçülmesini gösteren DTA kristallenme piki	70
Şekil 4.5	Abrasif aşınma deneylerinde kullanılan cihazın şematik olarak gösterilişi	76
Şekil 4.6	Erozif aşınma cihazının şematik gösterilişi	78
Şekil 4.7	Ara açısının şematik gösterimi	80
Şekil 4.8	Refrakter malzemelerde cam ve curuf etkileşiminin ölçülmesinde kullanılan pota yöntemi	81
Şekil 4.9	Refrakter malzemelerde cam etkileşiminin ölçülmesinde izlenen çalışma programı	83
Şekil 5.1	A ₀ bazalt camının a) 20 °C/dak, b) 15 °C/dak, c) 10 °C/dak ısıtma hızlarında elde edilen DTA diyagramları	85
Şekil 5.2	B ₀ bazalt camının a) 15 °C/dak, b) 10 °C/dak, c) 5 °C/dak ısıtma hızlarında elde edilen DTA diyagramları	86
Şekil 5.3	A ₀ bazalt camlarının a) kristallenme aktivasyon enerjisinin $\ln T_p^2/\beta - 1/T_p$ grafiğinden, b) viskoz akış aktivasyon enerjisinin $\ln T_g^2/\beta - 1/T_g$ grafiğinden belirlenmesi	87
Şekil 5.4	B ₀ bazalt camlarının a) kristallenme aktivasyon enerjisinin $\ln T_p^2/\beta - 1/T_p$ grafiğinden, b) viskoz akış aktivasyon enerjisinin $\ln T_g^2/\beta - 1/T_g$ grafiğinden belirlenmesi	88
Şekil 5.5	Bazalt camlarının tipik bir XRD paterni	90
Şekil 5.6	1100 °C'de 1 saat ısıtma uğratılan B ₀ bazalt camının XRD paterni	96
Şekil 5.7	a) 800 °C'de, b) 900 °C'de, c) 1000 °C'de, d) 1100 °C'de 1 saat ısıtma uğratılan A ₀ bazalt camlarının XRD paternleri	97

Şekil 5.8	700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C’de 24 saat kristal büyütmeye ısı işleminde uğratılan A ₀ bazalt camının XRD paterni	100
Şekil 5.9	800, 900, 1000, 1100 °C’de kristallendirilen cam ve cam-seramik malzemelerin yoğunluklarının kristallenme sıcaklığı ve kimyasal bileşim ile değişimi	104
Şekil 5.10	800, 900, 1000, 1100 °C’de kristallendirilen cam-seramik malzemelerin yoğunluklarının kristallenme sıcaklığı ve feldispat ilavesi ile değişimi	104
Şekil 5.11	700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C’de 1, 2, 3, 4, 5 ve 24 saat kristal büyütmeye ısı işlemlerine tabi tutulan a) A ₀ , A ₁ , A ₂ , A ₃ , b) A ₀ , A _S , A _{AN} cam ve cam-seramik malzemelerin yoğunluklarının kristal büyütmeye ısı işlemi süresi ve kimyasal bileşim ile değişimi	105
Şekil 5.12	700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C’de 1, 2, 3, 4 ve 5 saat kristal büyütmeye ısı işlemlerine tabi tutulan a) A ₀ , A ₁ , A ₂ , A ₃ , b) A ₀ , A _S , A _{AN} cam ve cam-seramik malzemelerin yoğunluklarının kristal büyütmeye ısı işlemi süresi ve kimyasal bileşim ile değişimi	106
Şekil 5.13	800, 900, 1000, 1100 °C’de kristallendirilen cam ve cam-seramik malzemelerin Knoop mikrosertlik değerlerinin kristallenme sıcaklığı ve kimyasal bileşim ile değişimi	112
Şekil 5.14	800, 900, 1000, 1100 °C’de kristallendirilen cam-seramik malzemelerin Knoop mikrosertlik değerlerinin kristallenme sıcaklığı ve feldispat ilavesi ile değişimi	112
Şekil 5.15	700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C’de 1, 2, 3, 4, 5 ve 24 saat kristal büyütmeye ısı işlemlerine tabi tutulan a) A ₀ , A ₁ , A ₂ , A ₃ , b) A ₀ , A _S , A _{AN} cam ve cam-seramik malzemelerin Knoop mikrosertlik değerlerinin kristal büyütmeye ısı işlemi süresi ve kimyasal bileşim ile değişimi	113
Şekil 5.16	700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C’de 1, 2, 3, 4 ve 5 saat kristal büyütmeye ısı işlemlerine tabi tutulan a) A ₀ , A ₁ , A ₂ , A ₃ , b) A ₀ , A _S , A _{AN} cam ve cam-seramik malzemelerin Knoop mikrosertlik değerlerinin kristal büyütmeye ısı işlemi süresi ve kimyasal bileşim ile değişimi	114
Şekil 5.17	800, 900, 1000, 1100 °C’de kristallendirilen cam ve cam-seramik malzemelerin aşınma hızlarının kristallenme sıcaklığı ve kimyasal bileşim ile değişimi	121

Şekil 5.18	800, 900, 1000, 1100 °C’de kristallendirilen cam-seramik malzemelerin aşınma hızlarının kristallenme sıcaklığı ve feldispat ilavesi ile değişimi	121
Şekil 5.19	700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C’de 1, 2, 3, 4, 5 ve 24 saat kristal büyütme ısı işlemlerine tabi tutulan a) A_0 , A_1 , A_2 , A_3 , b) A_0 , A_S , A_{AN} cam ve cam-seramik malzemelerin aşınma hızlarının kristal büyütme ısı işlemi süresi ve kimyasal bileşim ile değişimi	122
Şekil 5.20	700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C’de 1, 2, 3, 4 ve 5 saat kristal büyütme ısı işlemlerine tabi tutulan a) A_0 , A_1 , A_2 , A_3 , b) A_0 , A_S , A_{AN} cam ve cam-seramik malzemelerin aşınma hızlarının kristal büyütme ısı işlemi süresi ve kimyasal bileşim ile değişimi	123
Şekil 5.21	Bazalt cam ve cam-seramiklerinin sürtünme katsayılarının aşınma mesafesi ile değişimi (5 N yük, 5000 devir) a) $\mu_k = 0,23 \pm 0,02$, b) $\mu_k = 0,17 \pm 0,01$	125
Şekil 5.22	Bazalt cam ve cam-seramiklerinin abrasif aşınmada oluşan hasar izlerinin optik mikroskop görüntüleri a) A_{AN} cam, b) A_{AN} 700 °C 1 saat + 1000 °C 4 saat, c) A_2 1100 °C/1 saat, d) A_S cam	126
Şekil 5.23	1000 °C’de 1 saat ısı işleme uğratılan B_0 bazalt cam-seramiğinde oluşan hasar izinin SEM ikincil elektron görüntüsü	128
Şekil 5.24	Cam-seramik malzemelerin eroziv aşınma deneyindeki % ağırlık kayıpları	130
Şekil 5.25	A_0 bazalt cam ve cam-seramiklerinin ısı genleşme eğrileri	131
Şekil 5.26	% 5 HCl ortamında (95 °C’de, 24 saat) A_0 , A_1 , A_2 , A_3 cam ve cam-seramik malzemelerin kimyasal dayanımlarının kristallenme sıcaklığı ve kimyasal bileşim ile değişimi	134
Şekil 5.27	% 5 HCl ortamında (95 °C’de, 24 saat) A_0 , A_1 , A_2 , A_3 cam-seramik malzemelerin kimyasal dayanımlarının kristallenme sıcaklığı ve feldispat ilavesi ile değişimi	134
Şekil 5.28	% 5 NaOH ortamında (95 °C’de, 6 saat) A_0 , A_1 , A_2 , A_3 cam ve cam-seramik malzemelerin kimyasal dayanımlarının kristallenme sıcaklığı ve kimyasal bileşim ile değişimi	135

Şekil 5.29	% 5 NaOH ortamında (95 °C'de, 6 saat) A ₀ , A ₁ , A ₂ , A ₃ cam-seramik malzemelerin kimyasal dayanımlarının kristallenme sıcaklığı ve feldispat ilavesi ile değişimi	135
Şekil 5.30	0,02 N Na ₂ CO ₃ ortamında (95 °C'de, 6 saat) A ₀ , A ₁ , A ₂ , A ₃ cam ve cam-seramik malzemelerin kimyasal dayanımlarının kristallenme sıcaklığı ve kimyasal bileşim ile değişimi	136
Şekil 5.31	0,02 N Na ₂ CO ₃ ortamında (95 °C'de, 6 saat) A ₀ , A ₁ , A ₂ , A ₃ cam-seramik malzemelerin kimyasal dayanımlarının kristallenme sıcaklığı ve feldispat ilavesi ile değişimi	136
Şekil 5.32	Bazalt camı ile refrakterlerin etkileşim bölgesinin fotoğrafla tesbit edilmesi, a) Yüksek alüminalı alümina-silika refrakter, b) Direk bağlı magnezit-krom refrakter, c) Saf magnezit refrakter, d) Magnezit-krom refrakter	140
Şekil 5.33	a) Yüksek alüminalı alümina-silika refrakter tuğla, b) Bazalt camı ile etkileşmiş bölge	141
Şekil 5.34	a) Direk bağlı magnezit-krom refrakter tuğla, b) Bazalt camı ile etkileşmiş bölge	142
Şekil 5.35	a) Saf magnezit refrakter tuğla, b) Bazalt camı ile etkileşmiş bölge	143
Şekil 5.36	a) Magnezit-krom refrakter tuğla, b) Bazalt camı ile etkileşmiş bölge	144
Şekil 5.37	A ₀ bazalt cam-seramiklerinin SEM ikincil elektron görüntüleri a) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 1 saat kristal büyütme, b) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 4 saat kristal büyütme, c) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 1 saat kristal büyütme, d) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 4 saat kristal büyütme, e) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 5 saat kristal büyütme	147
Şekil 5.38	700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 4 saat kristal büyütme ısı işlemine tabi tutulan A ₀ cam-seramiğinin Fe elementi x-ışınları SEM görüntüsü	149
Şekil 5.39	700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 1 saat kristal büyütme ısı işlemine uğratılan A ₀ bazalt cam-seramiklerinin mikroyapıdaki, a) açık renkli bölgelerinin, b) koyu renkli bölgelerinin elektron mikroprob analizi	150

Şekil 5.40	A ₁ bazalt cam-seramiklerinin SEM ikincil elektron görüntüleri a) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 1 saat kristal büyütme, b) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 2 saat kristal büyütme, c) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 3 saat kristal büyütme, d) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 4 saat kristal büyütme	151
Şekil 5.41	700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 4 saat kristal büyütme ısı işlemine tabi tutulan A ₁ cam-seramiğinin Fe elementi x-ışınları SEM görüntüsü	153
Şekil 5.42	700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 4 saat kristal büyütme ısı işlemine uğratılan A ₁ bazalt cam-seramiklerinin mikroyapıdaki, a) açık renkli bölgelerinin, b) koyu renkli bölgelerinin elektron mikroprob analizi	154
Şekil 5.43	A ₂ bazalt cam-seramiklerinin SEM ikincil elektron görüntüleri a) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 4 saat kristal büyütme, b) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 5 saat kristal büyütme	155
Şekil 5.44	700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 4 saat kristal büyütme ısı işlemine uğratılan A ₂ bazalt cam-seramiklerinin mikroyapıdaki, a) açık renkli bölgelerinin, b) koyu renkli bölgelerinin elektron mikroprob analizi	156
Şekil 5.45	A ₃ bazalt cam-seramiklerinin SEM ikincil elektron görüntüleri a) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 1 saat kristal büyütme, b) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 2 saat kristal büyütme, c) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 3 saat kristal büyütme, d) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 4 saat kristal büyütme, e) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 5 saat kristal büyütme	157
Şekil 5.46	A ₅ bazalt cam-seramiklerinin SEM ikincil elektron görüntüleri a) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 2 saat kristal büyütme, b) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 24 saat kristal büyütme, c) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 4 saat kristal büyütme, d) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 5 saat kristal büyütme	159
Şekil 5.47	700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 2 saat kristal büyütme ısı işlemine tabi tutulan A ₅ cam-seramiğinin Fe elementi x-ışınları SEM görüntüsü	161

Şekil 5.48	A_{AN} bazalt cam-seramiklerinin SEM ikincil elektron görüntüleri a) 700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C’de 2 saat kristal büyütme, b) 700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C’de 4 saat kristal büyütme, c) 700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C’de 5 saat kristal büyütme	161
Şekil 5.49	700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C’de 2 saat kristal büyütme ısıtılmasına tabi tutulan A_{AN} cam-seramiğinin Fe elementi x-ışınları SEM görüntüsü	163
Şekil 5.50	700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C’de 4 saat kristal büyütme ısıtılmasına uğratılan A_{AN} bazalt cam-seramiklerinin mikroyapıdaki, a) açık renkli bölgelerinin, b) koyu renkli bölgelerinin elektron mikroprob analizi	163



TABLO LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1	Oksit esaslı camlarda elektronegativiteye bağlı olarak iyonik bağ yüzdesinin değişimi	12
Tablo 2.2	Oksit camlarında bulunan elementlerin elektronegativite değerleri	12
Tablo 2.3	Bazı oksitlerin ergime sıcaklığı, tek bağ mukavemeti ve Rawson parametresi arasındaki ilişki	14
Tablo 3.1	Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ile spinodal ayrışma arasındaki farklılıklar	29
Tablo 3.2	Cam ve cam-seramiklerin ısı genleşme katsayıları ve dilatometrik yumuşama sıcaklıkları	39
Tablo 3.3	Cam-seramik bileşimlerine örnekler	46
Tablo 3.4	Ülkemiz yüksek fırın curufları ve atık uçucu küllerinin ortalama kimyasal bileşim aralığı (% ağırlıkça)	48
Tablo 3.5	Bazaltların kimyasal bileşimleri (kalsine edilmiş, % ağırlıkça)	49
Tablo 3.6	Ülkemiz bazaltlarının kimyasal bileşimleri (% ağırlıkça)	50
Tablo 3.7	Cam-seramik sistemleri ve uygulama alanları	52
Tablo 4.1	Trakya Bölgesi ve Batı Karadeniz Bölgesi bazaltları ile Minareci feldispatının kimyasal bileşimleri (% ağırlıkça)	65
Tablo 4.2	Cam-seramiklerin üretimlerinde kullanılan harmanların kodlama sistemi ve kimyasal bileşimleri (% ağırlıkça)	67
Tablo 4.3	n değerine bağlı olarak kristallenme mekanizmalarının değişimi	69
Tablo 4.4	Üretilen bazalt camlarına uygulanan ısı işlemleri	71
Tablo 4.5	Aşınma hızı hesaplamalarında kullanılan değişken ve bağıntılar	77

Tablo 4.6	Kimyasal dayanım deneylerinde kullanılan çözeltiler, uygulanan sıcaklık ve süreler	79
Tablo 4.7	Refrakter malzemelerin kimyasal analizi	82
Tablo 4.8	Refrakter malzemelerin fiziksel özellikleri	82
Tablo 5.1	Bazalt camlarının DTA ölçümleri	86
Tablo 5.2	Bazalt camlarının kristallenme kinetiği parametreleri	89
Tablo 5.3	Bazalt camlarının kristallenme türünü tanımlayan n değerleri	89
Tablo 5.4	XRD analizlerinde bulunan kristal fazlar ve bu fazların ASTM kart numaraları	92
Tablo 5.5	Bazalt cam ve cam-seramiklerinin yoğunlukları	101
Tablo 5.6	Bazalt cam ve cam-seramiklerinin yoğunluklarının bazı cam ve cam-seramik malzemelerle karşılaştırılması	108
Tablo 5.7	Bazalt cam ve cam-seramiklerinin Knoop mikrosertlik değerleri	109
Tablo 5.8	Bazalt cam ve cam-seramiklerinin Knoop mikrosertliklerinin bazı cam ve cam-seramik malzemelerle karşılaştırılması	116
Tablo 5.9	Bazalt cam ve cam-seramiklerinin abrasif aşınma deney sonuçları	118
Tablo 5.10	Bazalt cam ve cam-seramiklerinin erozif aşınma deney sonuçları	129
Tablo 5.11	Bazalt cam ve cam-seramiklerinin ısı genleşme yüzdeleri	130
Tablo 5.12	Bazalt cam ve cam-seramiklerinin ısı genleşme özelliklerinin bazı cam, seramik ve cam-seramik malzemelerle karşılaştırılması	132
Tablo 5.13	Bazalt cam ve cam-seramiklerinin kimyasal dayanımları	133
Tablo 5.14	Bazalt cam ve cam-seramiklerinin kimyasal dayanımlarının bazı cam ve cam-seramiklerle karşılaştırılması	139
Tablo 5.15	Refrakter tuğlalarla bazalt camı etkileşim değerleri	145

ÖZET

Cam-seramikler, kristallenmeye uygun camların çekirdeklenme ve kristal büyütme aşamalarından oluşan kontrollü kristalizasyonu ile üretilen malzemelerdir. Bileşim ve ısıtma işlem koşullarının uygun olarak seçilmesi ile, amorf olarak üretilen camın mikroyapısında ince taneli ve düzenli dağılmış kristaller içeren porozitesiz malzemelerin üretimi mümkündür. Değişik mühendislik uygulamaları için geliştirilen birçok cam-seramik sistemi vardır.

Bu çalışmada incelenen doğal volkanik bazalt kayalarından üretilen bazalt cam-seramikleri; yüksek mekanik mukavemeti, termal kararlılığı, iyi aşınma direnci ve özellikle alkali ortamlardaki kimyasal dayanıklılığı ile karakterize edilen malzemelerdir.

Ülkemizin farklı iki bölgesinin bazalt kayalarından cam ve cam-seramik malzeme üretimi imkanlarının araştırıldığı deneysel çalışmalarda; feldispat, şeker ve amonyum nitrat katkıları olarak da hazırlanan harmanlara herhangi bir çekirdeklendirici ilavesi yapılmadan bazalt camlarının üretimi, camlaşma ve kontrollü kristalizasyon özellikleri incelenmiştir. 1450-1500°C sıcaklık aralığında dökülen cam örneklerine değişik ısıtma işlemleri uygulanarak, bu ısıtma işlem koşullarında meydana gelen faz dönüşümleri ve mikroyapılar; diferansiyel termal analiz (DTA), x-ışınları difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Bazalt cam ve cam-seramiklerinin yoğunluk, sertlik, aşınma, ısıtma genleşme gibi fiziksel özelliklerinin yanı sıra kimyasal dayanımları da tesbit edilerek, bazaltların kimyasal bileşimleri ile uygulanan ısıtma işlem koşullarının malzeme özelliklerine olan etkileri araştırılmıştır. Ayrıca, farklı bileşimlerdeki refrakter tuğlalar üzerinde bazalt camlarının korozyon etkisi incelenmiştir.

Çalışmalar sonucunda, Ülkemiz bazaltlarından camlaşma özellikleri yüksek, homojen, siyah renkli bazalt camlarının elde edildiği görülmüş olup; uygun ısıtma işlemleri sonucunda bu camların kristallendirilmesi ile de diopsidik-ojit fazının kristallendiği belirlenmiştir. Kristallenme ile bazalt camlarının yoğunluk, sertlik, ısıtma genleşme, aşınma ve kimyasal dayanımlarında önemli ölçülerde artışlar belirlenmiş; genel olarak ısıtma işlem sıcaklığının artırılması ile özelliklerde iyileşmeler görülmüş ve en iyi özelliklere sahip cam-seramiklerin katkısız ve amonyum nitrat katkıları bazaltlarda elde edilebildiği tesbit edilmiştir. Bazalt cam-seramiklerinin mikroyapıları açık olarak belirgin olmayan çok küçük kristallerden oluşmaktadır. Mikroyapı çalışmalarından çekirdeklenme mekanizmasının homojen çekirdeklenme olduğu ve bunun sonucunda da hacim kristallenmesinin gerçekleştiği tesbit edilmiştir. Ayrıca, bazalt camları ile en az etkileşimin magnezit-krom refrakterlerde olduğu belirlenmiştir.

SUMMARY

THE INVESTIGATION OF PRODUCTION CONDITIONS AND PROPERTIES OF GLASS-CERAMIC MATERIALS FROM THE VOLCANIC BASALT ROCKS

Glass-ceramics produced by the controlled crystallization of special glasses are micro-crystalline solids. Crystallization is accomplished by subjecting suitable glasses to a carefully regulated heat treatment schedule which results in the nucleation and growth of crystal phases within the glass. In many cases, the crystallization process can be taken almost to completion but a small proportion of residual glass phase is often present.

In the glass-ceramics, the crystalline phases are entirely produced by crystal growth from a homogeneous glass phase and this distinguishes these materials from traditional ceramics where most of the crystalline materials are introduced when the ceramic composition is prepared although some recrystallization may occur or new crystal types may arise due to solid state reactions. Glass-ceramics are distinguished from glasses by the presence of major amounts of crystals since glasses are amorphous or non-crystalline.

When these materials are fabricated, bodies of desired shapes are formed with conventional glass-forming techniques such as casting, drawing, rolling, blowing and pressing. Conventional crystallization of glasses is almost invariably observed to initiate at the external surfaces, followed by the crystals growing into the amorphous phase and producing a non uniform body of large grain size. For a variety of reasons, it is desirable that the crystals be small (less than 1 micron) and uniform in size. To obtain such small crystals occupying a large volume fraction of the material, a uniform density of nuclei of the order of 10^{12} to 10^{15} per cubic centimetre is required.

It is well known that the addition of nucleating agents is the key for achieving controlled crystallization. The nucleating agents is soluble in the molten glass but during either controlled cooling or reheating of the initially quenched glass it takes part in or promotes structural changes in the glass. The nucleating agents, in some cases, may precipitate out by homogeneous nucleation. The nuclei thus formed can then promote heterogeneous nucleation of major crystal phases.

The most commonly used nucleating agents are TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , also the Pt group and noble metals, and fluorides are used. TiO_2 is often used in concentrations of 4 to 12 wt %; ZrO_2 is used in concentrations near its solubility limit (4 to 5 wt % in most silicate melts). In some cases, ZrO_2 and TiO_2 are used in combination to obtain desired properties in the final crystallised bodies.

The glass-ceramic process comprises the preparation of a homogeneous glass, the shaping of the glass to produce the required articles and, finally, the application of a controlled heat treatment process to convert the glass into a micro crystalline glass-ceramics. In selecting raw materials for the glass-ceramic production, the most important aspect to be taken into account is purity. Since some types of impurity, even in quite small concentrations, could affect the crystallization characteristics of the glass. The glass can be melted in crucibles or pots, but for large scale production melting is carried out in continuous furnaces in which a bath of a molten glass is continually replenished by charging batch into one end of the furnace while molten glass is removed for shaping at the other end of the furnace. After melting and refining stages glass is shaped by various shaping processes. Perhaps the simplest shaping operation available to glass maker is that of casting. Casting processes are useful for glasses having short working ranges, such as alkali free glasses. Flat plates of glass can be produced by rolling or continuous drawing processes. Pressing of glass is used for the production of lens or dish shaped articles. Many types of hollow ware are made by blowing and, with full automatic machines.

A suitable heat treatment process must be applied for conversion of the process involves heating the glass from room temperature to the nucleation temperature. Normally heating rates between 2°C and 5°C per minute will be employed, although for thin glass ware rates as high as 10°C per minute can safely be used. The optimum nucleation temperature generally seems to lie within the range of temperature corresponding with viscosity's of 10^{11} to 10^{12} poises. The temperature within this range which gives optimum nucleation is determined by experimentation. As first approximation, the optimum nucleation temperature lies between glass transition (T_g) point and a temperature 50°C higher than this. Following the nucleation stage, the temperature of the glass is increased at a controlled rate sufficiently slowly to permit crystal growth to occur so that deformation of the glass article will not take place. The upper crystallization temperature for a glass-ceramics is chosen so that maximum crystallization can be achieved without leading to excessive deformation of the material.

One of the notable characteristics of glass-ceramics is the extremely fine grain size and it is likely that this feature is responsible in a large measure for the valuable properties of the materials. In general the average crystal size in useful glass-ceramics is not greater than a few microns and materials with mean crystal sizes as small as 200 to 300 Å are known. In addition to the crystalline phases, there is usually a residual glass phase. This phase does not normally have the same chemical composition as the parent glass since it will be deficient in those oxides which have taken part in crystal formation.

The mechanical strengths of glass-ceramics are generally high compared with ordinary glasses and with other type of ceramics. Composition, applied heat treatments, type and amount of crystalline phases, residual glassy phase, size and morphology of the crystals present are all have an effect on the mechanical behaviour of glass-ceramics.

Basalt is a grey to black, fine grained volcanic rock which is the major constituent of oceanic islands and a common component of the continental masses as well. Chemically it is composed of major oxides: silica, alumina, iron oxide, calcia, magnesia, and of lesser importance, soda, potassia, titania and manganese and phosphorus oxides, as well as trace amounts of other species. Plagioclase feldspar and monoclinic pyroxene, normally augite, are two major minerals, with magnetite, olivine and certain other accessory minerals often present.

Basalt glass and glass-ceramics find wide application in industry as abrasion and corrosion resistant tiles (and other shapes) and mineral wool for heat, noise and fire insulation. In mineral wool application, the crystallization of amorphous fibres impairs their mechanical properties. On the other hand, the literature cited the superior abrasion and chemical resistance of molten basalt. They can be used wherever the transport of material causes mechanical or chemical abrasion.

The aim of the present work is to study the possibilities of glass and glass-ceramic materials production by melting the natural volcanic basalt rocks from Thrace and West Black Sea Regions of Türkiye. Basalts were obtained as a chunk and crushing was carried out in a jaw and conic crushers. The batches of basalt glass were prepared from the Thrace basalt powders without and with the additions of feldspar that called as “Minareci feldspar”, sugar, ammonium nitrate . The amounts of additives were up to 30 % wt, 2 % wt and 4 % wt for feldspar , ammonium nitrate and sugar, respectively. All batches were ground in an agate mortar in order to break the agglomerates, to get homogeneity and to decrease particle size for increased oxidation and reducing state of the melt. The chemical compositions of volcanic basalt rocks and feldspar are given in Table 1.

Table 1. Chemical composition of volcanic basalts rocks and feldspar (wt %).

Compounds	Thrace Region basalt (A)	West Black Sea Region basalt (B)	Minareci feldspar (F)
SiO ₂	45,91	43,00	65,94
Al ₂ O ₃	12,16	10,70	18,16
CaO	9,12	22,00	0,62
FeO + Fe ₂ O ₃	10,74	3,60	0,05
MgO	12,16	1,94	0,07
Na ₂ O	2,63	1,00	1,53
K ₂ O	1,62	2,40	12,68
TiO ₂	2,93	0,23	-
MnO	-	0,21	-
H ₂ O	2,72	15	0,43

Glass samples were prepared by melting the ground homogeneous basalt batches in a platinum crucible, in a laboratory electrical furnace between 1450-1500°C for 1 h. The molten material was cast in graphite or stainless steel moulds (approximately 5 mm high, 10 mm wide and 10 mm long) and annealed at 600°C for 1 h and subsequently cooled to room temperature in the furnace by cooling rate of furnace.

The crystallization of the glasses were carried out by two different heat treatment. In the first one, glasses were directly heated up to 800°C to 1100°C for 1 h. In the second one, the two step heat treatment was applied. First, the nucleation heat treatment was applied at 700°C for 1 h and then the crystal growth was realized at 900 and 1000°C for 1-24 h. The crystallization kinetics were studied by differential thermal analysis (DTA) to determine the activation energies for the crystallization and the viscous flow. Crystalline phases and microstructural changes were studied using X-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscope (SEM). Density, microhardness, wear, thermal expansion and chemical durability studies of basalt glasses and glass-ceramics were done to see the effect of basalt glass compositions and the heat treatment conditions. Furthermore, the corrosive effect of basalt glass on refractory bricks were studied.

The results of the study can be summarised as follows;

- 1) Black coloured homogenous basalt glasses were easily obtained by melting at 1450-1500°C for 1 h.
- 2) The activation energies of the crystallization and the viscous flow were calculated as 238 kJ mol⁻¹ and 413 kJ mol⁻¹ for basalt glasses (A) from the Thrace Region and 265 kJ mol⁻¹ and 442 kJ mol⁻¹ for basalt glasses (B) from the West Black Sea Region.

The dimensionless parameter (n) related to the reaction mechanism by using DTA measurements at different heating rates were found to vary between 4.1 and 9.0, which indicates bulk nucleation in basalt glass by three dimensional growth in all heating rates.

- 3) XRD patterns of all basalt glasses indicate no crystalline peak. XRD patterns of heat treated basalt glass-ceramics with and without the additions of feldspar, sugar and ammonium nitrate at different heat treatment schedules are similar.

The crystalline phases in A-series basalt glass determined by XRD are diopside [Ca, Mg (SiO₃)₂], augite [(Ca, Fe, Mg) SiO₃] and Al-augite [Ca (Mg, Al, Fe) Si₂O₆]. XRD patterns of these phases are very similar and they are usually referred to as one phase named “diopsidic-augite” in the literature. An extra crystalline phase (larnite [(β-Ca₂SiO₄)]) was observed in A-series basalt glasses with no additives heat treated at 1000 and 1100°C for 1 h.

The crystalline phases in B-series basalt glasses determined by XRD are; wollastonite [(CaSiO₃)], Al-diopside [Ca (Mg,Al) (Si,Al)₂O₆] and anorthite [(CaAl₂Si₂O₈)].

Generally, intensities of crystalline peaks in XRD patterns increased slightly when the crystallization temperature and the crystal growth time increased. The increase in the intensities is due to the higher degree of crystallization.

- 4) The densities of basalt glasses and glass-ceramics are in the range of 2.71 to 2.80 g cm⁻³ and 2.87 to 3.09 g cm⁻³, respectively. The increase in densities of basalt

glasses after heat treatment is due to the presence of higher density crystalline phases in basalt glass-ceramics.

5) The Knoop microhardness of basalt glasses and glass-ceramics are in the range of 370.2 to 470.4 kg mm⁻² and 526.2 to 1097.9 kg mm⁻², respectively. The Knoop microhardness values increased when the crystallization temperature and the crystal growth time increased until the temperature exceeds 1000°C, where the glass-ceramic material deforms.

In glass-ceramic materials, B-series have the minimum microhardness values. With the increased addition of feldspar in A series glass-ceramics resulted with a decrease in microhardness values. Glass-ceramics with ammonium nitrate additives have the highest microhardness values in all heat treatment schedules.

6) The abrasive wear rate of basalt glasses and glass-ceramics are in the range of 767.20×10^{-5} to 293.82×10^{-5} mm³ m⁻¹ and 287.26×10^{-5} to 3.35×10^{-5} mm³ m⁻¹, respectively. Lower wear rate were observed with increasing transformation of glasses to glass-ceramics. The abrasive wear rate of A-series glass-ceramics with no additives is 3.35×10^{-5} mm³ m⁻¹ which is the minimum rate and the abrasive wear rate in basalt glass is 495.10×10^{-5} mm³ m⁻¹. There is approximately 148 times a decrease in wear rate with glass to glass-ceramic transformation.

The abrasive wear rate values decreased slightly with increasing the crystallization temperature. The crystal growth time in A-series basalt glasses have no important effect on abrasive wear rate.

7) The minimum and maximum erosive wear rate (as the weight loss) A and B-series glass-ceramics without additives are 2.10 % and 3.16 % , respectively. Furthermore, the erosive wear rate is increased in A-series glass-ceramics with feldspar addition.

8) The mean values of thermal expansion coefficients of A series glass with no additives and its glass-ceramic are 70.0×10^{-7} (1/°C) and 81.0×10^{-7} (1/°C), respectively. There is an increase in the thermal expansion coefficient by the glass-ceramic transformation.

9) The chemical durability of basalt glass-ceramics are higher than that of the basalt glasses. For example, in 5 % HCl the weight losses are in the range of 0,957-1,151 mg cm⁻² and 0,335-0,427 mg cm⁻² for the glasses and glass-ceramics, respectively.

10) The SEM micrographs of basalt glass-ceramics showed a fine crystallized microstructure. This type of microstructure is typical characteristic of the basalt glass-ceramic which is also observed and reported in the literature.

In glass-ceramics, the fine and homogeneous distribution of crystalline phases are desirable for good mechanical and physical properties. To obtain this desired microstructure, it is common to use nucleating agents such as TiO₂, ZrO₂ and P₂O₅. In basalt glass-ceramics such nucleating agent is not needed. The mechanism of volume nucleation and crystallization in basalt glasses are attributed to the presence

of FeO and Fe₂O₃. It was reported in the literature that during melting of basalt rocks, FeO or Fe₂O₃ oxidises to Fe₃O₄ which act as nucleating agent and crystals growth site. This behaviour of basalt glass-ceramics gives advantages over other glass-ceramics where nucleation agents are necessary to obtain similar microstructure.

When the crystallization temperature and the crystal growth time increased, there was no important changes in the microstructure of basalt glass-ceramics.

As a result of this study, it is seen that glass and glass-ceramic materials from Turkish natural volcanic basalt rocks can be produced. Glass-ceramics showed good abrasion resistance, microhardness and chemical durability.



BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

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

Günümüzde hızla gelişen teknoloji, daha hafif ve daha mukavemetli malzemelere olan ihtiyacı giderek arttırmaktadır. Bu amaca yönelik, çok yüksek korozyon direnci, sertlik, tokluk ve mukavemete sahip, düşük yoğunluklu ileri teknoloji malzemeleri olarak isimlendirilen malzemelerin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

Son yıllarda üzerinde çok çalışılan ve büyük gelişmelerin görüldüğü ileri teknoloji seramik malzemeleri başta sivil ve askeri havacılık olmak üzere, kara nakil taşıtlarında, kimya endüstrisinde, elektrik ve elektronik endüstrisinde yalıtım malzemesi olarak metal esaslı malzemelerin yerlerini almaktadır. Bu konuda yürütülen çalışmalar sonucunda, daha çok ve karmaşık şekilli parçaların üretiminin sağlanması ile birlikte bu geçiş hızlanmaktadır.

Genel olarak seramik malzemeler metallere oranla yüksek sıcaklıklarda kimyasal etkilere ve aşınmaya karşı daha dayanıklı ve kullanım yerine göre metal parçalardan daha düşük yoğunluğa sahiptir. Bu avantajlarına karşın geleneksel seramik malzemelerin tokluk ve sünekliklerinin düşük olması, diğer bir ifadeyle son derece gevrek ve kırılgan olmaları kullanım amaç ve alanlarını sınırlamaktadır. Bu durumu düzeltmek için, seramik malzemelerde mikroyapının geliştirilmesi ile mekanik özelliklerin iyileştirilmesi yoluna gidilmektedir. Mekanik özellikleri iyileştirilmiş ve endüstriyel uygulamada metallerin yerine kullanılmaya yönelik ileri teknoloji seramikleri içerisinde en önemli grup cam-seramik malzemelerdir. Kullanılacağı yerin hizmet şartlarına göre geliştirilen cam-seramikler çoğunlukla saf malzemelerin

kariştırılmasıyla üretilmekle beraber, doğal kayaçlardan (bazalt) ve metalurjik atıklardan da (curuf, uçucu kül) retilenilmektedir [2-5].

Cam-seramikler, kristallenmeye uygun camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen çok kristalli malzemelerdir. Kristalizasyon, cam içerisinde kristal fazların çekirdeklenme ve büyümelerini sağlayan uygun ve dikkatli bir ısıl işlem programı ile sağlanır. Bu tür malzemelerin mikroyapıları, sinterleme yolu ile üretilen seramiklerin mikroyapılarına benzer ve bundan dolayı cam-seramik malzemeler esas anlamda seramik malzeme sınıfına girerler. Bu tür malzemelere cam-seramik isminin verilmesi, mikroyapılarının cam malzemedan kristallendirme sonucu oluşmuş olmasındandır [6].

İ yapılarında boşluklar, mikroçatlaklar ve porozite içermeyen cam-seramik malzemelerin kristalizasyon ısıl işlemi sonucunda genellikle kristallenmiş bir yapı yerine, ısıl işlem koşullarına ve cam bileşimine bağlı olarak bir miktar kalıntı camsız faz mevcuttur. Ana cam içinde çökelen kristallerin boyutlarının küçük olması (1 μm dolayında ve 1 μm 'den daha küçük kristaller) bu tür malzemelerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkendir. İstenilen büyüklüklerde ve düzenlerde kristal oluşumunu sağlamak için 1 cm^3 hacimde yaklaşık $10^{12} - 10^{15}$ çekirdek oluşumu gerekmektedir. Bu yoğunlukta ve çoklukta çekirdek sıklığı elde etmek için camın ergitilmesi ve şekillendirilmesi süreci sırasında çeşitli katkılar (ekirdeklendiriciler) kullanılır. En nemlileri TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 ve P_2O_5 oksitleri ile platin grubu metalleri, diğer asil metaller ve floritler olan bu katkılar; çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek camın kristalizasyonunda etkin rol oynamaktadır. Kristal fazların bu çekirdekler üzerinde büyümesiyle, kristalizasyon sırasında bir veya daha fazla sayıda kristal fazın çökelmesi sağlanır. Bu büyümenin morfolojisi çeşitli biçimlerde (dendritik, çubuk, levha, spiral, lamelar, sferülit, epitaksal) olabilir [6-11].

Geleneksel cam şekillendirme yöntemleri (fleme, presleme, çekme, haddeleme, ekstrüzyon, döktüm) ile üretilen cam-seramik malzemelerde amaç, kullanılan çekirdeklendiriciler ile ısıl işlem sıcaklık ve süresinin optimize edilerek, amorf olarak üretilmiş camın mikroyapısında ince taneli ve düzenli dağılmış kristallerin elde edilmesidir [6,12-14].

Camların mikroyapılarında gerekli faz dönüşümlerinin sağlanması ile cam-seramik eldesi Amerika Birleşik Devletleri (A.B.D)'nde Corning Glass Works'da ışığa duyarlı

camlar üzerindeki araştırmalar sonucunda mümkün olmuştur. Bu araştırmalarda karışıma eklenen çekirdeklendirici malzemeler ve uygun ısıl işlemler sayesinde oluşturulan kristal taneleri, mikroyapıda düzenli olarak yayılmış ve cam malzemelerle karşılaştırıldığında daha üstün mekanik özellikler elde edilmiştir. Bu alışma ışığı altında yapılan araştırmalarla cam-seramik malzemeler geliştirilmiş ve ticari ürün haline getirilmiştir. Oksit esaslı çekirdeklendiriciler kullanılarak oldukça ince taneli kristal malzemelerin başarılı bir şekilde geliştirilmeleri diğer tüm camlara ve cam yapıcı malzemelere uygulanmış ve son yıllarda teknolojiye birçok cam-seramik malzeme ve bu malzemelere ilişkin teknolojik yenilik kazandırılmıştır [7,14].

Bu alışmada Trakya ve Batı Karadeniz Bölgelerinden alınan doğal volkanik bazalt kayaçlarından, çekirdeklendirici kullanılmaksızın cam ve cam-seramik malzemelerin üretim imkanları araştırılmıştır. Öncelikle bazalt kayaçları karakterize edilmiş, daha sonra ergitilerek camlaştırılmıştır. Ayrıca, Trakya Bölgesi bazaltlarına değişik oranlarda feldispat, şeker ve amonyum nitrat ilavesiyle de katkılı bazalt camları elde edilmiştir. Üretilen camların Diferansiyel Termal Analizleri (DTA) yapılmış, elde edilen sonuçlar yardımıyla kristallenme kinetikleri çalışılmıştır. Daha sonra bu camlara, değişik sıcaklık ve sürelerde hem direk hem de kademeli ısıl işlemler uygulanarak cam-seramik malzemelere dönüştürülmüştür. Elde edilen cam-seramiklerin x-ışınları difraksiyonu (XRD) ile mineralojik yapı, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile de mikroyapı analizleri yapılmıştır. Cam ve cam-seramik malzemelerin yoğunluk, sertlik, aşınma (abrasif ve erozif), ısıl genleşme gibi fiziksel özelliklerinin yanısıra, kimyasal çözeltilerdeki kimyasal dayanımları tesbit edilmiştir. Farklı bileşimlerdeki refrakter tuğlalar üzerinde bazalt camlarının koroziif etkisi incelenmiş, refrakter malzemelerde bazalt camlarının etkileşiminin meydana getirdiği yapı değişikliklerinin optik mikroskopta görüntüleri alınmıştır. Ayrıca, abrasif aşınma deneylerinde bazalt cam ve cam-seramik malzemelerde meydana gelen hasar izlerinin optik mikroskop ve SEM’de yüzey fotoğrafları çekilmiştir.

BÖLÜM 2

CAMLARIN YAPILARI VE OLUŞUM KRİTERLERİ

2.1 Camların Tanımı

İnsanoğlunun camı ilk kez ne zaman kullandığı konusunda birbiriyle çelişkili iddialar bulunmakla beraber, ilk doğal camın çok eski zamanlarda işlendiği, insan yapısı camın ise ilk olarak milattan önce (M.Ö) 3000-4500 yılları arasında Mezopotamya ve Mısır'da üretildiği bilinmektedir. M.Ö II. yüzyılda bugünkü Suriye'de cam üfleminin keşfedilmesiyle camın günlük yaşamda kullanımı yaygınlaşmış, Romalılar döneminde önceleri kap, daha sonra ise pencere yapımında kullanılır olmuştur. Roma'nın çöküşünden sonra Bizanslılar ve Araplar cam üretiminde öne çıkarken, Venedik X. yüzyılın sonlarından itibaren önemli bir cam merkezi haline gelmiştir. Zaman içerisinde teknolojinin ilerlemesiyle cam teknolojisinde de hızlı gelişmeler olmakla beraber, camla ilgili bilimsel çalışmalar ve bunların teknolojiye uygulanması son yüzyıl içerisinde gerçekleşmiştir [15-18].

Camlar, gelişimleri ile beraber çeşitli şekillerde tanımlanmıştır. Bunlardan bazıları; “kristal olmayan katılar”, “kristallenme olmaksızın bir sıvının katılaşması ile elde edilen malzemeler” ve “kimyasal bileşime bakılmaksızın bir sıvının aşırı soğutulması ile elde edilen bütün amorf katılar” şeklindeki genel ifadelerdir [15,16]. ASTM (American Society for Testing Materials) tarafından cam, “kristallenme olmaksızın rijit koşullara soğutulmuş inorganik ergime ürünü” olarak belirtilmiş ve camla ilgili resmi bir tanımlama yapılmıştır [19,20]. Son zamanlarda bilimsel tekniklerdeki sürekli gelişmeler ile camların sadece ergitme soğutma yöntemiyle üretilmediği; sol-jel, reaktif püskürtme, buhar biriktirme gibi metodlarla da camların elde edilebileceği görülmüştür [7,8,15,20]. Bu yöntemlerle üretilen camlar, ergitme-soğutma yöntemi ile elde edilen camlarla aynı kimyasal bileşime ve genellikle aynı özelliklere sahiptirler [20].

boyunca çok belirgin bir şekilde küçülür ve yoğunluk artışı meydana gelir. T_f sıcaklığının altında soğutmaya devam edildiğinde düz bir hat boyunca (C-D) hacimsel küçülme daha düşük bir hızda devam eder. Eğer soğuma hızı yeterince yüksek ise ve sıvı aşırı soğutulursa T_f sıcaklığında kristallenme meydana gelmez, B-E aralığında aşırı soğumuş sıvı oluşur. Aşırı soğumuş sıvının hacmi B-E hattı boyunca azalmaya devam eder ve aynı zamanda viskozite E noktasına (T_g sıcaklığına) erişilene dek artar. Hacim sıcaklık eğrisinin eğiminde değişimin meydana geldiği bu sıcaklık (T_g) “cam geçiş sıcaklığı” veya “dönüşüm sıcaklığı” olarak isimlendirilir. Malzeme yalnızca T_g sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda cam özelliği taşır. T_g sıcaklığındaki viskozite çok yüksek olup yaklaşık olarak 10^{13} poise (poise = $1/10$ Ns/m²) mertebesinde [20-24]. Bu viskozite değeri aşırı soğumuş sıvıdaki çekirdeklerin kristal şekline dönüşümünü sağlayacak yeniden düzenlenme için çok yüksektir [21]. T_g sıcaklığından sonra sıcaklığın azalması ile hacimsel değişim yaklaşık olarak kristalin malzemelerde olduğu gibidir. T_g sıcaklığına karşılık gelen E noktasının konumu soğuma hızına bağlı olarak değişir. Bu nedenle E noktasını (veya T_g sıcaklığını) sabit bir nokta olarak değil, “dönüşüm aralığı” olarak tanımlamak daha doğrudur [20-24].

Cam oluşum prosesi viskozitenin sürekli değişimi ile karakterize edilir. Viskozite zaman ve sıcaklıkla değişir. Sıcaklığa karşı viskozitenin değişimi genellikle aşağıdaki denklemle verilmektedir [20]:

$$\eta = A \exp (E_c / RT) \quad (2.1)$$

Denklemden A cam için sabit bir değer, T sıcaklık (K), R gaz sabiti ve E_c viskoz akış aktivasyon enerjisidir. Camlarla ilgili bazı önemli viskozite değerleri aşağıda verilmiştir [7,8,22,25].

- | | |
|-------------------|--|
| - Erime bölgesi | : $\eta = 10^{1.5}-10^{2.5}$ poise (cam harmanının tamamen eridiği ve camın hazırlandığı sıcaklıktaki viskozite) |
| - Damla noktası | : $\eta = 10^3$ poise (camı şekillendirmek için alınan damlanın viskozitesi) |
| - Çalışma aralığı | : $\eta = 10^4-10^8$ poise (şekillendirmenin başladığı viskozite) |
| - Akma noktası | : $\eta = 10^5$ poise (camın bir yüzeyde akmaya başladığı nokta) |

- Sinterleşme noktası : $\eta = 10^6$ poise (cam parçalarının birbirine yapıştığı nokta)
- Yumuşama noktası : $\eta = 10^{7,65}$ poise (standart çap (0,5-1 mm) ve uzunluktaki (220 mm) cam elyafın kendi ağırlığı ile uzunluğunun 1 dakikada 1mm arttığı sıcaklık)
- Tavlama noktası : $\eta = 10^{13,4}$ poise (camdaki gerilmelerin 15 dakika içinde kalktığı nokta)
- Gerilme noktası : $\eta = 10^{14,6}$ poise (camdaki gerilmelerin 4 saatte kalktığı nokta)

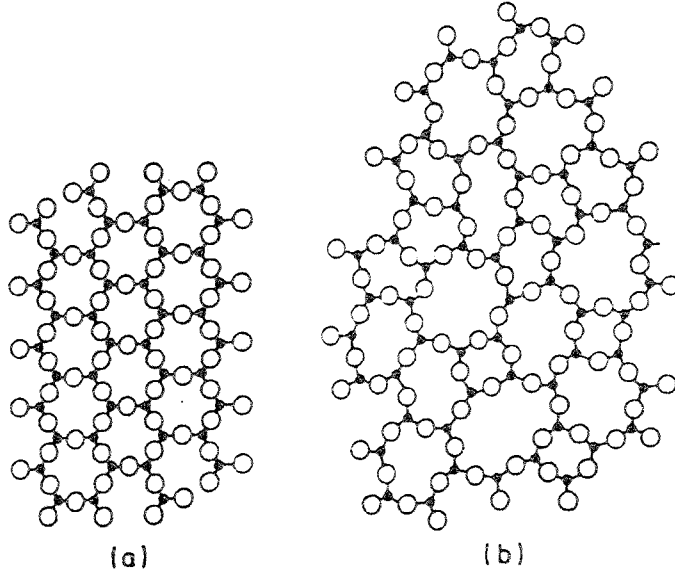
Camlaşma gösteren malzemelerin hacim-sıcaklık-viskozite ilişkileri gözönüne alınarak camları “sıvı halden soğutma esnasında herhangi bir sıcaklıkta birden fazla faza ayrışma ve kristalizasyon gibi süreksizlik göstermeyen, aynı zamanda soğumayla beraber viskozitesinde sürekli bir artış olan, düzensiz bir atom yapısına sahip amorf katı hal” şeklinde de tanımlamak mümkündür [22].

2.2 Camların Yapıları

Camların yapılarını açıklamaya yarayan birçok model ve yaklaşım geliştirilmiştir. Bunların en önemlisi, amorf bir malzemenin üç boyutlu yerleşimini açıklayan gelişigüzel şebeke modelidir. Bu modele göre camlar, belirli bir simetrisi ve tekrarı olmayan üç boyutlu şebekeler olarak görülür. Oksit esaslı camlarda bu tekrarı olmayan şebekeler oksijen polihedralarından oluşur. Camlaşma olayı ile ilgili ilk teorilerden birini ortaya atan Zachariasen’in gözlemleri bu modeli desteklemektedir. Bu gözlemlerden bazıları aşağıda ifade edilmiştir [7,8,15,23].

- X-ışınları difraksiyonu ile camlarda periyodik ve simetrik yapının olmadığı gözlenmiştir.
- Camın yapısındaki oksit ağlarının gelişigüzelliği, camın kristal halden daha yüksek iç enerjiye sahip olmasına neden olur.

Şekil 2.2’de A_2O_3 türü bir oksitin gelişigüzel şebeke ve düzenli kristal yapıları arasındaki farklılıklar görülmektedir. Her iki durumda da yapılar AO_3 üçgenlerinden oluşmaktadır. Amorf yapılı malzemeler olan camların kristal malzemelerde görülen ve periyodik olarak tekrarlanan düzenli yapıları yoktur. Birkaç üniteden meydana gelen ve boyutları 100 Å’un altında olan küçük kristalitlerin yapılarında yer almasına rağmen genelde “kısa mesafeli düzen” gösterirler [7,8,20,23].



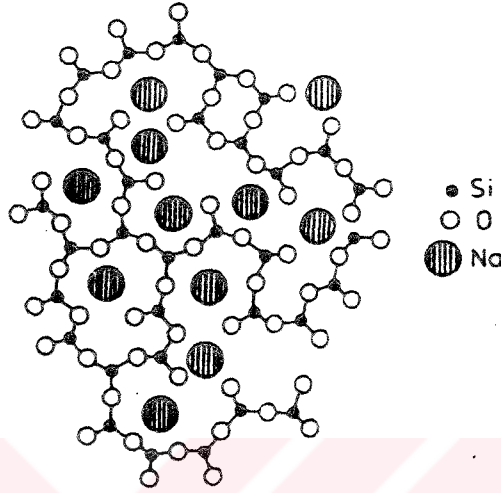
Şekil 2.2 A₂O₃ türü oksidinin iki boyutlu şematik gösterimi
a) kristal yapı, b) gelişigüzel şebeke yapısı [20].

Şekil 2.2'den görülebileceği gibi, gelişigüzel şebeke yapısı kristal yapıdan farklılıklar göstermektedir. Bağ açılarındaki küçük sapmalar x-ışınları difraksiyonunda kristal paternlerin elde edilemeyeceği kısa mesafeli düzene sahip periodik olarak tekrarlanmayan gelişigüzel şebeke yapısının oluşmasına yol açar. Örneğin SiO₂ camında Si-O-Si bağ açısındaki değişimler, yani gelişigüzellik değeri $\pm \% 10$ 'dur [7].

Genelde cam yapıcı oksijen polihedrası üçgen veya tetrahedradır ve bu tür polihedrayı oluşturan katyonlar “cam veya şebeke yapıcı katyonlar” olarak isimlendirilir. Mükemmel bir cam yapıcı olan SiO₂'nin yanısıra B₂O₃, GeO₂, P₂O₅, As₂O₅ gibi oksitler en önemli cam yapıcılardır. Alkali silikatlar camları kolayca oluşturur ve alkali iyonları yapı içerisinde gelişigüzel konumlara dağılırlar. Bu dağılım için en önemli kriter elektriksel olarak toplam yükün sıfır olması koşuludur. Şekil 2.3'de sodyum-silikat camının şematik yapısı görülmektedir [7,8,15,20].

Cam malzemelerde bir başka grup oksitler ise şebeke ağ yapısını bozarak daha yoğun dizilmiş bir düzen oluştururlar. Bu tür oksitlere “şebeke modifiye edici oksitler” adı verilmektedir. Modifiye edici oksitlerin iyonları gelişigüzel şebeke yapısındaki tetrahedraların birleştikleri noktalardan içeri girerek şebeke yapısını koparıp, arayer boşluklarında rastgele biçimde yer alırlar. Bu tür modifiye edici oksitlerin başında Na₂O, CaO, K₂O gibi alkali oksitlerin gelmesinin yanısıra MgO, BaO, Li₂O de bu

gruba girmektedir. Şekil 2.3’de sodyum-silikat camında modifiye edici olarak kullanılan Na_2O ’daki Na^+ iyonlarının yapı içerisindeki dağılımı görülmektedir. Yapıya çok sayıda Na_2O ’nun girmesi durumunda bunların her biri Si-O bağlarını koparır ve tetrahedralardaki doymamış oksijen iyonları tarafından nötralize edilirler [7,8,15,20].



Şekil 2.3 Sodyum-silikat ($\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$) camının şematik yapısı [20].

Camların yapılarında yer alan diğer bir oksit grubuna da “ara oksitler” veya “şartlı cam yapıcılar” adı verilir. Tek başlarına cam yapma özellikleri olmayan bu oksitler cam şebekesinin oluşumunda yer alabilirler. Al_2O_3 , PbO , BeO , TiO_2 , ZrO_2 gibi oksitlerin yer aldığı ara oksitler grubu, hem şebeke yapıcı hem de modifiye edici oksit görevini görebilmektedir [7,15,21].

2.3 Cam Oluşum Kriterleri

Cam yapısının oluşabilmesi için ergime sıcaklığının altına hızlı bir şekilde soğutma yapıp, aşırı soğumuş sıvının kristalizasyonunun önlenmesi gerekir. Bu nedenle kristalizasyon hızı cam oluşumunu kontrol eden önemli bir faktördür [26].

Camlaşan malzemelerde kristalizasyon hızı çok düşük olmalıdır. Eğer bir malzeme, camsı amorf yapıda katılaşması için yeterli hızda soğutulamaz ise kristallenme meydana gelir [16,27].

Oksit esaslı malzemelerin cam oluşturma eğilimleri için değişik araştırmacılar tarafından önerilen teoriler şunlardır:

1. Goldschmidt Teorisi
2. Zachariasen Teorisi
3. Smekal Teorisi
4. Stanworth Teorisi
5. Sun Teorisi
6. Rawson Teorisi

2.3.1 Goldschmidt teorisi

Goldschmidt 1926 yılında, A bir metal katyonunu göstermek üzere A_mO_n genel formülü ile ifade edilen bir oksit için camlaşma eğilimiyle iyonik yarıçaplar arasında bir ilişki olduğunu tesbit etmiştir. Cam yapıcı oksitlerde $R_A/R_O = 0,2 - 0,4$ arasındadır. Oksit esaslı iyonik bileşiklerde iyonik yarıçapların oranı koordinasyon sayısını belirler. $R_A/R_O = 0,225$ ile $0,414$ arasında olduğunda koordinasyon sayısı 4 olmakta ve silikat camlarının çoğunda görülen şebeke yapısı oluşturarak camlaşmayı teşvik eden tetrahedral yapı ortaya çıkmaktadır [15,24,28].

2.3.2 Zachariasen teorisi

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

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

A_2O ve AO şeklinde formülleri olan oksitler bu kurallara uymadıklarından cam meydana getirmezler. Periyodik tablodaki grup I ve II elementlerinin cam yapamaması bunu doğrulamaktadır. A_2O_3 oksitleri, eğer oksijenler her A atomu etrafında üçgenler oluşturacak olurlarsa; AO_2 ve A_2O_5 oksitleri, eğer oksijenler her A atomu etrafında tetrahedra oluştururlarsa ve AO_3 ile A_2O_7 oksitleri de, eğer oksijenler

her A atomu etrafında oktahedra oluştururlarsa Zachariasen' in kurallarına uyarak cam meydana getirirler. B_2O_3 ve As_2O_3 yapısı üçgen ünitelerden (AO_3) meydana gelmiş camlar için uygun bir örnektir. SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 ise tetrahedral ünitelerden (AO_4) oluşmuştur [7,15,24,29].

2.3.3 Smekal'ın karışık bağlanma teorisi

Smekal'a göre kusursuz kovalent bağlar, kesin bir şekilde belirlenen bağ uzunluklarına ve bağ açlarına sahiptir. Bu durum, camda atomların gelişigüzel düzenlenmesi ile zıtlık teşkil etmektedir. Sabit ve rijit yönleri ile tamamen kovalent bağlar (elmasdaki C-C bağları) yönsel karaktere sahip olmayan tamamen iyonik veya metalik bağlardaki gibi düzensiz yapılara izin vermez. Oysaki karışık bağların varlığı camlarda olduğu gibi gelişigüzel düzenlenmeye yol açar. Bir malzemede karışık kimyasal bağlanmanın olması, cam oluşumu için gereklidir. Smekal karışık bağlanma ile camlaşan maddeleri aşağıdaki gibi üç gruba ayırmıştır [15,23,24].

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

2.3.4 Stanworth teorisi

Stanworth 1946, 1948 ve 1952 yıllarında yapmış olduğu bir seri çalışmasında oksitler için, oksitin camlaşma kabiliyeti ve A-O bağının kovalentlik derecesi arasında kantitatif bir ilişki olduğuna dikkat çekmiştir. Pauling ise 1945'de iki elementin elektronegativite değerleri arasındaki farklılığın bağın iyoniklik yüzdesinin bulunmasına yardımcı olduğunu ifade etmiş ve daha küçük farklılığın daha fazla kovalent karakterde bağların oluşumuna yol açtığını belirtmiştir. Tablo 2.1'de elektronegativite değerleri arasındaki farka bağlı olarak iyonik bağ yüzdesinin değişimi verilmiştir [23]. Si ve O'nin elektronegativiteleri sırasıyla 1,8 ve 3,5'dir. İki elementin elektronegativiteleri arasındaki farklılık değeri 1,7'dir ve bu da Si-O bağının iyonik bağ yüzdesinin % 50 olduğunu belirtir.

Camlarda yaygın bir şekilde bulunan bazı elementlerin elektronegativite değerleri Tablo 2.2'de verilmiştir. Tablo'da Stanworth'a göre elementler 3 grupta sınıflandırılmıştır. Birinci grupta tek başlarına eritildikleri zaman camlaşan kuvvetli cam yapıcı elementler vardır. Üçüncü gruptaki elementlerin oksitleri camlardaki gelişigüzel şebeke yapısını modifiye edici oksitlerken, ikinci gruptaki elementlerin oksitleri de tek başlarına cam yapma özellikleri olmayan, ancak cam şebekesinin oluşumunda yer alabilen ara oksitler'dir.

Stanworth kriteri bütün oksit camları için aynı sonuçları vermemektedir. Sb, Si ile aynı elektronegativiteye (1,8) sahiptir, fakat Sb_2O_3 camını elde etmek SiO_2 camına göre daha güçtür. Oksit camlarının dışında bu kriter pek geçerli değildir. Se-Se bağı tamamen kovalent iken, Se kolayca camlaşır. Ayrıca Be-F bağı % 80 iyoniktir ve BeF_2 kolayca cam yapabilir.

Tablo 2.1 Oksit esaslı camlarda elektronegativiteye bağlı olarak iyonik bağ yüzdesinin değişimi [23].

İki elementin elektronegativiteleri arasındaki fark	% iyonik bağ
0,2	1
0,4	4
0,6	8
0,8	15
1,0	22
1,2	30
1,4	39
1,6	47
1,8	55
2,0	66
2,2	70
2,4	76

Tablo 2.2 Oksit camlarında bulunan elementlerin elektronegativite değerleri [15,23].

1. Grup	2. Grup	3. grup
B 2,0	Be 1,5	Mg 1,2
Si 1,8	Al 1,5	Ca 1,0
P 2,1	Ti 1,6 (1,5)*	Sr 1,0
Ge 1,8	Zr 1,6 (1,4)*	Ba 0,9
As 2,0	Sn 1,7 (1,8)*	Li 1,0
Sb 1,8 (1,9)*		Na 0,9
		K 0,8
		Rb 0,8

Stanworth'un 1948 yılında yapmış olduğu Tablo 2.2'deki değerlerden (*) işaretli olan değerler 1960'da Pauling tarafından düzeltilmiştir [23].

2.3.5 Sun teorisi

Sun tarafından ileri sürülen kriter, oksitlerdeki tek bağ mukavemeti ile ilgilidir. Bir malzemede kristallenme atomik yeniden düzenlenme sonucu meydana geldiğinden, kristallenme sırasında bazı bağların kopup yeniden düzenlenmeleri gereklidir. Bağlar ne kadar kuvvetli olursa yeniden düzenlenme o kadar yavaş olacak ve cam oluşumu kolaylaşacaktır [15,23,24,28].

AO_x formülündeki bir oksitte A-O bağ mukavemeti, oksitin gaz halinde elementlerine ayrılması için gerekli olan enerji (E_d) değerleri yardımıyla bulunmaktadır. E_d değerlerinin kristalde veya camda A atomu etrafındaki oksijen atomlarının sayısına (koordinasyon sayısı) bölünmesi ile A-O bağının tek bağ mukavemeti hesaplanır [15,23,24]. E_d değerleri spektroskopik ölçümlerden elde edilir [15]. Hesaplanan bağ mukavemetleri Tablo 2.3'de verilmiştir. Tablo incelendiğinde bağ yapıcı oksitlerin tek bağ mukavemeti değerlerinin modifiye edici ve ara oksitlere göre daha büyük olduğu görülmektedir.

2.3.6 Rawson teorisi

Sun tarafından ileri sürülen tek bağ mukavemeti yerine bağ mukavemeti ile ergime sıcaklığı arasında ilişki kuran Rawson kriteri daha doğru ve hassas sonuçlar vermektedir. Bu kritere göre Rawson parametresi olarak isimlendirilen bağ mukavemeti / ergime sıcaklığı (K) oranı, bağların kopması için gerekli olan ısı enerjisinin bir ölçüsüdür.

Sun teorisi bütün AO_x formülündeki oksitler için geçerli değildir. Örneğin Sun teorisi CO_2 'e uygulandığında, C-O bağ mukavemeti 120 kcal/mol olmasına rağmen, CO_2 molekülleri cam yapmazlar. C-O bağ mukavemeti moleküller arası zayıf Van der Waals kuvvetlerine sahip CO_2 için cam oluşumunu karşılayamamaktadır [15,23].

Sun teorisine göre yüksek tek bağ mukavemetine sahip olan oksitler cam yapıcılar olarak kabul edilmiştir. Bu teoriye göre kuvvetli cam yapıcı olan SiO_2 ve aslında bir ara oksit olan ZrO_2 cam yapıcı oksit olarak kabul edilmiş olup, tek bağ mukavemetleri sırasıyla 106 ve 81 kcal/mol'dür. Rawson kriterinde esas alınan tek

bağ mukavemeti/ergime derecesi (K) oranı SiO_2 için 0,053 olup, cam yapıcı oksit olmayan ZrO_2 için de yüksek ergime derecesinden dolayı 0,023'tür.

İyi bir cam yapıcı oksit olan ve çok zor kristallenen B_2O_3 'ün Rawson parametresi de yüksek olup 0,164 ile 0,122 değerleri arasında değişmektedir. SiO_2 ile karşılaştırıldığında bu durum çelişki göstermektedir ve Sun kriterinde olduğu gibi Rawson kriteri de bazı istisnalara sahiptir [15,23].

Tablo 2.3 Bazı oksitlerin ergime sıcaklığı, tek bağ mukavemeti ve Rawson parametresi arasındaki ilişki [15,23].

Oksit	Tek bağ muk. (kcal/mol) B_{A-O}	Ergime Sıc. T_e (K)	Rawson Parametresi B_{A-O} / T_e
B_2O_3	119 (B-O)	723	0,164
B_2O_3	89 (B-O)	723	0,122
SiO_2	106 (Si-O)	1993	0,053
GeO_2	108 (Ge-O)	1388	0,078
P_2O_5	88-111 (P-O)	843	0,104-0,131
V_2O_5	90-112 (V-O)	943	0,095-0,119
TiO_2	73 (Ti-O)	2123	0,034
ZrO_2	81 (Zr-O)	2923	0,023
MoO_3	92 (Mo-O)	1068	0,086
WO_3	103 (W-O)	1748	0,059
TeO_2	68 (Te-O)	1006	0,067
MgO	37 (Mg-O)	2913	0,013
CaO	32 (Ca-O)	2773	0,011
BaO	33 (Ba-O)	2193	0,015

Yukarıda görüldüğü gibi, cam oluşumunu tamamen açıklayan bir teori olmayıp, geliştirilen tüm teorilerin belirli istisnaları vardır. Cam oluşum kriterlerinin incelenmesinde bu konu gözönüne alınmalıdır.

BÖLÜM 3

CAM - SERAMİKLER

3.1 Cam-Seramiklerin Tanımı

Cam-seramikler, kristallenmeye uygun camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen çok kristalli malzemelerdir. Kristalizasyon, cam içerisinde kristal fazların çekirdeklenme ve büyümelerini sağlayan uygun ve dikkatli bir ısı işlem programı ile sağlanır. Bu malzemelerde genellikle $1\ \mu\text{m}$ dolayında ve $1\ \mu\text{m}$ 'den daha küçük kristaller tüm malzeme hacminin yaklaşık % 50 ve daha fazlasını kapsamaktadır. Bu küçük kristallerin yanısıra ısı işlem koşullarına ve camın bileşimine bağlı olarak artık kalan kalıntı cam fazlar da bulunmaktadır [7-9,30].

İç yapıları cam malzemeden kristallenme sonucu oluştuğundan cam-seramik olarak isimlendirilirler. Ana cam içinde çökelen kristallerin boyutlarının küçük olması bu tür malzemelerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkidir. İstenilen büyüklüklerde ve düzenlerde kristal oluşumunu sağlamak için $1\ \text{cm}^3$ hacimde yaklaşık 10^{12} - 10^{15} çekirdek oluşumu gerekmektedir. Bu yoğunlukta ve çoklukta çekirdek sıklığı elde etmek için camın ergitilmesi ve şekillendirilmesi süreci sırasında çeşitli katkılar (çekirdeklendiriciler) kullanılır. En önemlileri TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 ve P_2O_5 oksitleri ile platin grubu metalleri, diğer asil metaller ve floritler olan bu katkılar; çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek camın kristalizasyonunda etkin rol oynamaktadır. Kristal fazların bu çekirdekler üzerinde büyümesiyle, kristalizasyon sırasında bir veya daha fazla sayıda kristal fazın çökmesi sağlanır. Bu büyümenin morfolojisi çeşitli biçimlerde (dendritik, çubuk, levha, spiral, lamelar, sferülit, epitaksal) olabilir [6-11].

Geleneksel cam şekillendirme yöntemleri (üfleme, presleme, çekme, haddeleme, ekstrüzyon, döküm) ile üretilen cam-seramik malzemelerde amaç, kullanılan çekirdeklendiriciler ile ısı işlem sıcaklık ve süresinin optimize edilerek, amorf olarak üretilmiş camın mikroyapısında ince taneli ve düzenli dağılmış kristallerin elde edilmesidir [6-12,14].

3.2 Cam-Seramiklerin Tarihçesi

Camların birçoğunun uygun bir sıcaklıkta yeterli bir süre tutulması halinde kristallenebileceği uzun yıllardan beri bilinmesine rağmen, pratik amaçlı cam-seramiklerin geliştirilmesi nispeten yenidir. Camların kristallenmeleri ile ilgili bu bilgiler ilk defa Fransız kimyacı Reamur tarafından 1739 yılında kullanılmıştır. Reamur yapmış olduğu çalışmalarında cam şişelerin kum ve alçıtaşı karışımına gömülüp yüksek sıcaklıkta uzun süre tutulması halinde opak porselene benzeyen çok kristalli seramiğe dönüştüğünü göstermiştir. Ancak Reamur camları çok kristalli seramiklere dönüştürebilmesine rağmen, gerçek cam-seramik üretimi için gerekli olan kontrollü kristalizasyonu başaramamıştır. Uyguladığı tekniklerle elde ettiği malzemeler düşük mekanik mukavemete sahipti ve ısıtılma sırasında distorsiyonlar meydana geliyordu [7,13-15].

Bu çalışmalardan yaklaşık 200 yıl sonra A.B.D’nde Corning Glass Works’da yapılan araştırmalar cam-seramiklerin günümüzdeki gelişimine yol göstermiştir. Bu gelişmelerden elde edilen ilk önemli sonuç ışığa duyarlı camların üretilmiş olmasıdır. Işığa duyarlı camlar az miktarlarda Cu, Ag veya Au metallerini içerirler. Camların ısıtılma süreçlerinde bunlar çok küçük kristaller şeklinde yapıya çökerler. Bu işlemi hızlandırmak için, cam ısıtılma işlemi tabii tutulmadan önce ultraviyole ışıkla uyarılır. Uygun bir maske veya negatif kullanılarak selektif uyarma yapıldığında camda fotoğrafik bir imaj oluşturulabilir [7,14,15].

Daha sonraki gelişmelerde ışığa duyarlı camların, uyarılmış bölgelerde önceden mevcut kristaller üzerine daha ileri derecede kristal çökmesi ile opaklaştırılabileceği gösterilmiştir. Ancak bu şekilde üretilen malzemelerde, ana yapının sadece küçük bir oranı kristal halde olduğundan gerçek anlamda cam-seramik malzeme olarak kabul edilmezler.

Corning Glass Works’da S.D. Stookey ışığa duyarlı olarak opaklaştırılmış camı ısıtılma işlemi sırasında kullanılan normal sıcaklıktan daha yüksek bir sıcaklığa ısıttığında, ergime yerine camın çok kristalli opak seramiğe dönüştüğünü belirlemiştir. Bu malzemelerin mekanik mukavemeti ve elektrik yalıtkanlığı gibi diğer bazı özellikleri orijinal camdan çok daha yüksekti. Camdan seramiğe dönüşüm, herhangi bir distorsiyon olmadan sadece boyutlarda küçük değişimlerle gerçekleşmiştir. Bu malzeme ilk gerçek cam-seramik olarak kabul edildi. Burada, küçük metalik kristaller ana fazların camdan kristalizasyonu için çekirdeklenme merkezi etkisi

göstermektedir. Çok sayıda çekirdeğin mevcut oluşu ve bunların homojen olarak dağılımı kristal büyümesinin homojen bir şekilde ilerlemesini sağlamıştır. Oluşan kristal şebekesi, camın sıcaklığı yükseltildiğinde rijitliğini korumasını sağlar.

Işığa duyarlı metallerin camların kontrollü kristalizasyonunda çekirdeklenme katalisti olarak başarı ile uygulanması diğer tür çekirdeklenme katalistlerinin geliştirilmesi yolunu açmıştır. Bu yöntemler genellikle, çekirdeklenme merkezi etkisi gösteren kolloidal partiküllerin cam içerisinde çökeltilmesi ile ilgilidir. S.D. Stookey çekirdeklenme katalisti olarak TiO_2 içeren geniş bir bileşim aralığına sahip camları geliştirmiştir. Bu tip camlarda TiO_2 'in yanısıra Cu, Ag ve Au gibi metaller de çekirdeklenme katalisti olarak kullanılmıştır. Camların kontrollü kristalizasyonunda metalik fosfatların kullanımı İngiltere'de Mc Millan ve çalışma arkadaşları tarafından bulunmuştur. Daha sonra yapılan çalışmalarda, değişik araştırmacılar tarafından cam-seramik üretiminde kullanılan çok değişik türde çekirdeklenme katalistleri bulunmuştur [7].

3.3 Cam-Seramiklerin Bilimsel Önemi

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

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

Amorf halde üretilen geniş bileşim aralıkları, faz dönüşümlerinin farklı kimyasal çevrelerde incelenmesine olanak sağlar. Kararlı ve yarı kararlı fazlarla katı eriyiklerin oluşumunu içeren birçok kristal tiplerinin gelişimi kontrollü şartlar altında araştırılabilir. Zira ergimiş cam birçok oksitler, bazı metaller ve tuzlarla diğer bazı

bileşikler için iyi bir çözücü olduğundan, camda mevcut düşük oranlardaki bu bileşenlerin kristal çekirdeklenmesi ve büyümesi üzerindeki etkisi araştırılabilir.

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

Cam-seramik sistemleri üzerindeki temel çalışmalar malzeme biliminin diğer alanları ile de ilgilidir. Bu malzemeler, diğer malzeme sınıfları ile elde edilemeyen birtakım fiziksel özelliklerin kombinasyonlarına sahiptir. Cam araştırmacıları için cam-seramiklerin gelişimi büyük bir ilgi alanı olmuştur. Cam üretim ve şekillendirme yöntemlerini kapsamına almalarının yanısıra aynı zamanda değişik tipteki camların ve cam bileşimlerinin geliştirilmesi ile yeni cam-seramik türlerinin araştırılmasını teşvik eden cam-seramik malzemelerin, geleneksel camların ve üretim proseslerinin gelişiminde de önemli katkıları vardır. Malzeme aynı kimyasal bileşime sahip iken, kontrollü ısı işlem şartlarının değiştirilmesi ile mevcut kristal fazlarda değiştirilebilir ve farklı kristallografik bileşimler elde edilebilir [7].

Teknolojinin gelişmesine paralel olarak artan sanayi tesislerinin atıklarının değerlendirilmesi son zamanlarda üzerinde çok çalışılan konuların başında gelmektedir. Termik santral atık uçucu külleri, demir-çelik yüksek fırını ve kupol ocağı curufları, hidrometalurjik tesislerin atıkları, cam fabrikalarının atıkları, filtre tozları ve doğal volkanik kayaların cam-seramik malzemelerin üretiminde kullanımına yönelik birçok araştırma yapılmaktadır. Bu doğal ve atık malzemelerin birbiriyle değişik oranlarda kombinasyonu ve çeşitli çekirdeklenme katalistlerinin ilavesi ile hazırlanabilen cam-seramik malzemeler, yeni kristal fazların ve değişik özelliklerde malzemelerin elde edilmesine olanak sağladığı için bilimsel çalışmalar açısından büyük önem taşımaktadır [2,3,31-37].

3.4 Cam-Seramiklerin Teknolojik Önemi

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

Cam homojen koşullarda üretilbildiğinden, elde edilen cam-seramikte de kimyasal bileşim homojenliği kolayca sağlanabilir. Ana cam fazındaki homojenlikle beraber, ince taneli ve porozitesiz bir cam-seramik kontrollü bir ısıtma işlemi sayesinde elde edilir. İnce taneli bir yapı yüksek mekanik mukavemet ve iyi elektriksel izolasyon özelliklerini sağladığından malzemeye önemli avantajlar kazandırmaktadır [7,12,14].

Cam-seramik prosesinin önemli bir özelliği, ısıtma işleminin geniş bir bileşim aralığındaki camlara uygulanabilirliği ve böylece kontrollü oranlarda değişik tip kristallerin elde edilebilme imkanıdır. Bunun sonucunda cam-seramiğin fiziksel özellikleri de kontrollü bir şekilde değiştirilebilir. Bu da pratikte, değişik uygulamalara yönelik cam-seramiklerin geliştirilmesi açısından önemli bir avantaj sağlar. Örneğin ısıtma genişleme aralıkları geniş bir aralıkta değişebilen cam-seramikler vardır. Bir taraftan çok küçük genişleme katsayılı ve termal şoklara karşı iyi bir dirence sahip, diğer taraftan metallerin ısıtma genişleme katsayılarına çok yakın özelliklerde cam-seramik malzemeler üretilmektedir [1,7,12,14].

Presleme, üfleme, çekme, haddeme gibi cam işleme prosesleri geleneksel seramiklere uygulanan klasik tekniklere göre bazı avantajlara sahiptir. Çünkü cam, yüksek hızla üretim yapan otomatik makinelerle şekillendirilmeye uygun bir malzemedir. Genel olarak seramiklere uygulanan çamur döküm veya ekstrüzyon gibi klasik şekil verme teknikleri cam şekillendirme tekniklerinden daha düşük hızlara sahiptir. Ayrıca geleneksel seramiklerde parçada distorsiyon ve çatlakları önlemek için genellikle uzun süreli kurutma ve sinterleme işlemlerine gerek duyulur. Cam-seramik üretiminde kurutma ve sinterleme aşamaları yoktur. Geleneksel seramiklerde boşluklu, karmaşık şekilli ve ince kesitli parçaların üretiminde bazı zorluklar vardır. Bu tür parçaların sinterlenmeleri sırasında önemli ölçüde boyutsal değişimler (hacimce % 40-50) ve distorsiyonlar meydana gelebilir. Cam-seramiklerin üretiminde ise yeterli bir akışkanlığa sahip camdan karmaşık şekilli parçaların dökümle elde edilmesi mümkündür. Dökümden sonra cama uygulanan

kontrollü ısıtıl işlem sırasında meydana gelen boyutsal değişimler oldukça küçük olduğundan boyut kontrolü kolaydır. Cam-seramik proseslerinin avantajları özellikle ince kesitli parçaların üretiminde daha belirgindir. Zira burada malzeme kesiti incedir ve sinterlenmemiş bu tip geleneksel seramikler kırılkan olup, cam-seramik prosesindeki ana cam parçalar nispeten daha sağlamdır [7,12,14].

Cam-seramik teknolojisinin diğer önemli bir özelliği ve uygulaması cam-seramik kaplı metallerin üretilebilmesidir. Ergimiş durumdaki cam metallerle iyi bir bağ oluşturabildiğinden ve metal yüzeyini ıslatabildiğinden cam kaplı metallerin kontrollü kristalizasyonu ile koruyucu seramik kaplamaların elde edilmesi mümkündür [7-9, 12,14].

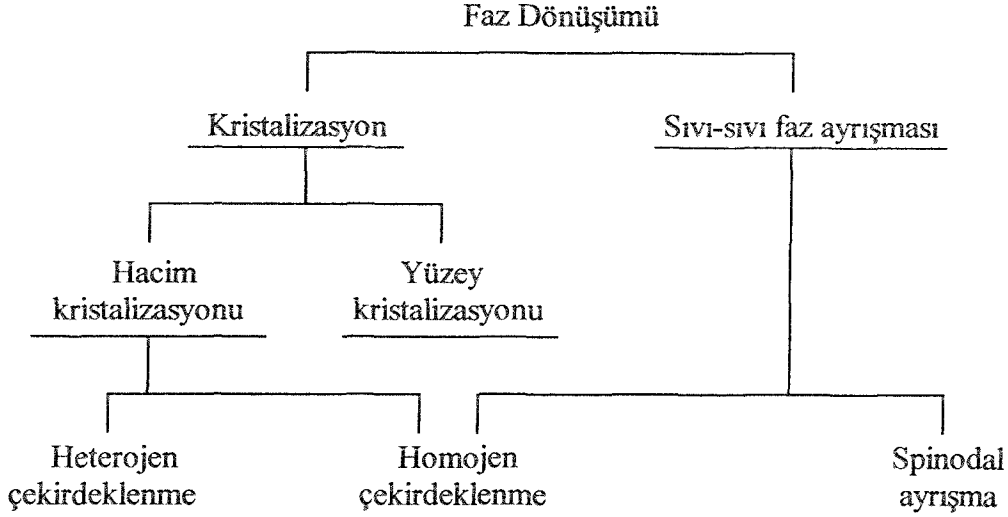
Son yıllarda, cam-seramiklerin mikroyapılarının kontrolü konusunda önemli gelişmeler olmaktadır. Örneğin işlenebilir cam-seramiklerle, sürekli veya süreksiz fiber takviyeli ve yönlü mikroyapıya sahip cam-seramikler üretilebilmektedir [7,9,12,14,38-40].

Günümüzde cam-seramikler; metallere nazaran üstün aşınma ve korozyon dayanımı, camlara göre üstün tokluk ve darbe direnci özelliklerinden dolayı mutfak malzemesinden yer döşemesine kadar günlük kullanım alanlarının yanı sıra, füze başlığından teleskop aynasına, koruyucu seramik kaplamalardan uzay araçlarının radar cihazlarındaki kubbelere ve vücut protezlerine kadar sayısız ileri teknoloji alanlarında uygulamaya sahip malzemelerdir [7-9, 12,14,40-43].

3.5 Camlarda Faz Dönüşümleri

Camlarda Şekil 3.1’de verilen faz dönüşüm türleri görülmektedir. Camlarda iki esas faz dönüşümü mevcut olup, bunlar;

1. Kristalizasyon
2. Faz ayrışması’dır.



Şekil 3.1 Camlarda görülen faz dönüşümleri [24].

3.5.1 Kristalizasyon

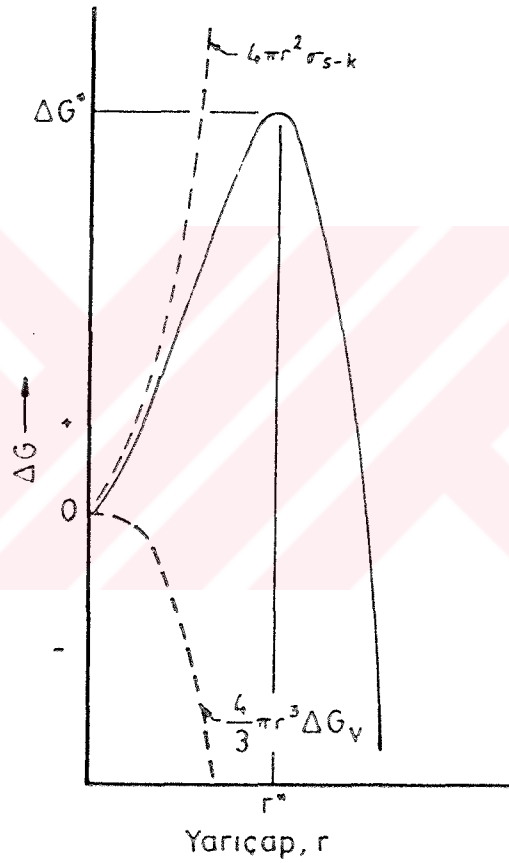
Kristalizasyon, cam fazından bir veya daha fazla sayıda kristal fazın çekirdeklenip büyümesi olup, oluşan bu fazlar camın başlangıç bileşimi ile aynı veya farklı bileşimde olabilirler [7,9,24]. Yapılan çalışmalar sonucunda, bir cam bileşiminin dönüşüm ve kristallenme sıcaklığı arasındaki fark ne kadar yüksek olursa cam oluşturma özelliğinin o derece iyi olduğu, kolay işlenebildiği ve ısı işlem ile cam-seramiğe dönüştürülmesinde daha kolay kontrol sağlandığı tespit edilmiştir [44].

Cam-atmosfer arayüzeyinde çekirdeklenen fazların büyümesi sonucu yüzey kristalizasyonu meydana gelir. Yüzey kristalizasyonunda kristallenen fazlar genellikle arayüzeye dik yönde büyürler. Hacim kristalizasyonunda kristal büyümesi malzeme içindeki çekirdeklenme merkezlerinde başlar ve bütün hacimde kristalizasyon meydana gelir. Çekirdeklenmeyi başlatan merkezler yabancı maddeler ise “heterojen çekirdeklenme”, camı oluşturan bileşenlerden biri ise “homojen çekirdeklenme” olarak isimlendirilir. Yüzey kristalizasyonu sadece cam yüzeyinde meydana geldiğinden camın iç kısımlarında kristalizasyon görülmemektedir. Buna karşılık hacim kristalizasyonunda tüm cam kütlesi kristalize olduğundan cam-seramiklerin üretimi açısından önem taşımaktadır [7,24].

3.5.1.1 Homojen çekirdeklenme

Camlarda sıvı fazdan itibaren meydana gelecek kristalizasyon, diğer malzemelerde olduğu gibi çekirdeklerin oluşumu ve oluşan bu çekirdeklerin büyümesi

aşamalarından oluşmaktadır. Klasik çekirdeklenme-büyüme teorisinde olduğu gibi, homojen çekirdeklenmenin meydana gelebilmesi için bu çekirdeklerin belirli bir “kritik boyuta” ulaşmaları gerekir. Bu kritik boyuta ulaşan çekirdekler kararlılık kazanırlar ve kristal büyümesi bu çekirdekler üzerine taşınım sonucu gerçekleşir. Eğer çekirdekler kritik boyutun altında kalırsa “embriyon” olarak isimlendirilir ve embriyonlar kararsız olup tekrar çözünür. Çekirdeği küresel olarak kabul ettiğimizde, embriyonun kararlı büyüyen çekirdeğe dönüştüğü kritik yarıçap değerinde serbest enerjideki artış maksimum değerini alır. Bu andan itibaren çekirdeğin büyümesi ile birlikte bu artış miktarı azalır ve negatife yani serbest enerji düşüşüne doğru gider. Bu durum Şekil 3.2’de görülmektedir.



Şekil 3.2 Çekirdeğin büyümesi ile birlikte serbest enerjide meydana gelen değişim [24].

Kritik çekirdek boyutu sıcaklığa bağlı olup katılaşma noktasında sonsuzdur ve sıcaklık düştüğünde azalır. Homojen çekirdeklenmede r yarıçapında çekirdeklerin oluşumu ile sıvı-katı faz dönüşümünde serbest enerji değişimi;

$$\Delta G = - 4/3 \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma_{s-k} \quad (3.1)$$

ifadesinden bulunabilir. Bu ifadede serbest enerji değişimini meydana getiren iki terim vardır; $4/3 \pi r^3 \Delta G_v$ terimi, $4/3 \pi r^3$ hacmindeki çekirdeğin oluşumu (kristal) sonucu meydana gelen serbest enerji değişimidir. İkinci terim ise, $4\pi r^2$ yüzey alanına sahip çekirdeğin oluşumu ile yüzey gerilimi (sıvı-kristal arayüzey enerjisi) σ_{s-k} nedeniyle meydana gelen enerji artışını temsil eder. Çekirdek yarıçapı r 'nin küçük olması durumunda yüzey gerilimi terimi üstün olur ve toplam serbest enerji değişimi (ΔG) pozitif bir değer alır (Şekil 3.2). Bununla birlikte r arttıkça hacim terimi üstün olacak ve toplam serbest enerji değişimi (ΔG) negatif bir değer alacaktır. Başka bir ifadeyle, (3.1) denkleminde birinci terim ile sağlanan serbest enerjideki azalma ikinci terime göre sağlanan artıştan daha büyük olduğunda (sonuç negatif çıktığında) toplam serbest enerji azalacağından kristallenme gerçekleşecektir. Serbest enerjideki bu değişim r yarıçapındaki çekirdeğin boyutuna bağlı olduğu için, serbest enerjide düşme meydana getirecek r^* yarıçapındaki kritik çekirdek boyutu (3.1) denkleminde ΔG_v 'nin r 'ye göre türevi alınarak sıfıra eşitlenmesiyle bulunabilir;

$$d(\Delta G_v)/dr = - 12/3 \pi r^2 \Delta G_v + 8 \pi r \sigma_{s-k} = 0 \quad (3.2a)$$

$$r^* = 2 \sigma_{s-k} / \Delta G_v \quad (3.2b)$$

Böylece, yarıçapı r^* 'dan daha küçük olan embriyonlar ($r < r^*$) kararsız olup tekrar çözünecek iken, yarıçapı r^* 'dan daha büyük olanlar ($r > r^*$) kararlı çekirdekleri oluşturacak ve büyüyeceklerdir. Kritik boyutta (r^* yarıçapında) çekirdekler mevcut olduğunda çekirdeklenmenin olması için aşılması gereken enerji engeli (sistemin toplam serbest enerjisinde meydana gelecek düşme) ΔG^* ile gösterilirse, bu değer (3.2b) denklemi ile bulunan kritik boyut değerini (3.1) denkleminde yerine koyarak bulunabilir [24,45];

$$\Delta G^* = - 4/3 \pi (2 \sigma_{s-k} / \Delta G_v)^3 \Delta G_v + 4 \pi (2 \sigma_{s-k} / \Delta G_v) \sigma_{s-k} \quad (3.3a)$$

$$\Delta G^* = 16 \pi (\sigma_{s-k})^3 / 3(\Delta G_v)^2 \quad (3.3b)$$

Kristalizasyonun gerçekleşebilmesi için r^* boyutundaki kritik yarıçaplı çekirdeklerin oluşumu ile serbest enerjide ΔG^* değerinde bir düşme sağlanmalıdır. Diğer bir ifadeyle kararlı bir çekirdeğin oluşumu için gerekli minimum enerji "çekirdeklenme için termodinamik engel" olarak da isimlendirilmektedir [7-9,12,15,21-24].

Homojen çekirdeklenmenin hızının belirlenmesi için, kritik boyutlu çekirdeklerin gelişigüzel düzensiz değişim ile oluştukları kabul edilir. Çekirdeklerin oluşumunun ve boyut dağılımının düzensiz değişimlerle ilişkili olduğu varsayılır. Düzensiz değişimin kritik olduğu olasılık $\exp(-\Delta G^* / k_B T)$ ile orantılıdır ve dengede her bir birim hacim için kritik yarıçaplı (r^*) çekirdeklerin sayısı yaklaşık olarak $n \exp(-\Delta G^* / k_B T)$ 'dir [7,15,21].

Bir çekirdeğin büyümesi difüzyon mekanizması sayesinde bir veya birkaç birimin ilavesi ile gerçekleşir. Eğer çekirdek-matriks arayüzeyindeki sıçrama, aktivasyon serbest enerjisi (ΔG_a) ile kontrol edilirse; birim hacimde meydana gelen çekirdeklenme hızı ,

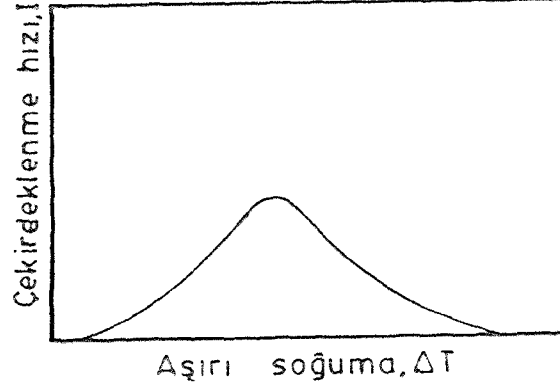
$$I = B \exp [- (\Delta G^* + \Delta G_a) / k_B T] \quad (3.4)$$

denklemini ile verilir. Bu denklemde ΔG_a terimi “çekirdeklenmeye karşı kinetik engel” olarak isimlendirilir. Denklemdeki k_B , Boltzman sabiti ve B ise genellikle $10^{41} - 10^{42} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ değerleri arasında değişen sabit bir sayıdır.

Çekirdeklenme hızının sıcaklıkla olan ilişkisi Şekil 3.3’de görülmektedir. Eğrinin durumu (3.4) denklemindeki $\exp$ ifadeler yardımıyla anlaşılabilir. $\exp - \Delta G^* / k_B T$ denklemini likidüs sıcaklığında “0” olacak ve aşırı soğuma miktarı ΔT arttıkça artacaktır. Daha fazla aşırı soğumalarda ($-\Delta G_a / k_B T$) denklemini üstün olur ve bir maksimumdan geçtikten sonra soğumanın artması ile çekirdeklenme hızı azalır [24].

Homojen çekirdeklenme ile kristalizasyonun gerçekleşmesi için termodinamik ve kinetik engellerin aşılması gereklidir. Gerek camlarda ve gerek polimerlerde ergime sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda homojen çekirdeklenmenin sağlanması mümkün olmakla birlikte, endüstriyel üretim koşullarında sistemde heterojen çekirdeklenmeye neden olabilecek yabancı partiküller de hemen her zaman mevcuttur [7,8,12]. Birçok cam yapıcı sıvı aşırı soğutulduğu zaman homojen çekirdeklenme denklemlerine göre kristallenmez. Camlarda kristallerin homojen çekirdeklenmesi ile ilgili örnekler nadirdir. Bununla birlikte, baryum-silikat camları homojen çekirdeklenme gösterirler. BaSi_2O_5 bileşimindeki bir cam kendi kendine ve içten bir çekirdeklendirici ilavesi olmaksızın kristallenir [12]. Cam ve amorf polimerlerde çekirdeklenme ve büyüme hızının düşük olmasında kinetik engelin büyük bir öneme sahip olduğu açıktır. Metal ve alaşımların ve diğer inorganik malzemelerin sıvı durumdaki viskoziteleri düşük olup kolayca kristalleşirler. SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , B_2O_3

gibi mükemmel cam yapıcı sistemlerde üç boyutlu şebeke yapısı vardır ve bu tür yapının akışkanlık özelliği zayıftır. Cam bileşimine girdiği zaman şebeke yapısını bozan oksitlerin kristalizasyona neden olmaları veya camlaşma özelliğini düşürmeleri bu şekilde açıklanabilir [7,24].



Şekil 3.3 Çekirdeklenme ile aşırı soğuma (ΔT) arasındaki ilişki [24].

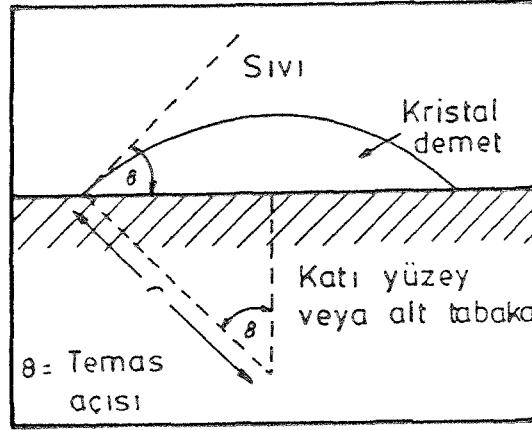
3.5.1.2 Heterojen çekirdeklenme

Camların kristalizasyonu heterojen çekirdeklenme sonucu daha hızlı ve kolay meydana gelmektedir. Bunun da nedeni sistemde hazır çekirdeklenme merkezlerinin (yüzeylerinin) mevcut olmasıdır. Endüstriyel cam üretim koşullarında bu tür empüriteler hemen her zaman mevcut olup, ergimiş cam banyosu, oksit türündeki pek çok yabancı maddeyi çözme özelliğine sahiptir [7,8,12].

Heterojen çekirdeklenmede çekirdekler, yabancı bir katının yüzeyinde oluşurlar. Çekirdeklenmenin meydana geldiği katı madde (alt tabaka), camın konulduğu kabın duvarı veya sıvı içerisinde dağılmış olan bir katı olabilir. Şekil 3.4'de temas açısı θ olan ve bir katı yüzeyinde şekillenen kristal demeti görülmektedir. Oluşan bu demetin serbest enerji değişimi için (3.3b) denklemi aşağıdaki gibi olur.

$$\Delta G = V_d / V_m \Delta G_v + S_{s-k} \sigma_{s-k} + S_{k-a} (\sigma_{k-a} - \sigma_{s-a}) \quad (3.5)$$

Burada V_d , demetin hacmi; V_m , kristal fazın molar hacmi; S_{s-k} , sıvı-kristal arayüzeyinin yüzey enerjisi; S_{k-a} , kristal-alt tabaka arayüzeyinin yüzey enerjisidir. σ_{s-k} , σ_{k-a} ve σ_{s-a} da sırasıyla sıvı-kristal, kristal-alt tabaka ve sıvı-alt tabaka arasındaki arayüzey enerjileridir.



Şekil 3.4 Katı alt tabaka üzerinde kristal demetin oluşumu [24].

Kristal demeti r yarıçaplı küresel bir şapkadır. Üç faz arasında statik bir dengenin ve alt tabakanın düzlem olduğunun kabul edilmesi ile aşağıdaki denklemler yazılabilir [24]:

$$\sigma_{s-k} = \sigma_{k-a} + \sigma_{s-k} \cos\theta \quad (3.6)$$

$$V_d = 4/\pi r^3 (2-3\cos\theta + \cos^3\theta) / 4 \quad (3.7)$$

$$S_{s-k} = 2 \pi r^2 (1-\cos\theta) \quad (3.8)$$

$$S_{k-a} = \pi r^2 \sin^2\theta \quad (3.9)$$

$$\Delta G^*_{het} = \Delta G^* f(\theta) \quad (3.10)$$

$$f(\theta) = (2-\cos\theta + \cos^3\theta) / 4 \quad (3.11)$$

$$r^* = 2 \sigma_{s-k} V_m / \Delta G_v \quad (3.12)$$

Burada $f(\theta)$, alt tabaka ve kristal çekirdek arasındaki temas açısına (θ) bağlı olan bir fonksiyondur ve $0 \leq \theta \leq \pi$ için $f(\theta) \leq 1$ 'dir. Heterojen çekirdeklenme için termodinamik engel, homojen çekirdeklenme için termodinamik engelden daha küçüktür ($\Delta G^*_{het} < \Delta G^*$). Termodinamik engel azalması θ değerine bağlıdır. Tamamen ıslanma durumu için ($\theta \approx 0$), $\Delta G^*_{het} \rightarrow 0$ olur. Bu, kritik çekirdek boyutunda ve aşırı soğuma bölgesinde önemli bir azalmayla sonuçlanır [15].

Aşırı soğumuş sıvılarda düz bir alt tabakadaki kararlı hal heterojen çekirdeklenme hızı,

$$I_{het} = n_s (kt / h) \exp [- (\Delta G^*_{het} + \Delta G_a) / kT] \quad (3.13)$$

denklemleri ile verilir. Burada n_s , sıvının her bir birim hacmindeki alt tabaka taneleri ile temasdaki sıvı atomlarının toplam sayısı; h , Planck sabiti; k , reaksiyon hız sabiti ve t , zamandır.

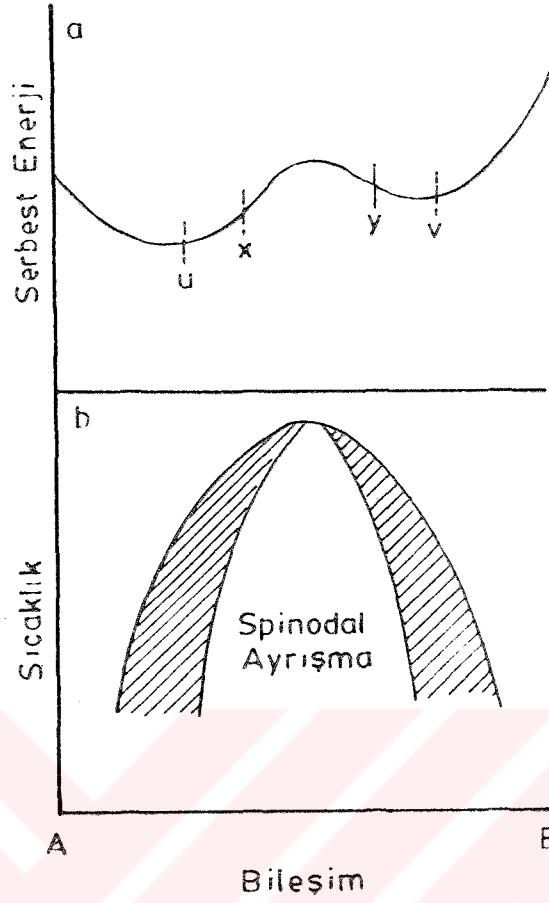
3.5.2 Faz ayrışması

Cam yapıcı bazı sistemlere uygulanan ısı işlemleri kristal olmayan iki faz ayrışmasına neden olabilir. Bu faz ayrışması likidüs sıcaklığının üzerinde olursa “kararlı karışmazlık”, likidüs sıcaklığının altında meydana gelirse “yarı kararlı karışmazlık” veya “cam içinde cam fazı ayrışması” olarak isimlendirilir. Faz ayrışmasının çekirdeklenme ve büyümeden önce meydana gelmesi durumunda kristalizasyon kinetiğinde önemli değişimler görülebilir. Cam-seramik malzemelerin üretimi açısından önem taşıyan cam içinde cam fazı ayrışması iki mekanizma ile meydana gelebilir:

- a) Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması
- b) Spinodal faz ayrışması.

Birinci mekanizma kristallerin çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasına benzer şekilde gerçekleşir. İkinci mekanizmada ise kristalizasyon için çekirdeklenmeye ihtiyaç duyulmaz. Faz ayrışmasının meydana geldiği bir ikili sistemde serbest enerji-bileşim ve bileşim-sıcaklık diyagramları Şekil 3.5’de gösterilmiştir.

Serbest enerji-bileşim diyagramında u ve v ile temsil edilen iki minimum nokta u - v bileşim aralığında faz ayrışmasının meydana geleceğini göstermektedir. Zira bu noktalardan çizilen ortak teğet, serbest enerjide faz ayrışması sonucu düşmenin görüleceğini ifade etmektedir. Sıcaklık-bileşim diyagramında iki kubbe görülmektedir. Bunlardan dıştaki kubbe serbest enerjinin sıcaklıkla değişimi sırasında u ve v noktalarının konumlarının geometrik yerini temsil eder. Sıcaklık düştüğünde iki minimum nokta birbirinden ayrılırken (aralarındaki mesafe büyüyüp, kubbenin genişliği artarken), sıcaklık yükseldikçe bu noktalar birbirine yaklaşırlar. Böylece u ve v noktalarının konumlarının sıcaklığa bağlı olarak değişmesi sonucu dış kubbe çizilmiş olur.



Şekil 3.5 Camlarda faz ayrışmasının görüldüğü bileşim - sıcaklık - serbest enerji diyagramı [7].

İki minimum noktanın çakıştığı T_c sıcaklığında kubbenin tepesi oluşur (kritik sıcaklık). Serbest enerji eğrisinde x ve y ile gösterilen noktalar “büküm noktaları”dır. X ve y arasındaki bileşim aralığında serbest enerji-bileşim eğrisinin ikinci mertebeden diferansiyeli $\partial^2 G / \partial C^2$ negatiftir. Bu nedenle, bu bölgede bileşimdeki küçük değişimler serbest enerjide azalmaya neden olur. X-y aralığındaki bileşim değişimleri serbest enerjide düşme meydana getirdiğinden kararlı olup, büyüme eğilimi gösterirler. Bu bölge içinde meydana gelen faz ayrışması çekirdeklenmeye ihtiyaç göstermez ve “spinodal ayrışma” olarak isimlendirilir. Denge diyagramında içteki kubbe, serbest enerji eğrisinde x ve y büküm noktalarının konumlarının sıcaklıkla değişiminin geometrik yerini oluşturur. T_c kritik sıcaklığında x ve y noktaları çakışırlar. İçteki kubbenin oluşturduğu spinodal faz ayrışması bölgesindeki çekirdeklenmeye ihtiyaç duyulmadan kristalizasyon meydana gelir. İç ve dış kubbeler arasında yer alan u-x ve v-y bileşim aralığında $\partial^2 G / \partial C^2$ pozitif olup, bu

aralıkta bileşimde meydana gelen değişimler kararsızdırlar ve serbest enerjide artışa neden olurlar. Bu nedenle, u-x ve v-y aralığında bileşim değişimi sonucu oluşan çekirdeklerin kararlılık kazanabilmeleri için çekirdeklerin kritik boyut engelini aşmaları gerekir. Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ile spinodal faz ayrışması mekanizmaları arasındaki farklılıklar Tablo 3.1’de görülmektedir.

Tablo 3.1 Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ile spinodal ayrışma arasındaki farklılıklar [7].

	Çekirdeklenme ve Büyüme Mekanizması	Spinodal Ayrışma
Fazların Bileşimi	Ayrışan fazın bileşimi çekirdeklerin oluşum aşamasından itibaren sabittir.	Denge durumuna ulaşmaya kadar bileşim değişir.
Fazlar Arasındaki Arayüzey	Fazlar arasında belirgin bir arayüzey vardır.	Arayüzey başlangıçta belirgin değil iken, ayrışmanın ileri aşamasında belirginleşir.
Morfoloji	Kristallen fazlar genellikle küresel şekillidir. Fazlar arası mesafelerde düzensizlikler vardır ve tanelerin birbiri ile temas derecesi düşüktür.	Büyüyen kristaller temas derecesi yüksek iğnesel şekillidir. Ayrışmanın meydana geldiği bölgeler düzgün bir şekilde birbirinden ayrılırlar ve tanelerin birbiri ile temas derecesi yüksektir.

Faz ayrışması gösteren denge diyagramına göre; camın, ayrışma sıcaklığının üstündeki bir sıcaklıkta soğutulması sırasında önce çekirdeklenme-büyüme mekanizmasının, daha sonra da spinodal faz ayrışması mekanizmasının geçerli olduğu bölgelerden geçirileceği Şekil 3.5’den anlaşılmaktadır. Bu nedenle, normal bir soğutmanın yapıldığı sistemlerde faz ayrışmasının spinodal ayrışmadan çok, çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ile meydana gelmesi muhtemeldir.

Camlarda kristalizasyondan önce faz ayrışmasının meydana gelmesi camın kristalizasyon davranışını ve mikroyapısını önemli derecede etkileyebilmektedir. Ayrışan fazlar daha sonraki kristalizasyon aşamasında heterojen çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler. Faz ayrışması gösteren camların kontrollü kristalizasyonu ile elde edilen ince mikroyapı kısmen çekirdeklenme yoğunluğundaki artış, kısmen de

ayrışan fazların difüzyon aktivasyon enerjilerini yükselterek kristal büyüme hızını düşürmeleri sonucudur [24].

Sıvı-sıvı faz ayrışmasının endüstriyel bir uygulaması “Vycor” camının üretimidir. Vycor camı, 500 - 800 °C arasında ısıtılmasına tabi tutulan ve yaklaşık olarak bileşimi % 8 Na₂O, % 20 B₂O₃ ve % 72 SiO₂ olan camdan yapılır. Vycor camının likidüs sıcaklığı 1100 °C civarındadır. Bu camlarda faz ayrışması, biri silikaca diğeri B₂O₃’ce zengin iki fazın oluşmasına yol açar. Seyreltik HCl ile işleme tabi tutulduğu zaman bu iki camın çözünürlük davranışları farklılık gösterir. Silikaca fakir faz kolayca çözünür ve silikaca zengin faz daima çözünmemiş olarak kalır. Böylece yüksek poroziteli saf bir silika camı elde edilir ve bu malzeme biyolojik eleklerin yapımında kullanılır [21,24].

3.6 Cam-Seramik Üretimi

3.6.1 Klasik cam-seramik üretim yöntemi

Klasik cam-seramik üretimi; homojen bir camın hazırlanması, istenilen şekilde şekillendirilmesi ve cam-seramiğe dönüştürülmesi için kontrollü ısıtılma prosesinin uygulanarak kristalizasyonu aşamalarından oluşur.

3.6.1.1 Cam üretimi

Cam-seramik üretimi uygun özelliklere sahip camların üretimi ile başlar. Cam üretiminde kullanılan birçok hammadde vardır. Hammadde seçiminde dikkat edilmesi gereken en önemli noktalar; saflığı, fiyatı ve basit bileşimli olmasıdır. Ayrıca hammaddelerin hazırlanması, karıştırılması ve ergime dereceleri de gözönünde bulundurulması gereken faktörlerdir. Camın ergime ve işleme özellikleri ile cam-seramiğin fiziksel ve mekanik özellikleri cam bileşimi ile kontrol edilir. Küçük miktarlardaki empüriler bile camların ve cam-seramiklerin özelliklerini etkileyebilir. Bu nedenle cam üretiminde kullanılan başlangıç malzemelerinin mutlaka yüksek saflıkta olması gerekir [7,12].

Temel cam yapıcı bileşen olan SiO₂, % 99,5 veya daha yüksek saflıktaki kuvars kumundan sağlanır. Geleneksel cam sistemleri silisyumun yanısıra alüminyum, bor, sodyum, potasyum, kalsiyum gibi elementlerin oksitlerinin karışımı ile elde edilir. Sülfidli, klorürlü ve florürlü hammaddelerde cam üretiminde kullanılır. CaO, MgO,

Na_2O , K_2O , BaO gibi cam bileşenleri genellikle karbonat minerali şeklinde ilave edilirler. Al_2O_3 ilavesi hidrate alümina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) veya kalsine alümina, borik oksit ise ($\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) veya boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) şeklinde ilave edilir. Lityum esaslı cam-seramiklerin üretimi için cam harmanına ilave edilen lityum genellikle karbonatlıdır (Li_2CO_3). Aynı zamanda lityum, petalit [$\text{LiAl}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$] ve spodümen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) olarak da ilave edilebilir. Ayrıca silisyum ile alüminyum, sodyum ve potasyum feldispat [$(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$]'la nefelin [$(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$]'den de sağlanabilir. Ergitme sırasında karbonat, nitrat ve hidratların parçalanması ile oluşan reaksiyonlar sırasında meydana gelen gaz kabarcıklarından banyonun arındırılması için camın rafinasyonu gereklidir. Bunun için de cam harmanına arsenik ve antimuan trioksit de ilave edilir [7,12].

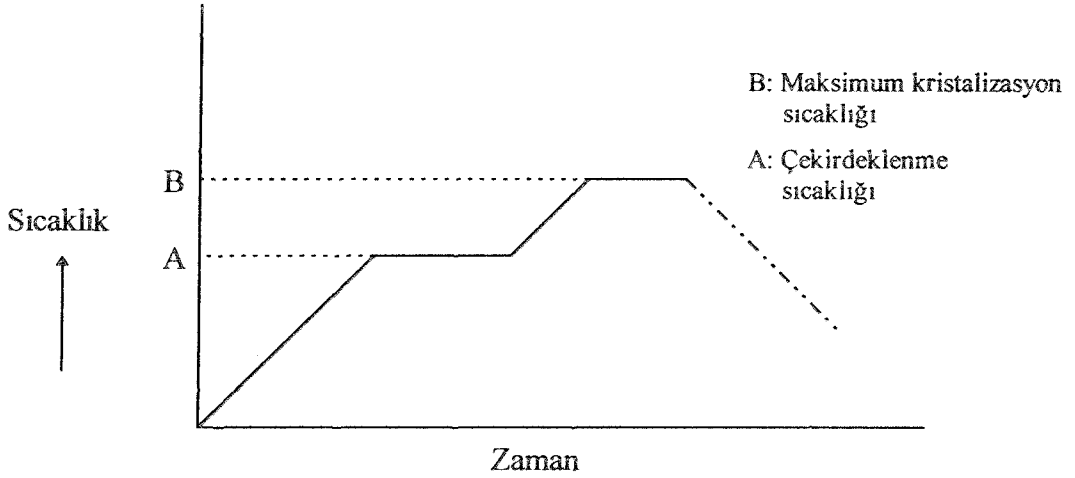
Başlangıç malzemeleri (hammaddeler) tartılıp karıştırıldıktan sonra cam fırınında ergitilirler. Ergitme küçük çaplı üretimlerde potalarda, büyük miktardaki üretim için tank fırınlarında cam bileşimine bağlı olarak 1250-1600 °C sıcaklıkları arasında yapılır. Fırın refrakteri olarak yüksek kaliteli mullit esaslı refrakterler, mullit-zirkon refrakterleri ve bazı bileşimler için platin kaplı potalar kullanılır [7] .

3.6.1.2 Camın şekillendirilmesi

Camlara şekil vermede kullanılan teknikler, cam-seramik üretiminde kullanılacak camların şekillendirilmesinde de kullanılmaktadır. En basit teknik döküm olup bunun yanı sıra; haddeleme, çekme, üfleme, presleme gibi tekniklerle levha, şerit, boru, tüp veya çubukların üretimi mümkün olmaktadır. Üretilen camlarda soğuma sırasında meydana gelen gerilmeleri gidermek için kristalizasyon ısıl işleminden önce gerilme giderme tavlama yapılır. Tavlama sıcaklığında camın viskozitesi 10^{12} - 10^{14} poise'dir [7,12].

3.6.1.3 Camın kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi

Cam-seramik üretiminde ısıl işlem prosesinin amacı, camı orjinal cam özelliklerinden çok daha iyi özelliklere sahip mikrokristalli seramiğe dönüştürmektir. Burada geliştirilmek istenen en önemli özellik, mukavemet ve aşınma özellikleridir. Mukavemetin artırılması, ince taneli bir mikroyapının oluşturulması ile sağlanır. Bu amaçla uygulanan ısıl işlemin genel karakteri Şekil 3.6'da verilmiştir.



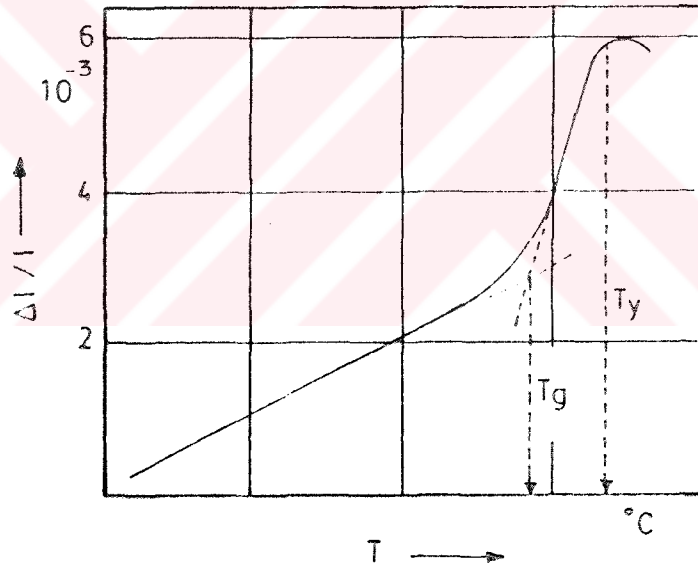
Şekil 3.6 Cam-seramiklerin ısıtılması işlemi [7].

Daha az ve daha kaba kristaller üretmek yerine, daha sık ve daha ince kristaller üretme hedefi ısıtma işleminin çekirdeklenme kademesinde daha dikkatli ve daha kontrollü olunmasını da beraberinde getirir. Isıtma kademesi boyunca camın bileşimi çökelen değişik kristallere bağlı olarak değişmekte ve pek çok durumda kristalizasyon, kalıntı cam fazının refrakterlik özelliğini arttırmaktadır. Isıtma işlemi sırasında ısıtma ve soğutma hızı çok önemlidir ve dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Isıtma işlemi sırasında oluşan bazı kristal fazların yoğunluğunun orijinal cam faza göre değişebilmesinden dolayı, cam ile kristal fazlar arasında oluşan gerilmelerin cam-seramiklerde çatlama ve kırılmalara yol açmasını önlemek için hızlı ısıtmadan kaçınılmalıdır. Yavaş ısıtma sayesinde bu gerilmeler cam fazın viskoz akışkanlığı ile önlenir [7].

Cam-seramiklerin kristalizasyon ısıtma işlemi, kristal yapının sağlanması için iki kademeli bir ısıtma çevriminden oluşur (Şekil 3.6). Camların bileşimlerine göre değişen çekirdeklenme ve kristalizasyon (kristal büyütme) sıcaklıklarında bekleme zamanları deneyim gerektirir ve hassas olarak kontrol edilmesi gereken bir konudur. Kontrollü kristalizasyonun ilk aşaması camın çekirdeklenme sıcaklığına kadar ısıtılmasıdır. Normal olarak 2-10 °C/dak.'lık ısıtma hızları kullanılır. İnce cam parçalar için 10 °C/dak. ısıtma hızı, çatlama ve distorsiyonlar oluşturmada emniyetle uygulanabilmektedir. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı viskozitenin 10^{11} - 10^{12} poise olduğu sıcaklıklara karşılık gelir ve deneysel olarak belirlenir. İlk oluşan çekirdek büyüklüğü 30-70 Å arasında değişir. Yaklaşık olarak cam geçiş sıcaklığının (T_g) 50 °C üstündeki sıcaklıklar çekirdeklenme için uygundur. Çekirdeklenme sıcaklığında tutma süresi cam bileşimine bağlı olarak genellikle 0,5 - 2 saat arasında değişebilir. Bazı durumlarda ise bu süre 4 - 5 saate kadar çıkmaktadır [7,8].

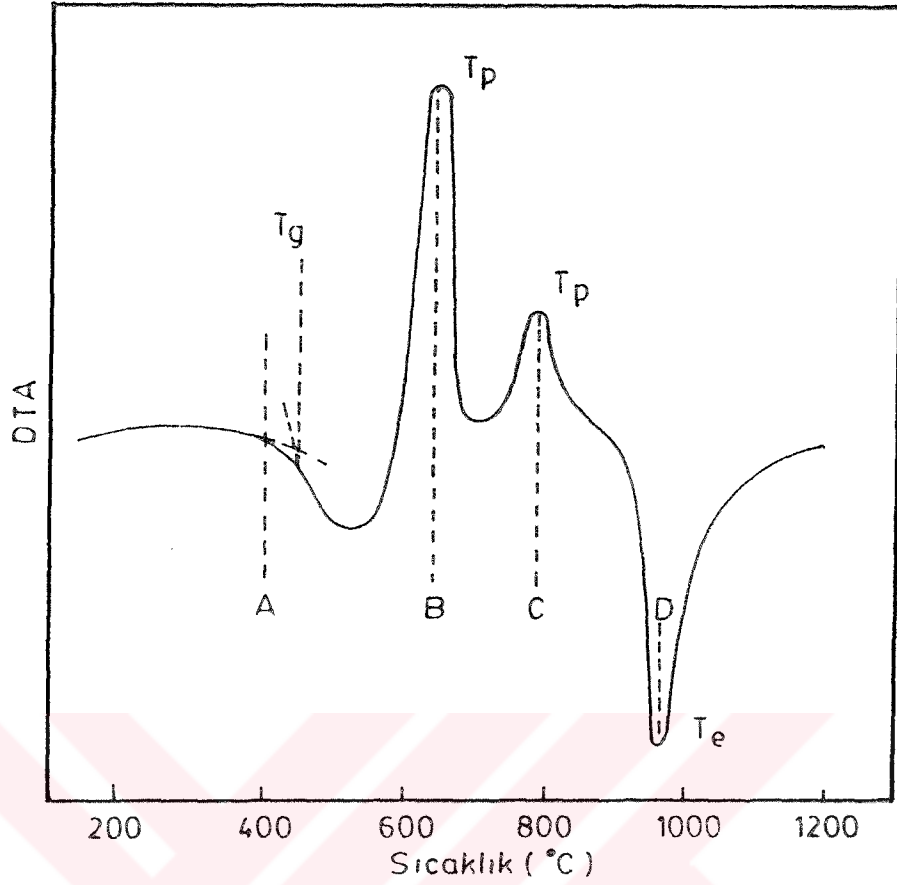
Çekirdeklenme ısı işleminden sonra kristallerin büyümesi için cam kontrollü bir hızla daha yüksek sıcaklığa ısıtılıp belirli bir süre bu sıcaklıkta tutulur. Kristal büyüme sıcaklığı, parçada önemli ölçüde distorsiyon meydana getirmeyen, maksimum düzeyde kristalizasyonu sağlamaya uygun bir sıcaklık olmalıdır. Kullanılabilen maksimum sıcaklık, esas kristal fazların yeniden çözündüğü sıcaklığın 25-50 °C altında olup deneysel olarak belirlenir [7]. İyi bir ısı işlem ile bazı durumlarda kristal boyutunun 50-100 nm arasında olabildiği cam-seramik malzemelerin elde edilebilmesiyle beraber, genellikle ortalama tane boyutu 1 µm olan bir mikroyapı elde edilir [14].

Camların kontrollü ısı işlem ile cam-seramiğe dönüştürülmesinde kullanılan cam geçiş (T_g), kristallenme sıcaklıkları (T_p) ile yumuşama noktasının (T_y) tespitinde genellikle Şekil 3.7 ve 3.8’de verilen dilatometre ve diferansiyel termal analiz (DTA) eğrilerinden yararlanılır. Karakteristik sıcaklıkların nasıl belirlendiği eğriler üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 3.7 Dilatometrik genleşme metoduna göre T_g ve T_y sıcaklıklarının tespiti [46].

Cam-seramik üretiminde önceden de belirtildiği gibi uygun kristal yapının elde edilebilmesi için kontrollü ısı işlem gereklidir. Kristallerin oluşumu çekirdek sayısına, kristal büyüme hızına ve camın viskozitesine bağlıdır. Eğer çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıkları birbirini üstüne gelirse iyi bir kontrol mümkün değildir. Bu durum Şekil 3.9’da açıkça görülmektedir.

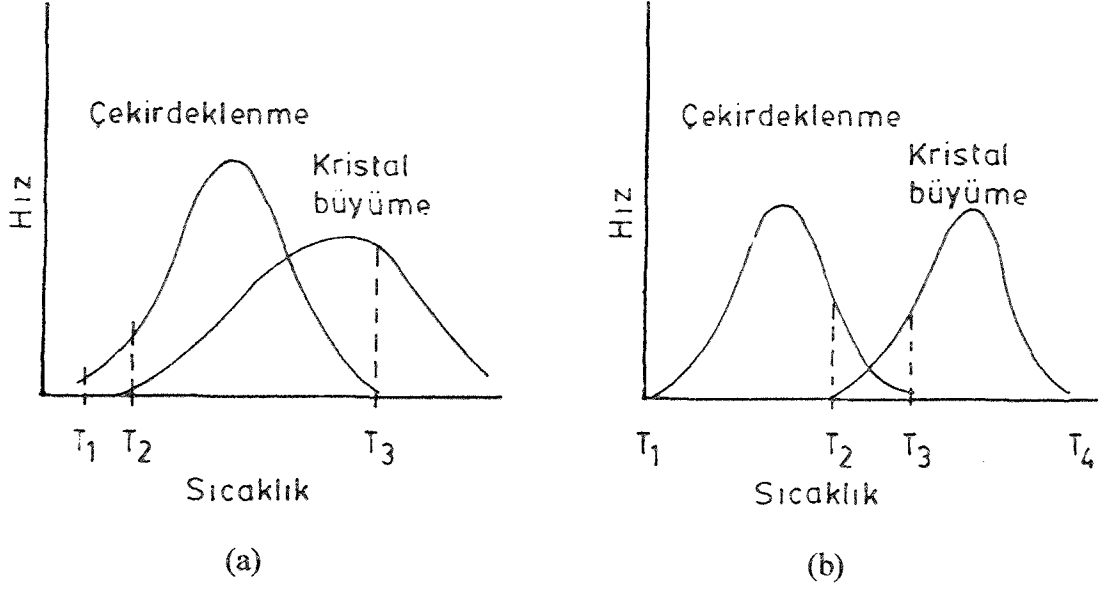


Şekil 3.8 Kristalizasyon gösteren bir camın DTA eğrisi [7]. (A:tavlama sıcaklığı, B ve C: kristal fazların ekzotermik pikleri, D: ilk ergimenin endotermik etkisi)

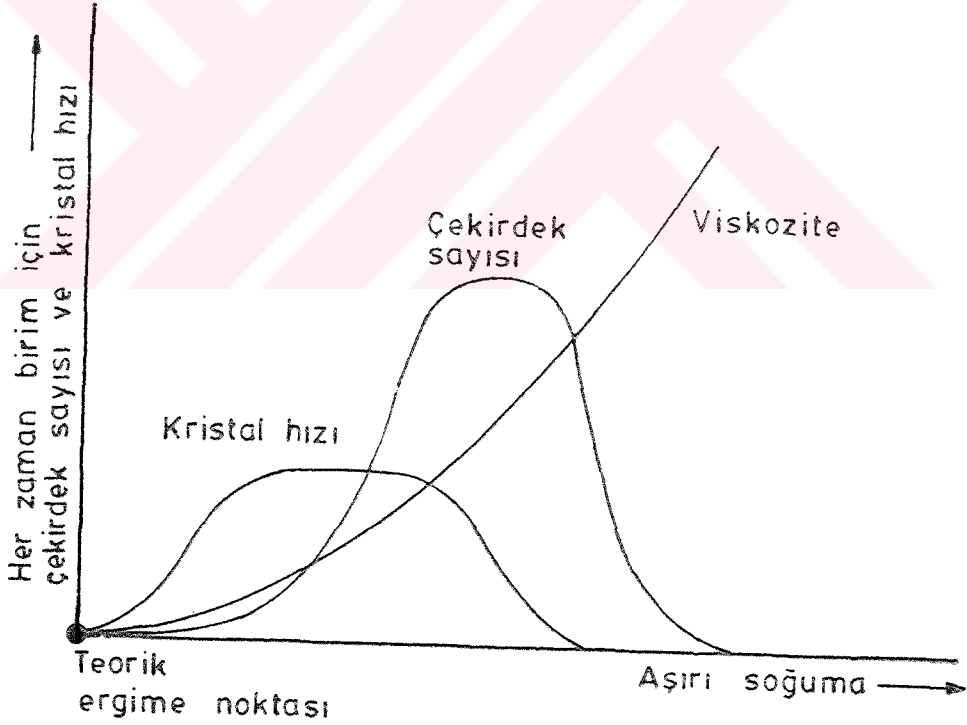
Şekil 3.9.a'daki gibi bir ısı işlem uygulandığında T_2 ve T_3 sıcaklıkları arasında çekirdekler oluşur oluşmaz büyümeye başlar ve bunun sonucunda nihai yapı kalın kristallerden oluşur. Çekirdeklenme ve büyüme prosesleri ayırt edilebilirse, yani T_1 ve T_2 sıcaklıkları birbirinden ne kadar farklı ise prosesin kontrolü o derece kolay yapılır. Şekil 3.9.b'den görüldüğü gibi T_1 ve T_2 sıcaklıkları arasında çekirdeklerin sayısını kristallenmeye izin vermeden kontrol etmek mümkündür. Yeterli sayıda çekirdek oluştuğundan sonra sıcaklık T_3 ve T_4 arasına getirilir ve böylece hızlı kristal büyümesi sağlanır [46-48].

Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının viskozite ile ilişkisi Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Soğuma sırasında sıvı kütlenin viskozitesi hızlı bir şekilde artar ve bu yüzden sıvı kütle, çekirdeklenme ve kristal büyüme hızları maksimum gösterir.

Çünkü düşük sıcaklıklardaki yüksek viskozite çekirdeklenme ve kristal büyümesi için gerekli olan difüzyon proseslerini ve atomların düzenlenmesini engeller [46,47].



Şekil 3.9 Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının sıcaklıkla değişimi [4].



Şekil 3.10 Camlarda çekirdeklenme ve kristal büyümesi ile aşırı soğuma arasındaki ilişki [46].

3.6.2 Toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi

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

Preslenen cam tozlarının sinterlenmesiyle cam-seramik üretiminde iki yol izlenir. Birinci yöntemde preslenen kompakt cam malzeme camsı bir yapı olacak şekilde sinterlenir ve daha sonra ısı işlem uygulanır. Diğer yöntemde ise, sinterleme adımı için kullanılan aynı pişirme süreci boyunca kontrollü çekirdeklenme ve kristallenme meydana gelir. Tozların direk sıcak preslenmesiyle de bir safhada cam-seramik üretmek mümkündür. Bu, camların akışkanlığı ile gerçekleşir ve sinterleme sıcaklığı camların yumuşama ve oluşum sıcaklıkları arasındadır. Kristallerin oluşumu, cam tanelerinin kırılma yüzeyinde tüm numune boyunca homojen bir şekilde gerçekleşir. Fakat burada, presleme sırasında sinterleme ve kristalizasyonun birlikte gerçekleştirilebilmesi için şartların çok iyi ayarlanması ve kontrol edilmesi gereklidir [46,47,49].

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

düşük sıcaklıklarda camların üretilmesidir. Ayrıca, sol-jel tekniği kullanılarak fiber takviyeli cam-seramiklerin üretimi de mümkündür [46-48,50-52].

3.6.3 Isıl işlem prosesiyle fiziksel özelliklerde meydana gelen değişimler

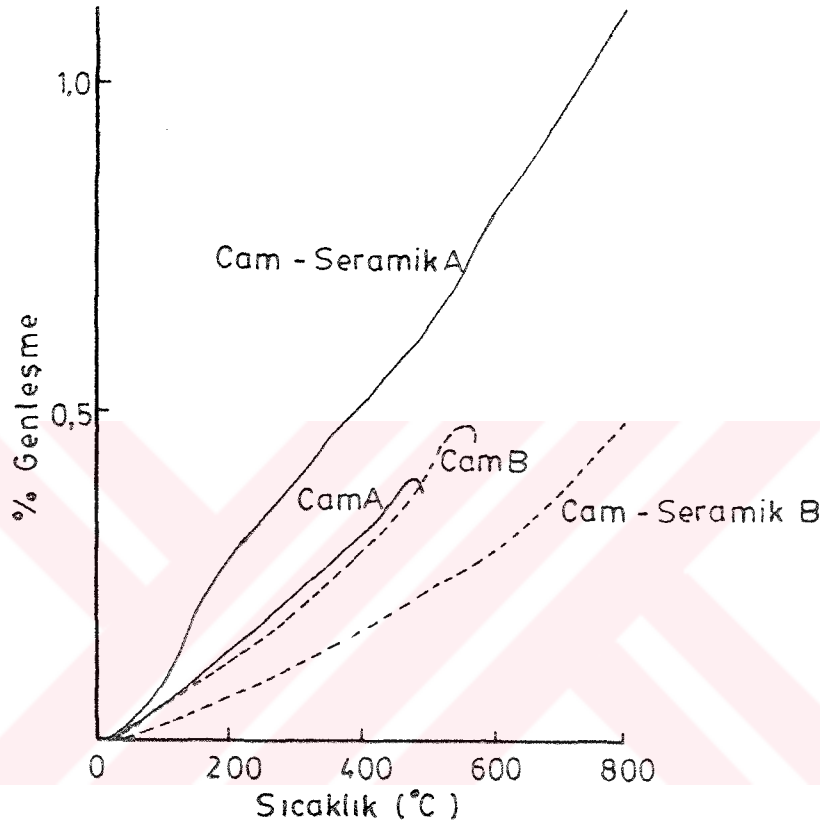
Isıl işlem prosesi sonucu meydana gelen en belirgin değişim saydam camın opak kristalin malzemeye dönüşümüdür. Cam-seramiğin opaklık derecesi, ışığın komşu kristalin arayüzeyleri üzerindeki saçınımına ve fazların kırılma indisindeki farklar nedeniyle sistem içinde arta kalan cam fazı ve kristaller arasında oluşan ışığın saçınımına bağlıdır. Kristallerin küçük ve değişik fazların birbirine çok yakın olduğu durumlarda, cam-seramik saydam ve yarı saydam olabilmektedir.

Isıl işlem prosesi sonucu malzemede meydana gelen diğer bir fiziksel değişim yüzey pürüzlülüğü olup, cam-seramikler gözle incelenirse oldukça pürüzsüz olduğu görülür. Ancak elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde yüzeylerin üretildikleri camlar kadar pürüzsüz olmadığı görülmüştür. Yüzey pürüzlülüğünün nedeni, ısıtma işlemi sonucu yuvarlak kristal sınırların elde edilmesidir. Bu durum dalgalı bir yüzey oluşturmada, ayrıca yapıda yüzey seviyesini yansıtan açısallık kristallerin olması da yüzey pürüzlülüğüne neden olmaktadır.

Isıl işlem prosesi esnasında hacimde meydana gelebilecek küçük değişimler nedeniyle cam-seramiğin özgül ağırlığı genelde orijinal cama göre değişiklik göstermektedir. Bu değişiklik % 3'ü aşmamaktadır. Oysa geleneksel seramiklerde kurutma ve pişirme işlemleri sonucu meydana gelen hacim değişiklikleri % 40-50 arasında olabilmektedir. Cam-seramiklerde meydana gelen hacim değişiklikleri, orijinal camlar ile oluşan kristal fazların özgül ağırlıklarındaki farkların bir sonucudur. Oluşan kristal fazlar, camdan daha yüksek veya daha düşük yoğunluğa sahip olabilmekte ve bu nedenle de kristalizasyonun net etkisi malzemenin genleşmesine neden olabilmektedir. Isıl işlem sonucu meydana gelen küçük boyutsal değişimler, boyut toleransları ile üretimi mümkün kılmaktadır. Bu durum cam-seramik malzemelerin geleneksel seramiklere göre diğer üstün bir yanını ortaya koymaktadır.

Isıl işlem prosesi sonucu değişen diğer önemli özellik de malzemenin ısı genleşme katsayısıdır. Cam-seramiklerin ısı genleşme katsayıları, orijinal camların ısı genleşme katsayılarına nazaran büyük bir değişiklik gösterir. Oluşan kristal cinslerine bağlı olarak camın kristalizasyonu, ısı genleşme katsayısının artmasına veya azalmasına neden olmaktadır. Örneğin kristobalit oluşumu malzemeye yüksek ısı

genleşme katsayısı sağlarken, β -spodümen gibi lityum alüminasilikat tipi kristallerin oluşumu da çok düşük ısı genleşme katsayısı sağlar. Şekil 3.11’de camlar ve cam-seramikler için ısı genleşme eğrileri verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, birbirine benzer ısı genleşme katsayılarına sahip camlardan değişik kristal fazların oluşumu nedeniyle farklı ısı genleşme katsayılarına sahip cam-seramikler üretilmektedir.



Şekil 3.11 Orijinal camlara ve cam-seramiklere ait ısı genleşme eğrileri [7].

Isıl işlem prosesi sonucu oluşan diğer bir değişim de malzemelerin refrakterliğinde meydana gelen artıştır. Bu özelliği belirlemenin bir çok yolu olmasına karşın en uygun metod, dilatometrik yumuşama sıcaklığının kullanılmasıdır. Tablo 3.2’de cam-seramikler ve üretildikleri orijinal camlar için ısı genleşme katsayıları ve dilatometrik yumuşama sıcaklıkları verilmiştir. Tablo’dan görülebileceği gibi, kristalizasyon prosesi sonucunda malzemenin refrakterliği önemli ölçüde artmaktadır [7].

Isıl işlem prosesi sonucu oluşan en önemli ve göze çarpan özellik, malzemelerin mekanik mukavemetinde meydana gelen artıştır. Camların çoğunun kırılma

modülleri 50-120 MPa arasında bir değer iken, aynı camlardan elde edilen cam-seramikler için kırılma modülü değerleri 100-750 MPa arasında olabilmekte ve bazı özel cam-seramiklerde bu değerlerden daha yüksek mukavemet değerlerine de erişilebilmektedir [7,14].

Tablo 3.2 Cam ve cam-seramiklerin ısı genleşme katsayıları ve dilatometrik yumuşama sıcaklıkları [7].

Bileşim (% ağırlık)					Isıl genleşme kat. ($\times 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$)		Dilatometrik yumuşama sıc. ($^{\circ}\text{C}$)	
SiO ₂	Li ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	cam	cam-ser.	cam	cam-ser.
82,0	12,5	-	4,0	2,5	84,3	113,0	540	910
77,5	12,5	-	10,0	-	78,0	50,0	530	930
66,4	10,0	3,0	20,6	-	63,4	0,7	790	1000
60,2	8,5	2,8	28,5	-	60,5	42,4	640	1000
76,7	14,7	8,6	-	-	92,8	92,5	525	890
62,4	12,4	25,2	-	-	78,8	74,8	600	930

3.7 Cam-Seramik Üretimi İçin Cam Seçimi

Cam-seramik üretimi için camın belirli bazı özelliklere sahip olması gerekir. Bu özellikler;

- Camın ergime ve işlenme özellikleri
- Camın kimyasal kararlılığı
- Camın kristalizasyon özelliği'dir.

3.7.1 Camın ergime ve işlenme özellikleri

Ergime özellikleri açısından kullanılan camın ekonomik olarak eritmeye ve döküme uygun olması gerekir. Genel olarak ergime sıcaklığının üst sınırının 1600 $^{\circ}\text{C}$ 'yi geçmemesi gerekir. Çünkü yüksek sıcaklık, uçucu oksit bileşenlerinin kaybına ve cam fırını refrakterleri ile ergimiş cam arasındaki reaksiyon sonucu refrakterlerin aşınmasına ve cam bileşiminin değişmesine neden olur. Ergime sırasında oluşan gaz kabarcıklarının uzaklaştırılması için yapılması gereken rafinasyon için bazı katalistlerin cam harmanına veya banyosuna ilave edilmesi gerekir. Camın ergime sıcaklığını ve viskozitesini düşürmek için de belirli oranlarda alkali ilavesi yapılır. Ancak alkali ve toprak alkali oksitler, refrakterler ile reaksiyona girmektedir. Bununla birlikte, TiO₂, FeO, Fe₂O₃, MoO₃, WO₃ gibi bazı çekirdeklenme elemanları

da fırın atmosferine karşı duyarlı olup, redüklenme eğilimi gösterebilmektedir. Bu nedenle camın kontrollü şartlarda ergitilmesi gereklidir.

Cam-seramik üretiminde kullanılan camlar, belirli bir sıcaklık aralığında işlenip şekillendirilirler ve bu sıcaklık aralığının da geniş olması arzu edilir. Camın soğutulması sırasında kristallenme eğilimi göstermemesi gereklidir. Kontrolsüz kristalizasyon, iri kristallerin oluşumuna neden olarak cam-seramiğin mekanik özelliklerini düşürür. Ayrıca kristallerin oluşumu viskoziteyi arttırdığından camın işlenme özelliğini bozmaktadır. Alkali metal oksitleri yüksek oranda bulunduklarında kristallenme eğilimi artmakta; Al_2O_3 , ZnO , B_2O_3 gibi bazı oksitler ise çok düşük oranlarda bile bu eğilimi bastırmaktadırlar [7].

3.7.2 Camın kimyasal kararlılığı

Cam-seramiklerde kimyasal kararlılığı belirleyen, cam-seramikteki kristal fazların türleri ile kalıntı cam fazının hacim oranı ve bileşimidir. Kristal ve cam fazın, su ve diğer kimyasal maddelere karşı davranışı cam-seramiğin kimyasal kararlılığını belirlemektedir. Cam-seramiğin üretildiği camın kimyasal kararlılığı yüksek ise cam-seramiğin de kimyasal kararlılığı yüksek olmaktadır. Bu yüzden sodyum ve potasyum oksit gibi cam kararlılığını düşüren oksitlerin yüksek oranda yer alması istenmez iken; MgO , CaO gibi toprak alkali oksitler ile Al_2O_3 ve ZnO camın ve cam-seramiğin kimyasal kararlılıklarını arttırmaktadır. Aynı olumlu etkiyi boroksit de göstermekte olup, kalıntı cam fazına geçme eğilimi göstermekte ve cam fazının kararlılığını arttırmaktadır. Ancak cam-seramiğin refrakterliğini düşürdüğünden % 2-3'den fazla ilave edilmemelidir [7].

3.7.3 Camın kristalizasyon özelliği

Camdan beklenen en önemli özellik uzun kristalizasyon sürelerine ihtiyaç göstermeden uygun özelliklere sahip kristalleri verebilmesidir. Bazı camların kristallenmeleri imkansız olmasa bile çok zor olmakta ve uzun sürelere ihtiyaç göstermektedir. Örneğin potasyum alüminasilikat camlarında $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ fazının kristallenmesi çok zor olmakta ve bu nedenle cam-seramik üretimi için uygun olmamaktadır.

Camın şebeke yapısını modifiye edici oksitler yüksek oranda bulunduklarında kristalizasyon kolaylaşmaktadır. Bu oksitler şebeke yapısındaki köprü yapıcı

oksijenleri çıkararak köprü yapmayan oksijenleri sokar ve böylece şebeke yapısını zayıflatırlar. Köprü yapmayan oksijenlerin miktarı arttıkça zayıflamış şebeke yapısında atomik yeniden düzenlemelerle bunun sonucu kristalizasyon kolaylaşmaktadır. Ancak modifiye edici oksitlerin miktarı camın soğutulması sırasında kontrolsüz kristalizasyona yol açacak kadar olmamalıdır. Li_2O , ZnO , CaO , BaO , Na_2O ve K_2O modifiye edici olarak kullanılırlar [7].

3.8 Cam-seramik üretiminde kullanılan çekirdeklendiriciler ve özellikleri

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

Cam-seramik üretiminde çekirdeklendirici olarak metaller veya oksitlerin kullanılması ile beraber, metaller daha çok renklendirici olarak camlarda kullanılırlar. Cu , Au , Ag ve Pt grubu metaller bu amaçla kullanılır. Cam içerisinde sıvı durumda iken çözünen metaller hızlı soğutma ile çözeltide atomik boyutlarda kalırlar. Daha sonra camın ısıtılması sırasında difüzyonla yayılan metal atomları bir araya toplanarak 50 - 500 Å boyutunda partikülleri oluştururlar. Bu partiküller çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler [7].

Cam-seramiklerde çekirdeklendirici olarak en çok kullanılan oksitler TiO_2 , P_2O_5 ve ZrO_2 olup çekirdeklenme etkileri esas olarak katı halde faz ayrışmasına neden olmalarıdır. Cam içerisinde çözülmüş durumda olan bu oksitler faz ayrışması sırasında genellikle bir oksit bileşiği şeklinde kristallenir ve diğer fazların büyümeleri için çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler. Örneğin $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde TiO_2 saf halde değil MgO.TiO_2 şeklinde çökmektedir. TiO_2 , P_2O_5 ve ZrO_2 'nin yanısıra bazı sistemlerde Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 de çekirdeklenme etkisi göstermektedir. Çekirdeklenme elemanının türü ve miktarı cam-seramiklerin özelliklerini etkilemektedir [7,14]. Florürün çekirdeklendirici olarak kullanımı Doğu Avrupa ve Japonya'da incelenmiş, Lungu ve Popescu-has SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O veya CaO sistemlerine florür ilavelerinin florür çekirdeklerini oluşturduğunu ve ardından kristal büyümesine yol açtıklarını bulmuşlardır [10].

Diğer dönüşümlerde olduğu gibi cam-seramik prosesinde de büyük bir enerji homojen çekirdeklenmeye engel olduğundan cam-seramik üretim prosesinde heterojen çekirdeklenme hakimdir. Ayrıca çekirdek ile çekirdeklendirici arasında

arayüzey boyunca güçlü bir çekim kuvvetine gereksinim vardır. Bunun dışında teknolojik açıdan cam-seramik üretiminde çekirdeklendiricilerin önemli üç özelliği' de aşağıda verilmiştir [10].

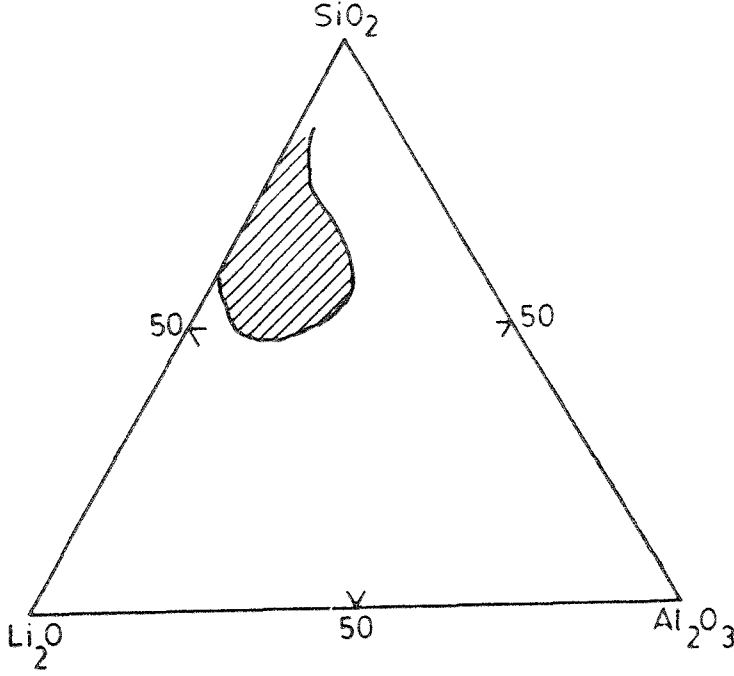
- Cam oluşum sıcaklığında çabuk eriyebilmelidir,
- Çekirdeklenme için gerekli enerji homojen çekirdeklenme durumuna göre daha düşük olmalıdır,
- Çekirdeklendirici atom veya iyonlar düşük sıcaklıklarda difüze olabilmelidir.

3.9 Cam-Seramik Sistemleri

Ticari ve teknolojik anlamda önemli cam-seramik sistemlerini aşağıdaki gibi gruplandırmak mümkündür.

3.9.1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi (LAS)

Bu sistem ticari anlamda en önemli sistemdir. Düşük ısı genleşme katsayısına sahip cam-seramik malzemelerin üretiminde kullanılır. Düşük ısı genleşme katsayısının anlamı termal şoka karşı direncin fazla olmasıdır. Bu sistemdeki düşük genleşme katsayıları β -spodümen ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$) ve β -ökrİptit ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$) fazlarının varlığından dolayıdır [1]. β -ökrİptit fazının genleşme katsayısı hem artı hem de eksi değerlikli olabilmektedir. Termal genleşme özellikleri üzerinde Al_2O_3 miktarının da önemli etkisi vardır. Eğer Al_2O_3 miktarı düşük ise lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$) veya silika (kuvars veya kristobalit) fazları meydana gelir ve yüksek genleşme elde edilir. Al_2O_3 miktarının yüksek olması durumunda ise β -spodümen ve β -ökrİptit fazları oluşur ve çok düşük termal genleşme katsayılı malzeme elde edilir. Bu sistemin ticari uygulanabilirliği olan değişik bileşimleri mevcuttur. Bileşimi değiştirerek düşük ve yüksek ısı genleşmeli cam-seramiklerin üretimi mümkündür. Çekirdeklenme katalisti olarak TiO_2 , ZrO_2 (yüksek Al_2O_3 'lü bileşimlerde) veya P_2O_5 (düşük Al_2O_3 'lü bileşimlerde) kullanılır. Esas bileşenler olarak $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ve SiO_2 'nin yanısıra diğer bazı oksitler de yapıda yer alabilir. Bu gruptaki bazı cam-seramiklerin bileşimleri Tablo 3.3'de a1-a5 cam referans numaraları ile ve LAS sisteminin cam oluşumuna uygun bileşim bölgesi de Şekil 3.12'de gösterilmiştir [7,9].



Şekil 3.12 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi [7].

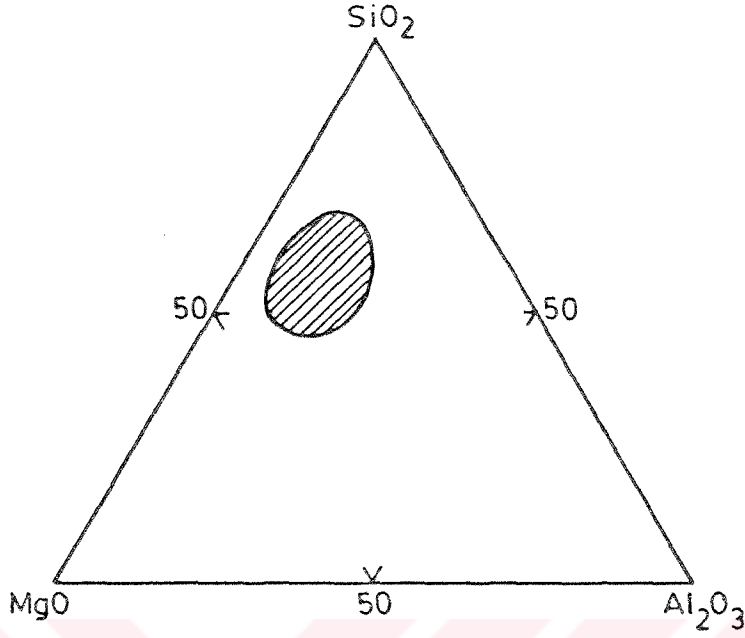
3.9.2 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi (MAS)

Bu sistemdeki cam-seramiklerin elektrik direnci ve mekanik mukavemeti alkali metal iyonlarını içermediklerinden dolayı oldukça yüksektir. Yüksek mekanik mukavemet kordiyerit fazının ($2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$) varlığından ileri gelir. MAS sisteminde kordiyerit fazının yanısıra klinoenstatit ($\text{MgO}.\text{SiO}_2$), kristobalit (SiO_2), forsterit ($2\text{MgO}.\text{SiO}_2$), mullit ($3\text{MgO}.2\text{SiO}_2$) ve spinel ($\text{MgO}.\text{SiO}_2$) fazları da görülmektedir. Cam karakteristiklerini modifiye etmek için bazen az miktarda alkali ilavesi yapılır. Çekirdeklendirici olarak TiO_2 (% 7-15), P_2O_5 (% 0,5-6) ve klinoenstatit fazının oluşumu için de genellikle ZrO_2 kullanılır. Bu gruptaki bazı cam-seramiklerin bileşimleri Tablo 3.3'de b1-b6 cam referans numaraları ile ve cam oluşumuna uygun bileşim bölgesi de Şekil 3.13'de gösterilmiştir [7,19].

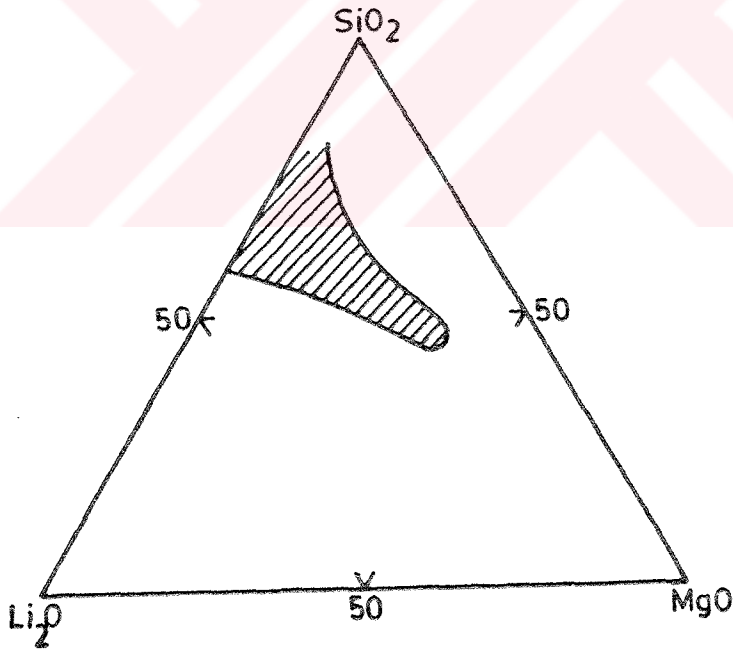
3.9.3 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ sistemi

Bu gruptaki bazı cam-seramiklerin bileşimleri Tablo 3.3'de c1-c3 referans numaraları ile gösterilmiştir. Bazı bileşimlerin ısı genleşme katsayıları çok yüksek olup 140×10^{-7} 'ye kadar çıkabilmektedir. Metalik fosfatların kristalizasyon katalisti olarak kullanıldığı camların bileşimi; SiO_2 (51-58), MgO (2-27) Li_2O (9-27) ve P_2O_5 (0,5-6)

ağırlık yüzdesi arasında değişir. Sistemin cam oluşumuna uygun bileşim bölgesi Şekil 3.14'de gösterilmiştir [7].



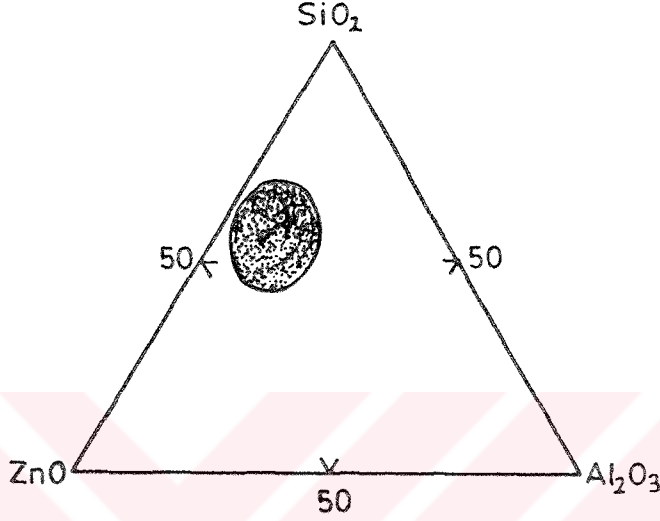
Şekil 3.13 MgO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi [7].



Şekil 3.14 Li₂O-MgO-SiO₂ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi [7].

3.9.4 Alkali içermeyen yüksek ZnO'li sistemler

ZnO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde alkali oksitleri içermeyen cam-seramiklerin bileşimleri Tablo 3.3'de e1-e2 olarak gösterilmiştir. SiO₂'nin B₂O₃ ile kısmen yer değiştirdiği bileşim e4 ve e5 olup akma özelliklerinin uygun olmaları nedeni ile özel kaplamalarda kullanılırlar. Sistemin cam oluşumuna uygun bileşim bölgesi Şekil 3.15'de gösterilmiştir [7].



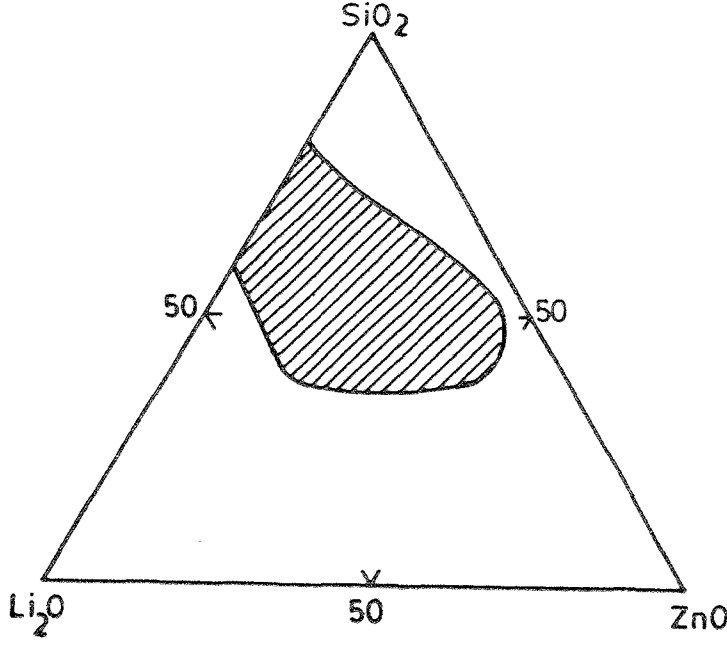
Şekil 3.15 ZnO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi [7].

3.9.5 Li₂O-ZnO-SiO₂ sistemi

Li₂O-ZnO-SiO₂ sistemi içinde yer alan cam-seramikler yüksek mekanik mukavemet, geniş bir aralıkta değişebilen ısı genleşme özelliklerine sahiptirler. Cu, Ag veya Au gibi metaller veya metalik fosfatlar kristalizasyon katalisti olarak kullanılır. Esas bileşenlerin ağırlık yüzdeleri SiO₂: 43-81; ZnO: 10-59; Li₂O: 10-27 arasında değişir. Bu bileşenlerin toplamı % 90'ı geçer. İlave bileşenler alkali metal oksitleri (Na₂O, K₂O), toprak alkali oksitleri (MgO, BaO, CaO), Al₂O₃, B₂O₃ ve PbO olabilir. Çekirdeklenme katalisti olarak % 0,5-6 P₂O₅, % 0,02-0,03 Au, % 0,02-0,03 AgCl veya % 0,5-1 Cu₂O kullanılabilir. Tablo 3.3'de tipik cam bileşimleri d1-d4 referans numaraları ile gösterilmiştir. Bileşimin cam yapıcı bileşim aralığını gösteren denge diyagramı Şekil 3.16'da görülmektedir. Ancak esas cam bileşenlerine ilave olarak diğer bazı oksitler de yapıda yer alırlar. % 30'a kadar PbO içeren cam-seramikler d5-d6 referans numaralı bileşimlere sahip olup yüksek ısı genleşme katsayısı ve düşük dielektrik kayıp özelliklerine sahiptirler [7].

Tablo 3.3 Cam-seramik bileşimlerine örnekler [7].

Cam No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	ZnO	PbO	CdO	Li ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Ti ₂ O	P ₂ O ₅	ZrO ₂	F
a1	73,5	16,2	-	-	-	-	-	-	4,3	-	-	6,0	-	-	-
a2	67,8	20,8	-	-	1,0	1,0	-	-	3,9	-	-	5,5	-	-	-
a3	68,0	21,0	-	-	-	-	-	-	4,0	1,0	-	6,0	-	-	-
a4	63,6	19,8	2,8	2,7	-	-	-	-	8,1	-	-	-	3,0	-	-
a5	55,9	18,9	-	-	-	-	-	-	22,2	-	-	-	3,0	-	-
b1	42,8	30,2	14,0	-	-	-	-	-	-	-	-	13,0	-	-	-
b2	45,2	29,5	10,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
b3	47,7	28,9	13,3	-	-	-	-	-	-	1,8	-	10,8	-	-	2,3
b4	64,8	18,5	9,3	-	-	-	-	-	0,9	-	-	10,2	-	-	-
b5	52,3	20,3	24,4	-	-	-	-	-	-	-	-	7,4	-	-	-
b6	59,4	17,9	19,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-
c1	73,1	-	7,0	-	-	-	-	-	10,5	-	6,4	-	3,0	-	-
c2	67,9	-	15,5	-	-	-	-	-	13,6	-	-	-	3,0	-	-
c3	64,7	7,7	11,7	-	-	-	-	-	12,9	-	-	-	3,0	-	-
d1	58,1	-	-	-	-	15,8	-	-	23,1	-	-	-	3,0	-	-
d2	48,2	-	-	-	-	39,2	-	-	9,6	-	-	-	3,0	-	-
d3	44,4	-	-	-	-	48,1	-	-	4,5	-	-	-	3,0	-	-
d4	37,2	-	-	-	-	50,5	-	-	9,3	-	-	-	3,0	-	-
d5	59,2	-	-	-	-	13,1	14,0	-	9,0	2,0	-	-	2,7	-	-
d6	47,8	-	-	-	-	11,0	29,9	-	7,3	1,6	-	-	2,4	-	-
e1	50,9	23,2	-	-	-	18,5	-	-	-	-	-	7,4	-	-	-
e2	49,0	19,6	-	-	-	29,4	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-
e3	27,0	17,0	-	-	-	36,0	-	-	-	-	-	-	-	4,0	-
e4	-	6,0	-	-	-	50,0	-	-	-	-	16,0	-	-	4,0	-
e5	-	6,0	-	5,0	-	50,0	-	-	-	-	40,0	-	-	-	-
f1	53,4	17,7	-	7,8	-	-	-	-	-	-	39,0	-	-	-	-
f2	66,7	15,5	-	6,7	-	-	-	-	-	-	-	11,1	-	-	-
f3	48,2	17,6	-	-	21,9	-	-	-	-	-	-	11,1	-	-	-
f4	39,5	21,9	-	-	26,3	-	-	-	-	-	-	12,3	-	-	-
f5	31,1	15,5	-	-	-	-	42,3	-	-	-	-	12,3	-	-	-
f6	15,6	4,4	-	-	-	-	68,9	-	-	-	-	11,1	-	-	-
f7	27,3	27,3	-	-	-	-	-	36,3	-	-	-	11,1	-	-	-
f8	44,7	22,3	-	-	-	-	-	22,3	-	-	-	10,7	-	-	-



Şekil 3.16 Li_2O - ZnO - SiO_2 sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi [7].

3.9.6 Değişik alümina silikat sistemlerinden türetilen cam-seramikler

Yukarıda açıklanmış bileşimlere ilave olarak diğer değişik oksitleri içeren cam-seramik bileşimleri Tablo 3.3'de f1-f8 referans numaraları ile gösterilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere bu gruptaki cam-seramik bileşiminde SiO_2 - Al_2O_3 oksitlerinin yanısıra CaO , BaO , PbO , CdO gibi toprak alkali oksitler ve çekirdeklendirici olarak da TiO_2 mevcuttur [7].

3.9.7 Atıklardan ve doğal kayalardan üretilen cam-seramikler

3.9.7.1 Atıklardan üretilen cam-seramikler

Yüksek fırın curufları demir üretimi esnasında yüksek sıcaklıkta eriyik üzerinden sıyrılarak alınan atık maddelerdir ve büyük bir kısmı atılarak çevre kirliliğine yol açmaktadır. Curuflar bileşim itibari ile genel olarak büyük oranlarda SiO_2 , Al_2O_3 , CaO ve MgO gibi cam yapıcı oksitlerden oluşmaktadır [53]. Yüksek fırın curuflarında kristallenme katalisti olarak TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , P_2O_5 ve Co_2O_3 kullanılmaktadır [4,32,47]. Yüksek sertlik, aşınma ve korozyon dayanımına sahip olan curuf esaslı cam-seramik malzemelerden dekoratif amaçlı dış cephe ve yüzey

kaplamaları ile kömür gibi abrasif aşındırıcıların nakil ve depolanmasında kullanılan plaka ve borular üretilmektedir [4,14].

Uçucu küller endüstride yakıt olarak kullanılmayan düşük kalorili kömürlerin toz haline getirilerek yanması sonucu bacadan çıkan gazlarla birlikte yukarıya sürüklenen çok ince kül parçacıklarıdır [54,55]. Çok büyük miktarlarda ortaya çıkan atık uçucu küllerin (Ülkemizde, 1992 yılında 15 milyon ton) çok az miktarı değerlendirilmekte ve ciddi boyutlarda çevre kirliliğine yol açmaktadır [56]. Genellikle inşaat sektöründe (çimento, tuğla, kiremit) kullanılan uçucu küller çekirdeklendirici ilavesi yapılmadan veya TiO_2 ilavesi ile cam-seramik malzeme üretiminde de kullanılabilmektedir [5,37,57,58]. Uçucu küllerin kimyasal bileşimleri incelendiğinde genellikle % 85 veya daha fazla miktarının SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO ve CaO 'dan meydana geldiği görülmekte olup, bu da cam-seramik üretiminde kullanılabilmelerini mümkün kılmaktadır [59]. Termik santral atık uçucu külleri ve yüksek fırın curuflarının kimyasal bileşimleri Tablo 3.4'de verilmiştir.

Yüksek fırın curufları ile uçucu küllerin çeşitli oranlarda karıştırılmalarıyla da cam-seramikler üretilmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalarda atık uçucu küller ile yüksek fırın curuflarının uygun karışımı ile hazırlanan cam-seramik malzemelerde üstün mekanik özellikler ve düşük ısı iletim katsayısı elde edilmiştir [60].

Tablo 3.4 Ülkemiz yüksek fırın curuflarının ve atık uçucu küllerinin ortalama kimyasal bileşim aralığı (% ağırlıkça) [53,59].

Oksit	Yüksek fırın curufu [53]	Uçucu küller [59]
SiO_2	34-36	27,4-56,8
Al_2O_3	13-19	9,1-24,1
Fe_2O_3	0,3-2,5	4,4-10,1
FeO	-	-
CaO	34-41	2,1-47
MgO	3,7-7	1,9-8,1
MnO	1-2,5	-
SO_3	-	0,3-10,6
S	1-2	-
Na_2O+K_2O	-	0,3-3
TiO_2	-	0,6-1,1
H_2O	-	0,4-2,4

3.9.7.2 Doğal kayalardan üretilen cam-seramikler

Bazaltlar, bazik bileşimli (% 45 - 52 SiO_2) olup; bazaltik lavlar çatlaklar, yarıklar veya bir volkan bacası aracılığıyla yeryüzüne çıkarak yayınan mağmatik kayalardır. Yeryüzünün 2,5 milyon km^2 'den fazla yüzeyini bazaltlar örter. Bazaltik lavlar, daha akıcı özellikte olmaları nedeni ile geniş alanlarda yayılım gösterirler [61].

Cam-seramik malzeme üretiminde kullanılan doğal volkanik kayac bazaltlar, koyu renkli (gri-siyah) ve ince tanelidir. Bazaltlar, jeologlar tarafından kimyasal bileşimine ve mineralojik yapısına göre genellikle üç gruba ayrılmakta olup bunlar, toleitler, olivin bazaltları ve alkali bazaltlardır. Tipik kimyasal bileşimleri Tablo 3.5'de verilen bazaltlar esas olarak SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO ve demir oksitler (FeO ve Fe_2O_3)'den meydana gelmektedir. Bu oksitlerden başka, daha az miktarlarda Na_2O , K_2O , P_2O_5 , MnO ve TiO_2 de bazaltlarda bulunan kimyasal bileşiklerdir [2,62].

Tablo 3.5 Bazaltların kimyasal bileşimleri (kalsine edilmiş, % ağırlıkça) [2].

Bileşim	Toleit	Olivin bazaltı	Alkali bazalt
Oksit	Westfield (A.B.D.)	Kilauea (Hawaii)	Uganda (Afrika)
SiO_2	51,60	49,43	44,45
Al_2O_3	14,10	12,92	11,74
TiO_2	1,00	2,85	2,58
Fe_2O_3	4,40	3,14	2,06
FeO	8,40	8,34	8,95
MnO	0,20	0,18	0,16
MgO	6,40	9,24	13,32
CaO	9,30	11,02	10,24
Na_2O	3,20	2,22	2,54
K_2O	1,20	0,52	2,92
P_2O_5	0,20	0,26	0,62

Toleitlerde olivin ve alkali bazaltlara göre SiO_2 daha yüksektir ve Na_2O , K_2O ve MgO daha düşüktür [63]. Plajioklas ve monoklinik piroksen (ojit) bazaltlarda rastlanan iki ana kristal fazdır. Ayrıca magnetit, olivin, biotit, ilmenit ve apatit fazları da görülmektedir [2]. Bazalt kayaları sert, mukavemetli ve özellikle alkalilere karşı kimyasal direnci yüksektir. Bu özellikleri ile betonlarda ve karayollarında dolgu malzemesi olarak kullanılmakla beraber [64], endüstride aşınmaya ve korozyona dirençli cam-seramik malzemelerin üretiminde, mineral yününde, ses ve ısı yalıtımında kullanılmaktadır [65].

Ülkemiz bazalt kaynakları açısından oldukça zengindir. Tablo 3.6’da ülkemizde bulunan bazı bazalt kayaçlarının kimyasal bileşimleri verilmiştir [66] .

Tablo 3.6 Ülkemiz bazaltlarının kimyasal bileşimleri (% ağırlıkça) [66].

Oksit	Manisa yöresi (Kula)	Konya yöresi (Acıgöl)	Erciyes dağı (Akdere)	Doğu Anadolu (Nemrut Kayaçları)
SiO ₂	47,5 - 48,24	50,13	47,5	46,55
Al ₂ O ₃	18,52 - 20,95	17,6	18,04	13,23
Fe ₂ O ₃	3,29 - 4,75	2,49	3,13	1,90
FeO	5,2 - 6,32	5,00	6,41	7,14
CaO	7,56 - 8,37	11,26	10,35	18,9
MgO	4,36 - 5,54	7,09	7,18	7,88
Na ₂ O	5,08 - 7,66	4,04	3,50	2,96
K ₂ O	0,69 - 2,31	0,91	0,49	1,26
P ₂ O ₅	0,13 - 0,97	0,18	0,22	0,22
H ₂ O	0,02 - 0,46	0,16	-	0,36
TiO ₂	-	-	1,36	2,29
MnO	-	-	0,14	0,18

Ergimiş bazalt banyosunda demirin oksidasyon hali bazalt cam-seramiklerinde çekirdeklenmeyi ve kristal boyutlarını etkileyen en önemli faktördür. Oksitleyici şartları oluşturmak için bazalttaki toplam Fe₂O₃ miktarı en az ağırlıkça % 5 ve Fe₂O₃ / FeO oranında 0,6’dan daha büyük olmalıdır. Oksitleyici şartlara ergime sıcaklığı, ergitilen bazaltların tane boyutu, banyoya yapılan ilaveler ve gaz kabarcıkları etki etmektedir. Özellikle ergimiş bazalta yapılan ilaveler istenen oksidasyonu sağlamaktadır. Bu amaçla HNO₃, NH₄NO₃ veya (NH₄)₂SO₄ kullanılabilir [64]. % 5’e kadar NH₄NO₃ etkili bir oksidasyon sağlarken, nişasta ve şeker de redükleyici katalist görevi görmektedir. Oksijen kabarcıkları veya redükleyici gazlar da ergimiş bazalt banyosunda oksidasyonu sağlamak için kullanılan diğer tekniklerdir .

Bazalt cam-seramiklerinin kimyasal dayanımı oldukça yüksektir. Ayrıca 1000 °C’ye kadar termal kararlılığa sahiptirler. Sertlik değerleri de birçok camlardan ve ticari cam-seramiklerden daha yüksektir [2].

Yüksek mukavemeti ve termal kararlılığı ile iyi aşınma direnci ve özellikle alkali ortamlardaki kimyasal dayanıklılığı, endüstriyel uygulamalar için bazalt cam-seramiklerini ucuz ve potansiyel bir malzeme yapmaktadır. Bazalt cam-seramikleri boru, plaka ve dirsek şeklinde pnömatik ve hidrolik sistemlerde, siklon ve separatörlerde, kanallı ve zincir taşıyıcılarda, silolarda, mikserlerde, tanklarda ve

küspe makinalarında kullanılabilmektedir [62]. Bazalt cam-seramikleri bugün özellikle toz veya çamur taşıma ünitelerinin çok olduğu demir çelik, çimento, yakıt santralleri gibi tesislerde geniş uygulama alanı bulmuşlardır [66]. Bu uygulamalarda kullanılan metallerin servis ömrü kısadır [62]. Bu da zaman kaybına ve parçaların değiştirilmesinden kaynaklanan yüksek maliyetlere sebep olmaktadır. Bazalt cam-seramiklerinin ilk maliyetleri birçok metalik sisteme göre oldukça yüksek olmasına rağmen, servis ömürlerinin uzun olması önemli bir avantaj sağlamaktadır [62,64].

3.10 Cam-seramiklerin kullanım alanları

Cam-seramiklerin mühendislik seramikleri olarak ifade edilen genel malzemeler sınıfı içerisinde yer aldığı kabul edilir. Mühendislik bakımından seramiklerin yük altında, özellikle çekme gerilmesi altında kırılma eğilimi sürekli olarak üzerinde durulan bir konudur. Bu nedenle, seramik bir malzemeyi kullanma ihtiyacı ortaya çıktığı zaman dizayncılar çok dikkatli davranırlar ve son çare olarak bu malzemeleri kullanırlar. Cam-seramikleri de içerisinde alan seramik malzemeler grubu, genellikle mühendislik uygulamalarında kullanılan malzemelerdir. Diğer herhangi bir malzeme grubununkinden benzemeyen ve bu malzemelerin karşılayamayacağı sertlik, aşınma direnci, oksidasyona, korozyona ve yüksek sıcaklıklara dayanım, boyutsal kararlılık, optik ve diğer geçirim karakterlerinin yanı sıra elektriksel özelliklerinden dolayı özel birtakım uygulamalarda kullanılırlar. Tablo 3.7’de cam-seramik sistemleri, genel özellikleri ve uygulama alanları özetlenmiştir [14].

3.10.1 Düşük genleşmeli cam-seramikler

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

malzeme üretilmiştir. Bu camlar genellikle teleskop aynalarında kullanılmaktadır. $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ve daha yukarılarda lineer termal genleşme katsayılarına sahip alumina silikat tipi camlar, ergimiş silika ve daha yüksek genleşmeye sahip camlar arasında genleşme köprüsü oluşturarak conta malzemeleri olarak kullanılır [14].

Tablo 3.7 Cam-seramik sistemleri ve uygulama alanları [13,21].

Sistem (katalist)	Ana kristal faz	Özellik	Uygulama alanı
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{ZrO}_2, \text{TiO}_2$)	β -kuvars β -spodümen β -ökriptit	düşük ısı genleşme yüksek sıcaklık direnci transparenlik	mutfak eşyaları teleskop aynaları fırın üstleri
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (P_2O_5)	$\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$	dielektrik özellikler kimyasal direnç	elektronik yalıtım optik kodlama manyetik kayıt kafası elektrik kovanı
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{TiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$)	kordierit	radar geçirgen düşük genleşme yüksek mukavemet	füz başlığı radar kubbesi
$\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (F)	rankinit	ısı ve vakum yalıtımı	elektroteknoloji mikroelektronik devreler kapasitör
$\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (TiO_2)	selsian BaTiO_3	yüksek mukavemet termal şok direnci	mutfak eşyaları
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{K}_2\text{O}$ (F)	flogopit mika	tornalanabilir dielektrik özellikler	elektroteknoloji izalatör hermetik eklemler
$\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ (P_2O_5)	apatit	vücuda uyum, mukavemetli kimyasal direnç	dişçilik vücut protezleri
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ (TiO_2)	Mg-Al titanat	sert, mukavemetli aşınmaya dirençli	inşaat malzemesi
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ (ZnO)	volastonit	sert, mukavemetli kimyasal dirençli	dış cephe malzemesi
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{CaO}$ (sülfür, florit, oksit)	volastonit, anortit, piroksen, diopsit	sert, mukavemetli aşınma ve kimyasal direnç	yer karasu, dış cephe malzemesi, pompa, boru

Bununla birlikte, çok düşük genleşmeye sahip malzemeler üretmenin cazip bir yolu temel kristal fazları β -spodümen veya β -ökriptit ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) olan LAS esaslı cam-seramikleri hazırlamaktır. Bu kristallerin varlığı -4×10^{-6} ile $4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ arasında değişen lineer termal genleşme katsayılarına sahip cam-seramiklerin elde edilmesini sağlar. Çekirdeklenme ve kristal büyütme ısı işlemlerinin kontrolü; düşük veya sıfıra yakın termal genleşme özellikleri ile beraber, malzemelerde yüksek şeffaflık elde edilebilmesini mümkün kılar [14,67].

Bu malzemelerde yüksek şeffaflık, yüksek çekirdeklenme yoğunluklarının ($\sim 10^{22}$ çekirdek/ m^3) ve 50-100 nm aralığında kristal boyutlarının elde edilebileceği geniş uzun işlemlerin uygulanması ile gerçekleştirilir. Düşük genleşmeli şeffaf cam-seramiklerin son yıllardaki en önemli uygulamaları teleskop aynalarıdır. Yüksek

şeffaflık ve düşük termal genleşme, cam-seramiklerin lazer uygulamalarında pencere olarak kullanılabilmelerine olanak sağlar [68].

Düşük genleşmeli cam-seramikler ısı değıştircileri olarak da kullanılır. Bilindiğı gibi ideal bir ısı değıştirici için yanma odasından açığa çıkan ısınn tekrar kazanılması çalışan motorun ekonomik verimi açısından çok önemlidir. Bu uygulama oldukça yüksek kimyasal ve boyutsal kararlılığı olan ve termal şok açısından yüksek, yani ısı genleşme katsayısı sıfıra yakın veya eksi değerkli cam-seramik malzemeler için oldukça uygundur [7].

Düşük genleşmeli şeffaf LAS cam-seramiklerinin diğerk bir uygulama alanı da ısıya dayanıklı sofrta gereçleri ile ocak ve fırın üstlerinde kullanılabilmeleridir. Yüksek mukavemetin yanı sıra, mekanik ve termal şoklara dirençli olan ısıya dayanıklı sofrta gereçleri ve ocak ile fırın üstleri üretiminde en büyük ticari üreticiler Schott (Almanya) ve Corning (A.B.D.) firmalarıdır [14].

3.10.2 Altlık ve devre uygulamalarında kullanılan cam-seramikler

Alümina seramikler, bir organik bağlayıcı içeren sistemde gerçekleştirilen tozların şerit dökümü gibi tekniklerin kullanımı ile ince kesitli ve ucuz olarak hazırlanabilmekte olup, mikroelettronik altlık ve devre uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte son gelişmeler, diğerk altlık ve devre malzemelerinin araştırılmasını ve geliştirilmesini gerekli kılmaktadır [7,14]. Bunlar;

1) Geniş alanlı donanımlar (örneğin, solar hücreler).

Burada altlığın silisyum gibi aktif elementle, geniş sıcaklık aralıkları üzerinde termal çevrime dayanabilmesi için termal genleşme açısından uyması gerekir.

2) Çipe hasarı önlemek için aktif element'den ve devreden ısınn uzaklaştırılmasının gerekli olduğu yüksek termal dağılma güç uygulamaları.

3) Yüksek frekans uygulamaları'dır.

Bunların tümünde cam-seramikler kullanılabilir.

Geniş alanlı donanımlar için altlık ve devre uygulamalarında kullanılan cam-seramikler GEC (Alstom Engineering Research Centre, İngiltere) tarafından geliştirilmiştir. Cam-seramiklerin termal genleşme özellikleri bu tür uygulamalar için uygundur. Bu malzemeler klasik yöntemle üretilmiş ana malzemeden dilimler halinde kesilip, daha sonra lazer gibi tekniklerle devre parçaları hazırlamak için işlenirler. Alternatif olarak, şerit döküm gibi yöntemler de kullanılabilir. Şerit döküm yöntemleri ile yapılan cam-seramiklerin diğer bir uygulaması çok katlı devrelerdir. Burada cam-seramikler; ince film kondaktörlerinin çoğunun pişirildiği sıcaklıklar olan 850-900 °C sıcaklık aralığında pişirilecek şekilde dizayn edilirler. Bu yöntem A.B.D.'de IBM firması tarafından uygulanmakta olup, 1600°C sıcaklık aralığının gerekli olduğu alümina çok katlı devrelerine göre önemli avantajlar sağlar [14].

Mikrodalga ve milimetredalga frekanslarında 5-6 arasında değişen dielektrik sabitine, düşük dielektrik kayıplarına, yüksek mukavemetlere ve diğer devre elamanlarına uygun termal genleşmelere sahip cam-seramikler, yüksek frekanslı devrelerde başarıyla kullanılabilmektedir. Bu tip uygulamalarda temel kristal fazın kordierit olduğu MAS esaslı cam-seramikler kullanılır. Bu malzemeler klasik cam-seramik veya şerit döküm yöntemleri ile hazırlanır yaklaşık olarak 900°C'de pişirilir. Klasik yöntemle hazırlanan malzemeler, mükemmel yüzey kalitesinin elde edilebilmesinden dolayı ince film devre uygulamaları için daha uygundur [69] .

3.10.3 Isıya dayanıklı cam-seramikler

Bir seramik malzemenin yüksek sıcaklıklara dayanma özelliği üretim ve kullanma sıcaklıklarının oldukça yüksek olması gereken birçok uygulamalar için çok önemlidir. Malzemelerin yüksek sıcaklık dayanımlarını arttırarak, daha yüksek refrakterlik özelliği kazandırmak için sialon seramiklerde cam faz yapma ihtiyacından dolayı azot içeren cam-seramikler üretilmiştir. Si-Al-O-N cam-seramikler, sinterleyici olarak çok az miktarda Al_2O_3 ilavesi ile silisyum nitrürün pişirilmesi sonucu elde edilir. Seramik sistemleri üzerindeki takip eden çalışmalarla geniş aralıklarda cam ve cam-seramik bileşimleri hazırlanmıştır. Basınç altında çok daha yüksek azot oranları, yaklaşık olarak % 30'a kadar azot içeren camlar üretilmiştir [9,14].

Özellikle azotun daha sıkı bağlı bir cam yapısı üretmesinden dolayı camların azot içermesi özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Yoğunluk, sertlik, elastik modül ve cam geçiş gibi özelliklerin tümü azot miktarının artması ile artarken, camların termal

genleşmesi azalır. Oksinitrür camlar genellikle kristallendirilebilir. TiO_2 'nin daha ince bir mikroyapı sağlamasına ve camdaki florürün varlığının kristallenmeyi arttırması ile birlikte, rafinasyon katalisti olarak da rol oynamasına rağmen bu tür camlarda çekirdeklendirici katalistlere gerek görülmez. Cam-seramiklerde oluşan fazların birazı oksidik yapıdadır. Fakat birçoğunun oksijen ve azotu birlikte içerdikleri de belirlenmiştir. Bu oksinitrür fazların birçoğu, yüksek sıcaklıkta kararlıdır. Örneğin, Nd-Si-Al-O-N sisteminde geliştirilen kristal fazlar 1400-1450 °C gibi yüksek sıcaklıklarda kararlıdır.

Oksinitrür cam-seramikler, benzer silikat esaslı cam-seramiklerden daha yüksek mukavemete ve sertliğe sahiptir. Ayrıca yüzeylerinde yavaşca oluşan bir oksit tabakası ile oksidasyona karşı oksinitrürler daha dirençlidir [14].

3.10.4 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan cam-seramikler

Seramik malzemeler, biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. En çok kullanılan seramik malzeme, aşınmaya ve vücut sıvılarına karşı dayanıklı olan saf alümina ($Al_2O_3 > \% 99,5$) 'dır. Cam-seramikler biyomedikal uygulamalarda kemik implantları ile diş dolguları olarak kullanılabilirler ve biyoinert (kemikle veya diğer dokularla reaksiyona girmeyen) ya da biyoaktif (kemikle reaksiyona giren ve böylece yekpare yapı oluşturan) olarak sınıflandırılırlar [14].

3.10.4.1 Kemik yerine cam-seramiklerin kullanımı

İnsan kemiğindeki ana inorganik madde biyolojik apatit'dir. Biyolojik apatit saf olmayan hidroksiapatitin ($Ca_{10}(PO)_6(OH)_2$) bir türevidir ve Na^+ , K^+ ve $(CO_3)^{2-}$ gibi diğer iyonları da yapısında bulundurabilir. Bu iyonlar aynı zamanda insana ait fizyolojik ortamda da mevcuttur [70].

Kemik yerine kullanılabilen cam-seramiklerin en büyük avantajı, biyoaktif malzemeler olarak sahip oldukları potansiyellerindedir. Diğer bir avantajı da Al_2O_3 'den daha az aşınma direncine sahip olması ile beraber biyoinert malzemeler olarak kullanımlarıdır. Apatit gibi kristal fazlara sahip olan cam-seramikler faal kemik ile bioaktivite sergilerler. Bu alandaki son gelişmeler malzemenin mukavemetinin arttırılmasına ve son ürün şekline yakın şekillendirme kolaylığına doğru yönelmiştir. İnsan kol ve bacakları ile karşılaştırılabilen mukavemet değerleri, ortalama kristal boyutu 30 μm olan ve ana kristal fazları $Na_2Ca_3Si_6O_{16}$ ile $Ca_2P_2O_5$

olan $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ bileşimindeki cam-seramikler ile elde edilmiştir. Silisyumun varlığı, kemiğin minerallenme hızının artmasına ve normal iskeletin gelişimine yol açar [14].

Kemik yerine kullanılan diğer bir cam-seramik bileşimi mika tipi kristaller içeren $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}-\text{SiO}_2$ şeklinde kompleks bir bileşimi içeren cam-seramiklerdir. Eğme mukavemetleri 130-180 MPa arasında değişen bu tip cam-seramiklerde ilk kristal faz apatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}/\text{OH})_2$) olup, daha sonra mika kristalleri ($(\text{Na}/\text{K})\text{Mg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) oluşur. Mika kristallerinin olması cam-seramiğin işlenebilmesini sağlamakta ve tıbbi operasyon sırasında daha kolay bir uyumun oluşmasına neden olmaktadır. Bu tip cam-seramikler, özellikle omurgalarda ve diş kökü implantlarında başarıyla kullanılmaktadır [42].

350 MPa gibi yüksek bir eğme mukavemeti sergileyen, çekirdeklenme katalisti olarak TiO_2 'nin kullanıldığı aluminasilikat tipi cam-seramiklerin yanısıra [43]; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ve MgAl_2O_4 spinel şeklinde iç içe iki kristal faz içeren kompozit yapıları seramiklerde kemik yerine kullanılabilir [71].

3.10.4.2 Dişilikte cam-seramiklerin kullanımı

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

Çürümüş kısmın temizlenmesinden sonra yerine diş dolgusu yapılması dişilikteki en önemli uygulamalardan birisidir. Bu amaçla yıllardır metal amalgamlar kullanılmakla beraber son zamanlarda cam ve yukarıda bahsedilen bileşimlerdeki cam-seramikler de kullanılmaya başlamıştır. Bu malzemeler, organik bir reçine ile karıştırılmış cam tozları şeklinde kullanılır. Karışımındaki reçine diş oyuklarını kavrar. Cam-seramiklerin kullanımı ise renklendirmenin yanısıra aşınmaya karşı direnç de sağlar [14].

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

Cam-seramiklerin üstün sertlik ve aşınma dirençleri bu tür malzemelerin pompa, valf, plaka ve boru hatlarında kullanılabilmesini sağlamaktadır. Yine cam-seramiklerin oldukça iyi kimyasal kararlılığı ve korozyon direnci bunların kimya endüstrilerinde yüksek sıcaklıklarda kimyasal sıvıları taşıyan, ileten, depolayan parça uygulamalarında biçilmiş kaftan yapmaktadır [7]. Bu amaçla üretilen cam-seramik malzemeler daha çok yüksek fırın curuflarından ve doğal volkanik kayaç bazaltlardan yapılmaktadır [14].

1960'lardan sonra özellikle demir-çelik curuflarının değerlendirilerek cam-seramik ürünler halinde geliştirilmeleri önem kazanmış ve eski Sovyetler Birliği'nde yürütülen çalışmalar sonucu, bu atıklardan yüksek aşınma ve korozyon dayanımına sahip ve aynı zamanda dekoratif amaçlı dış cephe yüzey kaplamaları ile yer karoları üretilmiştir [72]. Temel yaklaşım olarak bu çalışmalar $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ sistemine ait bazı kimyasal bileşimlerin TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , P_2O_5 ve Co_2O_3 gibi çekirdeklendirici katalistler kullanılarak kristalizasyonu sonucu cam-seramiklerin elde edilmesine dayanır [4,73].

$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{MgO}$ esaslı olan bazalt ince taneli bir volkanik kayadır. Doğal volkanik kayaç bazaltlardan üretilen bazalt cam-seramikleri yüksek sertlik ve aşınma direnci özellikleri ile kimyasal ve mekanik aşınmalara karşı dayanım gerektiren yerlerde (boru, plaka, pompa) kullanılırlar [2,33,62,65].

Cam-seramiklerin atölyede işlenebilmeleri ve mekanik özellikleri bu malzemelerin geleneksel seramiklere göre özel sürtünme yataklarında kullanılabilmesini sağlamaktadır. Yine oksitlenmeye ve kimyasal etkilere karşı üstün özellikleri sayesinde bu malzemeler, bu tür uygulamalar için çok az kaydırıcı gerektirir [7].

3.10.6 İşlenebilir cam-seramikler

Şimdiye kadar bahsedilen cam-seramik malzemeler, şekillendirme ve ısı işlem kademelerinden sonra uygun işleme yöntemleri ile son ürün şekline getirilebilirler. Bunun için, bu tür malzemelerin iyi fiziksel özelliklerinden dolayı sert kesici uçların (elmas, SiC) kullanılması gereklidir [14].

Hacim kristallenmesi gösteren fluormika kristallerinin mevcut olduğu cam-seramik sistemleri en iyi işlenebilir cam-seramik grubudur. Mika tipi cam-seramiklerde ana kristal faz fluoflogopit ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)'dir [7,74]. Yaklaşık 20 yıldır işlenebilir mika cam-seramikleri "Macor" markası adı altında A.B.D.'de Corning firması tarafından ticari olarak üretilmekte ve hassas elektrik izalatörleri, vakum besleme yolları, mikrodalga tüp parçaları için pencereler, alan iyon mikroskopları için numune tutucular, sismograf bobinleri ve γ -ışınli teleskop iskeletleri gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. "Macor" malzemelerin geleneksel metal işleme yöntemleri ile hassas olarak işlenebilmesi özellikle yüksek vakum uygulamaları için çok önemlidir.

Son yıllarda diğer ticari bir mika cam-seramik "Dicor" ismiyle Dentsply firması tarafından dişçilik uygulamaları için geliştirilmiştir. Dicor cam-seramikleri tetrasilisik mika kristallerini ($\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) içermekte olup, Macor'dan daha iyi mukavemet (~150 MPa), kimyasal dayanım ve yarı şeffaflık sergilemektedir [74].

3.10.7 Bağlanma uygulamalarında kullanılan cam-seramikler

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

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

3.10.7.1 Cam-seramiklerin metallerle bağlanması

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

Direk bağlanmanın olduğu contalar ilk defa A.B.D.'de General Electric ve İngiltere'de GEC Alsthom firmaları tarafından % 17 Cr içeren Cr-Fe alaşımının LAS tipi cam-seramiklerle kaplanması ile elde edilmiştir. Bu cam-seramik iyi elektriksel özelliklerinin yanı sıra yüksek mekanik mukavemet (~240 Mpa)'de göstermektedir. Ön oksitlenmiş metal parçalar üzerine erimiş camın santrifüj dökümü veya preslenmesiyle bağlantı gerçekleştirilir. Bu kaplamalar, yüksek voltaj ve akımları değiştirme özelliği ile demiryolu elektrifikasyonunda kullanılabilmektedir. Ayrıca, yüksek vakum ve mekanik bütünlüğün gerekli olduğu vakum cihazlarında da başarıyla uygulanabilmektedir [41] .

Direk bağlanmanın olduğu conta kaplamalarına diğer bir örnek olarak Mo'nin ZnO-Al₂O₃-SiO₂ tipi cam-seramiklerle kaplanması verilebilir. Bu kaplama, bağlantı sayesinde yüksek voltaj beslemesi ve vakum sızdırmazlığı sağlar [41,75].

3.10.7.2 Metallerin cam-seramiklerle kaplanması

Metallerin cam-seramiklerle kaplanma uygulaması direk bağlanma teknolojisinin özel bir durumudur. Uygun bir metal altlığa uygulanabilecek cam-seramik kaplama yöntemleri aşağıda verilmiştir [9,41].

- Daldırma kaplama
- Islak sprej
- Serigrafi baskısı
- Elektroforetik biriktirme
- Elektrostatik biriktirme
- Plazma sprej
- Transfer

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

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

seramiklerin sertlik, aşınma ve korozyon dayanımlarının yanısıra termal dayanım ve elektrik ızalasyonu özelliklerinden faydalanılır [9,41].

3.10.7.3 Cam-seramiklerin bağlanma ortamı

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

a) Düşük pişirme sıcaklıklı bağlanma ortamı

Kurşun borat tipi cam-seramikler, televizyon tüplerinin konik tüp ve ön plaka bölümlerinin bağlanması için kullanılır. Bu cam-seramikler, toz süspansiyonların kullanımı ile bağlanma yüzlerine uygulanır. Bağlanmayı sağlamak için yapılan pişirme cam parçaların deformasyonuna yol açarak veya tüp içerisindeki parçalardan herhangi birinin hasarına sebep olacak sıcaklıklardan daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Bunun için 500 °C'nin üzerinde bir pişirme sıcaklığına çıkılmaz [41].

b) Seramik parçalar için bağlanma ortamı

Cam ergitme tank fırınlarındaki ana problem, tankın inşa edildiği refrakter bloklar arasındaki bağlantılara camın nüfuz etmesidir. Bu da tank için daha kısa çalışma ömrüne ve aşırı korozyona neden olmaktadır. Bu korozyonu azaltmak ve tankın ömrünü arttırmak için $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ cam-seramiklerin kullanımının problemin çözümünde etkili sonuçlar verdiği ve tankdaki refrakter bloklar arasında iyi bağlantılar sağladığı görülmüştür. Blok ve bağlanma malzemesi arasındaki iyi termal genleşme uyumundan dolayı bu bağlar hızlı soğutma oranlarına dayanabilir [41].

c) Seramik metal bağlantıları

Cam-seramik bağlanma ortamı seramik ve metal parçaların bağlanması için kullanılmaktadır. Bu tip bağlantılar için bağlanan parçaların termal genleşmeleri geniş bir sıcaklık aralığında termal çevrim özelliğine sahip düşük gerilmeli bir bağlantı sağlamak için birbirine oldukça benzer olmalıdır. GEC Alsthom tarafından geliştirilen bu tip bir bağlantıyla; Y_2O_3 ile stabilize edilen ZrO_2 , LAS cam-seramiğinin kullanımı ile krom çeliğine bağlanmıştır [41].

3.10.8 Motorlarda kullanılan cam-seramikler

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

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

Korozyon dayanımını arttırmak için nikel esaslı türbin bıçaklarının cam-seramiklerle kaplanması ve cam-seramiklerin silindirlere kullanılabilmesine yönelik sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Buna rağmen yakın bir gelecekte cam-seramiklerin dizel motorlarında korozyon dayanımını arttırması ve termal bariyer görevi görmesi amacıyla kullanılması kaçınılmaz olacaktır. Cam-seramiklerin üretim teknikleri ve genel özellikleri bu malzemelerin motorlarda kullanılan çeşitli metal ve alaşımlara yüksek kalitede bağlanabilmesine ve termal genleşme açısından iyi bir uyum sağlayabilmesine olanak vermektedir [41].

3.10.9 Lazerlerde kullanılan cam-seramikler

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

lazerler veya ışık veren solar toplayıcılar olarak kullanılabilmelerini sağlarlar. Bu tür malzemeler ayrıca yüksek termal şok direncine sahiptir [41].

Işık veren solar toplayıcıların ve ayarlanabilir lazerlerin verimlilik, absorpsiyon ve emisyon spektra ayırımı ve kararlılık gibi özelliklere sahip olmaları gerekir. Bütün bu özellikler genellikle Cr^{+3} ile dop edilmiş transparent cam-seramiklerde elde edilebilmektedir [76].

3.10.10 Radyoaktif atıkların depolanmasında kullanılan cam-seramikler

Bu zor problemin çözümü için birçok çözüm önerilmiştir. Radyoaktif atıkların depolanması için kullanılan herhangi bir malzeme yalnızca atıklar için değil, aynı zamanda çevreleyen ortam içinde sızmalara karşı nüfuz edilemeyen bir özelliğe sahip olmalıdır. Atık malzemenin cam veya seramik bileşenlerinden biri olduğu durumlar için bu atıkların depolanmasında camlar ve seramikler düşünülmektedir. Cam-seramikler de bu alanda önemli bir potansiyele sahiptir [41]. Ağırlıkça % 20'ye kadar nükleer yakıt atıklarının simülasyonu ile hazırlanan malzemeyi içeren $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ tipi cam-seramikler üretilmiştir. Uranyumun camsı fazda toplandığı bu malzemede geliştirilen temel faz sınıfı (CaTiSiO_5)'dir [77].

Nükleer yakıtların depolanmasında bazalt cam-seramiklerinin kullanımına yönelik çalışmalar da yapılmıştır. $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ esaslı bazaltlara ağırlıkça % 50'ye kadar radyoaktif atık simülasyon malzemelerinin ilave edilmesi ile temel kristal fazı ojit ($\text{CaFeMg}(\text{SiO}_3)_2$) olan bazalt cam-seramikleri üretilmiştir [77,78].

Sfın ve bazalt cam-seramikleri, seramiklere ve camlara (özellikle borosilikat camları) göre daha iyi kimyasal, termal ve mekanik özelliklere sahiptirler. Bu özellikleri ile, radyoaktif atıkların depolanmasında kullanılan borosilikat esaslı camların yerini almaya aday malzemelerdir [77].

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

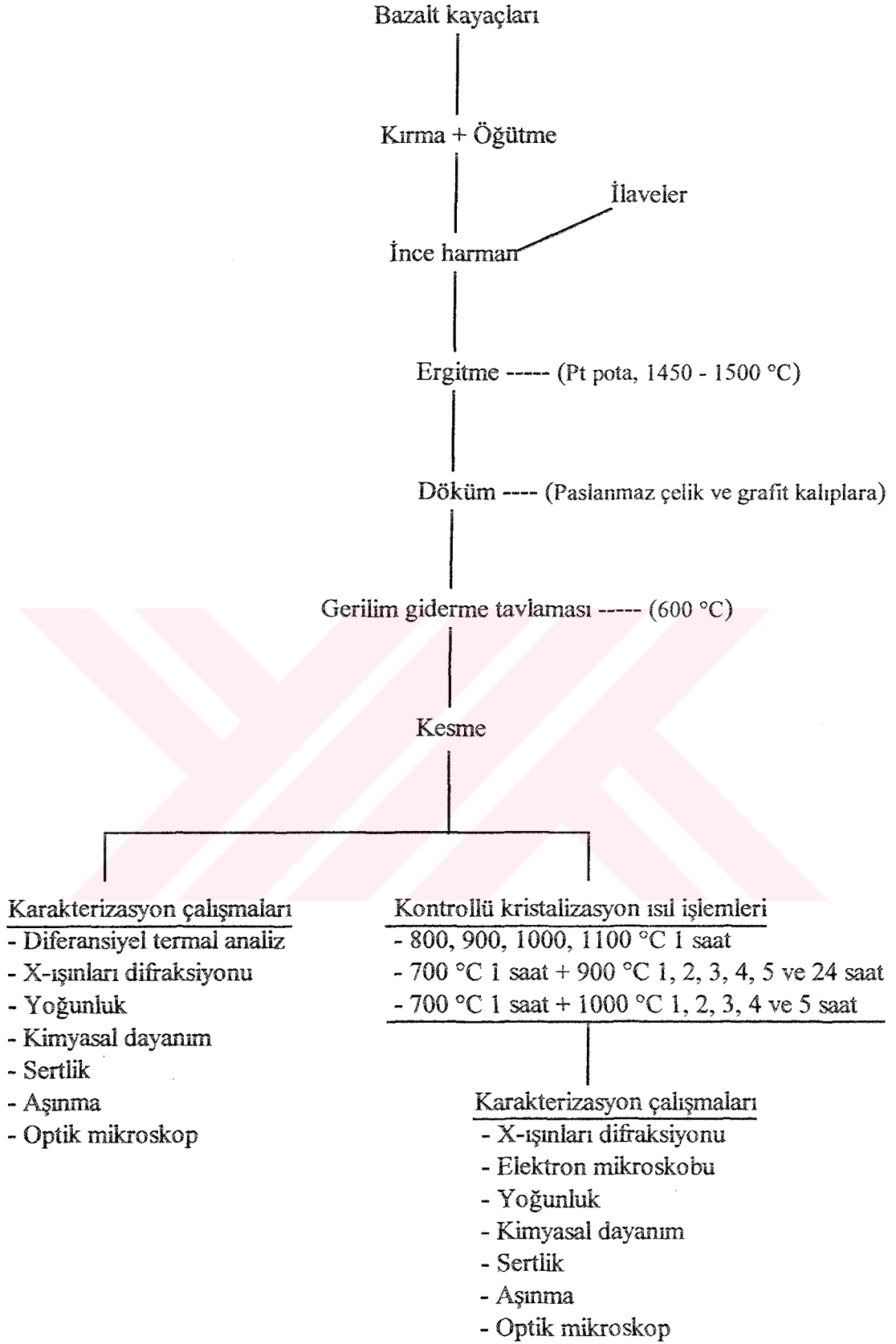
4.1 Deney Programı

Ülkemiz doğal volkanik bazalt kayaçlarından aşınmaya dayanıklı cam ve cam-seramik malzemelerin üretimi ve karakterizasyonlarını gerçekleştirmek amacıyla yapılan deneysel çalışmalar Şekil 4.1’de verilmiştir.

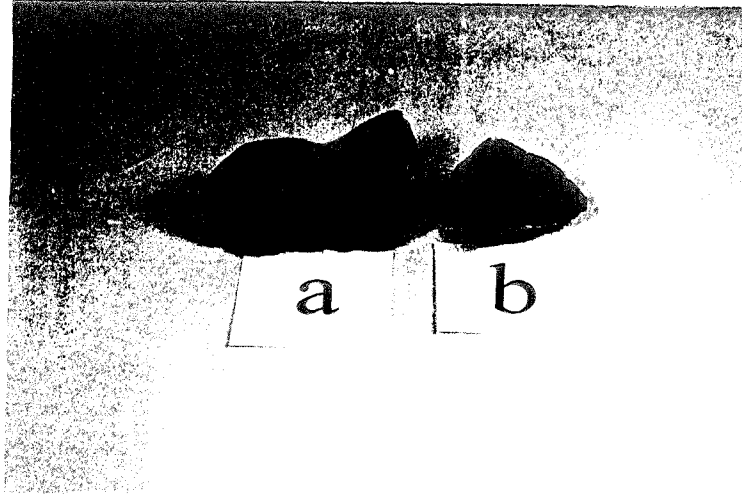
4.2 Hammaddeler ve Hazırlanması

Cam-seramik malzeme üretiminde kullanılan bazalt volkanik kayaçları, Trakya Bölgesinin Çorlu ve Batı Karadeniz Bölgesinin Düzce yörelerinden temin edilmiştir. Genel görünüşleri Şekil 4.2’de verilen bazaltlar, çeneli kırıcıda (FRITSCH Pulverisette) kırılarak boyut küçültme işlemine tabi tutulmuş, daha sonra değirmende (KHD HUMBOLDT WEDAG) öğütülerek toz hale getirilmiştir.

Trakya bölgesi bazaltına çeşitli oranlarda Yarımca Porselen Fabrikası’ndan alınan Minareci feldispatı ($K_2OAl_2O_36SiO_2$), şeker ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ve amonyum nitrat (NH_4NO_3) ilave edilerek harmanlar hazırlanmış ve bu harmanlar iyice karıştırılarak homojenitenin sağlanmasına çalışılmıştır. Deneylerde kullanılan bazaltların ve feldispatın kimyasal bileşimleri Tablo 4.1’de, tane boyut dağılımları Şekil 4.3’de, cam-seramik malzemelerin üretimi için hazırlanan cam harmanlarının kimyasal bileşimi ve kodlama sistemleri de Tablo 4.2’de verilmiştir. Tablo 4.1 ve 4.2’de Trakya Bölgesi bazaltı, Batı Karadeniz Bölgesi bazaltı, Minareci feldispatı, amonyum nitrat ve şeker sırasıyla A, B, F, AN ve Ş olarak kodlanmıştır. Bazaltların ve feldispatın kimyasal analizleri PERKIN-ELMER 2300 Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) ve tane boyutları da OCTAGON 200 Test Sieve Shaker elek seti ile belirlenmiştir. Deneylerde bazalt harmanlarına ilave edilen feldispat, bazalt harmanlarının ergime sıcaklığını düşürmek, amonyum nitrat, ergimiş bazalt banyosunda oksitleyici ve şeker de redükleyici şartları oluşturmak amacıyla kullanılmıştır.



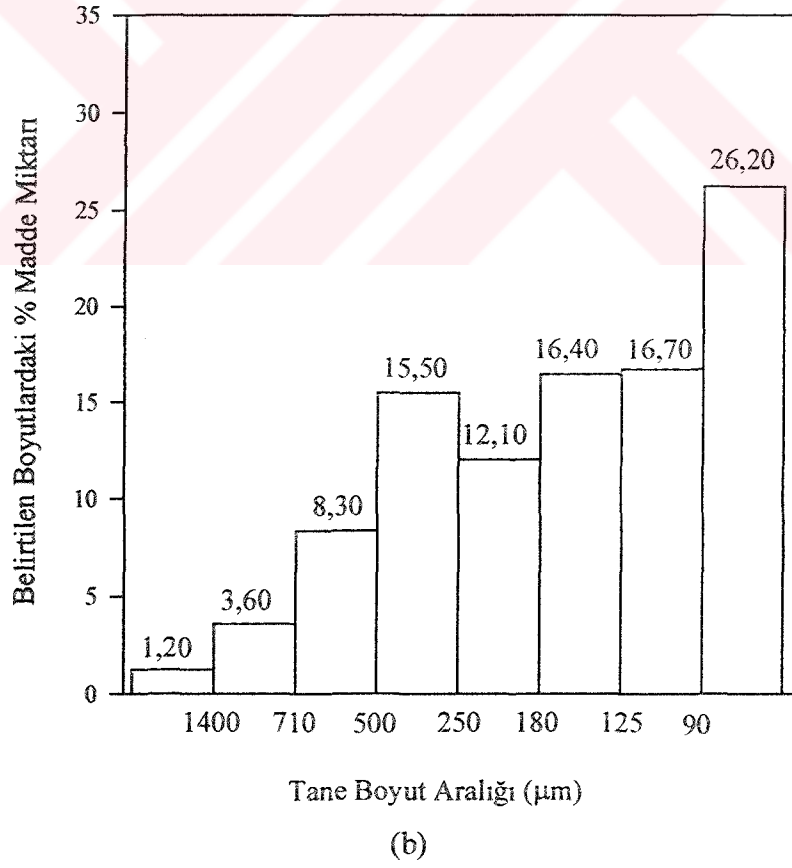
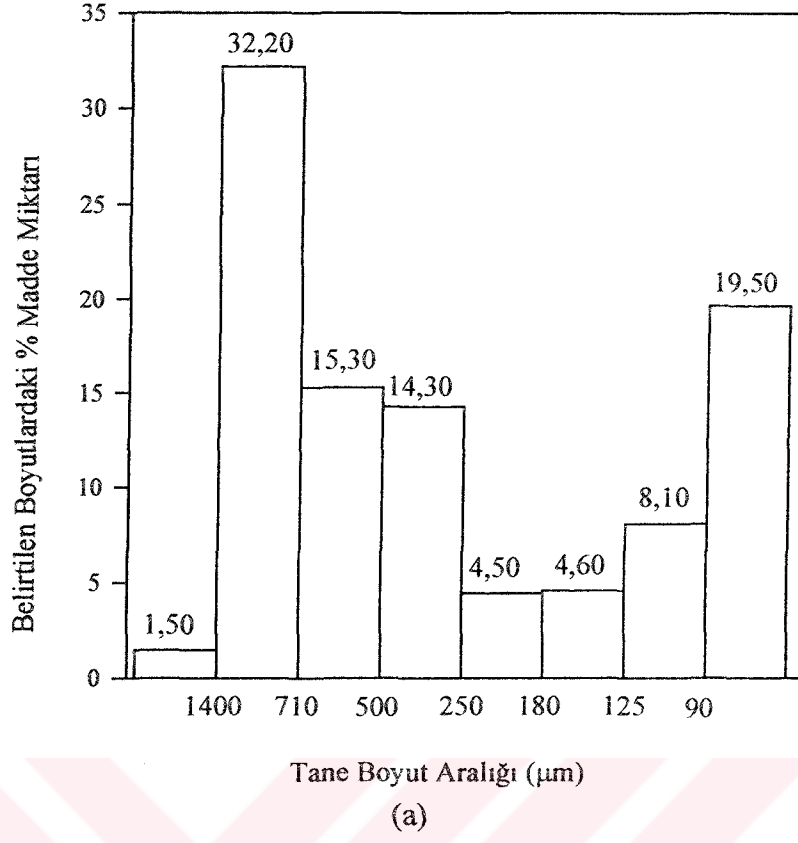
Şekil 4.1 Deneysel çalışmalar akım şeması.



Şekil 4.2 a) Trakya Bölgesi bazaltının, b) Batı Karadeniz Bölgesi bazaltının genel görünüşleri.

Tablo 4.1 Trakya ve Batı Karadeniz Bölgesi bazaltları ile Minareci feldispatının kimyasal bileşimleri (% ağırlıkça)

Oksit	Trakya Bölgesi bazaltı (A)	Batı Karadeniz Bölgesi bazaltı (B)	Minareci feldispatı (F)
SiO ₂	45,91	43,00	65,94
Al ₂ O ₃	12,16	10,70	18,16
CaO	9,12	22,00	0,62
FeO + Fe ₂ O ₃	10,74	3,60	0,05
MgO	12,16	1,94	0,07
Na ₂ O	2,63	1,00	1,53
K ₂ O	1,62	2,40	12,68
TiO ₂	2,93	0,23	-
MnO	-	0,21	-
H ₂ O	2,72	15	0,43



Şekil 4.3 a) Bazaltların, b) feldispatın tane boyut dağılım histogramı.

Tablo 4.2 Cam-seramiklerin üretimlerinde kullanılan harmanların kodlama sistemi ve kimyasal bileşimleri (% ağırlıkça).

Oksit	Karışım oranları ve kod numaraları						
	% 100 A (A ₀)	% 100 B (B ₀)	% 90 A + % 10 F (A ₁)	% 80 A + % 20 F (A ₂)	% 70 A + % 30 F (A ₃)	% 96 A + % 4 Ş (A _S)	% 98 A + % 2 AN (A _{AN})
SiO ₂	45,91	43,00	47,92	49,92	51,93	44,08	45,00
Al ₂ O ₃	12,16	10,70	12,79	13,41	14,04	11,68	11,92
CaO	9,12	22,00	8,27	7,43	6,58	8,75	8,94
FeO+ Fe ₂ O ₃	10,74	3,60	9,68	8,61	7,54	10,31	10,53
MgO	12,16	1,94	10,95	9,75	8,55	11,68	11,92
Na ₂ O	2,63	1,00	2,53	2,42	2,31	2,52	2,57
K ₂ O	1,62	2,40	2,73	3,84	4,94	1,55	1,58
TiO ₂	2,93	0,23	2,64	2,35	2,06	2,81	2,87
MnO	-	0,21	-	-	-	-	-
H ₂ O	2,72	15	2,50	2,26	2,04	2,61	2,66
Ş	-	-	-	-	-	4	-
AN	-	-	-	-	-	-	2

4.3 Ergitme

Tablo 4.2’de verilen oranlarda homojen karışımlar şeklinde hazırlanan katkısız, feldispat, şeker ve amonyum nitrat katkılı bazalt harmanları elektrik ısıtmalı ergitme fırınlarının (CARBOLITE) içerisine yerleştirilen platin potalarda 1450-1500 °C sıcaklık aralığında 1 saat ergitildikten sonra, önceden ısıtılmış paslanmaz çelik ve grafit kalıplara dökülerek cam haline getirilmiştir. Döküm sırasında ısı farkından dolayı oluşan iç gerilmeleri gidermek amacıyla, dökülen bazalt camları ön ısıtılmış bir fırında 600 °C’de 1 saat gerilim giderme ısı işlemine (tavlama) tabi tutulup fırında soğutulmuştur.

Bazalt kayaçlarından hazırlanan karışımların ergitilmesi için kullanılan çalışma sıcaklığı B₀, A₂ ve A₃ harmanlarında 1500 °C, diğerlerinde ise 1450 °C’dir. 1450 °C’de ergitmeye yapılan dökümlerde yeterli viskozitede iyi bir cam izlenimi veren dökümler elde edilirken, bu özellikler B₀, A₂ ve A₃ harmanlarında 1500 °C’de ergitme ile elde edilmiştir.

4.4 Diferansiyel Termal Analiz ve Kinetik Çalışmalar

Diferansiyel Termal Analiz (DTA), incelenecek maddeyi sabit bir hızla ısıtırken meydana gelen ekzotermik ve endotermik reaksiyonların görüldüğü sıcaklıkları kaydetmekten ibarettir [79]. Ekzotermik reaksiyonlar; organik maddelerin yanması, yüksek sıcaklıklarda yeni fazların oluşumu ve amorf maddelerin kristallenmesi

sebebiyledir. Endotermik reaksiyonlar ise; su kayıpları, kristal yapının bozulması ve CO₂ veya SO₃ kayıpları sonucu oluşur [80].

DTA ile analiz, test edilecek madde ile standart inert bir maddenin (kalsine edilmiş kaolen veya α -Al₂O₃) kapalı bir yerde birlikte ısıtılmaları sırasında, aralarındaki ısı farkının kaydedilmesi esasına dayanır [79,81]. Test maddesinin standart maddeye göre sıcaklık farkının ileride veya geride olması, test maddesi içerisinde oluşan ısı reaksiyonunun ekzotermik veya endotermik olduğunu gösterir. Bu reaksiyonlar, DTA cihazında pikler şeklinde kayıt edilir [81]. Metalurjik sistemlerdeki faz dönüşümlerinde çekirdeklenme ısı alan, kristal büyümesi ise ısı veren bir olay olduğundan, DTA grafiğinde görülen endotermik pik değeri çekirdeklenme sıcaklığı, ekzotermik pik değeri ise kristal büyütme sıcaklığı hakkında fikir sahibi olmamızı sağlar [82].

Cam'dan cam-seramik malzemeye olan dönüşüm sırasındaki çekirdeklenme ve kristallenme şartlarını belirlemek amacıyla NETZSCH STA 429 tipi DTA cihazı kullanılmıştır. DTA çalışmaları için iç gerilmeleri giderilmiş cam numuneler havanda öğütülerek toz haline getirilmiş ve bu tozlar A₀ numunelerinde 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızları ile oda sıcaklığından 1000 °C sıcaklığa, B₀'da ise 5, 10 ve 20 °C/dak ısıtma hızları ile oda sıcaklığından 1250 °C sıcaklığa ısıtılmışlardır.

Cam ve cam-seramik sistemlerin kinetik incelemelerinde en fazla kullanılan tekniklerden birisi DTA, yani termal analiz tekniğidir. Bu amaçla camların kristallenmesi gibi katı hal reaksiyonlarında genellikle Johnson-Mehl-Avrami (JMA) denklemi kullanılır [65,83-86]:

$$X = 1 - \exp [-(kt)^n] \quad (4.1)$$

(4.1) denkleminin logaritmasının alınması ve yeniden düzenlenmesi ile de,

$$\ln [-(1-X)] = n \ln k + n \ln t \quad (4.2)$$

denklemi elde edilir. Bu denklemlerde;

X = t zamanından sonra kristallenme hacim oranı

n = kristallenme türünü tanımlayan üssel değer

k = reaksiyon hız sabiti'dir.

Reaksiyon hız sabiti k 'nın sıcaklıkla olan ilişkisi genellikle Arrhenius denklemi ile ifade edilir:

$$k = V \exp (- E_a/RT) \quad (4.3)$$

Bu denklemin logaritmasının alınmasıyla da,

$$\ln k = \ln V - E_a/RT \quad (4.4)$$

denklemin elde edilir. Burada,

V = frekans faktörü

E_a = kristallenme aktivasyon enerjisi

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

T = sıcaklık (K)'dir.

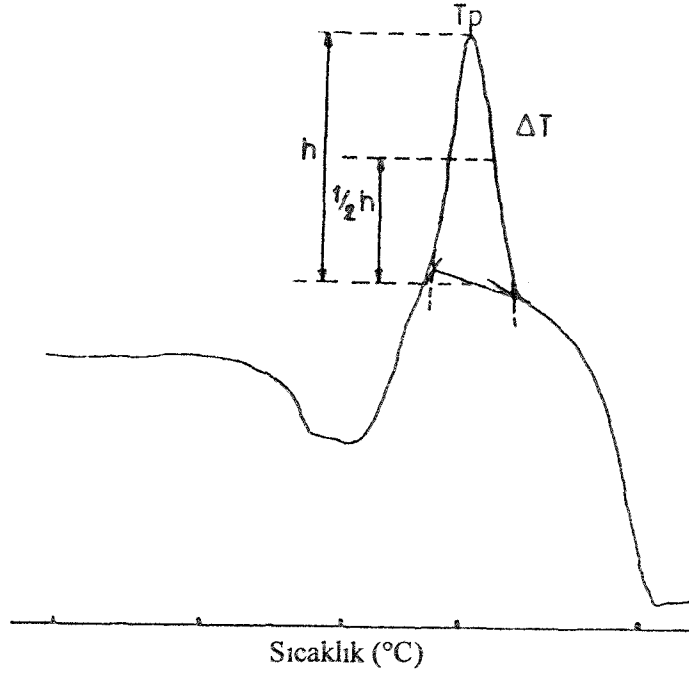
DTA ile elde edilen grafikleri kullanarak kristallenme türünü tanımlayan üssel değer (n) aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanabilmektedir [82,83,85].

$$n = [2,5 / \Delta T] [T_p^2 / (E_a/R)] \quad (4.5)$$

Şekil 4.4'de (4.5) denklemindeki ΔT değerinin ölçülmesini gösteren tipik bir DTA eğrisi görülmektedir. Tablo 4.3'de de çeşitli kristalizasyon mekanizmaları için n değerleri verilmiştir.

Tablo 4.3 n değerine bağlı olarak kristallenme mekanizmalarının değişimi [83,87].

Kristallenme mekanizması	n
Hacim çekirdeklenmesi	
- Üç boyutlu büyüme	4
- İki boyutlu büyüme	3
- Tek boyutlu büyüme	2
Yüzey çekirdeklenmesi	1



Şekil 4.4 n değerinin hesaplanmasında kullanılan ΔT 'nin ölçülmesini gösteren DTA kristallenme piki [83].

Kissenger, JMA denkleminde yola çıkarak DTA'daki farklı ısıtma hızları (β) ile bunlardan elde edilen kristallenme pik sıcaklıkları (T_p)'nı kullanarak bazalt camlarının kristallenme aktivasyon enerjisinin (E_a) tespiti için yeni bir denklem geliştirmiştir [65,88-90]:

$$\ln (T_p^2/\beta) = \ln E_a/R - \ln V_a + E_a/RT_p \quad (4.6)$$

(4.6) denklemini Mahadevan ve arkadaşları [91] tarafından viskoz akış aktivasyon enerjisinin (E_c) elde edilmesi için aşağıdaki denklemdeki gibi uyarlanmıştır:

$$\ln (T_g^2/\beta) = \ln E_c/R - \ln V_c + E_c/RT_g \quad (4.7)$$

(4.6) ve (4.7) denklemlerinde,

T_g = cam geçiş sıcaklığı

V_a = kristallenme frekans faktörü

V_c = viskoz akış frekans faktörü'dür .

Kissenger ve Mahadevan tarafından geliştirilen denklemlerden yararlanarak $\ln(T_p^2/\beta) - 1/T_p$ ve $\ln(T_g^2/\beta) - 1/T_g$ ilişkileri grafik olarak çizildiğinde; çizilen lineer eğrilerin eğimleri E_a/R ve E_c/R değerlerini, eğrilerin eksenini kesme noktaları ise $[\ln(E_a/R) - \ln V_a]$ ve $[\ln(E_c/R) - \ln V_c]$ değerlerini vermektedir. Böylece çizilen lineer eğrilerin eğimleri olan E_a/R ve E_c/R yardımıyla, E_a ve E_c değerlerinin yanısıra V_a ve V_c 'de hesaplanabilmektedir [65,83,89].

4.5 Camların Kontrollü Kristalizasyon Isıl İşlemleri

Çalışmaların başlangıcında, bazalt camlarının kristallenme davranışlarını tesbit etmek amacıyla ön çalışma olarak direk ısıtma yöntemi kullanılıp, bazalt camları kristallendirilmiştir. Daha sonra ön çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve DTA'dan elde edilen değerler esas alınarak, bazalt camlarına değişik sıcaklık ve sürelerde kademeli kristalizasyon ısıl işlemleri yapılmıştır.

Döküm sonrası boyutları yaklaşık olarak 50X50X5 mm olan bazalt camları kesme cihazında (BUEHLER ISOMET Low Speed Saw) küçük parçalara kesilmiş ve Tablo 4.3'de verilen program çerçevesinde HERAUS tipi fırınlarda ısıl işleme uğratılmıştır. Kesilen numunelerin diğerleri de camların karakterizasyon çalışmalarında kullanılmıştır. Ergitme, gerilim giderme tavlama ve kristalizasyon ısıl işlemlerinde fırının ısıtma hızı 3 °C/dak. olarak uygulanmıştır.

Tablo 4.4 Üretilen bazalt camlarına uygulanan ısıl işlemler.

A_o	800 °C / 1 saat
	900 °C / 1 saat
	1000 °C / 1 saat
	1100 °C / 1 saat
	700 °C / 1 saat + 900 °C 1, 2, 3, 4, 5 ve 24 saat
	700 °C / 1 saat + 1000 °C 1, 2, 3, 4 ve 5 saat
B_o	800 °C / 1 saat
	900 °C / 1 saat
	1000 °C / 1 saat
	1100 °C / 1 saat
A_1	800 °C / 1 saat
	900 °C / 1 saat
	1000 °C / 1 saat
	1100 °C / 1 saat
	700 °C / 1 saat + 900 °C 1, 2, 3, 4, 5 ve 24 saat
	700 °C / 1 saat + 1000 °C 1, 2, 3, 4 ve 5 saat

Tablo 4.4 (Devam)

A ₂	800 °C / 1 saat 900 °C / 1 saat 1000 °C / 1 saat 1100 °C / 1 saat 700 °C / 1 saat + 900 °C 1, 2, 3, 4, 5 ve 24 saat 700 °C / 1 saat + 1000 °C 1, 2, 3, 4 ve 5 saat
A ₃	800 °C / 1 saat 900 °C / 1 saat 1000 °C / 1 saat 1100 °C / 1 saat 700 °C / 1 saat + 900 °C 1, 2, 3, 4 ve 5 saat 700 °C / 1 saat + 1000 °C 1, 2, 3, 4 ve 5 saat
A _Ş	800 °C / 1 saat 900 °C / 1 saat 1000 °C / 1 saat 700 °C / 1 saat + 900 °C 1, 2, 3, 4, 5 ve 24 saat 700 °C / 1 saat + 1000 °C 1, 2, 3, 4 ve 5 saat
A _{AN}	800 °C / 1 saat 900 °C / 1 saat 1000 °C / 1 saat 700 °C / 1 saat + 900 °C 1, 2, 3, 4, 5 ve 24 saat 700 °C / 1 saat + 1000 °C 1, 2, 3, 4 ve 5 saat

4.6 X-Işınlari Difraksiyon Analizi

Bazalt harmanlarının ergitilip dökülmesi ile elde edilen dökümlerin cam özelliği taşıyıp taşımadığının, yani kristallenme olmaksızın amorf yapıda camların elde edilip edilmediğinin belirlenmesi ve kontrollü kristalizasyon ısıll işlemleri uygulanmış bazalt camlarında, ısıll işlem sıcaklık ve süresine bağıll olarak oluşaın fazların tespit edilmesi için x-ışınları analizleri yapılmıştır. Yapılan sistematik analizlerde, ince toz haline getirilen cam ve cam-seramik numunelerin x-ışınları difraktometresinde CuK_α radyasyonu kullanılarak difraksiyon diyagramları elde edilmiştir. Difraksiyon diyagramları üzerinde yapılan ölçme ve hesaplamalarda elde edilen d değerleri (düzlemler arası mesafe) ASTM kartları ile karşılaştırılarak fazlar tanınmıştır. X-ışınları çalışmaları PHILIPS PW 1050/25 ve RIGAKU marka cihazlarda yapılmıştır.

4.7 Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi

4.7.1 Yoğunluk ölçümü

Bazalt cam ve cam-seramiklerinin yoğunluk ölçümleri Archimedes prensibine göre, aşığıda verilen denklem yardımıyla yapılmıştır.

$$\text{Yoğunluk} = W_a / (W_c - W_b) d_s \quad (4.8)$$

(4.8) denkleminde,

W_a = kuru ağırlık (g)

W_c = sıvıdan çıkarılıp kabaca kurulan numune ağırlığı (g)

W_b = sıvı içerisindeki ağırlık (g)

d_s = sıvının yoğunluğu (g/cm^3)'dur.

Yoğunluk ölçümü deneylerinde, destile edilmiş su kullanılmış ve yoğunluğu 1 g/cm^3 olarak alınmıştır [81].

4.7.2 Sertlik ölçümü

Sertlik deneyleri LL MODEL TUKON TESTER tipi cihazda gerçekleştirilmiştir. Cam ve cam-seramik numuneler üzerinde yaklaşık 7,11/1 büyük köşegen/küçük köşegen oranına sahip elmas piramit ucun bıraktığı izler ölçülerek Knoop mikrosertlik değerleri bulunmuştur. Cam-seramikler gibi plastik özellikleri oldukça az ve kırılğan malzemeler için mikrosertlik ölçümlerinde uzun köşegen izden dolayı Knoop deneylerinin Vickers deneylerine göre daha sağlıklı sonuçlar verdiği bilinmektedir [32]. Knoop mikrosertlik deneyinde uzunluk olarak birbirlerinden oldukça farklı iki köşegen sayesinde elde edilen iz sadece deforme edilen bölgeye ait olur.

Sertlik deneyleri için standart metalografik yöntemler kullanılarak; çelik kalıplarda epoksi reçineye gömülen numuneler zımparalanıp, kadife çuhada Al_2O_3 solisyonu ile parlatılarak hazırlanmıştır.

Cam ve cam-seramik numunelerin sertlik ölçümlerinde numunelere 60 sn süreyle 100 g yük uygulanmış ve Knoop mikrosertlik değerleri aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır [92]. Ayrıca, her numunede en az 8 alandan ölçüm yapılarak (piramit izin uzun köşegeninin) ortalama değerler alınmıştır. Sertlik deneylerinde, cam ve cam-seramik numunelerin hiçbirisinde çatlak gözlenmemiştir.

$$\text{Sertlik (Knoop)} = 14,229 P/d^2 \quad (4.9)$$

(4.9) denkleminde,

P = uygulanan yük (kg)

d = piramit izin uzun köşegeni (mm)'dir.

4.7.3 Aşınma deneyleri

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

Genel olarak aşınma, dış etkiler altında temas yüzeylerinde oluşan fiziksel ve kimyasal değişimlerin sonucudur. Dış etkilerin, fiziksel ve kimyasal değişikliklerin çokluğu nedeniyle pratikte bir aşınma hali değil, birçok aşınma hali vardır [94]. Aşağıda bu aşınma halleri verilmektedir.

a) Adhesif aşınma

Adhesif aşınma, bir malzeme yüzeyinin bir başka malzeme yüzeyindeki bağıl hareketi sırasında birbirlerine kaynamış veya yapışmış yüzeydeki pürüzlerin kırılması sonucu ortaya çıkar. Genellikle benzer özelliklere sahip malzemeler arasında meydana gelen adhesif aşınmada aşınma hızı, malzeme yüzeylerinin izafi hızına ve uygulanan kuvvete bağlıdır. Pratik bakımdan nispeten yüksek hızlarda ve yüklerde görülen bir aşınma şeklidir ve oksit veya nemden oluşan tabakanın aşınma üzerinde etkisi büyüktür [95,96].

b) Abrasif aşınma

Abrasif aşınma, biri diğerinden daha sert ve pürüzlü olan malzeme yüzeylerinin birbirleriyle temas halindeyken kayması sırasında meydana gelmektedir. Bu aşınma mekanizmasında yüzeylerin bozulması; yüzeyler arasına dışarıdan giren toz, talaş veya doğrudan eş çalışan malzemelerin yüzeylerinde oksidasyon sonucu oluşan sert parçacıkların etkisi altında meydana gelir. Bu sert parçacıklar yüzeyler arasında kazıyıcı bir etki yaparak eğeleme ve taşlamaya benzeyen bir malzeme kaybının meydana gelmesine neden olurlar [94,96,97].

c) Eroziyon aşınma

Eroziyon aşınma veya daha yaygın kullanıldığı şekliyle erozyon; bir gaz akımı veya bir akışkan sıvı yardımıyla taşınan sert partiküllerin malzeme yüzeyine çarpmasıyla meydana getirdikleri bir aşınma mekanizmasıdır [97].

d) Yorulma aşınması

Değişken ve tekrarlı yükler sonucu ortaya çıkan yorulma aşınması, temas yüzeylerinde çok küçük çukur ve oyukların meydana gelmesi şeklinde kendini gösterir. Bu tip aşınma özellikle rulmanlar, dişli çarklar ve kam mekanizmaları gibi yuvarlanma hareketi yapan parça yüzeylerinde ortaya çıkar ve esas olarak bu durum bir malzeme yorulmasının sonucudur [94,97].

e) Oksidasyon aşınması

Temas yüzeyleri genellikle hava ile reaksiyona girerek aşınmanın şiddetli olmasını önleyen oksit ve diğer tabakaları meydana getirirler. Bununla beraber, kimyasal maddelerin mevcut olduğu ortamlarda kullanılan makina parçalarının yüzeyleri, bu maddelerle reaksiyona girerek ince fakat sert tabakalar oluştururlar. Değişken yük altında bu sert tabaka kırılır ve oluşan sert parçacıklar aşınmaya neden olurlar. Temiz kalan temas yüzeylerinde reaksiyon sonucu olarak tekrar sert bir tabaka oluşur, yük altında tekrar kırılır ve olay bu şekilde devam eder [94,98].

f) Korozyon aşınması

Malzemenin çevre ile kimyasal ve elektrokimyasal olarak etkileşiminden dolayı oluşan aşınma tipidir. Yüzeyde korozyona karşı koruyucu bir tabaka oluşturulamazsa koroziyon ortamda aşınma kaçınılmazdır [96,97].

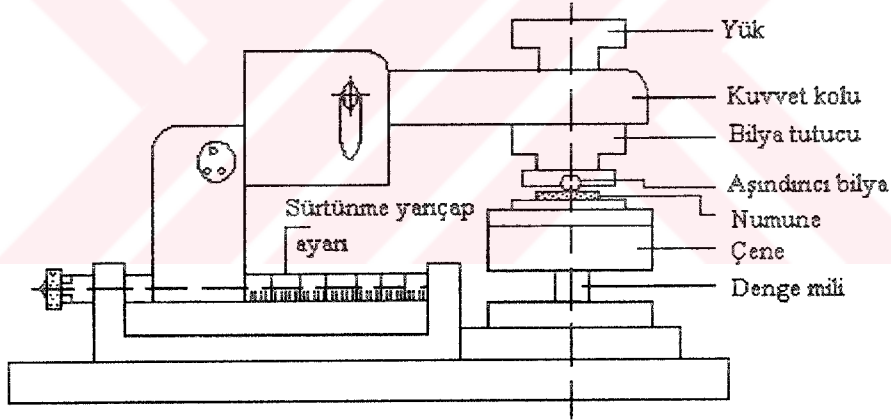
Bazalt cam ve cam-seramik numunelerine abrasif ve eroziyon aşınma deneyleri yapılmıştır.

4.7.3.1 Abrasif aşınma deneyi

Abrasif aşınma deneyleri, Şekil 4.5’de şematik olarak gösterilen, pin-on-disc ve ball-on-disc şeklinde iki işlevi olan CSEM marka tribometre cihazında ball-on-disc

metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde ball olarak 6 mm çapında Al_2O_3 aşındırıcı bilya kullanılmıştır. Bu amaçla, cam ve cam-seramik numuneler standart metalografik işlemlere tabi tutularak epoksi reçine veya bakalite alınmış, daha sonra çeşitli kademe zımparalarda ve ilaveten kadife çuhada Al_2O_3 solisyonu ile parlatılmışlardır.

Aşınma deneylerine başlamadan önce aşındırıcı bilya ve numuneler birlikte metil alkol içerisinde 15 dakika süre ile ultrasonik titreşim cihazında temizlenmişlerdir. Deneyler numune üzerine bilya temas yarıçapı 1 mm olacak şekilde 200 dev/dak dönme hızında ve kuru ortamda uygulanmıştır. Her bir numune 5 N yük altında 5000 (31,4 m) devir sayısında aşındırılmıştır. Aşınma deneyleri her bir numune için en az üç defa tekrarlanmış ve bunların ortalamaları alınmıştır. Tüm deneyler boyunca aşındırıcı topta kayda değer bir ağırlık kaybı olmadığından aşınma miktar ve hızlarının hesaplanmasında ASTM G99-90 standardı kullanılmıştır [99]. Hasar derinlikleri ve kalınlıkları optik mikroskop (OLYMPUS BHM - 314U) yardımıyla geometrik hesaplama yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Bu yöntemle ilgili değişken ve formülasyonlar Tablo 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5 Abrasif aşınma deneylerinde kullanılan cihazın şematik gösterilişi [100].

Şekil 4.5’de verilen aşınma cihazı, aşınma deneyleri yapılırken aynı zamanda sürtünme nedeniyle oluşan ikincil kuvvetlerin ve de dolayısıyla sürtünme katsayılarının ölçülmesine imkan sağlayan teknik bir donanıma da sahiptir.

Tablo 4.5 Aşınma hızı hesaplamalarında kullanılan değişken ve bağıntılar [99,101].

Aşınma Değişkeni	Birimi	Tanımı
L	(mm)	Hasar iz kalınlığı
r = 3	(mm)	Aşındırıcı bilya yarıçapı
S	(mm ²)	Hasar alanı
V	(mm ³)	Hasar hacmi
R = 1	(mm)	Aşınma iz yarıçapı
θ	(rad)	Kesim açısı
d	(μ m)	Hasar derinliği
W	(mm ³ /m)	Aşınma hızı

$$\theta = 2 \arcsin(L/6) \quad , \quad S = (1/2) r^2 (\theta - \sin\theta)$$

$$V = 2\pi (R + L/2) S \quad , \quad d = (1/2) [2r - (4r^2 L^2)^{1/2}]$$

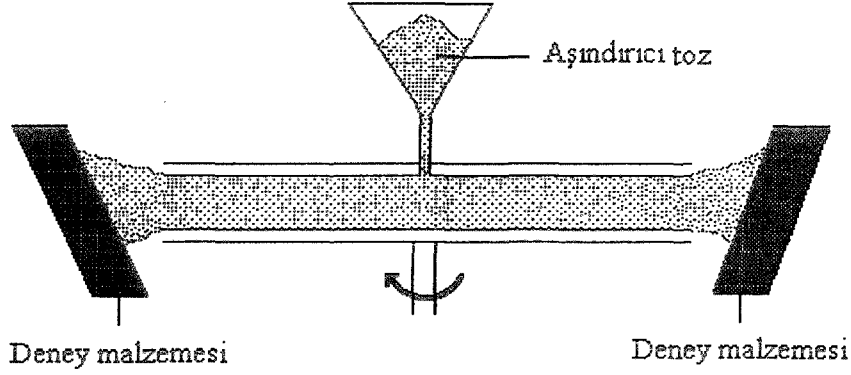
$$W = V / \text{Toplam iz uzunluğu}$$

$$W = 2\pi (R + L/2) S / 2\pi r \times \text{devir sayısı}$$

4.7.3.2 Eroziyon aşınma deneyi

Eroziyon aşınma deneyleri, Şekil 4.6'da şematik olarak verilen cihazda yapılmıştır. TÜBİTAK Marmara Araştırma merkezi Malzeme bölümü araştırmacıları tarafından dizaynı ve montajı yapılan cihazda, aşındırıcı olarak ortalama tane boyutu 300 μ m olan açısallı şekilli SiO₂ kullanılmıştır. Bir besleme kabından boşaltılan SiO₂ taneleri, merkezkaç kuvvetleri ile numune yüzeylerine çarpmakta ve yüzeyleri aşındırmaktadır. Numune yüzeylerine aşındırıcı SiO₂ taneleri 3000 dev/dak ile dönen merkezkaç bir düzenek yardımıyla çarpma açısı 45 ° olacak şekilde püskürtülmüş ve deney süresi 3 saat olarak uygulanmıştır.

Eroziyon aşınma deneyleri A₀, B₀ ve A₁ bileşimli harmanlardan hazırlanan ve 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 1 saat kristal büyütme ısı işlemine uğratılan cam-seramik numunelere uygulanmıştır. Döküm sonrası boyutlarda olan (50X50X5 mm) cam-seramik numuneler, çeşitli kademe zımparalarda parlatılarak deney için hazırlanmıştır. Deney öncesi tartılıp ağırlıkları alınan numuneler, deneyden sonra tekrar tartılarak ağırlık kayıplarından aşınma miktarları hesaplanmıştır.



Şekil 4.6 Eroziyon aşınma cihazının şematik gösterilişi.

4.7.4 Bazalt cam ve cam-seramiklerinin ısı genleşme analizleri

Bazalt cam ve cam-seramiklerinin ısı genleşme analizleri, en yüksek çalışma sıcaklığı 850 °C olan NETZSCH GERATEBAU 402 EP tipi dilatometre cihazında yapılmıştır. Isıl genleşme deneyleri 1450°C'de ergitilip 600 °C'de tavlanan ısı işlemsiz A₀ bazalt camı ile, aynı camın 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 5 saat kristal büyütme ısı işlemine tabi tutulan cam-seramik haline uygulanmıştır. Deneylerde 5 mm çapında ve 45 mm uzunluğunda silindirik numuneler kullanılmıştır. Referans numunesi olarak Nikelin kullanıldığı deneylerde dilatasyon eğrilerinden yararlanarak gerçek genleşme değerleri bulunmuş ve aşağıda verilen formüllerden yararlanarak cam ve cam-seramik numunelerin ısı genleşme katsayıları hesaplanmıştır.

$$D_n(T) = D_s(T) + D_g(T) \quad (4.1a)$$

$D_n(T)$ = T sıcaklıkta numunenin genleşmesi

$D_s(T)$ = T sıcaklıkta sistemin genleşmesi

$D_g(T)$ = T sıcaklıkta dilatasyon eğrisinden ölçülen değer

$$\text{Uzunluktaki bağıl değişim} = D_n(T) / L_0 = \Delta L / L_0 \quad (4.1b)$$

$$\text{Isıl genleşme katsayısı} = D_n(T_2) - D_n(T_1) / D_n(T_1) \cdot (T_2 - T_1) \quad (4.2a)$$

$$\alpha(T_1, T_2) = \Delta L / L_0 \cdot \Delta T \quad (4.2b)$$

L_0 = Referans uzunluk (20 °C'deki numunenin boyu)

ΔL = Uzunluk farkı

$\alpha (T1, T2)$ = Isıl genleşme katsayısı (T1 ve T2 sıcaklıkları arasındaki uzama katsayısı, $T1 < T2$)

$D_n(T1)$ = T1 sıcaklığındaki numunenin boyu

$D_n(T2)$ = T2 sıcaklığındaki numunenin boyu

T1, T2 = Numunenin sıcaklığı

Numunelerin ısı genleşme özellikleri A_0 bazalt camı için oda sıcaklığı (20 °C) ile 700 °C arasında, cam-seramiği için de oda sıcaklığı ile 800 °C arasında cihazın sabit ısıtma hızı olan 10 °C/dak.'lık ısıtma hızında yapılan dilatometrik analizlerle belirlenmiştir.

4.8 Kimyasal Dayanım

Yaklaşık olarak 10X10X2 mm ebatlarında kesilerek hazırlanan bazalt cam ve cam-seramik numunelerin tüm yüzeyleri, önce zımparada daha sonra kadife çuhada Al_2O_3 solisyonu ile parlatılarak deneye hazırlanmıştır. Yüzey alanları ölçülen numunelerin, deneylerden önce ve sonra ağırlıkları ölçülerek, parlatılan yüzeylerdeki ağırlık kayıplarından bazalt cam ve cam-seramiklerinin kimyasal dayanımları hesaplanmıştır. Deney sonrası numunelerin ağırlıkları alınmadan önce, numuneler destile edilmiş suda yıkanmış, kurutulmuş ve daha sonra tartılmıştır.

Kimyasal dayanım deneyleri A_0 , A_1 , A_2 ve A_3 kimyasal bileşimli harmanlardan hazırlanan cam ve bu cam numunelerin 800, 900, 1000 ve 1100 °C'de 1 saat ısıtma işleme uğratılmaları ile hazırlanan cam-seramik numunelere uygulanmıştır. Deneylerde kullanılan çözeltiler, uygulanan sıcaklık ve süreler Tablo 4.6'da verilmiştir.

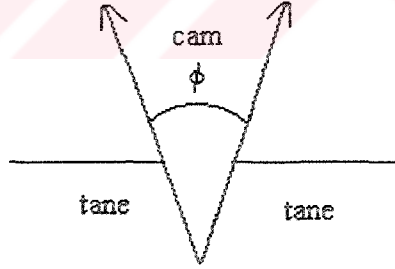
Tablo 4.6 Kimyasal dayanım deneylerinde kullanılan çözeltiler, uygulanan sıcaklık ve süreler.

	Kimyasal Çözeltiler		
	% 5 HCl	% 5 NaOH	0,02 N Na_2CO_3
Sıcaklık (°C)/süre	95 °C/24 saat	95 °C/6 saat	95 °C/6 saat

4.9 Refrakter Malzemelerde Cam Etkileşiminin Ölçülmesi

Refrakter malzemelerin curuf veya cam ile etkileşimi; refrakter malzemenin bileşimine, ortamın bileşimine, ortam sıcaklığına, camın veya curufun viskozitesine ve refrakter astarın porozitesine bağlı olarak değişmektedir. Bunların yanında ayrıca sıcak gazların ve fırın atmosferinin de etkisi sayılmaktadır [102].

Refrakter malzemelerin cam veya curuf ile etkileşiminde birinci kademe, refrakterlerin cam veya curuf tarafından ıslanabilme özelliğidir. Refrakter arayüzeyinde ıslanma gerçekleştikten sonra cam içeri girmeye başlar. Bu aşamada, refrakter malzemelerin açık porozite miktarı önemli olmakta ve porozite miktarı azaldıkça cam etkileşimine direnç yükselmektedir. Refrakterin gözeneklerinden içeriye giren cam, son aşamada tanelerin arasına nüfuz ederek taneleri çözmeye ve aşındırmaya başlar. Bu durumda birbirine komşu iki refrakter tanesinin yüzey gerilmeleri arasındaki açı (ϕ) belirleyici olmaktadır. Eğer ara açısı (ϕ) 0° ise cam iki tane arasına bir film şeridi gibi girmiş olacak ve iki taneyi birbirinden ayıracaktır. Dolayısıyla cam aşındırması bu konumda hızlanmaktadır. Bu kademede arzu edilen durum, ara açısı büyük olan bir yapıya kavuşmak şeklindedir ($\phi = 60^\circ$). Ara açısının büyük olması taneler arasındaki bağ yapısını daha da geliştireceği için refrakterin cam korozyonuna karşı dayanımı yükselmektedir [103]. Şekil 4.7’de ara açısının şematik gösterimi görülmektedir [104].

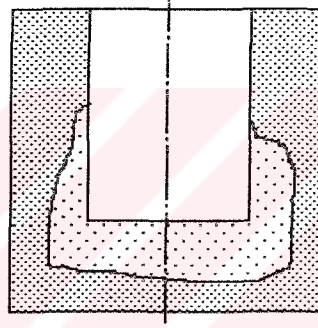


Şekil 4.7 Ara açısının şematik gösterimi [104].

Refrakter malzemelerde cam etkileşiminin ölçülmesiyle, çeşitli refrakter tuğlalar üzerinde bazalt camının göreceli etkilerinin tesbit edilmesi amaçlanmıştır. Deneylerin sonucunda hangi kalite refrakterin bu ortamda daha iyi bir cam etkileşim direncine sahip olacağının tesbitine çalışılmıştır.

Refrakter malzemelerin curuf ve cam ile etkileşimi kolaylıkla tanımlanabilirken, etkileşim bölgesinin alan hesabı çok zor belirlenmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalardan hareketle pratikte gerçeğe yakın taklit edilebilir bir değer aranmaktadır. Bunun için kısmen normlanmış bir çok yöntem vardır. Bunların içerisinde en çok kullanılan yöntem DIN 51069 normuna göre ifade edilen pota yöntemidir.

Pota yöntemine göre, refrakter tuğlalardan hazırlanan refrakter potaların üst yüzeylerinde matkap ile delinerek belirli bir çapta ve derinlikte boşluk oluşturulmaktadır. Daha sonra bu boşluğa hazırlanan cam veya curuf bileşimi şarj edilip, fırın içerisinde belirli bir zaman periyodunda ergitilmesi sağlanmaktadır. Ergitme işleminden sonra, fırın içerisinde oda sıcaklığına soğuyan refrakter potalar ortadan kesilerek, cam veya curuf etkileşim bölgesinin alanı yüzey hesabı ile belirlenmektedir. Şekil 4.8’de pota yöntemi görülmektedir [105].



Şekil 4.8 Refrakter malzemelerde cam ve curuf etkileşiminin ölçülmesinde kullanılan pota yöntemi [105].

Deneylerde kullanılmak üzere, 1010. Ordudonatım Anatamir Fabrikası’ndan (Adapazarı) temin edilen refrakter tuğlalardan 5X5 cm boyutunda küp şeklinde refrakter potaların elde edilmesi için tuğlalar, NETZSCH 421/13 tipi Üniversal elmas testereli taş kesme cihazında kesilmiştir. Bu şekilde kesilen numunelerin refrakter pota şekline getirilebilmesi için, numunelerin üst yüzeyinde 20 mm’lik elmas matkap ucu ile matkapta 30 mm derinliğinde bir boşluk açılmıştır. Kimyasal bileşimleri Tablo 4.7’de, fiziksel özellikleri de Tablo 4.8’de verilen refrakter potalara Trakya bölgesi bazaltı (A_0 bileşimli) şarj edilmiş ve potalar fırına yerleştirilmiştir. 3 °C/dak. sıcaklık artışıyla fırın (CARBOLITE) ısıtılmış ve 1450 °C’de 1 saat beklendikten sonra, potalar fırın içerisinde oda sıcaklığına soğutulmuştur. Daha sonra metalografik inceleme ve cam etkileşim bölgesinin hesaplanması için potalar ortadan kesilmiştir. Metalografik inceleme için çıkarılan numuneler, çelik kalıplarda epoksi reçine içerisine gömülmüş ve değişik numaralardaki zımparalar ve ilaveten kadife çuhada

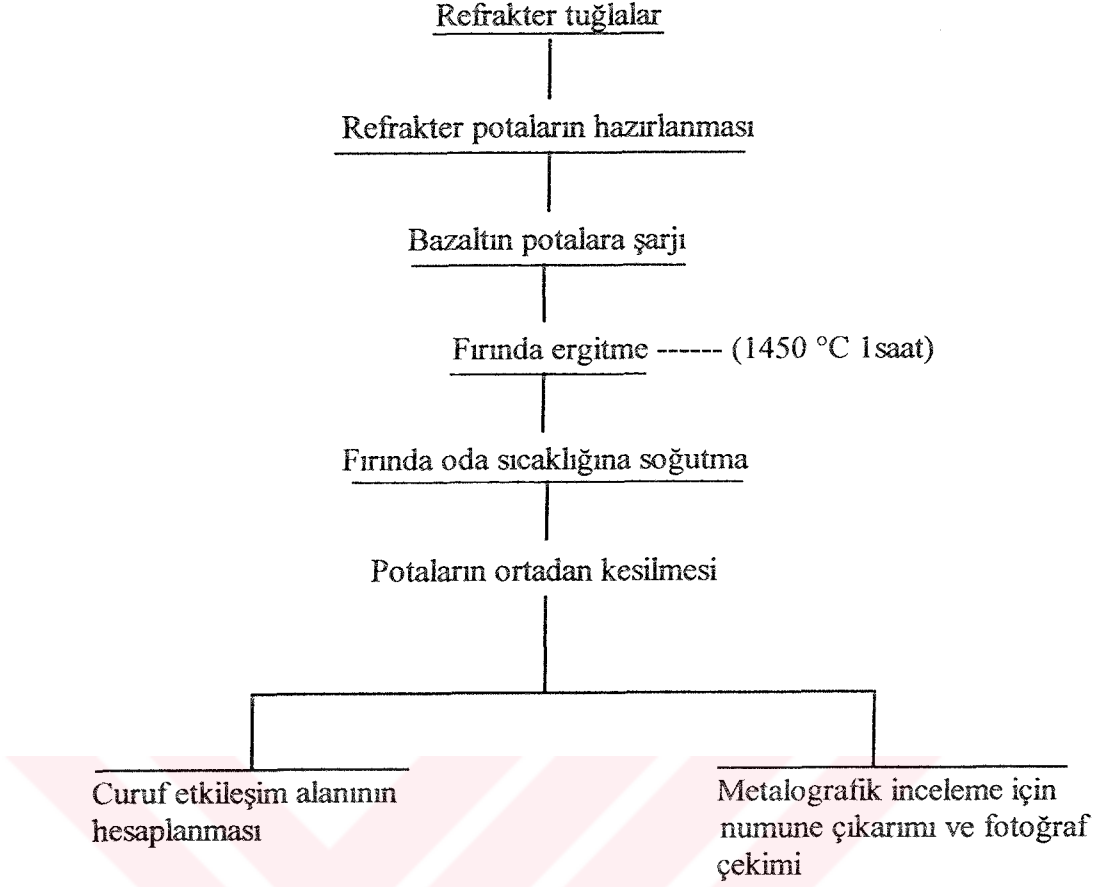
Al_2O_3 solüsyonu ile parlatma işlemine tabi tutulmuşlardır. Parlatma işlemi sonunda, cam etkileşiminin meydana getirdiği yapı değişikliklerini incelemek için, bu numunelerin optik mikroskopta (OLYMPUS BHM-313U) yüzey fotoğrafları çekilmiştir. Cam etkileşim alanı da, cam-refrakter etkileşim bölgesinin alanının yüzey hesabı ile ölçülmesiyle belirlenmiştir. Ayrıca, yapılan deneysel çalışmalar Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

Tablo 4.7 Refrakter malzemelerin kimyasal analizi [106].

Tuğla cinsi	Tuğla Kod No	MgO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
Direk bağlı magnezit krom	1	60 - 65	16 - 20	6 - 9	13,5	1	1
Yüksek alüminalı alümina silika	2	-	-	75 - 80	2,0	15 - 20	-
Saf magnezit	3	95	-	0,5	0,5	1,5	2,5
Magnezit krom	4	66 - 70	13 - 17	4 - 7	5 - 8	2,5	2,5

Tablo 4.8 Refrakter malzemelerin fiziksel özellikleri [106].

Tuğla Kod No	Yoğunluk (gr/cm ³)	Porozite (%)	Soğukta Kırılma Mukavemeti (kg/cm ²)	Yük altında refrakterlik (°C) Ta Tb	Termal iletkenlik (Kcal/m ² K)	Termal Genleşme (%)	Ateşe mukavemet (°C)	S. K. No (°C)
1	3,05	16 - 19	500	-	2,7	-	-	-
2	2,7	21 (max.)	650	-	-	-	1570 (min.)	35 - 1785 39 - 1865
3	2,9 - 3,0	15 - 19	> 600	1700 1750	500°C - 3,5 1000°C - 3,0	1000°C - 1,2 1400°C - 1,7	-	-
4	(Kuru) 3 - 3,1	-	> 400	-	-	1,15	-	-
	(1550°C'de pişmiş) 3 - 3,1	16 - 20	> 350	1600 1700	-	1,1	-	-



Şekil 4.9 Refrakter malzemelerde cam etkileşiminin ölçülmesinde izlenen çalışma programı.

4.10 Optik ve Taramalı Elektron Mikroskobu ile Mikroyapı Analizleri

Abrasif aşınma deneylerinde bazalt cam ve cam-seramik numunelerinin hasar derinliklerinin ve kalınlıklarının ölçülmesiyle yüzey fotoğraflarının çekilmesi OLYMPUS BHM - 313U tipi optik mikroskopta gerçekleştirilmiştir. Aynı mikroskopta, refrakter malzemelerde bazalt camlarının etkileşiminin meydana getirdiği yapı değişiklikleri de incelenmiş ve yüzey fotoğrafları çekilmiştir.

Bazalt camlarının değişik sıcaklık ve sürelerde kontrollü kristalizasyonu ile oluşan bazalt cam-seramiklerinin mikroyapıları JOEL 840A ve JOEL JSM-330 marka taramalı elektron mikroskoplarında (SEM) incelenmiştir. İnceleme öncesinde cam-seramik numuneler standart metalografik işlemlerle hazırlanmış ve % 2,5 HF içeren etanol çözeltisinde 45-90 sn süre aralığında dağlanarak, yüzeyleri altın veya karbon ile kaplanmıştır.

BÖLÜM 5

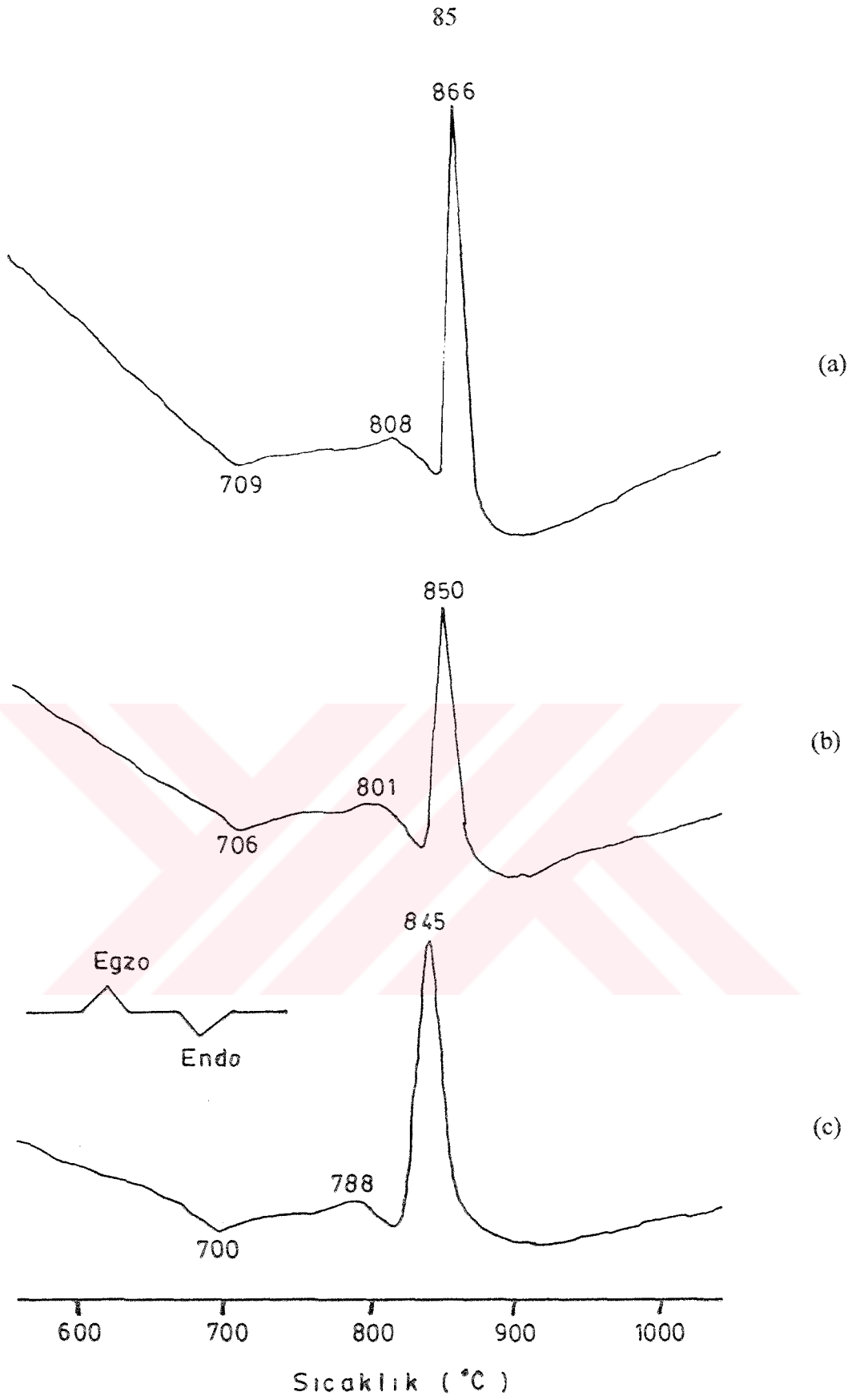
DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

5.1 Diferansiyel Termal Analiz ve Kinetik Çalışmalar

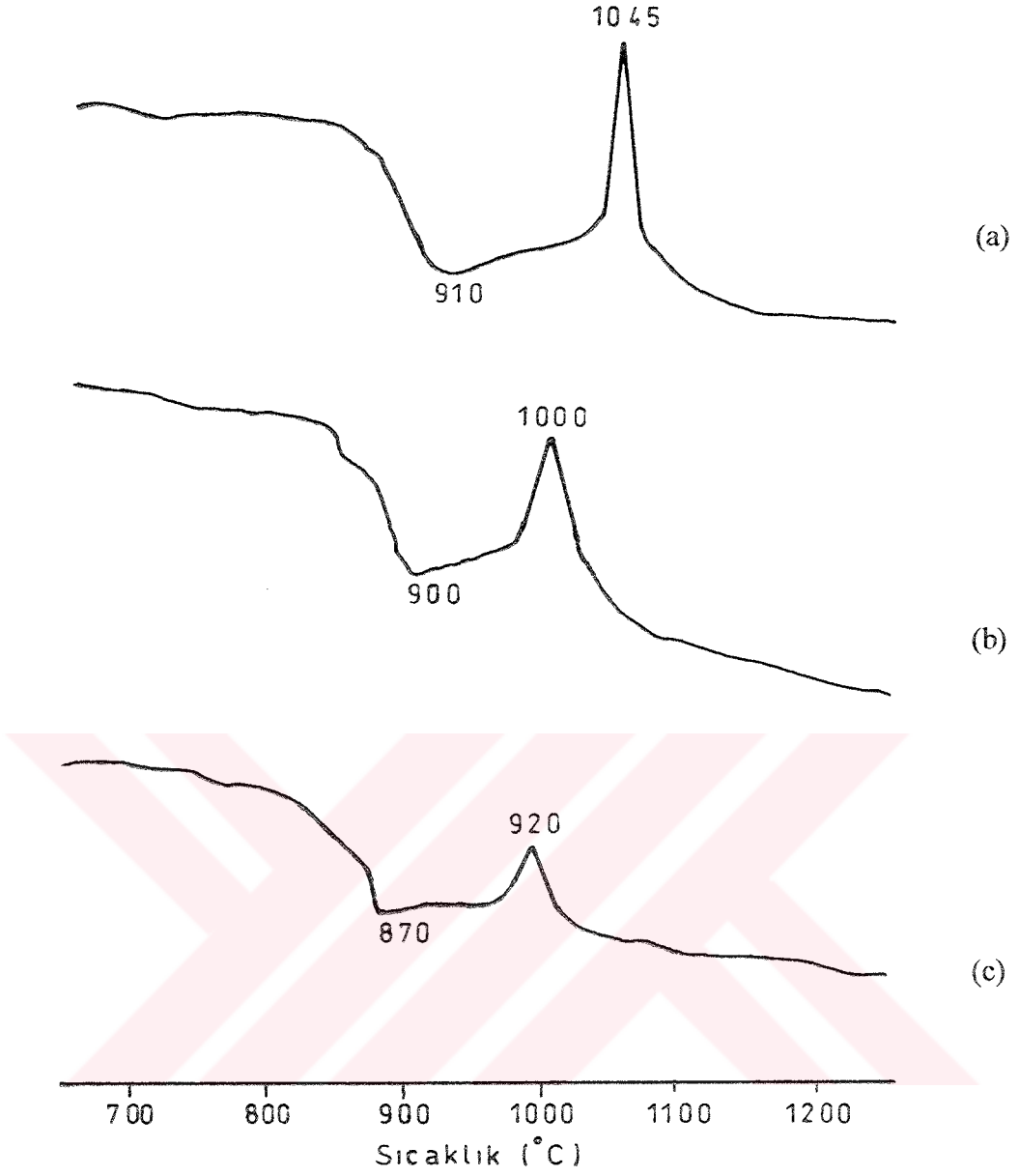
Şekil 5.1’de A₀ ve Şekil 5.2’de B₀ bazalt camlarının farklı ısıtma hızlarında yapılan DTA çalışmalarından elde edilen DTA diyagramları verilmiştir. Her iki şekildeki DTA eğrilerinde başlangıçta görülen endotermik pik cam geçiş sıcaklığı değerini (T_g), daha sonra görülen egzotermik pikler de kristallenme piklerini (T_p) ifade etmektedir. Kristallenme pik sıcaklıkları artan ısıtma hızı ile artmaktadır [107]. Bunun nedeni; yüksek hızlarda atomların belirli sıcaklıklarda düzenlenebilmesi için yeterli zaman bulamayarak, bu işlemin daha yüksek sıcaklıklara kaymasından ileri gelmektedir. Benzer şekilde T_g’deki değişim de, düşük sıcaklıklarda camın gevşeme için yüksek ısıtma hızlarında yeterli zaman bulamamasından kaynaklanmaktadır [89].

A₀ bazalt camının DTA eğrilerinde görülen iki egzotermik pik, camların ısıtma işlemi sırasında en azından iki kristal fazın meydana geldiği fikrini vermekte olup, bu durum XRD sonuçları tarafından da desteklenmektedir.

Tablo 5.1’de A₀ ve B₀ bazalt camlarının değişik ısıtma hızlarında yapılan DTA ölçümlerinden elde edilen sonuçlar verilmiştir. Bölüm 4.4’de bahsedildiği gibi Kissenger ve Mahadevan tarafından JMA denkleminin geliştirilmesi ile elde edilen kristallenme kinetiği parametrelerine uygun olması açısından sıcaklık değerleri K cinsinden ifade edilmiş ve kristallenme pik sıcaklığı olarak maksimum kristallenme piki değeri alınmıştır. Tablo 5.1’deki değerlerin (4.6) ve (4.7) denklemlerinde kullanılması ile elde edilen sonuçlar yardımıyla çizilen $[\ln (T_p^2/\beta) - 1/T_p]$ ve $[\ln (T_g^2/\beta) - 1/T_g]$ grafikleri Şekil 5.3 - 5.4’de gösterilmiştir. Çizilen lineer eğrilerin eğimlerinden E_a ve E_c değerleri, eğrilerin eksen kesme noktalarından da V_a ve V_c değerleri hesaplanmıştır. Camların kristallenme kinetiği parametreleri Tablo 5.2’de verilmiştir.



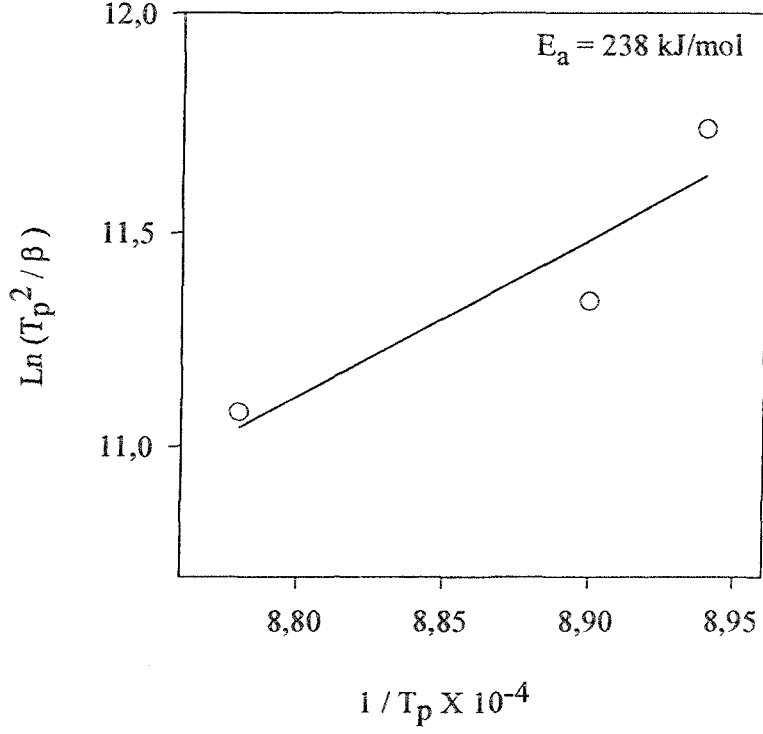
Şekil 5.1 A₀ bazalt camının a) 20 °C/dak., b) 15 °C/dak., c) 10 °C/dak. ısıtma hızlarında elde edilen DTA diyagramları.



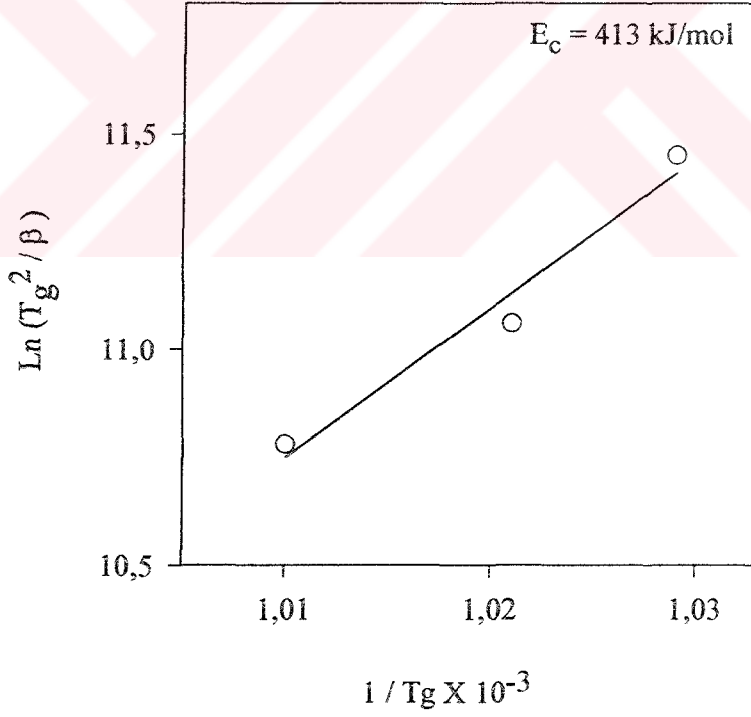
Şekil 5.2 B₀ bazalt camının a) 20 °C/dak., b) 10 °C/dak., c) 5 °C/dak. ısıtma hızlarında elde edilen DTA diyagramları.

Tablo 5.1 Bazalt camlarının DTA ölçümleri.

Numune kod no	Isıtma hızı, β (K/dak.)	DTA pik sıcaklıkları (K)		ΔT (K)
		T_g	T_p	
A ₀	10	972	1118	24
	15	979	1123	22
	20	982	1139	20
B ₀	5	1143	1193	30
	10	1173	1273	25
	20	1183	1318	15

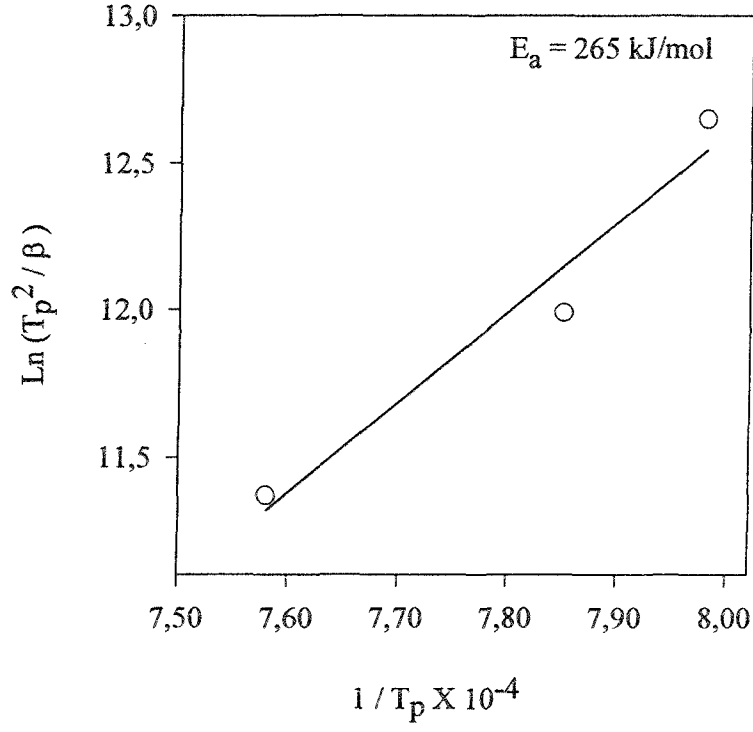


(a)

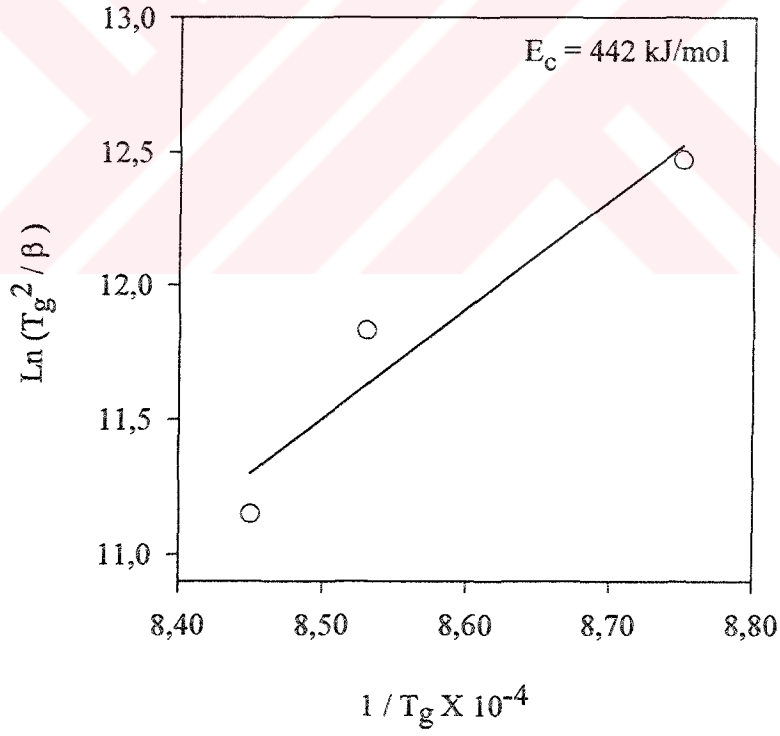


(b)

Şekil 5.3 A₀ Bazalt camlarının a) kristallenme aktivasyon enerjisinin $\ln T_p^2/\beta - 1/T_p$ grafiğinden, b) viskoz akış aktivasyon enerjisinin $\ln T_g^2/\beta - 1/T_g$ grafiğinden belirlenmesi.



(a)



(b)

Şekil 5.4 B₀ Bazalt camlarının a) kristallenme aktivasyon enerjisinin $\ln T_p^2/\beta - 1/T_p$ grafiğinden, b) viskoz akış aktivasyon enerjisinin $\ln T_g^2/\beta - 1/T_g$ grafiğinden belirlenmesi.

Tablo 5.2 Bazalt camlarının kristallenme kinetiği parametreleri.

Numune kod no	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)		Frekans faktörü (s^{-1})	
	E_a	E_c	V_a	V_c
A ₀	238	413	$2,62 \times 10^{10}$	$4,53 \times 10^{10}$
B ₀	265	442	$2,90 \times 10^{10}$	$4,89 \times 10^{10}$

Bazalt camlarının aktivasyon enerjileri incelendiğinde; kristallenme ve viskoz akış aktivasyon enerjilerinin A₀ bazalt camlarında daha düşük, B₀ bazalt camlarında ise daha yüksek olduğu tesbit edilmiştir. Bu sonuçlardan, kristallenmenin ve viskoz akışın A₀ bazalt camlarında daha kolay olduğu görülmektedir.

Bazalt camları için elde edilen aktivasyon enerjileri literatürdekilerle uyum içerisindedir. DTA yöntemi ile bazalt camlarının kristallenmesini incelemiş olan Voldan tarafından tesbit edilen E_a değeri 245 kJ/mol'dür [65]. A₀ ve B₀ bazalt camları için de E_a değerleri sırasıyla 238 kJ/mol ve 265 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Yine literatürde 40Li₂O.60SiO₂ camı için E_a 221-325 kJ/mol, V_a 'da $1,96 \times 10^{11}$ - $1,31 \times 10^{18}$ değerleri arasında verilmektedir [85].

Kristallenme türünü tanımlayan n değerleri, (4.5) denklemine göre Tablo 5.1'deki DTA ölçümleri kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 5.3'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi, A₀ ve B₀ bazaltlarının kristallenme mekanizması üç boyutlu büyüme ile hacim çekirdeklenmesi şeklinde gerçekleşmektedir.

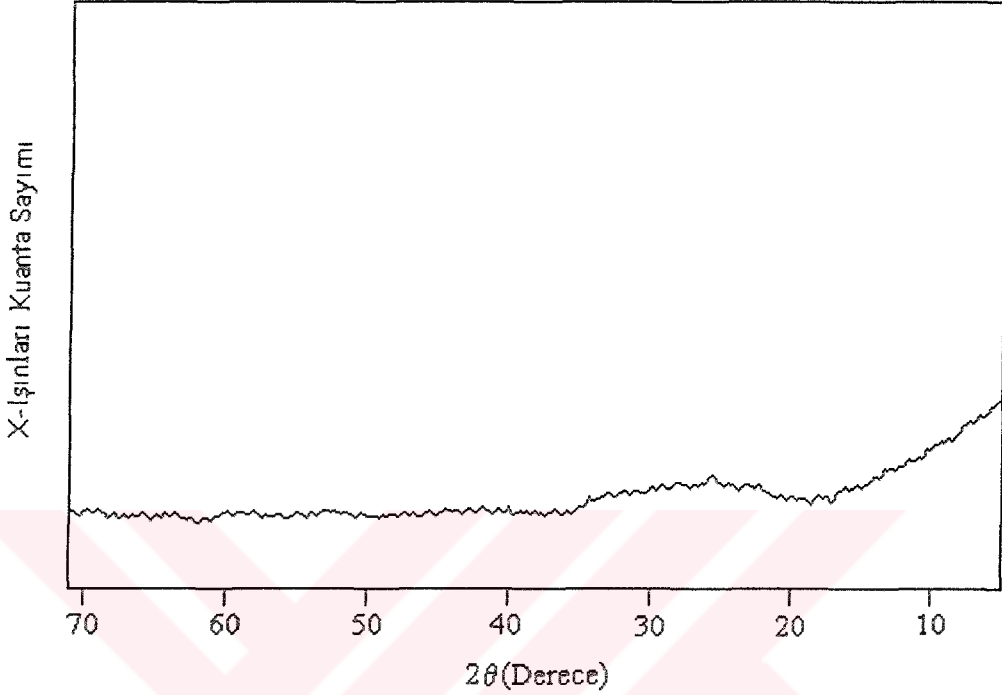
Tablo 5.3 Bazalt camlarının kristallenme türünü tanımlayan n değerleri.

Numune kod no	Isıtma hızı, β (K/dak.)	n	Mekanizma
A ₀	10	$4,5 > 4$	Hacim kristallenmesi
	15	$5,1 > 4$	Hacim kristallenmesi
	20	$5,5 > 4$	Hacim kristallenmesi
B ₀	5	$4,1 > 4$	Hacim kristallenmesi
	10	$5,0 > 4$	Hacim kristallenmesi
	20	$9,0 > 4$	Hacim kristallenmesi

5.2 X-Işınlari Difraksiyon Analizi

Daha önce Bölüm 4.3'de ifade edildiği gibi bazaltlar, 1450-1500 °C sıcaklık aralığında fırında ergitilip kalıplara döküldükten hemen sonra 600 °C sıcaklıkta hazır bekletilen diğer fırında 1 saat tavlama işlemine tabi tutulmuş ve fırında

soğutulmuştur. Bu şekilde üretilen katkı ve katkısız bazaltların tamamı, XRD analizlerinde kristal pik vermemiştir. Şekil 5.5’de bazalt camlarına ait amorf yapıyı gösteren bir x-ışınları paterni verilmiştir. Böylece, 600 °C’de tavlama sonrası fırının soğuma hızı ile cam oluşumu sağlanmıştır.



Şekil 5.5 Bazalt camlarının tipik bir XRD paterni.

A ve B serisi bazaltlardan üretilen bazalt cam-seramiklerinin XRD analizlerinde farklı kristal fazlar tespit edilirken, A serisi bazalt camlarından farklı sıcaklık ve sürelerde kontrollü kristalizasyon ile üretilen bazalt cam-seramiklerinin XRD paternlerinin birbirinden farksız olduğu belirlenmiştir. A ve B serisi bazalt cam-seramiklerinin XRD analizlerinde bulunan kristal fazlar ve ASTM kart numaraları Tablo 5.4’de verilmiştir. Kristallenme gösteren A serisi bazalt camlarında kristal fazlar olarak piroksen grubu içerisinde yeralan diopsit $[\text{Ca}, \text{Mg} (\text{SiO}_3)_2]$, ojit $[(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg}) \text{SiO}_3]$ ve Al-ojit $[\text{Ca} (\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}) \text{Si}_2\text{O}_6]$ tesbit edilmiştir.

Piroksenler, kayaçların hemen hemen her tipinde kararlı fazlar olarak ortaya çıkarlar. Monoklinik bir kristal yapısına sahip olan piroksenler; klinopiroksen olarak, ortorombik kristal yapısına sahip olanlar da ortopiroksen olarak isimlendirilir. Bazı piroksen minerallerinin bileşimleri aşağıda verilmiştir [108] :

- Ortorombik piroksenler

Enstatit - Ortoferrosilikat..... $(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})_2 \text{Si}_2\text{O}_6$

- Monoklinik piroksenler

Diopsit..... $\text{Ca}, \text{Mg} (\text{Si}_2\text{O}_6)$

Hedenberjit..... $\text{Ca}, \text{Fe}^{+2} (\text{Si}_2\text{O}_6)$

Ojit..... $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Ti}, \text{Al})_2 (\text{Si}, \text{Al})_2 \text{O}_6$

Pijeonit..... $(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2}, \text{Ca}) (\text{Mg}, \text{Fe}^{+2}) \text{Si}_2\text{O}_6$

Piroksen grubunun genel formülü de,

$$(\text{W})_{1-p} (\text{X}, \text{Y})_{1+p} \text{Z}_2\text{O}_6 \quad (5.1)$$

Şeklinde dir. Burada,

$\text{W} = \text{Ca}, \text{Na}$

$\text{X} = \text{Mg}, \text{Fe}^{+2}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Li}$

$\text{Y} = \text{Al}, \text{Fe}^{+3}, \text{Cr}, \text{Ti}$

$\text{Z} = \text{Si}, \text{Al}$ dir.

XRD sonuçlarının verildiği Tablo 5.4 incelendiğinde katkısız A serisi bazalt camının (A_0) tüm ısıtma işlem sıcaklıklarında kristallenme gösterdiği, feldispat katkılı bazalt camlarının ($\text{A}_1, \text{A}_2, \text{A}_3$) ise 800 °C'de kristallenme göstermediği ve amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Bu durum feldispat ilavesinin bazalt camlarında kristallenme sıcaklığını yükselttiğini göstermektedir. 1000 ve 1100 °C'de ısıtma işlemine uğratılan A_0 bazalt camlarının XRD paternlerinde ojit, Al-ojit ve diopsit fazlarının dışında pikler veren diğer bir fazın daha olduğu görülmüştür. Tespit edilen üç fazın dışında görülen fazın d değerleri larnit fazına $[(\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4)]$ denk gelmektedir. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda kalsiyum silikatın çökelerek ayrı bir faz oluşturduğunu düşündürmektedir.

Diopsit, ojit ve Al-ojitin XRD paternleri oldukça benzer olup, aynı sonuçlar literatürde de belirtilmektedir [108]. Hatta bazı yayınlarda bu fazlar diopsitik-ojit olarak tek faz şeklinde ifade edilmektedir [2].

Tablo 5.4 XRD analizlerinde bulunan kristal fazlar ve bu fazların ASTM kart numaraları.

Numune kod no	Isıl işlem sıcaklığı ve süresi	Kristal fazlar	ASTM kart no
A ₀	Cam (ısıtıl işlemsiz)	-	
	800 °C/1 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
	900 °C/1 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
	1000 °C/1 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
		Larnit [(β-Ca ₂ SiO ₄)]	29-371
	1100 °C/1 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
		Larnit [(β-Ca ₂ SiO ₄)]	29-371
	700 °C/1 saat + 900 °C/1 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
	700 °C/1 saat + 900 °C/5 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
	700 °C/1 saat + 900 °C/24 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
		Larnit [(β-Ca ₂ SiO ₄)]	29-371
	700 °C/1 saat + 1000 °C/1 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
	700 °C/1 saat + 1000 °C/5 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
B ₀	Cam (ısıtıl işlemsiz)	-	
	800 °C/1 saat	-	
	900 °C/1 saat	-	
	1000 °C/1 saat	Volastonit [(CaSiO ₃)]	29-372
		Al-diopsit [Ca(Mg,Al)(Si,Al) ₂ O ₆]	41-1370
		Anortit [(CaAl ₂ Si ₂ O ₈)]	41-1486
	1100 °C/1 saat	Volastonit [(CaSiO ₃)]	29-372
		Al-diopsit [Ca(Mg,Al)(Si,Al) ₂ O ₆]	41-1370
		Anortit [(CaAl ₂ Si ₂ O ₈)]	41-1486

Tablo 5.4 (Devam)

Numune kod no	Isıl işlem sıcaklığı ve süresi	Kristal fazlar	ASTM kart no
A ₁	Cam (ısıtıl işlemlsiz)	-	
	800 °C/1 saat	-	
	900 °C/1 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
	1000 °C/1 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
	1100 °C/1 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
	700 °C/1 saat + 900 °C/24 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
A ₂	Cam (ısıtıl işlemlsiz)	-	
	800 °C/1 saat	-	
	900 °C/1 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
	1000 °C/1 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
	1100 °C/1 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
	700 °C/1 saat + 900 °C/24 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
A ₃	Cam (ısıtıl işlemlsiz)	-	
	800 °C/ 1 saat	-	
	900 °C/1 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
	1000 °C/1 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
	1100 °C/1 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
	700 °C/1 saat + 900 °C/24 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202

Tablo 5.4 (Devam)

Numune kod no	Isıl işlem sıcaklığı ve süresi	Kristal fazlar	ASTM kart no
A _S	Cam (ısıtıl işlemsiz)	-	
	700 °C/1 saat + 900 °C/1 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
	700 °C/1 saat + 900 °C/5 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
	700 °C/1 saat + 900 °C/24 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
		Larnit [(β-Ca ₂ SiO ₄)]	29-371
	700 °C/1 saat + 1000 °C/1 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
	700 °C/1 saat + 1000 °C/5 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
A _{AN}	Cam (ısıtıl işlemsiz)	-	
	700 °C/1 saat + 900 °C/1 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
	700 °C/1 saat + 900 °C/5 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
	700 °C/1 saat + 900 °C/24 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
		Larnit [(β-Ca ₂ SiO ₄)]	29-371
	700 °C/1 saat + 1000 °C/1 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202
	700 °C/1 saat + 1000 °C/5 saat	Diopsit [Ca,Mg(SiO ₃) ₂]	11-654
		Ojit [(Ca,Fe,Mg)SiO ₃]	24-201,24-203
		Al-ojit [Ca(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆]	24-202

Isıl işlem görmüş bazalt camlarının XRD paternleri aynı şiddet değerlerine yakın pikler vermiş olup, bu pikler ya üst üste çakışmakta, ya da birbirine çok yakındır. Diopsit, ojit ve Al-ojit fazlarının d değerleri ve şiddetleri çoğu kez birbirinin aynı veya birbirine çok yakın değerler göstermektedir. Bu yüzden keskin pikler oluşmamakta ve pikleri birbirinden ayırmak zorlaşmaktadır. Bu, mevcut kristal fazların piroksen grubu içerisinde yer almasından kaynaklanmaktadır. Piroksen

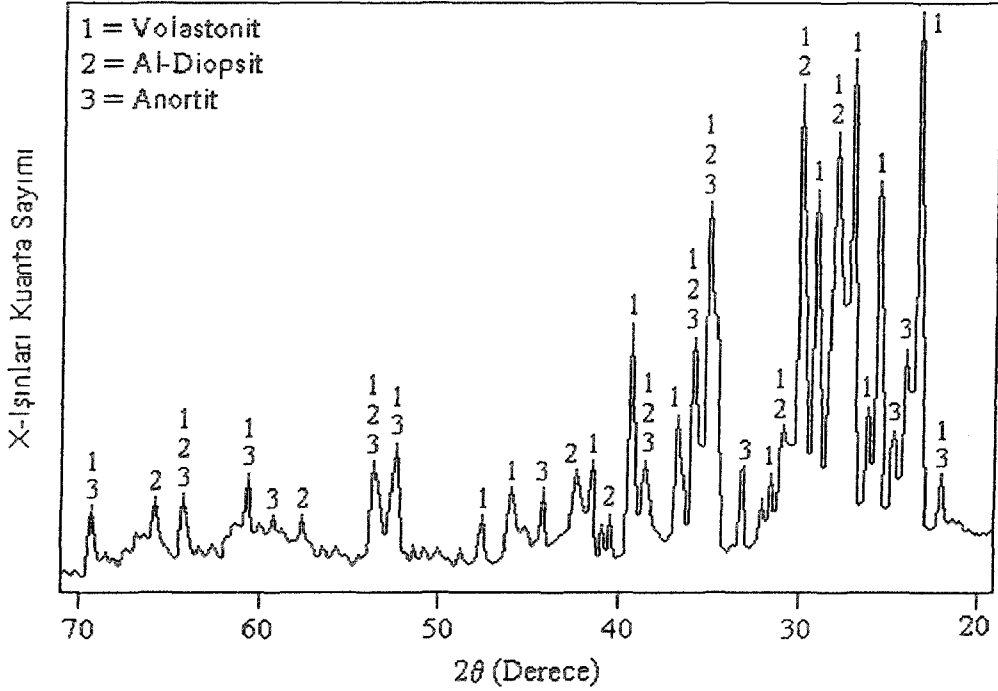
kristalleri, birden fazla piroksen grubu kristal fazlarının iç içe birbirine geçmesi ile oluşan bir yapıya sahiptir [108].

Literatürde, yüksek miktarlarda demir içeren bazaltlardan üretilen camlarda ilk çökelen çekirdeklerin manyetit (Fe_3O_4) olduğu, oluşan kristal fazların da bu çekirdekler üzerinde büyüdüğü belirtilmektedir [2,65]. 600-650 °C arasında meydana gelen manyetit çekirdeklenmesinin başlangıcında cam fazından Fe^{+3} iyonları uzaklaşmaya başlamakta ve manyetit kristallerini oluşturmaktadır. 700 °C'nin üzerinde ise manyetit yapısı Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi kanyonlar tarafından bozulmakta ve diğer kristal fazları meydana getirmektedir [109].

Literatürde verilen bilgiler ışığında, bazalt camlarının kristallendirilmesinde çökelen çekirdeklerin manyetit olduğu, oluşan kristal fazların bu çekirdekler üzerinde büyüyerek diopsit, ojit ve Al-ojit fazlarını (diopsitik-ojit fazını) oluşturduğu düşünülmektedir.

B serisi bazalt camının XRD analizlerinde yalnızca 1000 ve 1100 °C'lerde kristallenme gösterdiği, 800 ve 900 °C'lerde kristallenmenin sağlanmadığı, amorf yapının olduğu tesbit edilmiştir. Daha önce bahsedildiği gibi kristallenme kinetiği çalışmalarından elde edilen sonuçlar A₀ bazalt camlarında kristallenmenin daha kolay, B serisi bazalt camlarında ise daha zor olduğunu göstermiştir. B serisi bazalt cam-seramiklerinde kristal fazlar olarak volastonit [(CaSiO_3)], Al-diopsit [$\text{Ca}(\text{Mg,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$] ve anortit [$(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$] belirlenmiştir. Bu kristal fazların d değerleri ve şiddetleri de birbirinin aynı veya benzer değerler sergilemektedir. Şekil 5.6'da 1100 °C'de kristallendirilen B₀ bazalt camının XRD paterni görülmektedir.

B serisi bazalt camlarında 800 ve 900 °C'lerde, A serisi feldispat katkılı bazalt camlarında da 800 °C'de yapılan ısıt işlemlerde kristal fazların olmaması ve amorf yapının hakim olması yüksek Al_2O_3 ve SiO_2 içeriğinden kaynaklanmaktadır. B₀, A₁, A₂ ve A₃ camlarında Al_2O_3 ve SiO_2 yüksek oranda bulunmaktadır. Al_2O_3 ve SiO_2 miktarlarının yüksek olması viskozitenin ve bağ kuvvetinin artmasına yol açmakta olup, bu durum da kristallenmenin zorlaşmasına ve ergime sıcaklığının yükselmesine neden olmaktadır. Bölüm 4.3'de daha önce bahsedildiği gibi B₀, A₂ ve A₃ harmanlarının ergime sıcaklığı 1500 °C iken diğer harmanlarda 1450 °C'dir. Ergitme işlemlerinde B₀, A₂ ve A₃ harmanlarında Al_2O_3 ve SiO_2 'nin yüksek olmasından dolayı 1450 °C'de döküm için yeterli viskozite sağlanamamış ve ergime sıcaklığı 1500 °C'ye çıkarılmıştır.



Şekil 5.6 1100 °C’de 1 saat ısıtılma uğratılan B₀ bazalt camının XRD paterni.

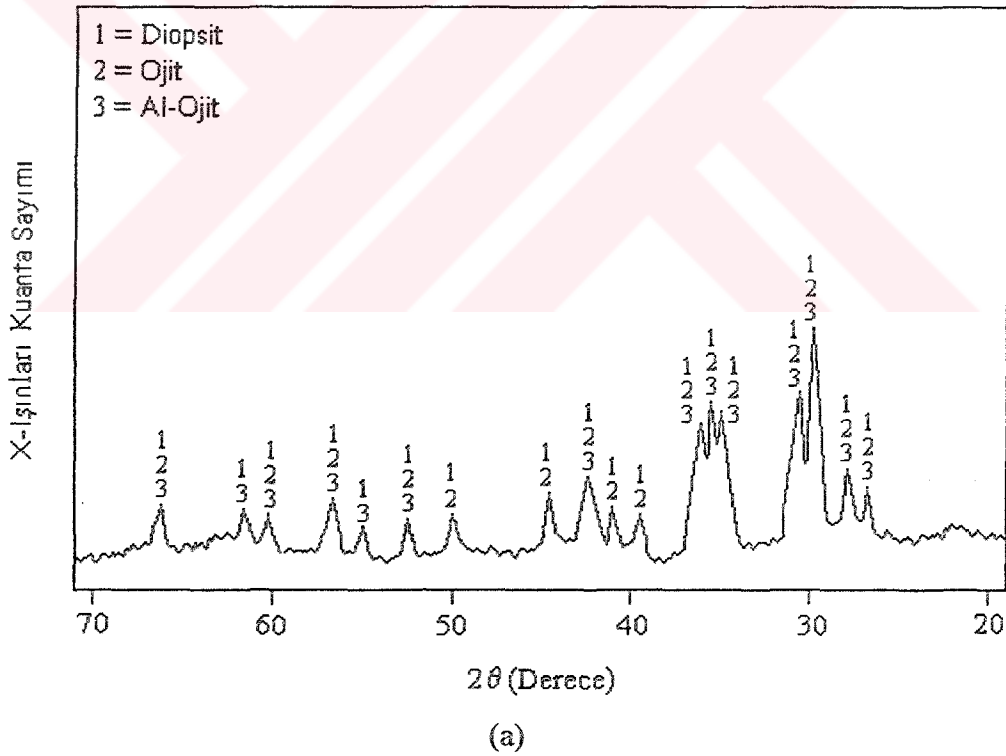
Alkali oksitlerin yüksek oranda bulunmalarıyla kristallenme eğilimi artarken Al_2O_3 , ZnO , B_2O_3 gibi oksitlerin çok düşük oranları bile bu eğilimi bastırmaktadır [7]. Şartlı cam yapıcılar veya ara oksitler grubunda yer alan Al_2O_3 ; B₀, A₁, A₂ ve A₃ grubu bazalt harmanlarında yüksek oranda mevcuttur. Al^{+3} , cam içerisindeki SiO_4 tetrahedrasındaki Si^{+4} iyonu yerine geçerek AlO_4 tetrahedrasını oluşturabilmektedir. Fakat alüminyum +3 değerlikli olduğu için tetrahedradaki elektriksel nötralizasyonun sağlanması için +1 değerlikli bir iyon gereksinim vardır. Bu da cam yapısını modifiye edici alkali metal iyonları tarafından sağlanmaktadır [7].

B₀, A₁, A₂ ve A₃ harmanlarında Al_2O_3 ’ün yüksek olması, camdaki tetrahedral yapıda elektriksel nötralizasyonun sağlanması için çok sayıda alkali iyonlarına gerek olduğunu göstermektedir. Söz konusu bazalt harmanlarında alkaliler ve Al_2O_3 yüksek oranda olduğu için atomik yeniden düzenlemede Al_2O_3 , alkalilerin şebekedeki köprü yapıcı oksijenleri çıkarıp camın şebeke yapısını bozmalarına fırsat vermez. Camın şebeke yapısında yer alan Al_2O_3 bağ yapısını güçlendirip, kristallenmeyi zorlaştırmaktadır. Al_2O_3 ’ün yüksek oranda olması kristalizasyon eğilimini azaltmaktadır [7].

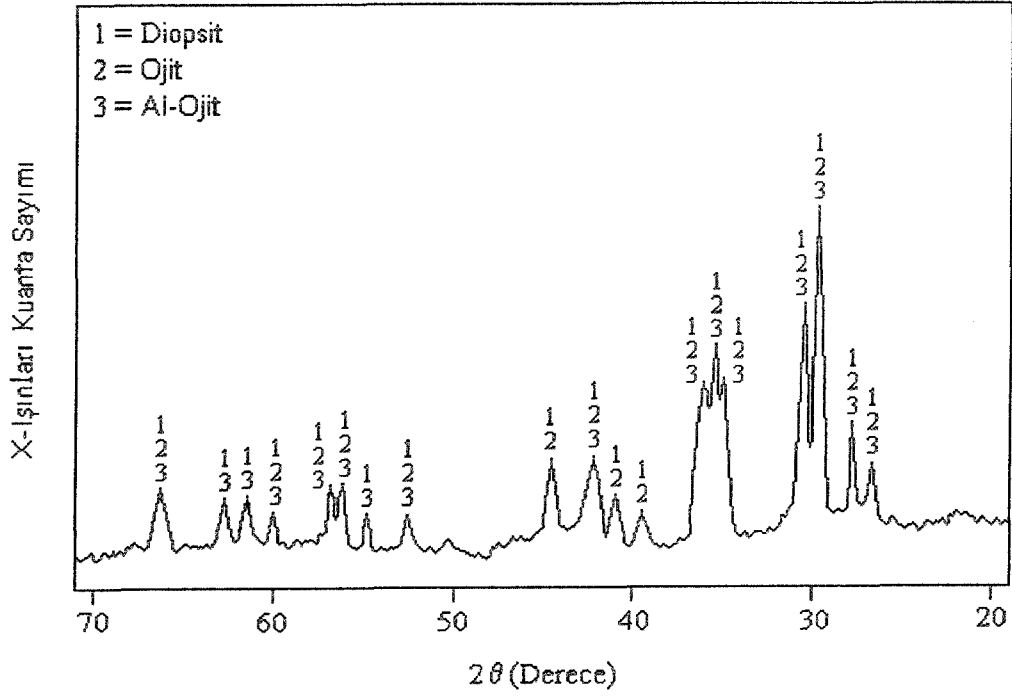
Bazalt camlarının ısıtılma sıcaklıklarının değiştirilmesi XRD paternlerinde farklılıkların oluşmasına yol açmıştır. Şekil 5.7’de 800, 900, 1000 ve 1100 °C’de 1

saat ısıtılma uğratılan A₀ bazalt cam-seramiklerinin XRD paternleri görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, ısıtılma sıcaklığının artması ile kristal piklerin şiddetlerinde artışlar gözlenmektedir. Aynı durum B₀ cam-seramiklerinde de gözlenmekte olup, 1100 °C’de ısıtılma görmüş malzemenin kristal pik şiddetleri 1000 °C’de ısıtılma görmüşe göre daha büyüktür. Isıtılma sıcaklığının artmasıyla kristal piklerin şiddetlerinde görülen bu artış, kristallenme derecesinin artmasından ve kristal kafesinin daha mükemmelleşmesinden kaynaklanmaktadır [109,110].

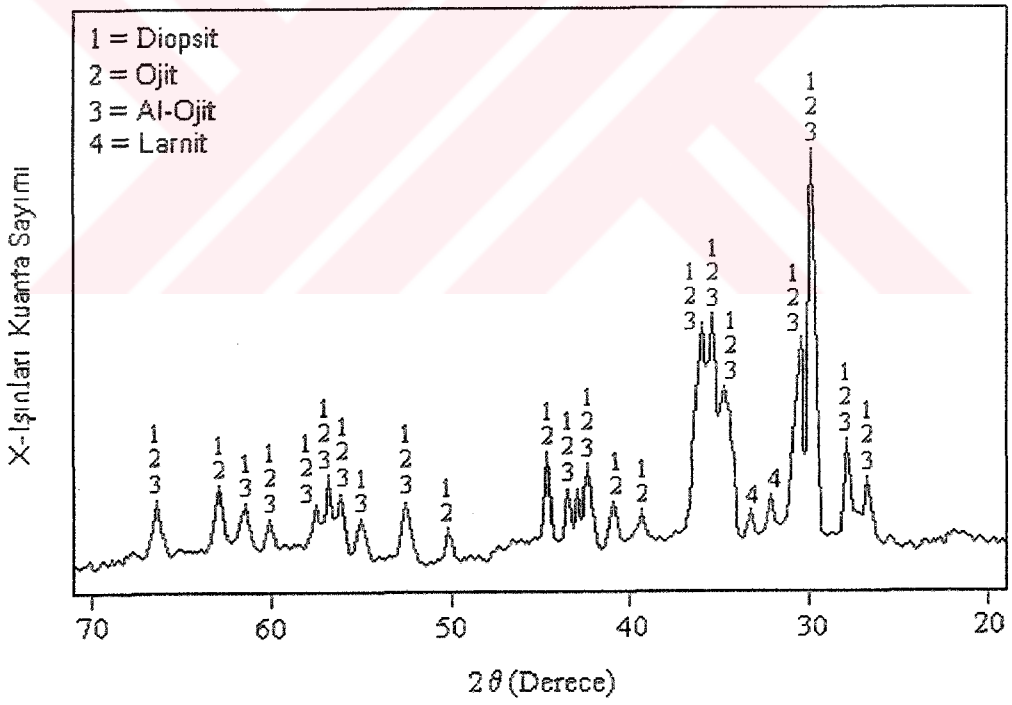
Feldispat katkılı bazalt cam-seramiklerinin kristal pik şiddetleri 1000 °C’de yapılan ısıtılma kadar sıcaklıkla artış gösterirken, sıcaklığın 1100 °C’ye çıkmasıyla kristal pik şiddetlerinde hafif bir azalma görülmüştür. Genel olarak da katkısız bazalt cam-seramiklerinin kristal faz pik şiddetleri feldispat katkılı olanların şiddetlerinden daha büyüktür. Ayrıca feldispat oranının artmasıyla kristal pik şiddetlerinde küçük miktarlarda bir azalma göze çarpmakta olup, bu A₃ cam-seramiklerinde daha belirgin bir hal almaktadır. Bu durum, feldispat ilavesiyle artan Al₂O₃ ve SiO₂’in cam yapısını kuvvetlendirmesinden ileri gelmektedir.



Şekil 5.7 a) 800 °C’de, b) 900 °C’de, c) 1000 °C’de, d) 1100 °C’de 1 saat ısıtılma uğratılan A₀ bazalt camlarının XRD paternleri.

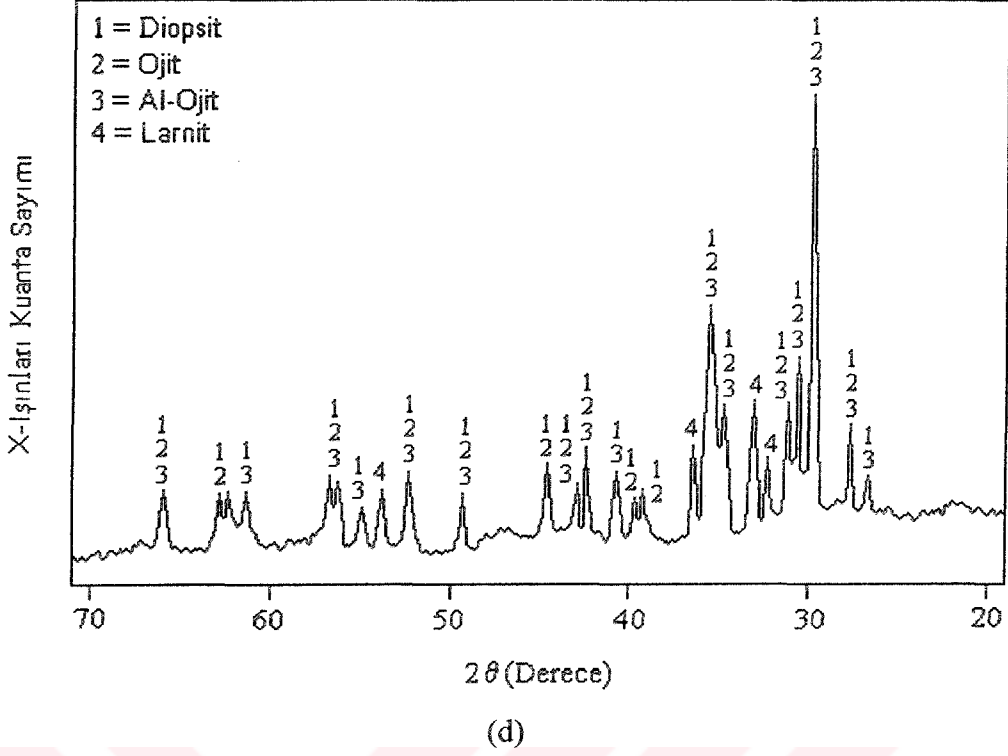


(b)



(c)

Şekil 5.7 (Devam)

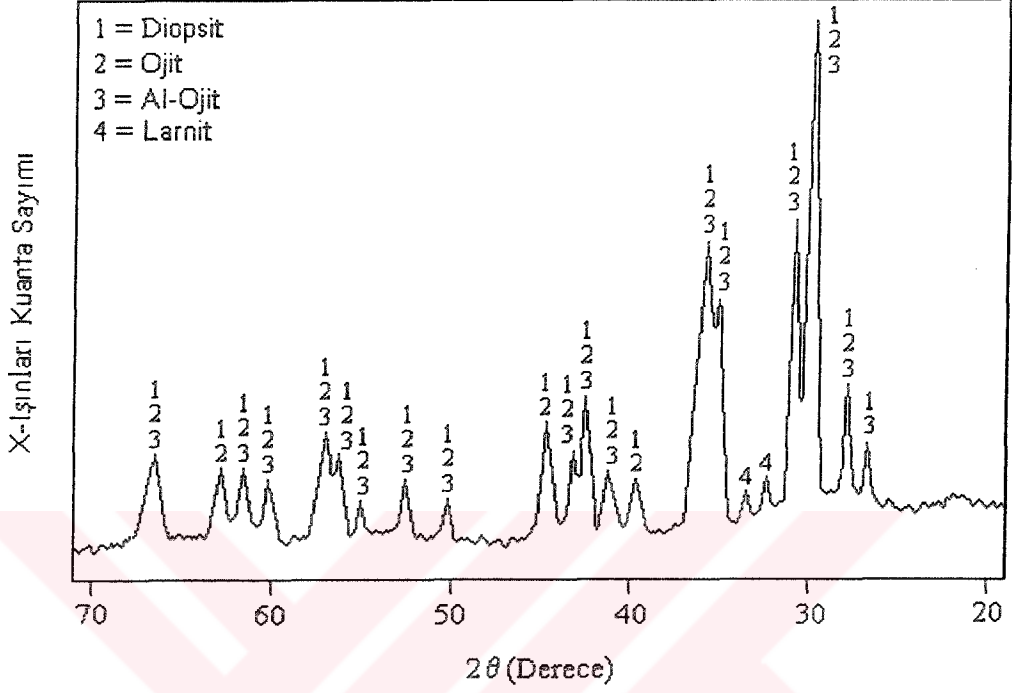


Şekil 5.7 (Devam)

Direk ısıtma ile yapılan ısı işlemlerde A_S ve A_{AN} cam-seramiklerinin tamamında kristallenme sağlanmaktadır. 800, 900 ve 1000 °C’de 1 saat ısı işleme uğratılan bu malzemelerin mekanik özellikleri cam hallerine göre çok daha iyidir.

Farklı sıcaklık ve sürelerde çekirdeklenme ve kristal büyüme ısı işlemlerine tabi tutulan bazalt cam-seramiklerinin XRD paternlerinde görülen kristal faz pik şiddetleri değişiklikler göstermektedir. 700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C’de 1-5 saat arası kristal büyüme ısı işlemine uğratılan bazalt camlarının XRD paternlerinin kristal faz pik şiddetlerinde, kristal büyüme süresi ile önemli bir değişiklik görülmemektedir. Kristal büyüme sıcaklığının 1000 °C’ye çıkarılması ile kristal faz pik şiddetlerinde belirgin bir değişiklik tesbit edilmemiştir. Bununla birlikte, 700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C’de 24 saat kristal büyüme ısı işlemlerine uğratılanların pik şiddetlerinde önemli ölçüde bir artış görülmüştür. Kristal büyüme sıcaklığının artırılması şiddetlerde belirgin bir değişikliğe yol açmazken, zamanın uzun tutulması kristal faz pik şiddetlerini arttırmaktadır. Ayrıca 1000 ve 1100 °C’lerde 1 saat ısı işleme uğratılan A_0 bazalt camlarında diopsit ve ojit fazının yanısıra görülen larnit fazı, 700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C’de 24 saat kristal büyüme ısı işlemlerine uğratılan tüm bazalt camlarında küçük pik şiddetlerinde tekrar oluşmaktadır. Bu durum, çok uzun kristal büyüme sürelerinde

yapılan ısıt işlemlerde A_0 camlarının yanısıra diğer katlı camlarda da kalsiyum silikatın çökelerek ayrı bir faz (larnit) oluşturduğunu düşündürmektedir. Şekil 5.8’de 700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C’de 24 saat kristal büyütme ısıt işlemlerine uğratılan A_0 bazalt camının XRD paterni verilmiştir.



Şekil 5.8 700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C’de 24 saat kristal büyütme ısıt işlemine uğratılan A_0 bazalt camının XRD paterni.

Bazalt cam-seramiklerinin XRD paternlerinden en şiddetli piklerin katkısız bazaltlarda (A_0) görüldüğü tesbit edilmiştir. Genel olarak elde edilen sonuçlardan, ısıt işlem sıcaklık ve süresinin yükseltilmesinin kristal faz pik şiddetlerinde artışa yol açtığı ve kristallenme oranını arttırdığı görülmektedir.

5.3 Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi

5.3.1 Yoğunluk

Bazalt cam ve cam-seramiklerinin Archimedes prensibine göre yapılan yoğunluk ölçümlerinden elde edilen sonuçlar Tablo 5.5’de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi bazalt camlarının yoğunlukları 2,71-2,80 g/cm³, cam-seramiklerinin yoğunlukları da 2,85-3,09 g/cm³ arasında değişmektedir.

Tablo 5.5 Bazalt cam ve cam-seramiklerinin yoğunlukları.

Numune kod no	Isıl işlem sıcaklığı ve süresi	Yoğunluk (g/cm ³)
A ₀	Cam (ısıtıl işlemsiz)	2,80 ± 0,02
	800 °C/1 saat	3,01 ± 0,02
	900 °C/1 saat	3,02 ± 0,03
	1000 °C/1 saat	3,03 ± 0,01
	1100 °C/1 saat	3,01 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 900 °C/1 saat	3,02 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 900 °C/2 saat	3,09 ± 0,03
	700 °C/1 saat + 900 °C/3 saat	3,08 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 900 °C/4 saat	3,08 ± 0,01
	700 °C/1 saat + 900 °C/5 saat	3,09 ± 0,01
	700 °C/1 saat + 900 °C/24 saat	3,08 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 1000 °C/1 saat	3,00 ± 0,01
	700 °C/1 saat + 1000 °C/2 saat	3,08 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 1000 °C/3 saat	3,09 ± 0,03
	700 °C/1 saat + 1000 °C/4 saat	3,07 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 1000 °C/5 saat	3,06 ± 0,01
B ₀	Cam (ısıtıl işlemsiz)	2,72 ± 0,03
	800 °C/1 saat	2,74 ± 0,04
	900 °C/1 saat	2,74 ± 0,02
	1000 °C/1 saat	2,87 ± 0,03
	1100 °C/1 saat	2,85 ± 0,04
A ₁	Cam (ısıtıl işlemsiz)	2,72 ± 0,01
	800 °C/1 saat	2,91 ± 0,02
	900 °C/1 saat	2,94 ± 0,03
	1000 °C/1 saat	2,95 ± 0,02
	1100 °C/1 saat	2,94 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 900 °C/1 saat	3,00 ± 0,03
	700 °C/1 saat + 900 °C/2 saat	3,07 ± 0,04
	700 °C/1 saat + 900 °C/3 saat	3,06 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 900 °C/4 saat	3,05 ± 0,01
	700 °C/1 saat + 900 °C/5 saat	3,07 ± 0,03
	700 °C/1 saat + 900 °C/24 saat	3,09 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 1000 °C/1 saat	2,97 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 1000 °C/2 saat	2,98 ± 0,01
	700 °C/1 saat + 1000 °C/3 saat	2,99 ± 0,01
	700 °C/1 saat + 1000 °C/4 saat	3,00 ± 0,01
	700 °C/1 saat + 1000 °C/5 saat	3,02 ± 0,03

Tablo 5.5 (Devam)

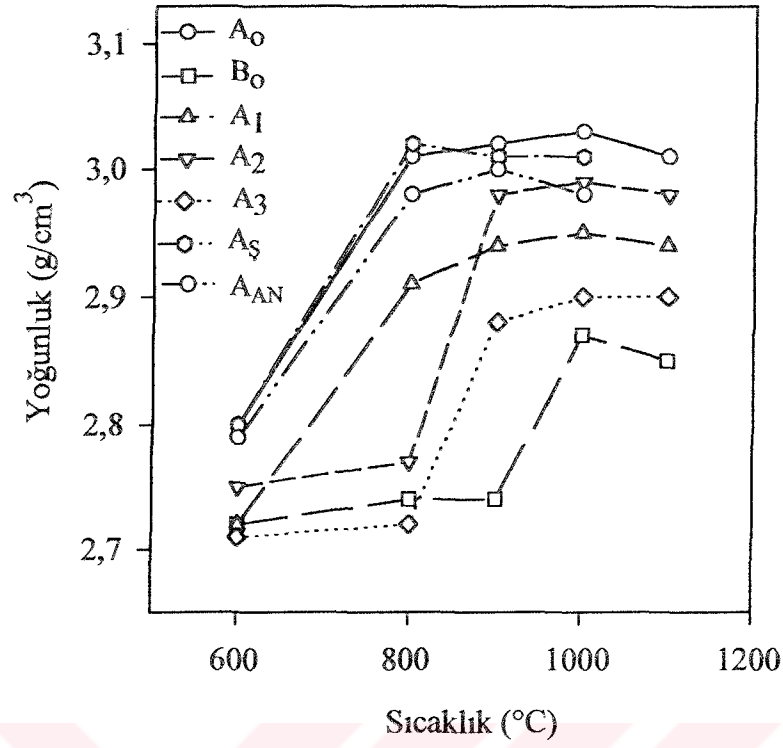
Numune kod no	Isıl işlem sıcaklığı ve süresi	Yoğunluk (g/cm ³)
A ₂	Cam (ısıtıl işlemisiz)	2,75 ± 0,04
	800 °C/1 saat	2,77 ± 0,03
	900 °C/1 saat	2,98 ± 0,03
	1000 °C/1 saat	2,99 ± 0,03
	1100 °C/1 saat	2,98 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 900 °C/1 saat	2,98 ± 0,03
	700 °C/1 saat + 900 °C/2 saat	2,99 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 900 °C/3 saat	3,03 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 900 °C/4 saat	3,02 ± 0,01
	700 °C/1 saat + 900 °C/5 saat	3,03 ± 0,03
	700 °C/1 saat + 900 °C/24 saat	3,05 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 1000 °C/1 saat	2,98 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 1000 °C/2 saat	2,97 ± 0,03
	700 °C/1 saat + 1000 °C/3 saat	3,00 ± 0,03
	700 °C/1 saat + 1000 °C/4 saat	3,00 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 1000 °C/5 saat	3,01 ± 0,02
A ₃	Cam (ısıtıl işlemisiz)	2,71 ± 0,03
	800 °C/1 saat	2,72 ± 0,02
	900 °C/1 saat	2,88 ± 0,02
	1000 °C/1 saat	2,90 ± 0,01
	1100 °C/1 saat	2,90 ± 0,01
	700 °C/1 saat + 900 °C/1 saat	2,92 ± 0,01
	700 °C/1 saat + 900 °C/2 saat	2,91 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 900 °C/3 saat	2,91 ± 0,03
	700 °C/1 saat + 900 °C/4 saat	2,91 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 900 °C/5 saat	2,90 ± 0,01
	700 °C/1 saat + 1000 °C/1 saat	2,93 ± 0,03
	700 °C/1 saat + 1000 °C/2 saat	2,92 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 1000 °C/3 saat	2,94 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 1000 °C/4 saat	2,93 ± 0,01
	700 °C/1 saat + 1000 °C/5 saat	2,94 ± 0,01
A ₅	Cam (ısıtıl işlemisiz)	2,80 ± 0,03
	800 °C/1 saat	3,02 ± 0,01
	900 °C/1 saat	3,01 ± 0,03
	1000 °C/1 saat	3,01 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 900 °C/1 saat	3,00 ± 0,01
	700 °C/1 saat + 900 °C/2 saat	3,05 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 900 °C/3 saat	3,04 ± 0,01
	700 °C/1 saat + 900 °C/4 saat	3,06 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 900 °C/5 saat	3,05 ± 0,01
	700 °C/1 saat + 900 °C/24 saat	3,06 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 1000 °C/1 saat	3,06 ± 0,01
	700 °C/1 saat + 1000 °C/2 saat	3,05 ± 0,03
	700 °C/1 saat + 1000 °C/3 saat	3,06 ± 0,01
	700 °C/1 saat + 1000 °C/4 saat	3,04 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 1000 °C/5 saat	3,04 ± 0,01

Tablo 5.5 (Devam)

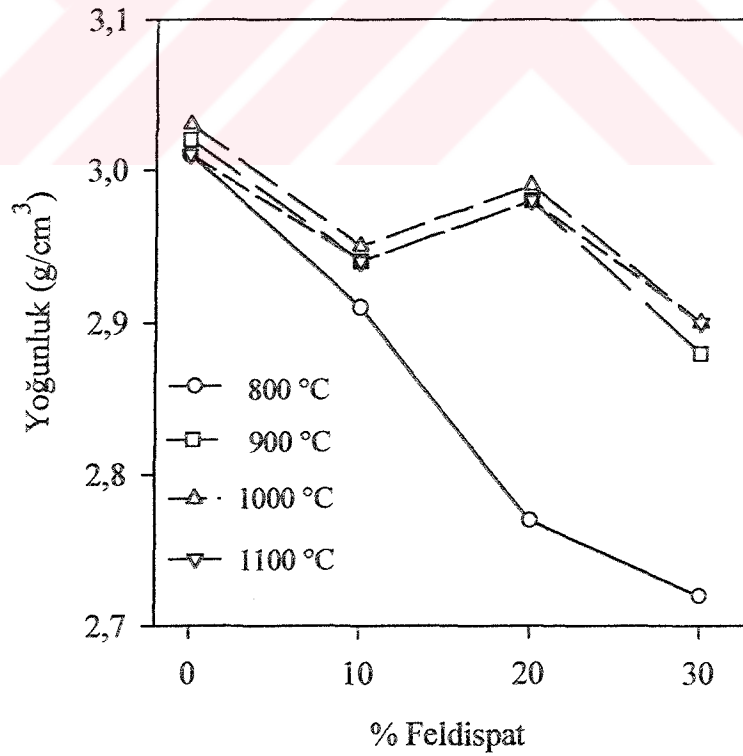
Numune kod no	Isıl işlem sıcaklığı ve süresi	Yoğunluk (g/cm ³)
A _{AN}	Cam (ısıtıl işlemsiz)	2,79 ± 0,03
	800 °C/1 saat	2,98 ± 0,02
	900 °C/1 saat	3,00 ± 0,03
	1000 °C/1 saat	2,98 ± 0,03
	700 °C/1 saat + 900 °C/1 saat	3,01 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 900 °C/2 saat	3,00 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 900 °C/3 saat	3,03 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 900 °C/4 saat	3,04 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 900 °C/5 saat	3,02 ± 0,01
	700 °C/1 saat + 900 °C/24 saat	3,06 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 1000 °C/1 saat	3,02 ± 0,01
	700 °C/1 saat + 1000 °C/2 saat	3,03 ± 0,03
	700 °C/1 saat + 1000 °C/3 saat	3,02 ± 0,01
	700 °C/1 saat + 1000 °C/4 saat	3,02 ± 0,02
	700 °C/1 saat + 1000 °C/5 saat	3,01 ± 0,01

Cam'dan cam-seramik malzemeye dönüşümle yoğunluk değerlerinde artışlar meydana gelmektedir. Bu durum, amorf olarak üretilen camın mikroyapısında ısıtıl işlemlerle kristal fazların çökelerek büyümesinden (kristallenme) kaynaklanmaktadır. X-ışınları ASTM kartlarında ojit, Al-ojit, diopsit ve larnit fazlarının yoğunlukları sırasıyla 3,45 g/cm³, 3,21 g/cm³, 3,27 g/cm³ ve 3,34 g/cm³ olarak verilmiştir. Aynı şekilde volastonit, Al-diopsit ve anortit fazlarının yoğunlukları da 2,91 g/cm³, 3,32 g/cm³ ve 2,76 g/cm³ olarak belirtilmiştir. Kristal fazların yoğunlukları cam fazına göre daha yüksek olduğu için kristallenmenin görüldüğü camların yoğunlukları daha yüksektir. Isıl işlem sıcaklık ve süresine göre değişen XRD paternleri kristal faz pik şiddetlerine, yani kristallenme miktarına bağlı olarak cam-seramik malzemelerin yoğunluk değerlerinde de küçük değişiklikler gözlenmektedir. XRD analizlerinde genellikle en yüksek kristal faz piklerine sahip olan A_o cam-seramiklerinin yoğunlukları diğerlerine nazaran daha yüksektir. Cam ve cam-seramik malzemelerin yoğunluklarının kimyasal bileşime, ısıtıl işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak değişimleri grafik olarak şekil 5.9 - 5.12'de gösterilmiştir.

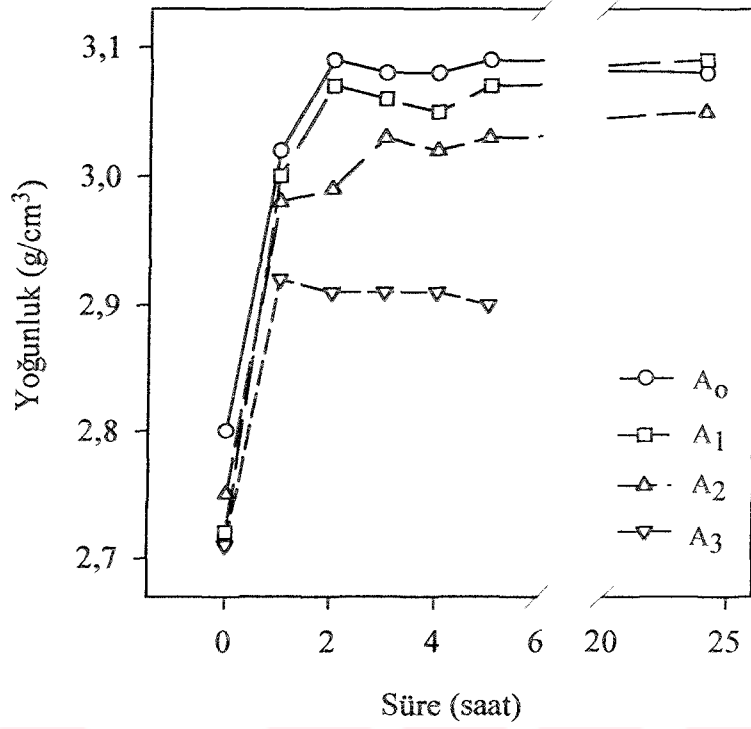
800, 900, 1000, 1100 °C'de 1 saat kristallenme ısıtıl işlemine tabi tutulan cam ve cam-seramik malzemelerin yoğunlukları incelendiğinde (Şekil 5.9), kristallenmenin meydana gelmesi ve ısıtıl işlem sıcaklığının artışıyla beraber yoğunluklarda bir artış gözlenmektedir. Şekilde camların yoğunlukları, döküm sonrası 600 °C'de 1 saat tavlantıları nedeniyle 600 °C ye karşılık gelen değerler olarak verilmiştir. Camlar içerisinde en yüksek yoğunluğa A_o ve A_s, en düşük yoğunluğa da A₃ sahiptir.



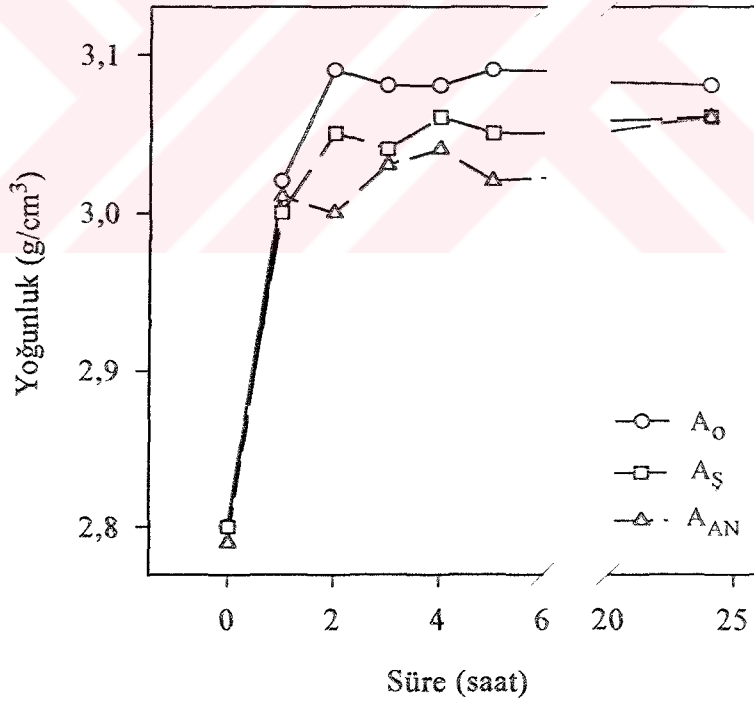
Şekil 5.9 800, 900, 1000, 1100 °C' de kristallendirilen cam ve cam-seramik malzemelerin yoğunluklarının kristallenme sıcaklığı ve kimyasal bileşim ile değişimi.



Şekil 5.10 800, 900, 1000, 1100 °C' de kristallendirilen cam-seramik malzemelerin yoğunluklarının kristallenme sıcaklığı ve feldispat ilavesi ile değişimi.

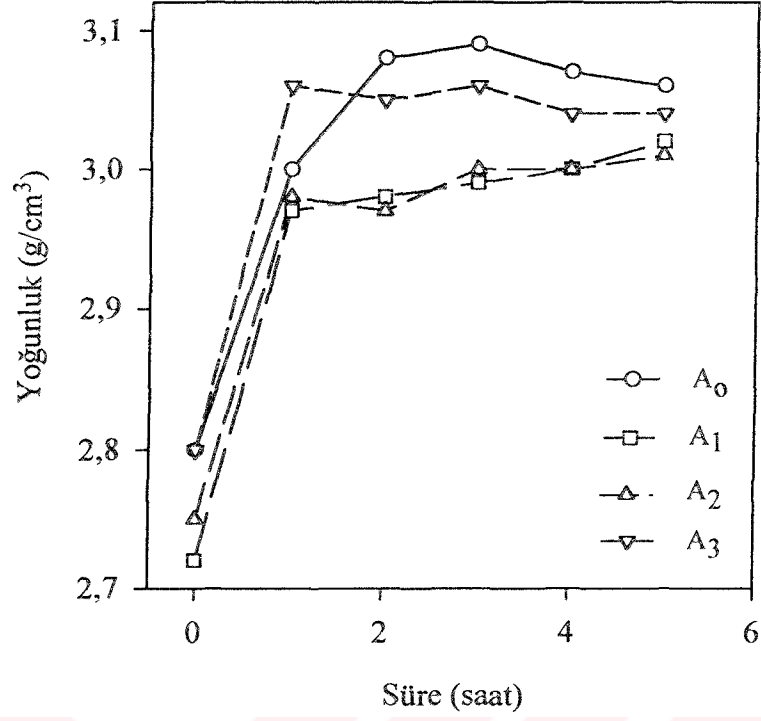


(a)

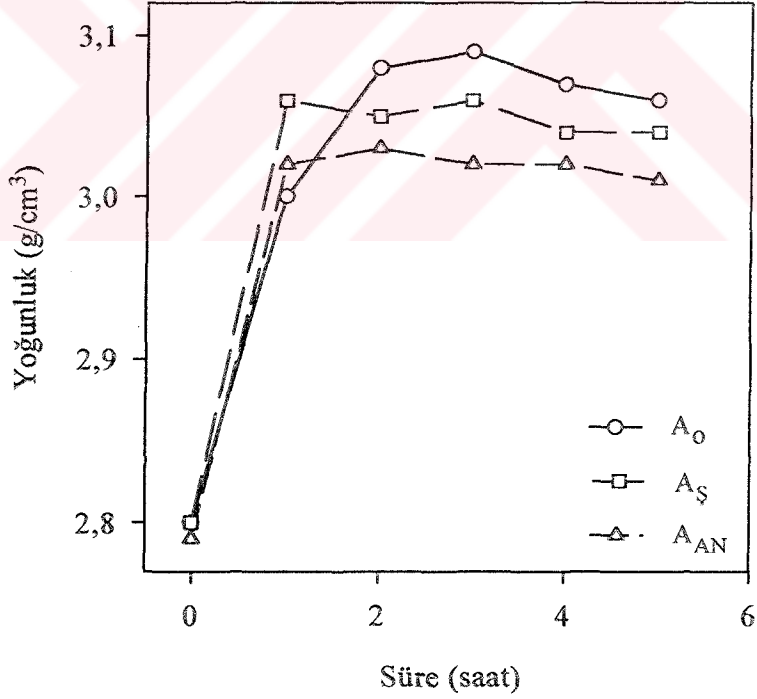


(b)

Şekil 5.11 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 1, 2, 3, 4, 5 ve 24 saat kristal büyütmeye ısı işlemlerine tabi tutulan a) A₀, A₁, A₂, A₃, b) A₀, Aₛ, Aₐₙ cam ve cam-seramik malzemelerin yoğunluklarının kristal büyütmeye ısı işlemi süresi ve kimyasal bileşim ile değişimi.



(a)



(b)

Şekil 5.12 700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C’de 1, 2, 3, 4 ve 5 saat kristal büyüme ısıt işlemlerine tabi tutulan a) A₀, A₁, A₂, A₃, b) A₀, A_Ş, A_{AN} cam ve cam-seramik malzemelerin yoğunluklarının kristal büyüme ısıt işlemi süresi ve kimyasal bileşim ile değişimi.

Direk ısıtma ile yapılan ısı işlemlerde yoğunluk değerleri 1000 °C'ye kadar bir artış sergilerken, 1100 °C'de azalma göstermektedir (Şekil 5.9). Bu sonucun, bazı yayınlarda belirtildiği gibi 1000 °C'nin üzerinde bazalt cam-seramiklerinin deforme olmaya başlamasından [2] kaynaklandığı düşünülmektedir.

Feldispat ilaveli bazalt cam ve cam-seramiklerinde feldispat ilavesiyle yoğunluklarda genel olarak bir azalma, 1000 °C'ye kadar sıcaklık artışıyla da bir artış gözlenmektedir (Şekil 5.10). Artan feldispat miktarı ile SiO₂ ve Al₂O₃'ün artmasıyla, XRD sonuçlarıyla da desteklendiği gibi cam üretimi ve kristallenme zorluğu ortaya çıkmakta, düzgün kristallenme olmamaktadır. Feldispat ilaveli cam-seramiklerin yoğunlukları, yüksek miktarlarda alkali içerikleri nedeniyle cam faz miktarının yüksek olmasına paralel olarak katkısızlardan (A₀) daha düşüktür.

Şekil 5.11'de 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 1, 2, 3, 4, 5, 24 saat kristal büyütme işlemine tabi tutulan bazalt cam ve cam-seramiklerinin yoğunluklarının kristal büyütme ısı işlemi süresiyle değişimi verilmektedir. Şekilden, kristal büyütme ısı işlemi süresiyle yoğunluklarda belirgin bir değişimin olmadığı, yoğunluk değerlerinin küçük dalgalanmalar sergilediği görülmektedir. Kristal büyütme süresinin 24 saate çıkarılması da yoğunluklarda belirgin bir artışa yol açmamaktadır. Şekil 5.11a'da, en yüksek yoğunluk değerlerine A₀, daha sonra sırasıyla A₁, A₂ ve A₃ cam-seramiklerinin; Şekil 5.11b'de de benzer şekilde en yüksek yoğunluklara A₀, daha sonra da A₅ ve A_{AN} cam-seramiklerinin sahip olduğu görülmektedir.

700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 1, 2, 3, 4, 5 saat kristal büyütme ısı işleminin süresine bağlı olarak yoğunluklarda belirgin bir değişiklik gözlenmemektedir (Şekil 5.12). En yüksek yoğunluk değeri, Şekil 5.11'e benzer olarak A₀ cam-seramiklerinde bulunmaktadır.

Tablo 5.6'da bazalt cam ve cam-seramiklerinin yoğunluklarının bazı cam ve cam-seramik malzemelerle karşılaştırılması verilmiştir.

Tablodan görüldüğü gibi bazalt camlarının yoğunlukları ergimiş silika camı, soda kireç camı ve düşük genleşmeli borosilikat camından daha yüksektir. Aynı şekilde bazalt cam-seramiklerinin yoğunlukları da hem literatürde verilen bazalt cam-

seramiklerin, hem de MAS ve LAS cam-seramiklerin yoğunluklarından daha büyüktür.

Tablo 5.6 Bazalt cam ve cam-seramiklerinin yoğunluklarının bazı cam ve cam-seramik malzemelerle karşılaştırılması.

Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)	Referans
A ₀ cam	2,80	Mevcut çalışma
A ₀ cam-seramik	3,00 - 3,09	Mevcut çalışma
B ₀ cam	2,72 - 2,74	Mevcut çalışma
B ₀ cam-seramik	2,85 - 2,87	Mevcut çalışma
A ₁ cam	2,72 - 2,91	Mevcut çalışma
A ₁ cam-seramik	2,94 - 3,09	Mevcut çalışma
A ₂ cam	2,75 - 2,77	Mevcut çalışma
A ₂ cam-seramik	2,97 - 3,03	Mevcut çalışma
A ₃ cam	2,71 - 2,72	Mevcut çalışma
A ₃ cam-seramik	2,88 - 2,94	Mevcut çalışma
A _S cam	2,80	Mevcut çalışma
A _S cam-seramik	3,00 - 3,06	Mevcut çalışma
A _{AN} cam	2,79	Mevcut çalışma
A _{AN} cam-seramik	2,98 - 3,06	Mevcut çalışma
Bazalt cam-seramik	2,80 - 2,90	[62]
Ergimiş silika camı	2,20	[7]
Soda kireç camı	2,40 - 2,55	[7]
Düşük genleşmeli borosilikat camı	2,23	[7]
MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (MAS) cam-seramik	2,49 - 2,68	[7]
Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (LAS) cam-seramik	2,42 - 2,57	[7]

5.3.2 Sertlik

Bazalt cam ve cam-seramiklerinin Knoop sertlik değerleri Tablo 5.7’de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi bazalt camlarının sertlikleri 370,2 - 470,4 kg/mm², cam-seramiklerinin sertlikleri de 526,2 - 1097,9 kg/mm² arasında yer almaktadır.

Cam’dan cam-seramik malzemeye dönüşümle meydana gelen kristallenme sonucu, cam-seramik malzemelerin sertlik değerleri camlarınkine göre daha yüksektir. Bu durum, amorf yapıdaki camların mikroyapısında ısıtılma ile kristal fazların çökerek büyümesinden kaynaklanmaktadır. Kristal fazların sertlikleri cam fazına göre daha yüksek olduğu için kristallenmenin görüldüğü camların sertlikleri de daha yüksektir. Isıl işlem sıcaklık ve süresine göre değişen XRD paternleri kristal faz pik şiddetlerine, yani kristallenme miktarına bağlı olarak cam-seramik malzemelerin

sertliklerinde de değişiklikler gözlenmektedir. Cam ve cam-seramik malzemelerin sertliklerinin kimyasal bileşime, ısıtım sıcaklık ve süresine bağlı olarak değişimleri grafik olarak şekil 5.13 - 5.16'da gösterilmiştir.

Tablo 5.7 Bazalt cam ve cam-seramiklerinin Knoop mikrosertlik değerleri.

Numune no	Isıl işlem sıcaklığı ve süresi (°C/saat)	Knoop mikrosertlik (kg/mm ²)
A ₀	Cam (ısıtım işlemsiz)	423,0 ± 15
	800 °C/1 saat	985,4 ± 52
	900 °C/1 saat	985,4 ± 52
	1000 °C/1 saat	935,5 ± 48
	1100 °C/1 saat	935,5 ± 48
	700 °C/1 saat + 900 °C/1 saat	985,4 ± 52
	700 °C/1 saat + 900 °C/2 saat	935,5 ± 48
	700 °C/1 saat + 900 °C/3 saat	935,5 ± 48
	700 °C/1 saat + 900 °C/4 saat	985,4 ± 52
	700 °C/1 saat + 900 °C/5 saat	1039,4 ± 56
	700 °C/1 saat + 900 °C/24 saat	1097,9 ± 61
	700 °C/1 saat + 1000 °C/1 saat	1039,4 ± 56
	700 °C/1 saat + 1000 °C/2 saat	935,5 ± 48
	700 °C/1 saat + 1000 °C/3 saat	985,4 ± 52
	700 °C/1 saat + 1000 °C/4 saat	935,5 ± 48
	700 °C/1 saat + 1000 °C/5 saat	846,5 ± 41
B ₀	cam (ısıtım işlemsiz)	408,8 ± 14
	800 °C/1 saat	453,7 ± 16
	900 °C/1 saat	470,4 ± 17
	1000 °C/1 saat	569,2 ± 22
	1100 °C/1 saat	526,2 ± 20
A ₁	Cam (ısıtım işlemsiz)	453,7 ± 16
	800 °C/1 saat	506,5 ± 19
	900 °C/1 saat	985,4 ± 52
	1000 °C/1 saat	985,4 ± 52
	1100 °C/1 saat	644,1 ± 27
	700 °C/1 saat + 900 °C/1 saat	985,4 ± 52
	700 °C/1 saat + 900 °C/2 saat	985,4 ± 52
	700 °C/1 saat + 900 °C/3 saat	935,5 ± 48
	700 °C/1 saat + 900 °C/4 saat	846,5 ± 41
	700 °C/1 saat + 900 °C/5 saat	935,5 ± 48
	700 °C/1 saat + 900 °C/24 saat	1039,4 ± 56
	700 °C/1 saat + 1000 °C/1 saat	1039,4 ± 56
	700 °C/1 saat + 1000 °C/2 saat	1039,4 ± 56
	700 °C/1 saat + 1000 °C/3 saat	1039,4 ± 56
	700 °C/1 saat + 1000 °C/4 saat	1097,9 ± 61
	700 °C/1 saat + 1000 °C/5 saat	1097,9 ± 61

Tablo 5.7 devamı

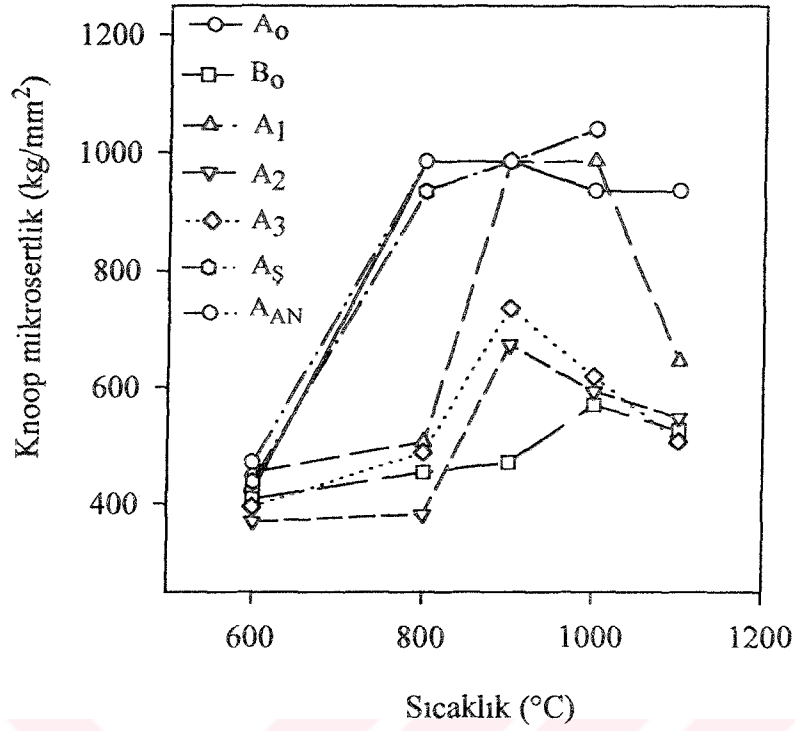
Numune no	Isıl işlem sıcaklığı ve süresi (°C/saat)	Knoop mikrosertlik (kg/mm ²)
A ₂	Cam (ısıtıl işlemsiz)	370,2 ± 12
	800 °C/1 saat	382,4 ± 12
	900 °C/1 saat	672,4 ± 29
	1000 °C/1 saat	592,6 ± 24
	1100 °C/1 saat	547,1 ± 21
	700 °C/1 saat + 900 °C/1 saat	846,5 ± 41
	700 °C/1 saat + 900 °C/2 saat	806,6 ± 38
	700 °C/1 saat + 900 °C/3 saat	889,3 ± 44
	700 °C/1 saat + 900 °C/4 saat	935,5 ± 48
	700 °C/1 saat + 900 °C/5 saat	1097,9 ± 61
	700 °C/1 saat + 900 °C/24 saat	985,4 ± 52
	700 °C/1 saat + 1000 °C/1 saat	889,3 ± 44
	700 °C/1 saat + 1000 °C/2 saat	935,5 ± 48
	700 °C/1 saat + 1000 °C/3 saat	985,4 ± 52
	700 °C/1 saat + 1000 °C/4 saat	806,6 ± 38
	700 °C/1 saat + 1000 °C/5 saat	806,6 ± 38
A ₃	Cam (ısıtıl işlemsiz)	395,2 ± 13
	800 °C/1 saat	488,0 ± 18
	900 °C/1 saat	735,0 ± 33
	1000 °C/1 saat	617,6 ± 26
	1100 °C/1 saat	506,5 ± 19
	700 °C/1 saat + 900 °C/1 saat	889,3 ± 44
	700 °C/1 saat + 900 °C/2 saat	935,5 ± 48
	700 °C/1 saat + 900 °C/3 saat	935,5 ± 48
	700 °C/1 saat + 900 °C/4 saat	985,4 ± 52
	700 °C/1 saat + 900 °C/5 saat	985,4 ± 52
	700 °C/1 saat + 1000 °C/1 saat	985,4 ± 52
	700 °C/1 saat + 1000 °C/2 saat	985,4 ± 52
	700 °C/1 saat + 1000 °C/3 saat	985,4 ± 52
	700 °C/1 saat + 1000 °C/4 saat	935,5 ± 48
	700 °C/1 saat + 1000 °C/5 saat	889,3 ± 44
A ₅	Cam (ısıtıl işlemsiz)	437,9 ± 15
	800 °C/1 saat	935,5 ± 48
	900 °C/1 saat	985,4 ± 52
	1000 °C/1 saat	1039,4 ± 56
	700 °C/1 saat + 900 °C/1 saat	985,4 ± 52
	700 °C/1 saat + 900 °C/2 saat	985,4 ± 52
	700 °C/1 saat + 900 °C/3 saat	1039,4 ± 56
	700 °C/1 saat + 900 °C/4 saat	1039,4 ± 56
	700 °C/1 saat + 900 °C/5 saat	1039,4 ± 56
	700 °C/1 saat + 900 °C/24 saat	1039,4 ± 56
	700 °C/1 saat + 1000 °C/1 saat	1097,9 ± 61
	700 °C/1 saat + 1000 °C/2 saat	1097,9 ± 61
	700 °C/1 saat + 1000 °C/3 saat	1097,9 ± 61
	700 °C/1 saat + 1000 °C/4 saat	1039,4 ± 56
	700 °C/1 saat + 1000 °C/5 saat	1039,4 ± 56

Tablo 5.7 devamı

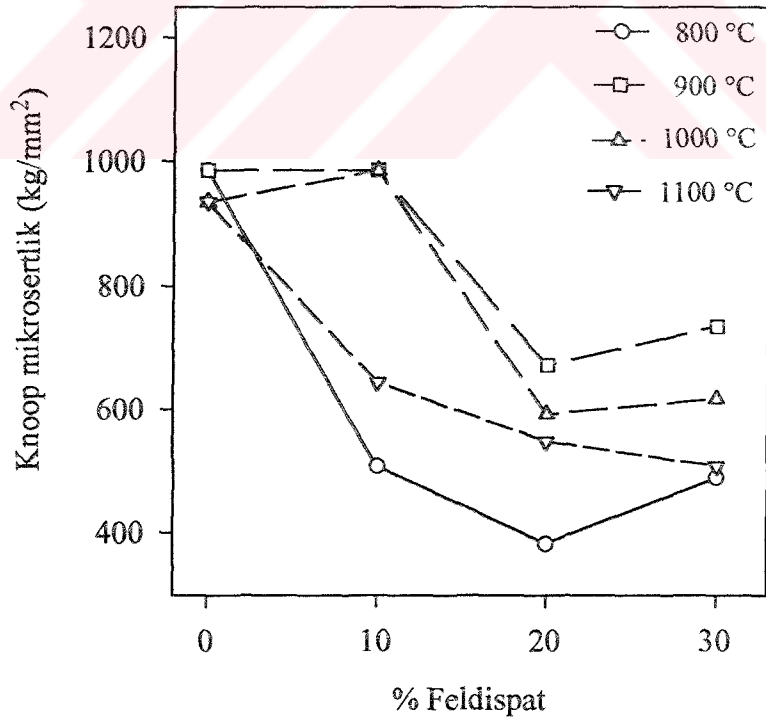
Numune no	Isıl işlem sıcaklığı ve süresi	Knoop mikrosertlik (kg/mm ²)
A _{AN}	Cam (ısıtıl işlemsiz)	470,4 ± 17
	800 °C/1 saat	985,4 ± 52
	900 °C/1 saat	985,4 ± 52
	1000 °C/1 saat	1039,4 ± 56
	700 °C/1 saat + 900 °C/1 saat	1097,9 ± 61
	700 °C/1 saat + 900 °C/2 saat	1097,9 ± 61
	700 °C/1 saat + 900 °C/3 saat	1097,9 ± 61
	700 °C/1 saat + 900 °C/4 saat	1097,9 ± 61
	700 °C/1 saat + 900 °C/5 saat	1039,4 ± 56
	700 °C/1 saat + 900 °C/24 saat	1097,9 ± 61
	700 °C/1 saat + 1000 °C/1 saat	1039,4 ± 56
	700 °C/1 saat + 1000 °C/2 saat	1097,9 ± 61
	700 °C/1 saat + 1000 °C/3 saat	1097,9 ± 61
	700 °C/1 saat + 1000 °C/4 saat	1097,9 ± 61
	700 °C/1 saat + 1000 °C/5 saat	1039,4 ± 56

Direk ısıtma ile yapılan ısıtıl işlemlerden elde edilen sertlik değerlerinin sıcaklıkla ve kimyasal bileşimle değişiminin verildiği Şekil 5.13 incelendiğinde; camlar içerisinde en düşük sertliği A₂, en yüksek sertliği de A_{AN}'nin gösterdiği görülmektedir. Sıcaklık artışıyla küçük dalgalanmalar olsa da 1000 °C'ye kadar genellikle sertlikler artmakta, daha yüksek sıcaklıklarda bazalt cam-seramiklerinin deformasyonu ve tane büyümesi başladığı için [2] sertliklerde bir azalma gözlenmektedir. Cam-seramiklerde en yüksek sertlikleri A_{AN}, A₀, A₅, ve A₁ sergilerken A₂, A₃ ve B₀'ın sertlikleri daha düşüktür. Direk ısıtma ile yapılan ısıtıl işlemlerde en yüksek Knoop sertlik değerine 1039,4 kg/mm² ile 1000 °C'de ısıtıl işlem görmüş A_{AN}, en düşük sertliğe de 506,5 kg/mm² ile 1100 °C'de ısıtıl işlem görmüş A₃ sahiptir.

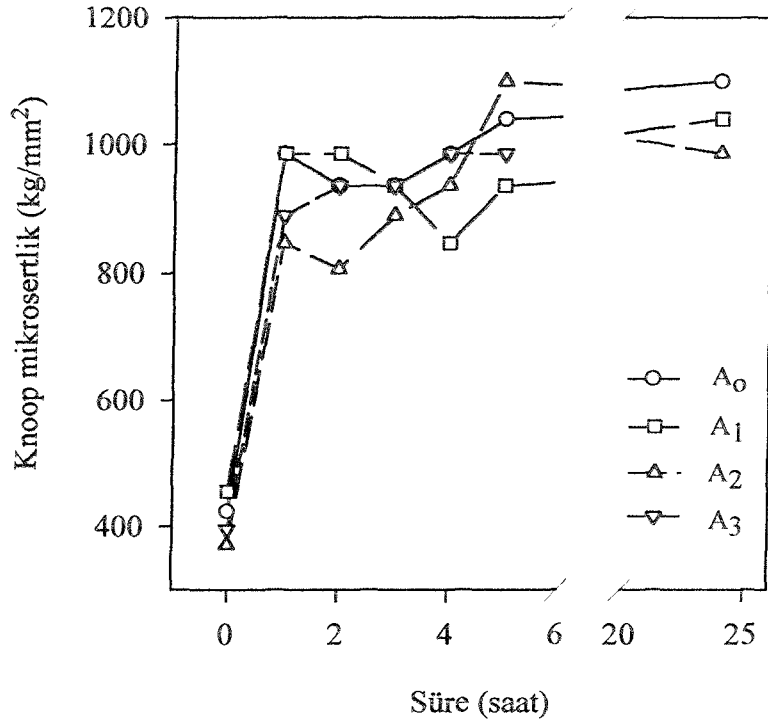
Feldispat katkılı A serisi cam-seramiklerde, feldispat ilavesinin ve ısıtıl işlem sıcaklığının sertliğe etkisi Şekil 5.14'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi en yüksek sertliklere katkısız cam-seramikler (A₀) sahip olurken, feldispat ilavesi ile sertliklerde bir azalma göze çarpmaktadır. XRD sonuçlarından 800 °C'de ısıtıl işlem görmüş feldispat katkılı cam-seramiklerde kristallenme olmadığı, yani yapının amorf olduğundan daha önce bahsedilmişti. Bu sebeple feldispat katkılı malzemelerin 800 °C'de ısıtıl işleme tabi tutulanları en düşük sertlikleri sergilemektedir. Sıcaklığın 900 °C'ye çıkarılması ile en yüksek sertlik değerlerine ulaşılmakta, sıcaklığın arttırılması ile sertliklerde bir düşüş gözlenmektedir. Artan feldispat miktarı ile SiO₂ ve Al₂O₃'ün artmasıyla, XRD sonuçlarıyla da desteklendiği gibi cam üretimi ve kristallenme zorluğu ortaya çıkmakta, düzgün kristallenme olmamaktadır.



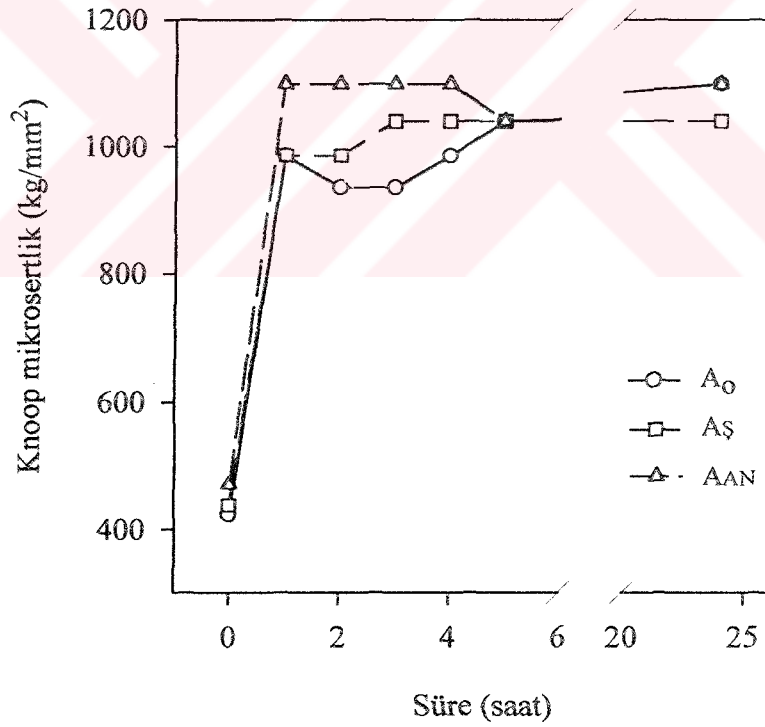
Şekil 5.13 800, 900, 1000, 1100 °C’de kristallendirilen cam ve cam-seramik malzemelerin Knoop mikrosertlik değerlerinin kristallenme sıcaklığı ve kimyasal bileşim ile değişimi.



Şekil 5.14 800, 900, 1000, 1100 °C’de kristallendirilen cam-seramik malzemelerin Knoop mikrosertlik değerlerinin kristallenme sıcaklığı ve feldispat ilavesi ile değişimi.

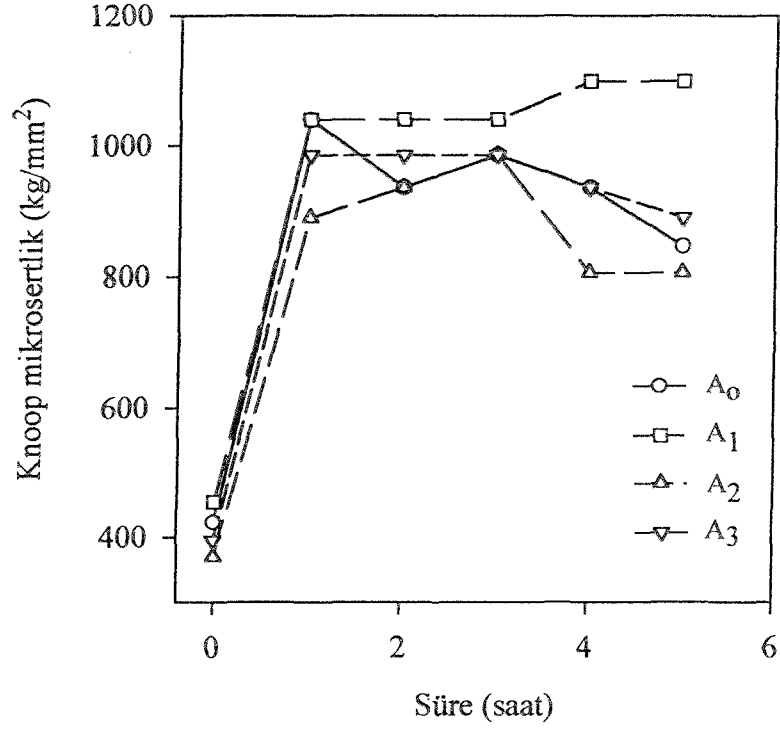


(a)

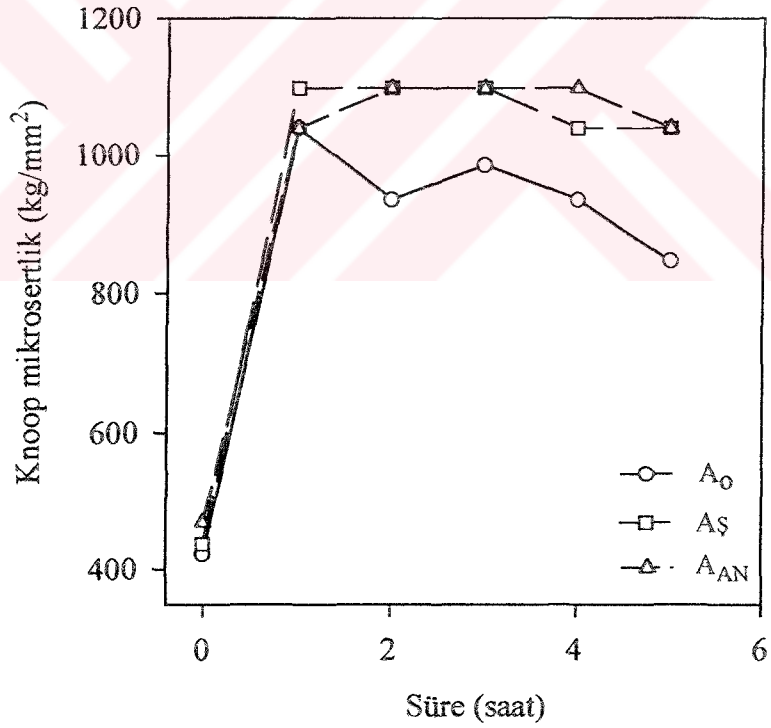


(b)

Şekil 5.15 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 1, 2, 3, 4, 5 ve 24 saat kristal büyütme ısı işlemlerine tabi tutulan a) A₀, A₁, A₂, A₃; b) A₀, A_s, A_{AN} cam ve cam-seramik malzemelerin Knoop mikrosertlik değerlerinin kristal büyütme ısı işlemi süresi ve kimyasal bileşim ile değişimi.



(a)



(b)

Şekil 5.16 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 1, 2, 3, 4 ve 5 saat kristal büyütmeye ısı işlemlerine tabi tutulan a) A₀, A₁, A₂, A₃; b) A₀, A_s, A_{AN} cam ve cam-seramik malzemelerin Knoop mikrosertlik değerlerinin kristal büyütmeye ısı işlemi süresi ve kimyasal bileşim ile değişimi.

700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 1, 2, 3, 4, 5, 24 saat kristal büyütmeye şeklinde kademeli yapılan ısı işlemlerde kristal büyütmeye süresinin sertliğe olan etkisinin verildiği Şekil 5.15 incelendiğinde, genel olarak artan kristal büyütmeye sıcaklığı ile sertliklerin arttığı görülmektedir. Bazaltların döküm sonrası cam halleri düşük sertlikler gösterirken, ısı işlemlerle cam-seramik dönüşümü sonrası sertliklerde artış olmaktadır. Feldispat katkıları içerisinde en yüksek sertliği A_2 (Şekil 5.15a), şeker ve amonyum nitrat katkıları içerisinde de A_{AN} (Şekil 5.15b) göstermektedir. Feldispat katkılılarda en yüksek sertliklere genellikle 5 saat sonunda erişilmekte olup, sürenin 24 saate çıkarılması sertliklerde çok önemli bir artışa yol açmamaktadır. Şeker ve amonyum nitrat katkılılarda da en yüksek sertliğe 4 saat kristal büyütmeye süresiyle erişilmekte, kristal büyütmeye süresinin 24 saat olması sertliklerde dikkate değer bir artışa neden olmamaktadır.

700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 1, 2, 3, 4, 5 saat kristal büyütmeye ısı işlemine uğratılan bazalt cam-seramiklerinin sertliklerinin kristal büyütmeye süresiyle değişimi Şekil 5.16'da verilmiştir. Şekil 5.16a'da en yüksek sertliğe A_1 malzemesi sahipken, bu sertliğe 3 saat kristal büyütmeye ile ulaşılmaktadır. Şekil 5.16b'de de en yüksek sertlikleri A_{AN} ve A_S cam-seramikleri sergilerken, bu sertliklere de 3 saat kristal büyütmeye ısı işlemi ile ulaşılmaktadır.

Sertlik değerleri genel olarak direk ısı işlemlerde sıcaklıkla, kademeli ısı işlemlerde kristal büyütmeye ısı işlemi süresiyle bir artış sergilemektedir. Kademeli yapılan ısı işlemlerde kristal büyütmeye sıcaklığının 900 °C'den 1000 °C'ye çıkarılması ile de sertliklerde bir artış gözlenmektedir. Kristallenme sıcaklığındaki artış ile cam-seramik malzeme içerisinde kristallenme kinetiği hız kazanır ve böylece oluşan, büyüyen kristaller birbiri ile rekabete girerler. Sonuçta, tüm mikroyapıyı bir baştan diğerine sararak camı ana faz içerisinde daha fazla yerleşmeye başlarlar. Kristallenme sıcaklıklarındaki artışın doğal sonucu olarak cam-seramik malzemelerin mekanik özelliklerinde iyileşme ve sertlik değerlerinde de belirgin artışlar gerçekleşmektedir [32]. Kristal büyütmeye süresi sertlik değerlerinde çok önemli bir artışa yol açmamakla birlikte, genellikle artan süreyle bir yükseliş eğilimi görülmektedir. 24 saat süre ile yapılan kristal büyütmeye ısı işlemi de sertliklerde önemli bir artış sağlamamaktadır.

Yapılan değişik ısı işlem kademelerinde, en yüksek sertlik değerlerini daha çok A_{AN} ve A_S bazalt cam-seramikleri sergilemekte olup, elde edilen en yüksek sertlik değeri

1097,9 kg/mm²'dir. Bu sertlik değeri yaklaşık olarak 8 MOHS'dur ve topaz mineralinin değerine eşdeğerdir [111,112].

Ergimiş bazalt banyosunda demirin oksidasyon hali bazalt cam-seramiklerinde çekirdeklenmeyi ve kristal boyutlarını etkileyen en önemli faktördür [2,64]. Tesbit edilen yüksek sertliklerden, oksitleyici şartları oluşturmak amacıyla bazalt harmanına ilave edilen NH₄NO₃'ün bu etkiyi sağladığı görülmektedir. NH₄NO₃, çekirdeklenmeyi ve dolayısıyla kristallenmeyi etkileyerek sertliklerde artışa yol açmıştır.

Tablo 5.8'de bazalt cam ve cam-seramiklerinin Knoop mikrosertliklerinin bazı cam ve cam-seramik malzemelerle karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 5.8 Bazalt cam ve cam-seramiklerinin Knoop mikrosertliklerinin bazı cam ve cam-seramik malzemelerle karşılaştırılması.

Malzeme	Knoop mikrosertlik (kg/mm ²)	Yük (g)	Referans
A ₀ cam	423	100	Mevcut çalışma
A ₀ cam-seramik	935,5 - 1097,9	100	Mevcut çalışma
B ₀ cam	408,8 - 470,4	100	Mevcut çalışma
B ₀ cam-seramik	526,2 - 569,2	100	Mevcut çalışma
A ₁ cam	453,7 - 506,5	100	Mevcut çalışma
A ₁ cam-seramik	644,1 - 1097,9	100	Mevcut çalışma
A ₂ cam	370,2 - 382,4	100	Mevcut çalışma
A ₂ cam-seramik	547,1 - 1097,9	100	Mevcut çalışma
A ₃ cam	395,2 - 488	100	Mevcut çalışma
A ₃ cam-seramik	506,5 - 985,4	100	Mevcut çalışma
A ₅ cam	437,9	100	Mevcut çalışma
A ₅ cam-seramik	935,5 - 1097,9	100	Mevcut çalışma
A _{AN} cam	470,4	100	Mevcut çalışma
A _{AN} cam-seramik	985,4 - 1097,9	100	Mevcut çalışma
Bazalt camı	650	-	[2]
Bazalt cam-seramik	900	-	[2]
MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (MAS) cam-seramik	689	100	[7]
Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (LAS) cam-seramik	703	100	[7]
Karabük Yüksek Fırın curufundan yapılan cam-seramik	1020	-	[32]

Tablo 5.8'den görüldüğü gibi deneylerde bazalt camları için elde edilen Knoop mikrosertlik değerleri literatürdekinden daha düşük iken, bazalt cam-seramiklerinininki daha yüksektir. Aynı şekilde, Ülkemiz Karabük Demir Çelik Fabrikaları yüksek fırın curuflarından üretilen cam-seramik malzemelerin en yüksek sertlik değeri de 1020 kg/mm^2 olarak verilmiş olup, deneylerde bazalt cam-seramikleri için tespit edilen en yüksek sertlik değerinden ($1097,9 \text{ kg/mm}^2$) daha düşüktür. Fakat literatürde, bazaltlar ve yüksek fırın curufu cam-seramiklerinin sertlik değerlerinin deneysel şartları hakkında bilgi verilmemiştir. Ayrıca bazalt cam-seramikleri için belirlenen sertlikler, aynı deneysel şartlar altında MAS ve LAS cam-seramikleri için verilenlerden de daha yüksektir

5.3.3 Aşınma özellikleri

5.3.3.1 Abrasif aşınma

Bazalt cam ve cam-seramiklerinin abrasif aşınma deney sonuçları Tablo 5.9'da verilmiştir. Aşınma hızları bazalt camları için $767,20 \times 10^{-5}$ - $293,82 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{m}$, bazalt cam-seramikleri için de $287,26 \times 10^{-5}$ - $3,35 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{m}$ arasında değişmektedir.

Döküm sonrası $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat tavlama işlemine tabi tutulan camların aşınma hızları yüksek değerler gösterirken, camların ısıtılma işlemine uğratılmaları ile gerçekleştirilen cam-seramik dönüşümü sonrası aşınma hızlarında çok önemli ölçülerde bir azalma meydana gelmektedir. Örneğin, bazalt cam-seramikleri içerisinde en düşük aşınma hızına sahip $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat çekirdeklenme + $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat kristal büyütme ısıtılma işlemine tabi tutulan A_0 numunesinde aşınma hızı $3,35 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{m}$ iken, aynı numunenin ısıtılma işlemi görmemiş tavlama sonrası cam halindeki aşınma hızı $495,10 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{m}$ 'dir. Görüldüğü gibi ısıtılma işlemleriyle elde edilen kristallenme sonucu, aşınma hızında yaklaşık olarak 148 katlık bir azalma meydana gelmektedir.

Bazalt cam ve cam-seramiklerinin aşınma davranışları ısıtılma işlemi sıcaklık ve süresine göre değişen kristallenme özelliklerine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Cam ve cam-seramik malzemelerin aşınma hızlarının kimyasal bileşime, ısıtılma işlemi sıcaklık ve süresine bağlı olarak değişimleri grafik halinde Şekil 5.17 - 5.20'de gösterilmiştir.

Tablo 5.9 Bazalt cam ve cam-seramiklerinin abrasif aşınma deney sonuçları.

Numune no	Isıl işlem sıcaklığı ve süresi (°C/saat)	Deney sonuçları				
		Ortalama hasar izi kalınlığı (mm)	Hasar hacmi $\times 10^{-3}$ (mm ³)	Hasar derinliği (μm)	Aşınma hızı $\times 10^{-5}$ (mm ³ /m)	Sürtünme katsayısı (μ _k)
A ₀	cam (ısıtıl işlemlsiz)	0,853 ± 0,079	155,46	30,47	495,10	0,20 ± 0,02
	800	0,208 ± 0,033	1,73	1,80	5,52	0,19 ± 0,01
	900	0,229 ± 0,012	2,33	2,18	7,42	0,19 ± 0,01
	1000	0,238 ± 0,026	2,63	2,36	8,38	0,18 ± 0,01
	1100	0,239 ± 0,040	2,66	2,38	8,49	0,16 ± 0,01
	700/1 + 900/1	0,215 ± 0,021	1,92	1,92	6,12	0,19 ± 0,01
	700/1 + 900/2	0,231 ± 0,018	2,40	2,22	7,64	0,20 ± 0,02
	700/1 + 900/3	0,237 ± 0,025	2,59	2,34	8,28	0,20 ± 0,02
	700/1 + 900/4	0,226 ± 0,032	2,24	2,12	7,14	0,20 ± 0,01
	700/1 + 900/5	0,199 ± 0,014	1,51	1,65	4,81	0,18 ± 0,01
	700/1 + 900/24	0,177 ± 0,016	1,05	1,30	3,35	0,17 ± 0,01
	700/1 + 1000/1	0,207 ± 0,011	1,70	1,78	5,44	0,15 ± 0,02
	700/1 + 1000/2	0,233 ± 0,022	2,46	2,26	7,85	0,15 ± 0,02
	700/1 + 1000/3	0,226 ± 0,028	2,24	2,12	7,14	0,19 ± 0,01
	700/1 + 1000/4	0,237 ± 0,021	2,59	2,34	8,28	0,16 ± 0,02
	700/1 + 1000/5	0,272 ± 0,032	3,99	3,08	12,71	0,21 ± 0,02
B ₀	cam (ısıtıl işlemlsiz)	0,856 ± 0,065	157,28	30,68	500,91	0,20 ± 0,03
	800	0,802 ± 0,053	126,75	26,92	403,69	0,21 ± 0,01
	900	0,768 ± 0,049	109,96	24,67	350,19	0,19 ± 0,02
	1000	0,587 ± 0,038	45,79	14,39	145,84	0,24 ± 0,03
	1100	0,661 ± 0,040	67,31	18,26	214,36	0,22 ± 0,02
A ₁	cam (ısıtıl işlemlsiz)	0,794 ± 0,032	122,62	26,38	390,51	0,21 ± 0,03
	800	0,728 ± 0,067	92,26	22,16	293,82	0,25 ± 0,01
	900	0,210 ± 0,024	1,78	1,83	5,68	0,23 ± 0,02
	1000	0,212 ± 0,018	1,83	1,87	5,85	0,18 ± 0,01
	1100	0,505 ± 0,037	28,17	10,64	89,72	0,19 ± 0,01
	700/1 + 900/1	0,215 ± 0,012	1,92	1,92	6,12	0,19 ± 0,02
	700/1 + 900/2	0,226 ± 0,011	2,24	2,12	7,14	0,18 ± 0,02
	700/1 + 900/3	0,231 ± 0,028	2,40	2,22	7,64	0,18 ± 0,01
	700/1 + 900/4	0,273 ± 0,035	4,03	3,10	12,83	0,20 ± 0,02
	700/1 + 900/5	0,234 ± 0,042	2,49	2,28	7,95	0,20 ± 0,03
	700/1 + 900/24	0,204 ± 0,017	1,63	1,73	5,20	0,17 ± 0,01
	700/1 + 1000/1	0,200 ± 0,019	1,53	1,66	4,88	0,18 ± 0,01
	700/1 + 1000/2	0,202 ± 0,017	1,58	1,70	5,04	0,21 ± 0,02
	700/1 + 1000/3	0,205 ± 0,020	1,65	1,75	5,27	0,18 ± 0,01
	700/1 + 1000/4	0,182 ± 0,021	1,14	1,38	3,65	0,19 ± 0,01
	700/1 + 1000/5	0,190 ± 0,013	1,30	1,50	4,16	0,18 ± 0,01

Tablo 5.9 devamı

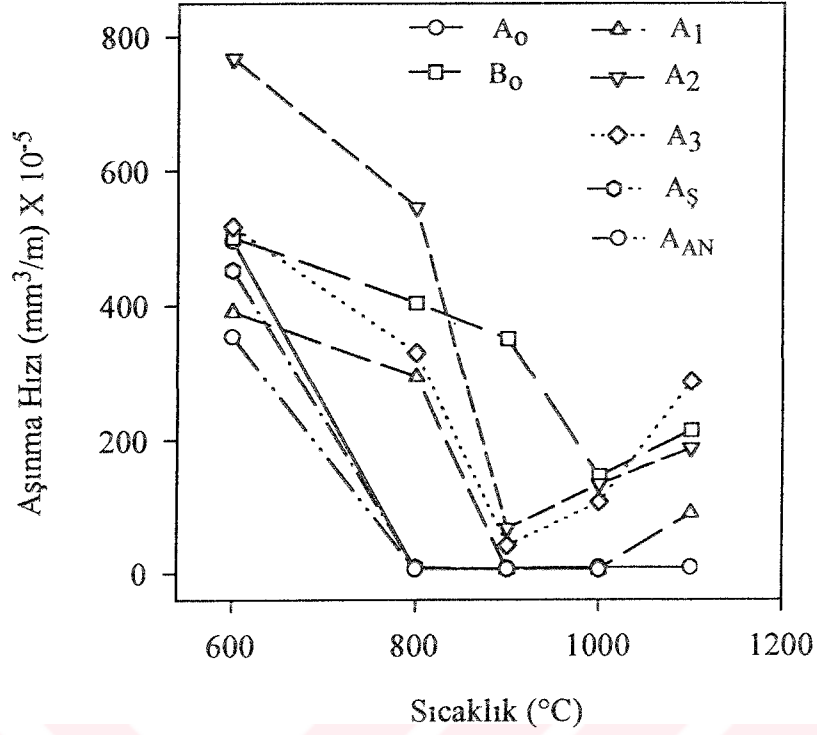
Numune no	Isıl işlem sıcaklığı ve süresi (°C/saat)	Deney sonuçları				
		Ortalama hasar izi kalınlığı (mm)	Hasar hacmi $\times 10^{-3}$ (mm ³)	Hasar derinliği (μm)	Aşınma hızı $\times 10^{-5}$ (mm ³ /m)	Sürtünme katsayısı (μk)
A ₂	cam (ısıtıl işlemlsiz)	0,973 ± 0,087	240,90	39,70	767,20	0,22 ± 0,02
	800	0,878 ± 0,064	171,09	32,29	544,88	0,24 ± 0,03
	900	0,461 ± 0,051	21,07	8,86	67,12	0,20 ± 0,01
	1000	0,571 ± 0,047	41,88	13,61	133,38	0,21 ± 0,03
	1100	0,635 ± 0,046	59,07	16,84	188,14	0,22 ± 0,02
	700/1 + 900/1	0,272 ± 0,032	3,99	3,08	12,71	0,18 ± 0,02
	700/1 + 900/2	0,285 ± 0,029	4,61	3,38	14,71	0,18 ± 0,02
	700/1 + 900/3	0,255 ± 0,025	3,25	2,71	10,37	0,19 ± 0,02
	700/1 + 900/4	0,248 ± 0,024	2,99	2,56	9,53	0,18 ± 0,02
	700/1 + 900/5	0,192 ± 0,019	1,35	1,53	4,31	0,17 ± 0,01
	700/1 + 900/24	0,210 ± 0,019	1,78	1,83	5,68	0,19 ± 0,01
	700/1 + 1000/1	0,255 ± 0,024	3,25	2,71	10,37	0,18 ± 0,02
	700/1 + 1000/2	0,243 ± 0,029	2,81	2,46	8,94	0,18 ± 0,02
	700/1 + 1000/3	0,225 ± 0,036	2,20	2,11	7,03	0,17 ± 0,01
	700/1 + 1000/4	0,285 ± 0,039	4,61	3,38	14,71	0,20 ± 0,02
	700/1 + 1000/5	0,291 ± 0,047	4,93	3,53	15,70	0,20 ± 0,02
A ₃	cam (ısıtıl işlemlsiz)	0,864 ± 0,074	162,21	31,26	516,60	0,23 ± 0,02
	800	0,754 ± 0,068	103,51	23,78	329,65	0,23 ± 0,03
	900	0,396 ± 0,041	13,00	6,54	41,40	0,22 ± 0,02
	1000	0,533 ± 0,046	33,55	11,86	106,84	0,22 ± 0,03
	1100	0,723 ± 0,062	90,20	21,86	287,26	0,20 ± 0,02
	700/1 + 900/1	0,256 ± 0,024	3,30	2,73	10,52	0,18 ± 0,01
	700/1 + 900/2	0,234 ± 0,021	2,49	2,28	7,95	0,19 ± 0,01
	700/1 + 900/3	0,239 ± 0,025	2,66	2,38	8,49	0,17 ± 0,01
	700/1 + 900/4	0,217 ± 0,019	1,94	1,96	6,18	0,19 ± 0,02
	700/1 + 900/5	0,209 ± 0,017	1,76	1,82	5,60	0,17 ± 0,01
	700/1 + 1000/1	0,217 ± 0,018	1,94	1,96	6,18	0,18 ± 0,02
	700/1 + 1000/2	0,221 ± 0,016	2,09	2,03	6,66	0,20 ± 0,02
	700/1 + 1000/3	0,226 ± 0,020	2,24	2,12	7,14	0,20 ± 0,01
	700/1 + 1000/4	0,243 ± 0,029	2,81	2,46	8,94	0,19 ± 0,01
	700/1 + 1000/5	0,251 ± 0,030	3,10	2,62	9,89	0,20 ± 0,02
A _ş	cam (ısıtıl işlemlsiz)	0,830 ± 0,071	142,02	28,84	452,32	0,22 ± 0,02
	800	0,245 ± 0,036	2,88	2,50	9,18	0,20 ± 0,01
	900	0,212 ± 0,029	1,83	1,87	5,85	0,18 ± 0,01
	1000	0,200 ± 0,019	1,53	1,66	4,88	0,18 ± 0,01
	700/1 + 900/1	0,217 ± 0,018	1,94	1,96	6,18	0,16 ± 0,01
	700/1 + 900/2	0,217 ± 0,027	1,94	1,96	6,18	0,15 ± 0,01
	700/1 + 900/3	0,199 ± 0,015	1,51	1,65	4,81	0,20 ± 0,01
	700/1 + 900/4	0,202 ± 0,021	1,58	1,70	5,04	0,18 ± 0,02
	700/1 + 900/5	0,206 ± 0,027	1,68	1,76	5,36	0,17 ± 0,02
	700/1 + 900/24	0,198 ± 0,019	1,48	1,63	4,74	0,18 ± 0,01
	700/1 + 1000/1	0,193 ± 0,020	1,37	1,55	4,38	0,18 ± 0,01
	700/1 + 1000/2	0,197 ± 0,022	1,46	1,61	4,66	0,18 ± 0,01
	700/1 + 1000/3	0,194 ± 0,021	1,35	1,56	4,30	0,17 ± 0,01
	700/1 + 1000/4	0,200 ± 0,027	1,53	1,66	4,88	0,16 ± 0,01
	700/1 + 1000/5	0,202 ± 0,023	1,58	1,70	5,04	0,17 ± 0,01

Tablo 5.9 devamı

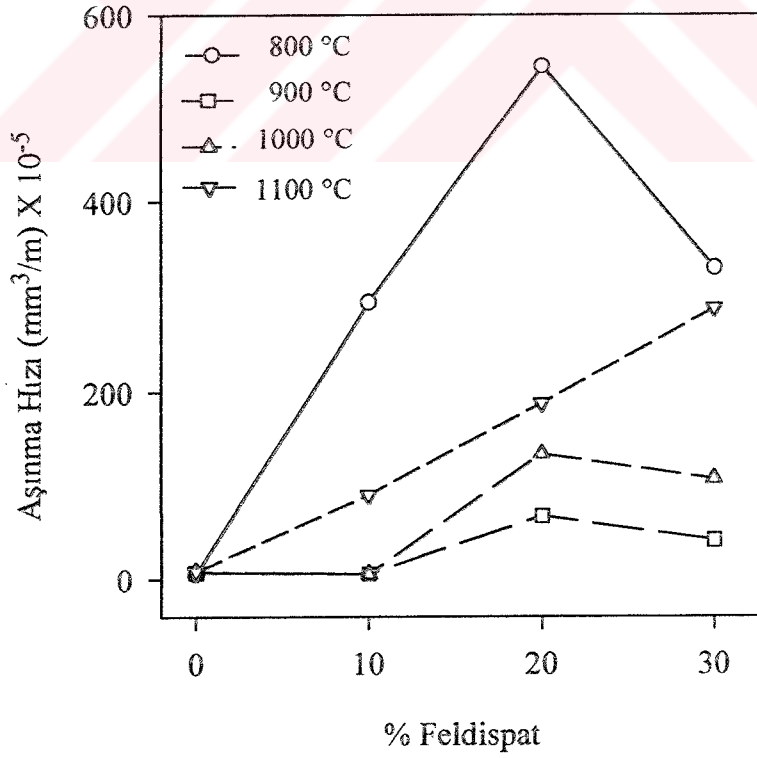
Numune no	Isıl işlem sıcaklığı ve süresi (°C/saat)	Deney sonuçları				
		Ortalama hasar izi kalınlığı (mm)	Hasar hacmi $\times 10^{-3}$ (mm ³)	Hasar derinliği (µm)	Aşınma hızı $\times 10^{-5}$ (mm ³ /m)	Sürtünme katsayısı (µk)
A _{AN}	cam (ısıtıl işlemlsiz)	0,770 ± 0,068	110,90	24,80	353,20	0,23 ± 0,02
	800	0,209 ± 0,024	1,76	1,82	5,60	0,19 ± 0,01
	900	0,210 ± 0,022	1,78	1,83	5,68	0,17 ± 0,02
	1000	0,200 ± 0,019	1,53	1,66	4,88	0,17 ± 0,02
	700/1 + 900/1	0,196 ± 0,023	1,44	1,60	4,59	0,19 ± 0,01
	700/1 + 900/2	0,196 ± 0,027	1,44	1,60	4,59	0,18 ± 0,02
	700/1 + 900/3	0,198 ± 0,020	1,48	1,63	4,74	0,20 ± 0,02
	700/1 + 900/4	0,199 ± 0,028	1,51	1,65	4,81	0,19 ± 0,01
	700/1 + 900/5	0,200 ± 0,031	1,53	1,66	4,88	0,16 ± 0,01
	700/1 + 900/24	0,184 ± 0,016	1,18	1,41	3,78	0,17 ± 0,01
	700/1 + 1000/1	0,205 ± 0,012	1,65	1,75	5,27	0,18 ± 0,02
	700/1 + 1000/2	0,193 ± 0,011	1,37	1,55	4,38	0,17 ± 0,02
	700/1 + 1000/3	0,191 ± 0,023	1,32	1,52	4,23	0,17 ± 0,01
	700/1 + 1000/4	0,190 ± 0,027	1,30	1,50	4,16	0,19 ± 0,01
	700/1 + 1000/5	0,200 ± 0,024	1,53	1,66	4,88	0,18 ± 0,01

Direk ısıtma ile yapılan ısıtıl işlemlerden elde edilen aşınma hızlarının sıcaklıkla ve kimyasal bileşimle değişiminin verildiği Şekil 5.17 incelendiğinde; camlar içerisinde en yüksek aşınma hızını A₂, en düşük aşınma hızlarını da A₀, A₁, A₅ ve A_{AN}'nin gösterdiği görülmektedir. Sıcaklık artışıyla dalgalanmalar olsa da genellikle 1000 °C'ye kadar aşınma hızları azalmakta, 1000 °C'nin üzerinde bazalt cam-seramiklerinin deformasyonu ve tane büyümesi başladığı için [2] aşınma hızlarında bir yükselme gözlenmektedir. Direk ısıtma ile yapılan ısıtıl işlemlerde en düşük aşınma hızı değerini $5,52 \times 10^{-5}$ mm³/m ile 800 °C'de ısıtıl işlem görmüş A₀ sergilerken, 900 °C'de ısıtıl işleme tabi tutulan A₁ ($5,68 \times 10^{-5}$ mm³/m) ve 1000 °C'de ısıtıl işleme tabi tutulan A₅ ile A_{AN}'de ($4,88 \times 10^{-5}$ mm³/m) düşük aşınma hızları göstermektedir. En yüksek aşınma hızına da 1100 °C'de ısıtıl işlem görmüş A₃ ($287,26 \times 10^{-5}$ mm³/m) sahiptir.

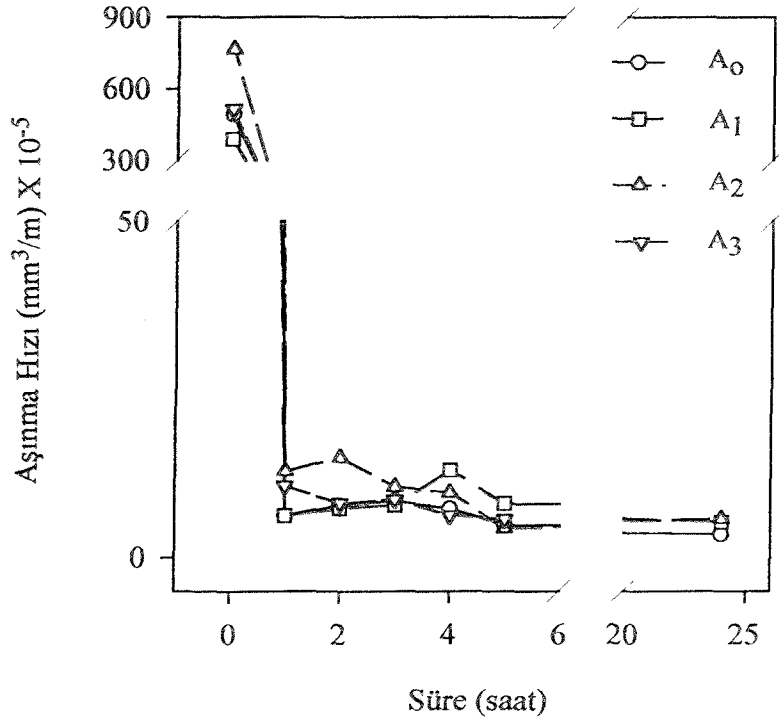
Feldispat katkılı A serisi cam-seramiklerde, feldispat ilavesinin ve ısıtıl işlem sıcaklığının aşınma hızına etkisi Şekil 5.18'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi en düşük aşınma hızlarına katkısız cam-seramikler (A₀) sahip olurken, feldispat ilavesi ile aşınma hızlarında bir artış göze çarpmaktadır. 800 °C'de ısıtıl işleme tabi tutulan feldispat ilaveli cam-seramikler, XRD analizlerinden kristallenmenin gerçekleşmediği tespit edildiği için, en yüksek aşınma hızlarını sergilemektedir. Sıcaklığın 900 °C'ye çıkarılması ile en düşük aşınma hızları elde edilmekte, sıcaklığın artırılması ile de aşınma hızlarında bir artış gözlenmektedir.



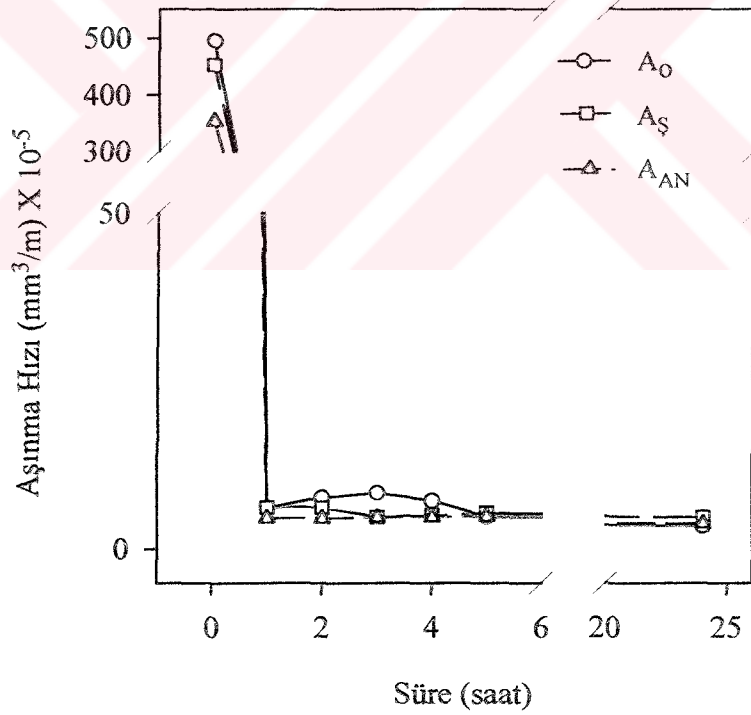
Şekil 5.17 800, 900, 1000, 1100 $^{\circ}\text{C}$ ' de kristallendirilen cam ve cam-seramik malzemelerin aşınma hızlarının kristallenme sıcaklığı ve kimyasal bileşim ile değişimi.



Şekil 5.18 800, 900, 1000, 1100 $^{\circ}\text{C}$ ' de kristallendirilen cam-seramik malzemelerin aşınma hızlarının kristallenme sıcaklığı ve feldispat ilavesi ile değişimi.

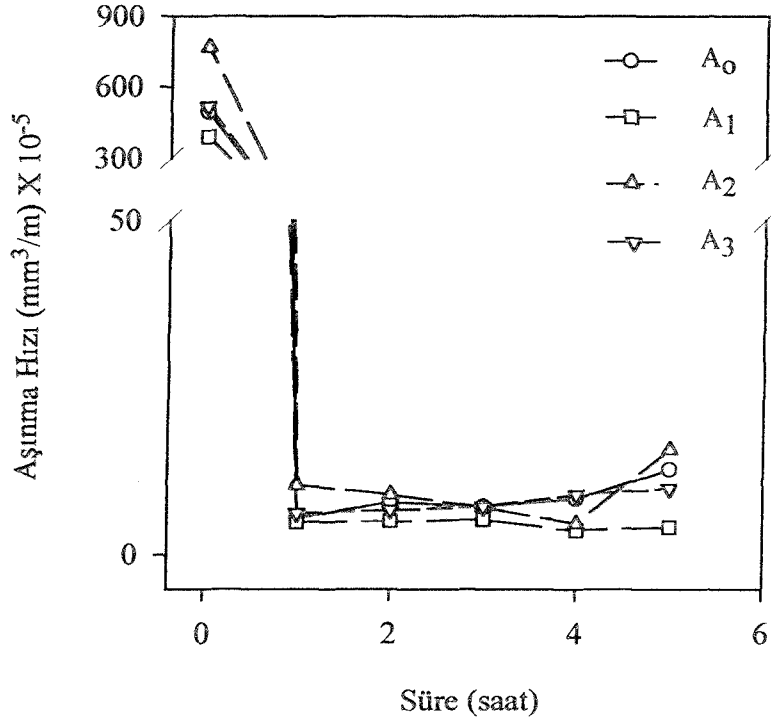


(a)

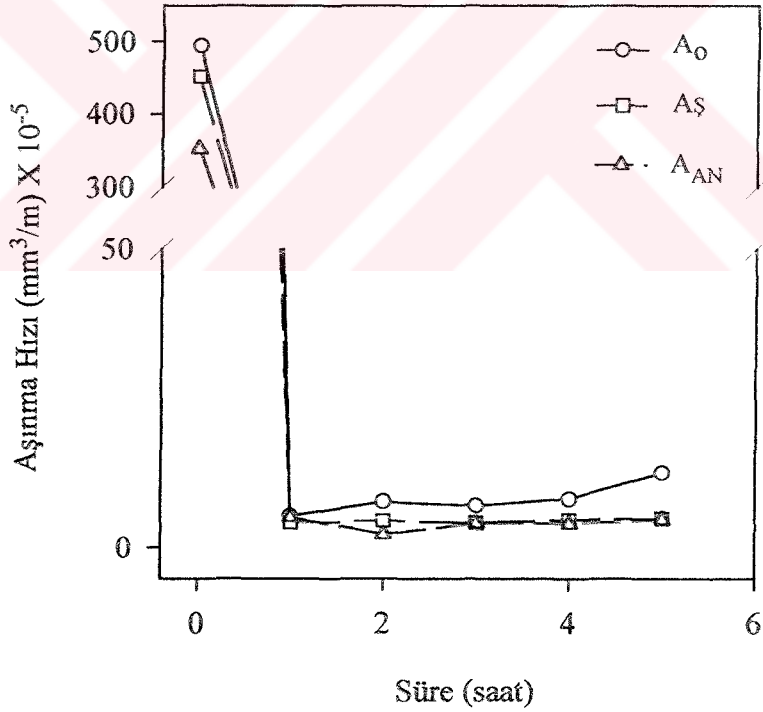


(b)

Şekil 5.19 700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C’de 1, 2, 3, 4, 5 ve 24 saat kristal büyütme ısıtma işlemlerine tabi tutulan a) A_0 , A_1 , A_2 , A_3 ; b) A_0 , A_s , A_{AN} cam ve cam-seramik malzemelerin aşınma hızlarının kristal büyütme ısıtma işlemi süresi ve kimyasal bileşim ile değişimi.



(a)



(b)

Şekil 5.20 700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C’de 1, 2, 3, 4 ve 5 saat kristal büyütme ısı işlemlerine tabi tutulan a) A₀, A₁, A₂, A₃; b) A₀, A_s, A_{AN} cam ve cam-seramik malzemelerin aşınma hızlarının kristal büyütme ısı işlemi süresi ve kimyasal bileşim ile değişimi.

Feldispat ilavesi ile homojen yapıda iyi cam üretilmemektedir. Artan feldispat miktarı ile SiO_2 ve Al_2O_3 'ün artmasıyla, XRD sonuçlarıyla da desteklendiği gibi cam üretimi ve kristallenme zorluğu ortaya çıkmakta, düzgün kristallenme olmamaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda deformasyon ve tane büyümesi nedeniyle de [2] aşınma hızlarında artış görülebilmektedir (Şekil 5.18).

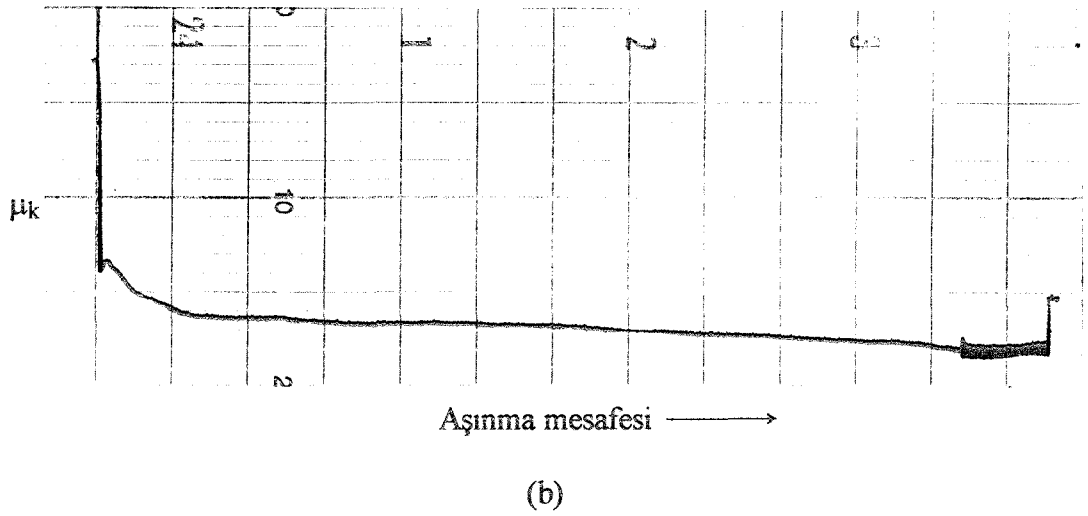
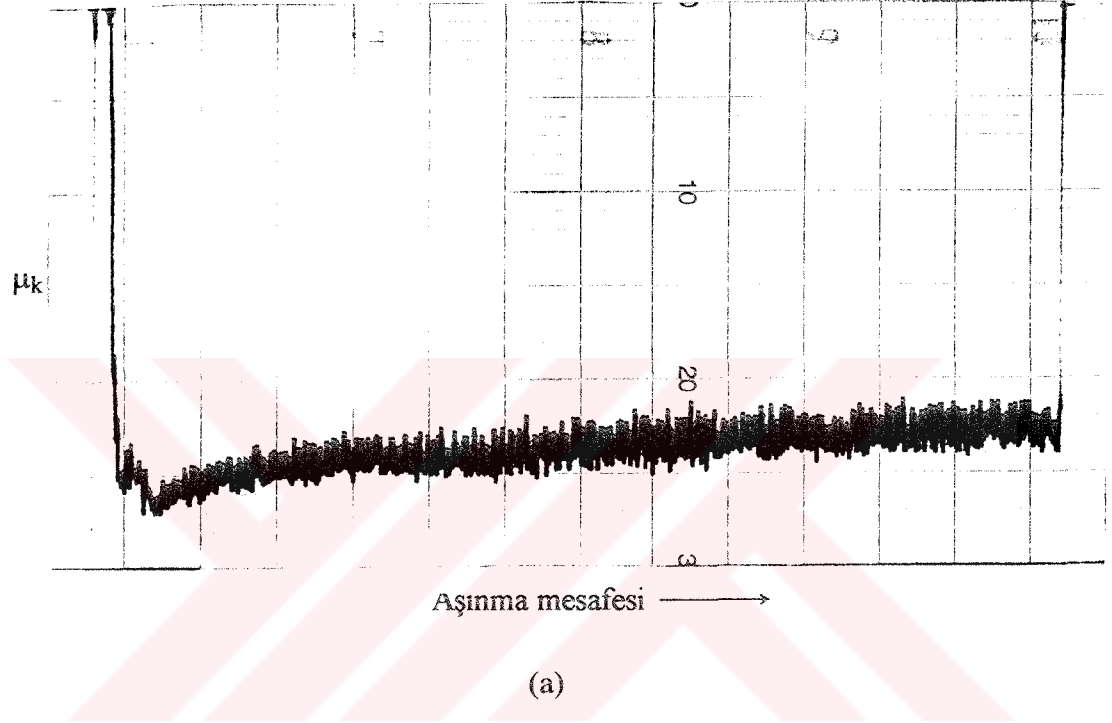
700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 1, 2, 3, 4, 5, 24 saat kristal büyüme şeklinde kademeli yapılan ısı işlemlerde kristal büyüme süresinin aşınma hızına olan etkisinin verildiği Şekil 5.19 incelendiğinde, genel olarak artan kristal büyüme süresi ile aşınma hızlarının azaldığı görülmektedir. Bazaltların döküm sonrası cam halleri yüksek aşınma hızı gösterirken, ısı işlemlerle yapılan kristallenme sonrası aşınma hızlarında azalma olmaktadır. Şekil 5.19a'da en düşük aşınma hızına 900 °C'de 24 saat kristal büyüme ısı işlemine tabi tutulan A_0 sahipken, yine 24 saat tutulan A_1 ile 5 saat tutulan A_2 ve A_3 'ün de aşınma hızları düşük olup, A_0 'a yakındır. Şekil 5.19b'de de şeker ve amonyum nitrat ilavesi ile düşük aşınma hızları elde edilirken, 900 °C'de 24 saat tutulan katkısız A_0 'ın sahip olduğu aşınma hızına ulaşamamaktadır. Bununla birlikte, 900 °C'de 24 saat bekletilerek kristal büyüme işlemine tabi tutulan A_5 ve A_{AN} 'in aşınma hızları düşük olup, A_0 'inkine çok yakındır. Şekil 5.19'da en düşük aşınma hızlarına 24 saat ile erişilmekle birlikte, genel olarak 5 saat sonunda elde edilen aşınma hızları da çok düşüktür ve 24 saat sonunda elde edilenlerden önemli bir farkı yoktur.

700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 1, 2, 3, 4, 5 saat kristal büyüme ısı işlemine uğratılan bazalt cam-seramiklerinin aşınma hızlarının kristal büyüme süresi ile değişimi Şekil 5.20'de verilmiştir. Şekil 5.20a'da en düşük aşınma hızına 1000 °C'de 1 saat tutulan A_1 sahipken, yine 1000 °C'de 1 saat tutulan A_0 , A_3 ve 3 saat tutulan A_2 'nin de aşınma hızı oldukça düşüktür. Şekil 5.20b'de en düşük aşınma hızını 1000 °C'de 4 saat tutulan A_{AN} göstermektedir. Fakat, 1000 °C'de 1 saat tutulan A_0 ve A_5 'nin aşınma hızları da çok düşük olup, A_{AN} 'ninkine çok yakındır.

Aşınma hızı genellikle direk olarak yapılan ısı işlemlerde sıcaklıkla azalırken, kademeli ısı işlemlerde kristal büyüme süresi ile çok belirgin bir değişim göstermemektedir. 900 °C'de farklı sürelerde büyüme yapıldığında en iyi sonuçlar 5 saat, 1000 °C'de de 1 saat sonucunda elde edilmektedir. Direk ısıtmalı ısı işlemlerde, cam-seramiklerin aşınma davranışları sıcaklıkla değişiklikler gösterirken, kademeli ısı işlemlerde göze çarpan en belirgin değişim kristallenme ile aşınma hızlarında önemli oranlarda bir azalmanın meydana gelmesidir. Her iki kristal

büyütme sıcaklığında değişik sürelerde yapılan ısı işlemlerden elde edilen sonuçlar birbirinden belirgin farklılıklar göstermese de, optimum şartların belirlenmesi açısından önemlilik arz etmektedir.

Bazalt cam ve cam-seramiklerinin abrasif aşınma deneylerinden elde edilen bazı sürtünme katsayısı (μ_k) değerlerinin aşınma süresi ile değişimi Şekil 5.21'de verilmiştir.



Şekil 5.21 Bazalt cam ve cam-seramiklerinin sürtünme katsayılarının aşınma mesafesi ile değişimi (5 N yük, 5000 devir) a) $\mu_k = 0,23 \pm 0,02$, b) $\mu_k = 0,17 \pm 0,01$

Genellikle sürtünme katsayısı değerleri deneyin 5. dakikasından itibaren kararlı bir davranış izlemiştir. Şekil 5.21’de, her grafiğin ait olduğu malzemelerde aşağıda verilmiştir.

a) A_1 , 900 °C / 1 saat

b) A_{AN} , 700 °C / 1 saat + 900 °C / 24 saat

Tablo 5.9’den da görüldüğü gibi sürtünme katsayıları ısı işlem sıcaklık ve süresinin değişimi ile bazı değişiklikler göstermektedir. Genellikle aşınma hızının düşmesiyle azalan, artmasıyla da yükselen bir eğilim göstermesine rağmen, sürekli kararlı bir davranış sergilememektedir. Belirlenen en düşük sürtünme katsayısı $0,15 \pm 0,02$, en yüksek $0,25 \pm 0,01$ ’dir.

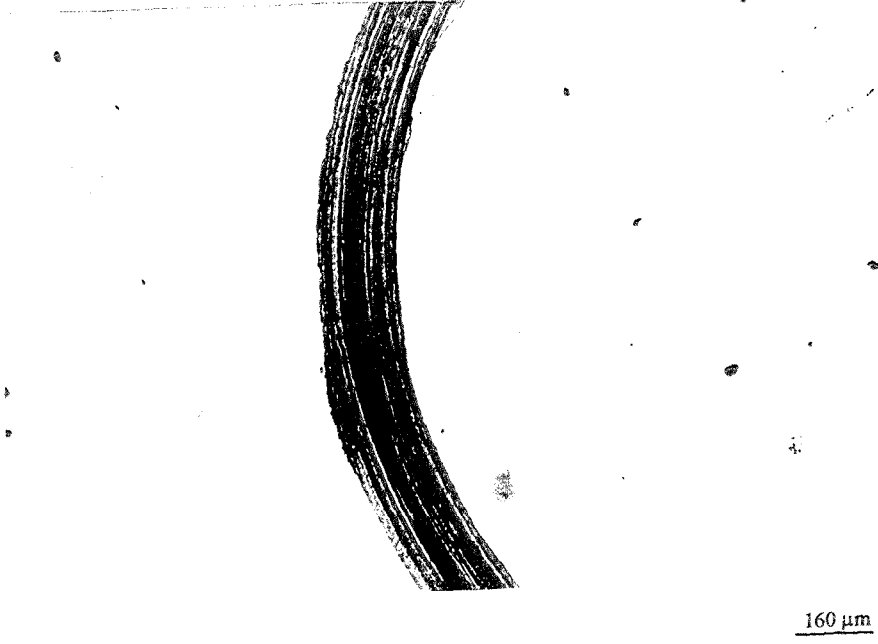
Cam ve cam-seramiklerin abrasif aşınma deneyine tabi tutulan numuneleri optik mikroskop ve SEM’de incelenerek, oluşan aşınma hasarının görüntüleri alınmıştır. Genel olarak malzemelerdeki aşınma, oluşan izlerin genişliği ve derinliğiyle orantılıdır. Şekil 5.22’de aşınma izlerinin optik mikroskop ve Şekil 5.23’de ikincil elektron SEM görüntüsü verilmiştir.



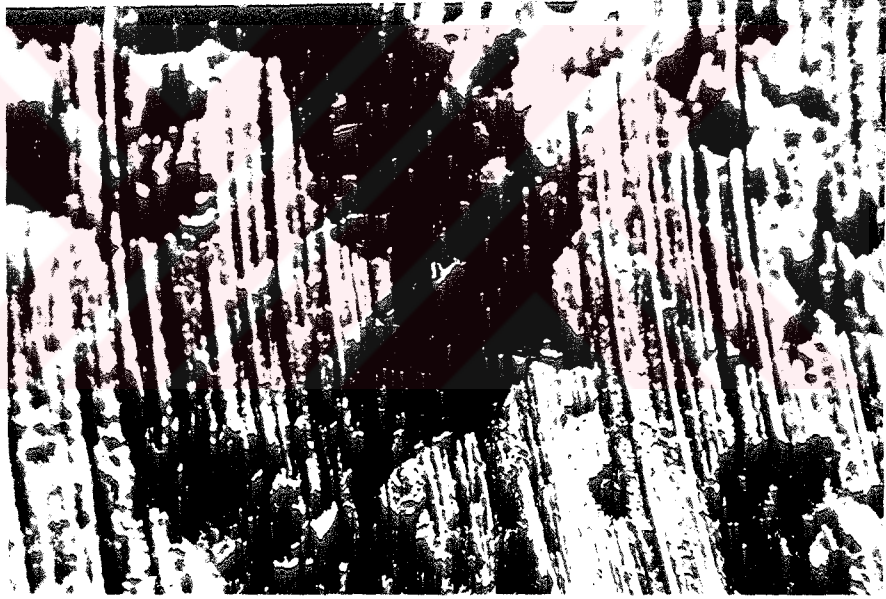
160 μ m

(a)

Şekil 5.22 Bazalt cam ve cam-seramiklerinin abrasif aşınmada oluşan hasar izlerinin optik mikroskop görüntüleri. a) A_{AN} cam, b) A_{AN} 700 °C / 1 saat + 1000 °C / 4 saat, c) A_2 1100 °C / 1 saat, d) A_5 cam

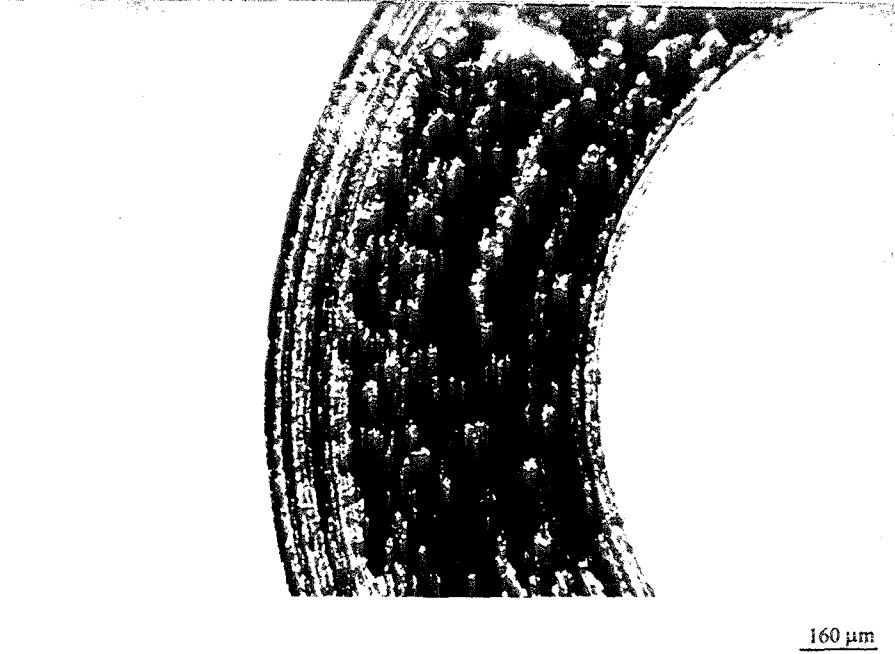


(b)



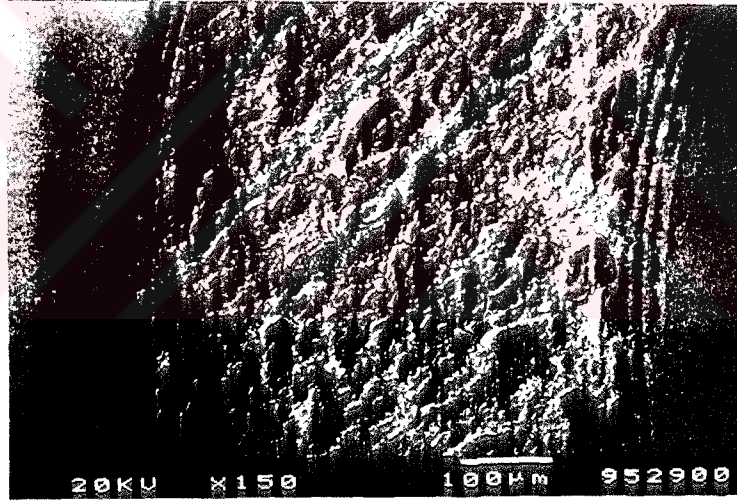
(c)

Şekil 5.22 (Devam)



(d)

Şekil 5.22 (Devam)



Şekil 5.23 1000 °C’de 1 saat ısıtılma uğratılan B₀ bazalt cam-seramiğinde oluşan hasar izinin SEM ikincil elektron görüntüsü.

Şekil 5.22a’da A_{AN} serisi bazaltların cam hallerinin hasar izi görülmekte olup, hasar izi genişliği oldukça büyüktür. Genellikle tüm bazalt camlarında oluşan hasar izi miktarı yüksektir. Bununla birlikte ısıtılma işlemleri, camın amorf mikroyapısında kristallerin çökmesiyle gerçekleşen cam-seramik dönüşümü ile artan aşınma dayanımına paralel olarak, cam-seramiklerin aşınma hasar izi genişliği de azalmaktadır (Şekil 5.22b). Oldukça az sünekliğe ve kırılma bir yapıya sahip

olmalarına rağmen bazalt cam-seramiklerinin aşınma davranışları karmaşık olup, aşındırıcı topun yol açtığı izin kantitatif anlamda irdelenmesi son derece zor ve hatta olanaksızdır. Hasar izleri üzerinde daha önceki dönmelerin eseri olarak taşınan enkaz birikintileri yer almaktadır (Şekil 5.22c,d). Oluşan bu birikintiler, aşındırıcı topun yol açtığı izlere paraleldir. Bu durum, aşınma değerlerinin tek başlarına fazla bir önemi olmadığı ve ancak bir dizi malzeme için oransal olarak karşılaştırılabileceklerini göstermektedir.

Abrasif aşınma sırasında hasar izleri üzerinde gevrek kırılmayı belirten küçük çatlaklar da oluşmaktadır (Şekil 5.23). Oluşan bu çatlaklar da hasar izine göre değişmektedir. Ayrıca bu çatlakların ilerlemesi, hasar izi genişliği ile sınırlı olmaktadır.

5.3.3.2 Eroziyon aşınma

Bazalt cam-seramiklerinin eroziyon aşınma deney sonuçları Tablo 5.10'da ve Şekil 5.24'de gösterilmiştir.

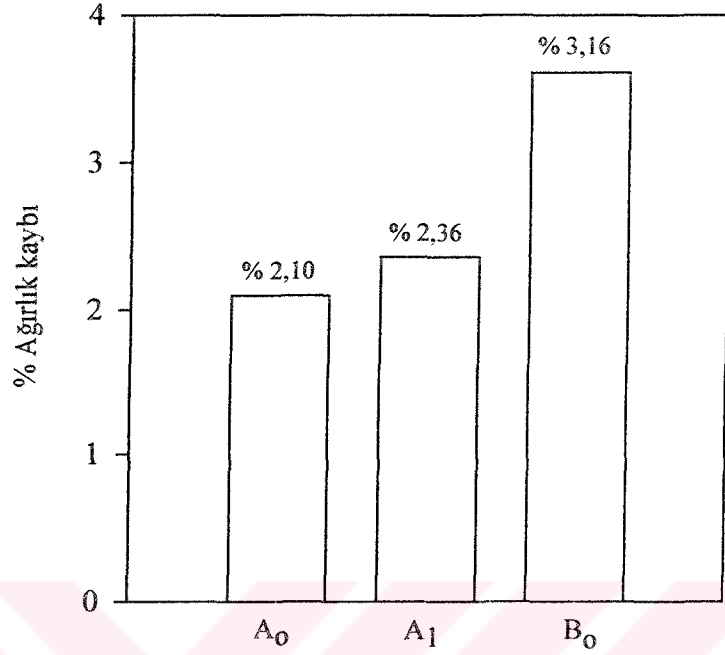
Tablo 5.10 Bazalt cam ve cam-seramiklerinin eroziyon aşınma deney sonuçları.

Numune No	Deney öncesi ağırlık (gr)	Deney sonrası ağırlık (gr)	% ağırlık kaybı
A ₀	44,65	43,71	2,10
B ₀	43,45	41,88	3,61
A ₁	53,37	52,11	2,36

Tablodan ve şekilden görüldüğü gibi en az aşınma % 2,10 ile A₀'da, en çok aşınma da % 3,61 ile B₀'da görülmektedir. Feldispat ilavesiyle de eroziyon aşınma miktarı artmakta olup, A₁'de % 2,36'dır. Eroziyon aşınma deney sonuçları, bazalt cam-seramiklerinin genellikle eroziyon aşınma uygulamalarında kullanılmaları nedeniyle önem arzetmektedir.

XRD ve DTA sonuçları da gösterdiği gibi en kolay kristallenme A₀'da görülmekte, B₀ ve A₁'de kristallenme daha zor olmaktadır. En çok eroziyon aşınmanın görüldüğü B₀'da, mikrosertlik ve abrasif aşınma dayanımı da iyi değildir. Bu durumun iyi bir kristallenmenin sağlanamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. A serisinin B₀'a göre eroziyon dayanımı daha iyidir. Feldispat ilavesiyle artan bağ yapısına paralel olarak kristallenme zorlaştığı için A₁'in eroziyon aşınma dayanımı A₀'a göre daha düşüktür.

Feldispat ilaveli cam-seramiklere nazaran daha iyi sertlik ve abrasif aşınma dayanımına sahip olan katkısız A_0 'ın erozif aşınma miktarı da daha az olmaktadır.



Şekil 5.24 Cam-seramik malzemelerin erozif aşınma deneyindeki % ağırlık kayıpları.

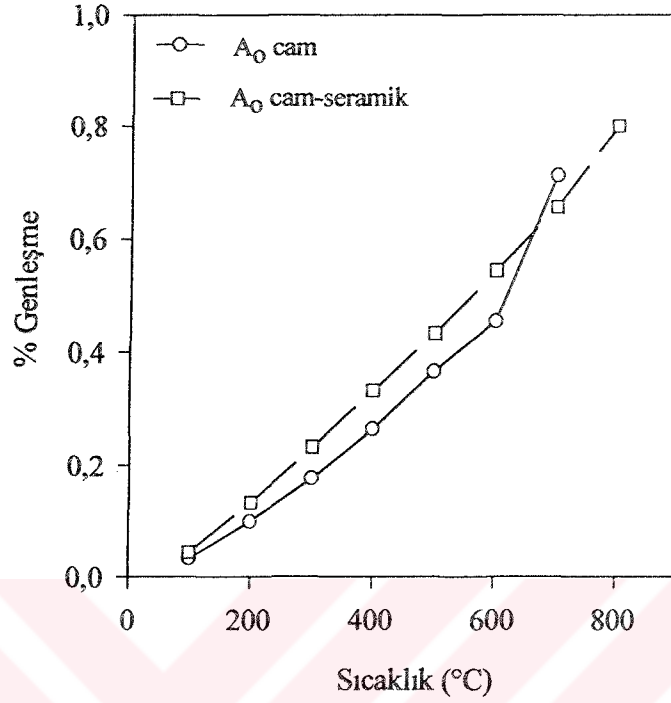
5.3.4 Bazalt cam ve cam-seramiklerinin ısı genleşme özellikleri

A_0 bazalt cam ve cam-seramik malzemelerin dilatometre cihazından elde edilen ısı genleşme eğrilerinden uzama miktarları elde edilmiş ve bu değerlerden yararlanarak ısı genleşme yüzdeleri ve ısı genleşme katsayıları hesaplanmıştır. Elde edilen veriler (ısı genleşme yüzdeleri) Tablo 5.11'de görülmektedir. Tablodaki verilerin hesaplanmasında Bölüm 4.7.4'de verilmiş olan eşitlikler kullanılmıştır.

Tablo 5.11 A_0 bazalt cam ve cam-seramiklerinin ısı genleşme yüzdeleri.

Sıcaklıklar (°C)	Isıl genleşme yüzdesi ($\times 10^{-2}$)	
	A_0 bazalt camı	A_0 bazalt cam-seramiği
100	3,3	4,4
200	10,0	13,3
300	17,7	23,3
400	26,6	33,3
500	36,6	43,3
600	45,5	54,4
700	71,1	65,5
800	-	80,0

Tablo 5.11'den görüldüğü üzere cam ve cam-seramik malzemelerin ısı genleşme yüzdeleri sıcaklığın artması ile artmaktadır. Bu durum Şekil 5.25'de görülmektedir.



Şekil 5.25 A₀ bazalt cam ve cam-seramiklerinin ısı genleşme eğrileri.

Bazalt camının 20 - 700 °C arasındaki ortalama ısı genleşme katsayısı $70,0 \times 10^{-7} (1/^{\circ}\text{C})$ iken, 20 - 800°C arasında cam-seramiğinininki $81,0 \times 10^{-7} (1/^{\circ}\text{C})$ 'dır. Görüldüğü gibi, cam-seramiğin ısı genleşme katsayısı cam'dan daha yüksektir. Bu sonuç da, kristal fazların (diopsidik-ojit) ısı genleşme katsayısının amorf yapıya göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Tablo 5.12'de A₀ bazalt cam ve cam-seramiğinin ısı genleşme katsayılarının bazı cam ve cam-seramik malzemelerle karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 5.12'den görüldüğü gibi, mevcut çalışmadaki bazalt cam-seramiğinin ısı genleşme katsayısı literatürde bazalt cam-seramikleri için verilenden daha yüksektir. Mevcut çalışmada bazalt cam ve cam-seramiği için tespit edilen ısı genleşme katsayıları Al_2O_3 ve soda kireç camının katsayılarından daha düşük; porselen, SiC ve ergimiş silika camının katsayılarından ise daha yüksektir. Ayrıca, $\text{Li}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ camı ve $\text{Li}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ cam-seramiği için verilen ısı genleşme katsayıları ile de uygunluk göstermektedir.

Tablo 5.12 Bazalt cam ve cam-seramiklerin ısı genleşme özelliklerinin bazı cam, seramik ve cam-seramik malzemelerle karşılaştırılması

Malzeme	Sıcaklık aralığı (°C)	Isıl genleşme katsayısı $\times 10^{-7} (1/^\circ\text{C})$	Referans
A ₀ bazalt camı	20 - 700	70,0	Mevcut çalışma
A ₀ bazalt cam-seramiği	20 - 800	81,0	
Bazalt cam-seramik	-	70 - 75	[2]
Al ₂ O ₃	0 - 1000	88	[8]
SiC		47	[8]
Ergimiş silika camı	0 - 1000	5	[8]
Soda kireç camı	0 - 1000	90	[8]
Porselen	0 - 1000	60	[8]
Li ₂ O-ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ camı	20 - 450	73,6 - 97,4	[1]
Li ₂ O-ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ cam-seramiği	20 - 450	36,1 - 102,6	[1]

5.4 Kimyasal Dayanım

Bazalt cam ve cam-seramiklerinin bazı çözeltilerdeki kimyasal dayanımları Tablo 5.13’de ve Şekil 5.26-5.31’de verilmiştir.

Tablo 5.13’den görüldüğü gibi bazalt cam-seramikleri iyi bir kimyasal kararlılık sergilemektedir. Genel olarak cam-seramik malzemelerdeki kristal fazlarla, cam fazın kimyasal kararlılığı farklıdır. Cam-seramik malzemeler kimyasal bir maddenin etkisinde kaldığında, reaksiyona giren genellikle camdır. Bu nedenle, cam-seramiklerin kimyasal kararlılığı yapısındaki kalıntı cam fazının hacim oranına önemli derecede bağlıdır [7].

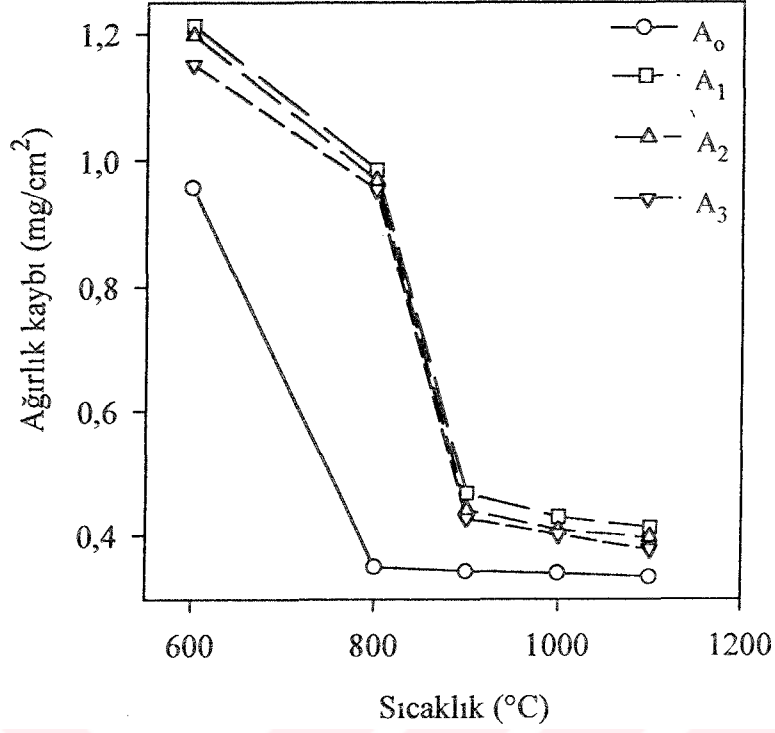
Bazalt cam ve cam-seramiklerinin kimyasal dayanımlarının verildiği Tablo incelendiğinde, en iyi dayanımı A₀ serisinin verdiği görülmektedir. Feldispat ilavesiyle ağırlık kayıpları katkısız numunelere göre artmakta, feldispatlı gruplarda feldispat ilavesiyle de kimyasal dayanımlarda bir artış gözlenmektedir. Feldispat ilavesiyle bazalt harmanlarının bileşiminde bulunan SiO₂ ve Al₂O₃ miktarı artmakta, demir ve alkali miktarı düşmektedir. Böylece daha kuvvetli bağ yapısına sahip, kristallenmesi zorlaşan bir cam elde edilmektedir. Bu sebeple, bazalt harmanında feldispat miktarı arttıkça, üretilen feldispat katkılı camların kristallenmesi zorlaşmaktadır. Dolayısıyla feldispatlı gruplara göre SiO₂ ve Al₂O₃ içeriği düşük, alkali ve demir içeriği yüksek olan katkısız A₀ serisinin kristallenme kabiliyeti yüksek

olduğu için, bu malzemelerdeki kristallenmeden kalan kalıntı cam fazı miktarı düşük olmakta ve böylece daha yüksek kimyasal dayanım elde edilmektedir. XRD çalışmalarından da belirlendiği gibi A₀ serisinde daha şiddetli pikler vardır ve kristallenme oranı daha yüksektir. Feldispat katkılılarda kuvvetli bağ yapısının oluşmasına paralel olarak kristallenme zorlaşıp, cam yapısı kuvvetlendiği için katkısızlara göre ısıtıl işlemlerde kristallenmeden kalan cam faz miktarı yüksek olmakta, feldispat ilavesinin artmasıyla da kimyasal dayanımı yüksek olan bu kalıntı cam faz miktarı artmaktadır.

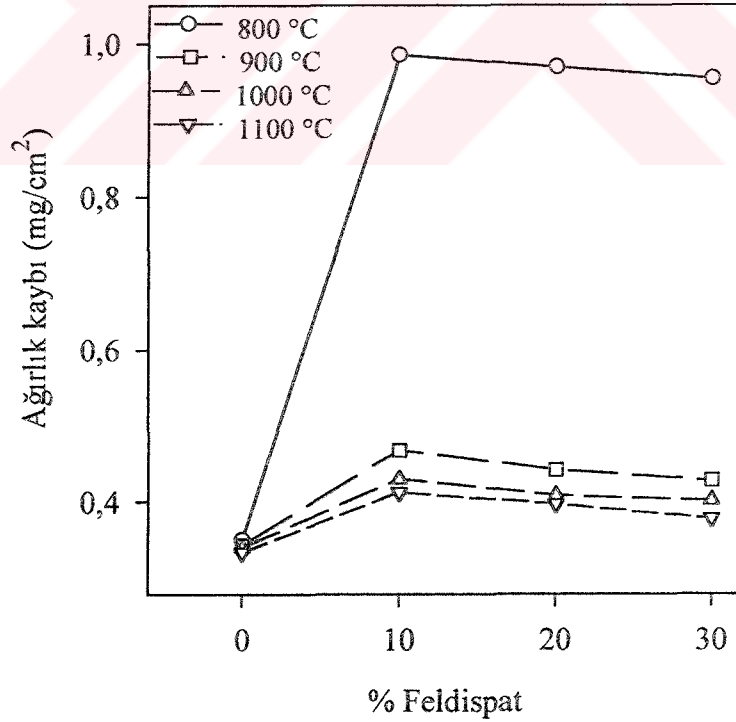
Tablo 5.13 Bazalt cam ve cam-seramiklerinin kimyasal dayanımları.

Numune kod no	Isıl işlem sıcaklığı ve süresi	Ağırlık kaybı (mg/cm ²)		
		% 5 HCl (95 °C, 24 saat)	% 5 NaOH (95 °C, 6 saat)	0,02 N Na ₂ CO ₃ (95 °C, 6 saat)
A ₀	Cam	0,957	1,187	1,114
	800 °C/1 saat	0,351	0,986	0,655
	900 °C/1 saat	0,344	0,892	0,639
	1000°C/1 saat	0,341	0,487	0,424
	1100°C/1 saat	0,335	0,361	0,342
A ₁	Cam	1,213	1,265	1,228
	800 °C/1 saat	0,985	1,212	1,098
	900 °C/1 saat	0,467	0,967	0,736
	1000°C/1 saat	0,429	0,883	0,667
	1100°C/1 saat	0,412	0,868	0,619
A ₂	Cam	1,198	1,254	1,192
	800 °C/1 saat	0,969	1,198	1,073
	900 °C/1 saat	0,441	0,917	0,639
	1000°C/1 saat	0,408	0,755	0,592
	1100°C/1 saat	0,397	0,722	0,479
A ₃	Cam	1,151	1,218	1,153
	800 °C/1 saat	0,954	1,153	1,011
	900 °C/1 saat	0,427	0,889	0,602
	1000°C/1 saat	0,401	0,735	0,537
	1100°C/1 saat	0,378	0,695	0,428

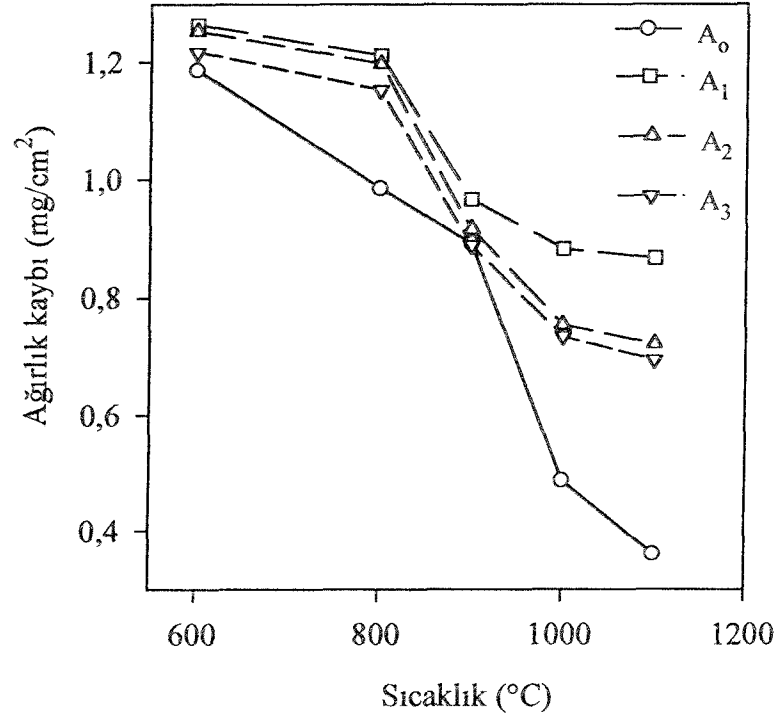
% 5 HCl çözeltisinde 95 °C’de 24 saat bekletilen direk ısıtma ile yapılan ısıtıl işlemlerle kristallendirilmiş bazalt cam ve cam-seramiklerinin ağırlık kayıplarının kristallenme sıcaklığı ve kimyasal bileşimle değişiminin verildiği Şekil 5.26 incelendiğinde; camlar içerisinde en az ağırlık kaybını A₀, en yüksek ağırlık kaybını da A₁’in gösterdiği görülmektedir. Kristallenme sıcaklığının artmasına paralel olarak kristallenme derecesinin artmasından ve kristal kafesinin daha mükemmelleşmesinden [109,110] dolayı ağırlık kayıpları azalmaktadır. En az ağırlık kaybı da daha yüksek kristallenme oranına sahip olan A₀’da görülmektedir.



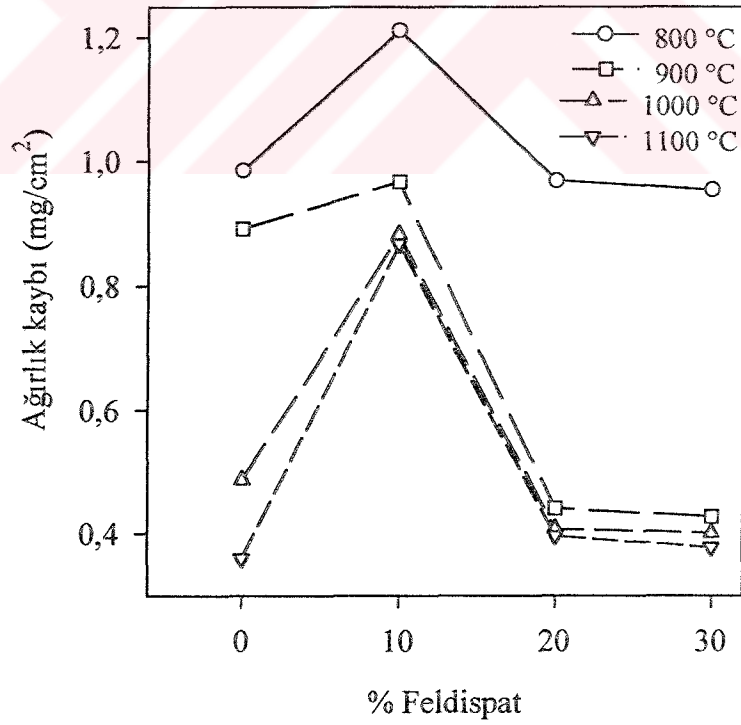
Şekil 5.26 % 5 HCl ortamında (95 °C'de, 24 saat) A₀, A₁, A₂, A₃ cam ve cam-seramik malzemelerin kimyasal dayanımlarının kristallenme sıcaklığı ve kimyasal bileşim ile değişimi.



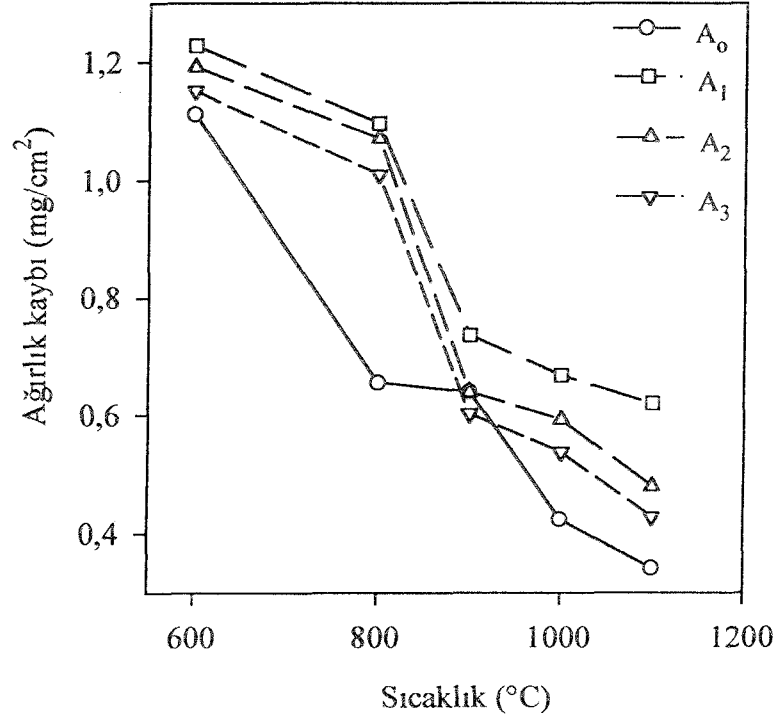
Şekil 5.27 % 5 HCl ortamında (95 °C'de, 24 saat) A₀, A₁, A₂, A₃ cam-seramik malzemelerin kimyasal dayanımlarının kristallenme sıcaklığı ve feldispat ilavesi ile değişimi.



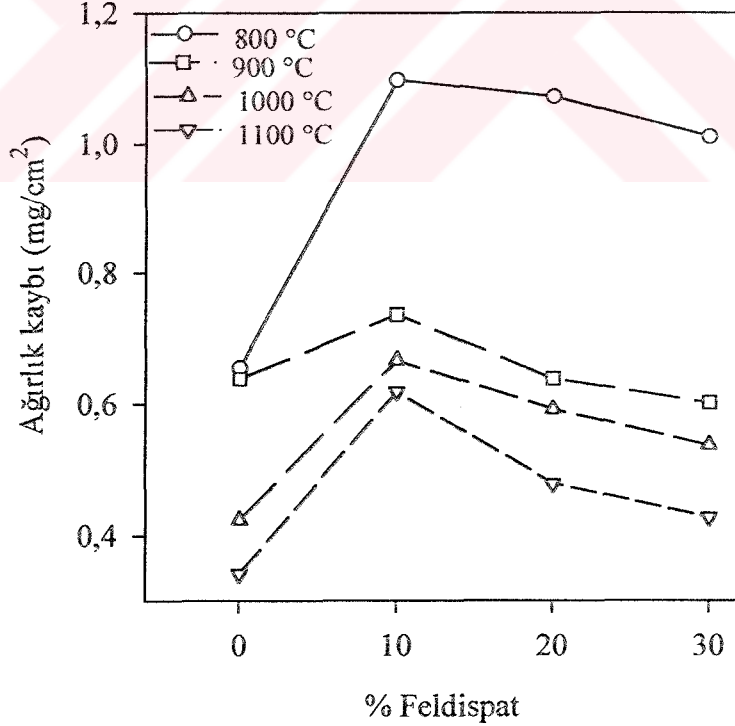
Şekil 5.28 % 5 NaOH ortamında (95 °C'de, 6 saat) A₀, A₁, A₂, A₃ cam ve cam-seramik malzemelerin kimyasal dayanımlarının kristallenme sıcaklığı ve kimyasal bileşim ile değişimi.



Şekil 5.29 % 5 NaOH ortamında (95 °C'de, 6 saat) A₀, A₁, A₂, A₃ cam-seramik malzemelerin kimyasal dayanımlarının kristallenme sıcaklığı ve feldispat ilavesi ile değişimi.



Şekil 5.30 0,02 N Na_2CO_3 ortamında (95 °C'de, 6 saat) A_0 , A_1 , A_2 , A_3 cam ve cam-seramik malzemelerin kimyasal dayanımlarının kristallenme sıcaklığı ve kimyasal bileşim ile değişimi.



Şekil 5.31 0,02 N Na_2CO_3 ortamında (95 °C'de, 6 saat) A_0 , A_1 , A_2 , A_3 cam-seramik malzemelerin kimyasal dayanımlarının kristallenme sıcaklığı ve feldispat ilavesi ile değişimi.

Feldispat katkılı A serisi cam-seramiklerde; feldispat ilavesinin ve ısıtma işlem sıcaklığının % 5 HCl'deki ağırlık kayıplarına etkisi Şekil 5.27'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi en az ağırlık kayıplarına katkısız cam-seramikler (A_0) sahip olurken, feldispat ilavesi ile ağırlık kayıplarında bir artış göze çarpmaktadır. XRD paternlerinden 800 °C'de ısıtma işlem görmüş feldispat katkılı cam-seramiklerde kristal pikler görülmediği, yani yapının amorf olduğu bilinmektedir. Bu sebeple feldispat katkılılarda en fazla ağırlık kaybı 800 °C'de ısıtma işlem görmüş cam-seramiklerde görülmektedir. Kristallenme sıcaklığının ve feldispat oranının artmasıyla da ağırlık kayıpları azalmaktadır.

Bazalt cam-seramiklerinin % 5 NaOH ve 0,02 N Na_2CO_3 ortamlarındaki korozyon davranışları da (Şekil 5.28 ve 5.30) % 5 HCl ortamındakine benzer bir davranış sergilemektedir. Her iki çözeltide, camların ağırlık kayıpları daha yüksek olmakta, kristallenme sıcaklığının artışıyla da ağırlık kayıpları azalmaktadır. Yine Şekil 5.26'ya benzer olarak en az ağırlık kaybı katkısız cam-seramiklerde (A_0) görülmektedir. Daha sonra da genel olarak feldispat miktarının artmasıyla ağırlık kayıpları azalmaktadır.

Bazalt cam-seramiklerinin % 5 NaOH ve 0,02 N Na_2CO_3 ortamlarındaki korozyon davranışlarının kristallenme sıcaklığı ve feldispat ilavesi ile değişimleri sırasıyla Şekil 5.29 ve 5.31'de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi % 5 HCl'dekine benzer olarak en az ağırlık kaybı katkısız cam-seramiklerdedir (A_0). En fazla ağırlık kaybı 800 °C'de ısıtma işlem görmüş cam-seramiklerde gözlenmekte olup, kristallenme sıcaklığının ve feldispat oranının artmasıyla ağırlık kayıpları azalmaktadır.

Bazalt cam ve cam-seramiklerinin alkali ortamlardaki ağırlık kayıpları, asidik ortama göre (% 5 HCl) daha fazladır. Bazalt camlarının alkali ortamlardaki dayanımları bileşimlerinde bulunan TiO_2 , MnO , Al_2O_3 ve $FeO+Fe_2O_3$ 'ün bulunmasıyla artmaktadır [113,114]. Camdaki Al_2O_3 ve TiO_2 alkali korozyonunu yavaşlatır [114]. Alkalilere karşı en iyi dayanımı A_0 serisi göstermektedir. Katkısız A_0 serisinde $FeO + Fe_2O_3$ ve TiO_2 , katkılılara göre daha yüksek olduğu için alkalilere karşı kimyasal dayanımları daha iyidir. Ayrıca yüksek demir ve alkali içeriği nedeniyle A_0 serisi daha kolay kristallenip, kristallenen numunelerde daha az kalıntı cam fazı vermektedir. Feldispatlı serilerin alkali dayanımları, katkısızlara göre biraz daha azdır. Bu durum, feldispatlı grupların yüksek Al_2O_3 ve SiO_2 , düşük alkali ve demir içeriği nedeniyle daha zor kristallenerek ısıtma işlemlerde A_0 'a göre daha fazla kalıntı cam fazı bırakmalarından kaynaklanmaktadır. Feldispatlı gruplar içerisinde de

alkalilere karşı en iyi dayanımı A_3 serisi vermekte olup, feldispat içeriğinin artması ile alkali dayanımlarında bir artış gözlenmektedir. Feldispat ilavesiyle alkali korozyonunu yavaşlatan Al_2O_3 'ün artmasıyla [114] beraber, ağırlık kayıplarında bir düşüş oluşmaktadır.

Kimyasal dayanım deneylerinde en az ağırlık kayıpları % 5 HCl ortamında yapılanlarda tesbit edilmiştir. Bazalt cam-seramiklerinin asidik ortamdaki kimyasal dayanımlarının daha iyi olması, HCl'de çözünmeyen piroksen (diopsidik ojit) kristallerinin mevcudiyetinden dolayıdır [108]. Bazalt camlarının ve ısıl işlemlerde kristallenmeden kalan kalıntı cam fazların silika şebeke yapısında mevcut alkaliler HCl çözeltisi tarafından alınmaktadır. Sonuçta kalan silika iskelet yapısı % 0,2 - 0,4 oranlarında bazı empüriteleri içeren $SiO_2.nH_2O$ bileşiminde olan silika jel şeklindedir [115]. HCl çözeltisindeki reaksiyon sırasında camdan çözölmüş olan alkali iyonlar, hidrojen iyonları ile yer değiştirirler [7,115]. Bu yer değiştirme ile şebeke yapısındaki boşluklar doldurulmakta (hidrojen ile), fakat silika şebeke yapısı bozulmamakta ve daima orjinal geometrik şeklinde kalmaktadır. Bu yer değiştirme sonucunda alkali iyonları çözeltideki klor iyonları (Cl^-) ile birleşerek NaCl, KCl, $MgCl_2$ ve $CaCl_2$ 'ü oluşturur [115].

Feldispat ilavesi ile bazalt camlarındaki SiO_2 ve Al_2O_3 miktarı artıp, alkali miktarı azaldığı için HCl ile olan reaksiyon sonucu alkalilerle hidrojen iyonlarının yer değiştirmesi daha az olacaktır. Bu sebeble, feldispatlı serilerin % 5 HCl ortamındaki reaksiyonlarında en fazla ağırlık kaybı A_1 'de, en az da A_3 'de gözlenmektedir. Feldispatlı gruplara göre katkısız A_6 serisinin SiO_2 ve Al_2O_3 miktarı düşük alkali miktarı daha yüksek olduğu için, nispeten zayıf bağ yapısının oluşması ile daha kolay kristallenme olduğundan dolayı ısıl işlemlerle kristallenen faz miktarı daha fazla olmaktadır. Böylece, A_6 'ın HCl ortamındaki kimyasal dayanımı feldispatlı gruplara göre daha iyi olup, ağırlık kaybı daha azdır.

Tablo 5.14'de bazalt cam ve cam-seramiklerinin kimyasal dayanımlarının bazı cam ve cam-seramik malzemelerle karşılaştırılması verilmiştir.

Bazalt cam ve cam-seramiklerinin % 5 HCl ve % 5 NaOH ortamlarındaki kimyasal dayanımları literatürle uyum içerisindedir. Özellikle katkısız cam ve cam-seramiklerde bu uyum daha belirgin iken, feldispat ilavesiyle biraz sapma göstermektedir. Artan feldispat oranıyla birlikte kalıntı cam fazında alkali içeriğinin azalması, SiO_2 ve Al_2O_3 'ün artarak daha kuvvetli bağ yapısı oluşturması sonucunda

ağırlık kayıpları azalmakta ve literatürdekilere yakın değerler göstermektedir. Fakat, literatürde % 5 NaOH ortamında 95 °C'de bazalt cam-seramiklerinin kimyasal dayanımları cam hallerine göre bir azalma sergilerken, deneylerde kristal yapıdaki cam-seramiklerin kimyasal dayanımlarının daha iyi olduğu tesbit edilmiştir. Örneğin A₀'ın % 5 NaOH'da 95 °C'deki ağırlık kaybı 1,187 mg/cm² iken, 1100 °C'de ısı işlem görmüş halinin 0,986 mg/cm²'dir. Literatürde ise aynı şartlarda bazalt camının ağırlık kaybı 1,10 mg/cm², cam-seramiğinki de 1,20 mg/cm² olarak verilmekte olup, cam-seramiğin kimyasal dayanımında bir azalma görülmektedir [2].

Tablo 5.14 Bazalt cam ve cam-seramiklerinin kimyasal dayanımlarının bazı cam ve cam-seramik malzemelerle karşılaştırılması

Malzeme	Ağırlık kaybı (mg/cm ²)			Referans
	% 5 HCl (95 °C, 24 saat)	% 5 NaOH (95 °C, 6 saat)	0,02 N Na ₂ CO ₃ (95 °C, 6 saat)	
A ₀ cam	0,957	1,187	1,114	Mevcut çalışma
A ₀ cam-seramik	0,335 - 0,351	0,361 - 0,986	0,342 - 0,665	Mevcut çalışma
A ₁ cam	0,985 - 1,213	1,212 - 1,265	1,098 - 1,228	Mevcut çalışma
A ₁ cam-seramik	0,412 - 0,467	0,868 - 0,967	0,619 - 0,736	Mevcut çalışma
A ₂ cam	0,969 - 1,198	1,198 - 1,254	1,073 - 1,192	Mevcut çalışma
A ₂ cam-seramik	0,397 - 0,441	0,722 - 0,917	0,479 - 0,639	Mevcut çalışma
A ₃ cam	0,954 - 1,151	1,153 - 1,218	1,011 - 1,153	Mevcut çalışma
A ₃ cam-seramik	0,378 - 0,427	0,695 - 0,889	0,428 - 0,602	Mevcut çalışma
Bazalt camı	0,90	1,10	0,1	[2]
Bazalt cam-seramik	0,32	1,20	0,01	[2]
Soda kireç camı	0,05	0,8	1,5	[2]

Soda kireç camının % 5 HCl'deki ağırlık kaybı 0,05 mg/cm²'dir ve deneylerde bazalt cam ve cam-seramikleri için belirlenenlerden daha düşüktür. % 5 NaOH ortamında soda kireç camının kimyasal dayanımı bazalt cam ve cam-seramikleri için deneylerde tesbit edilenlerden daha iyi iken 0,02 Na₂CO₃'deki kimyasal dayanımı daha azdır.

Alümina silikat esaslı camların HCl ve NaOH ortamlarındaki kimyasal dayanımları çok iyidir. Çünkü bu tür camlarda mevcut olan sürekli camsı faz yapısı, kimyasal etkilere karşı çok etkili bir koruma sağlamaktadır. Bazalt cam-seramiklerinde koruyucu sürekli bir faz yapısı mevcut olmayıp, bu malzemelerdeki kristal fazlar sürekli bir camsı fazdan ziyade ayrı ayrı kısımlardaki kristaller şeklindedir. Camsı fazdaki alkali içeriğinin azalması da asit dayanımında artışa yol açmaktadır [64].

Genel olarak kimyasal dayanım testlerinde, bazalt cam-seramiklerinin kristallendirildiği ısıtılma sıcaklıklarının yükseltilmesiyle kimyasal dayanımlar artmaktadır. Tespit edilen kimyasal dayanımlar literatürle benzerlik göstermektedir.

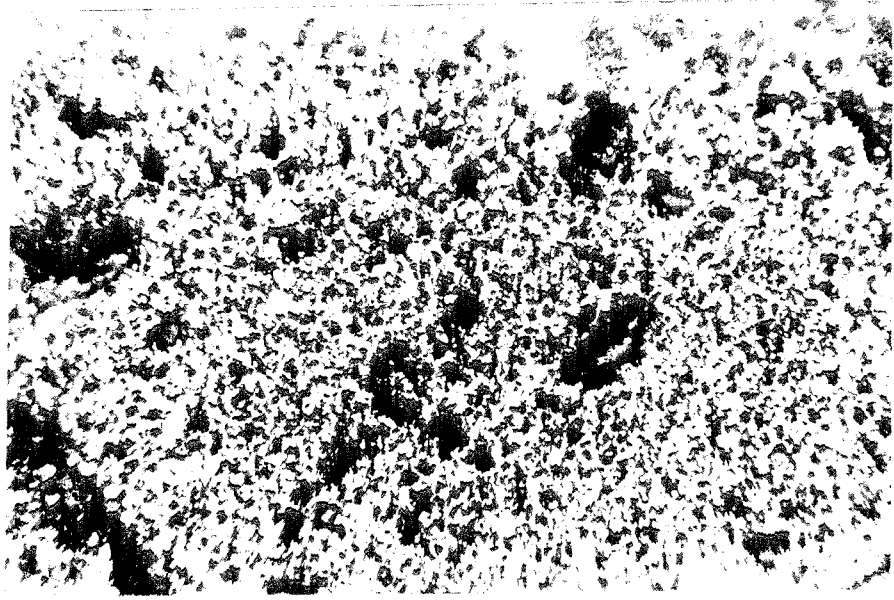
5.5 Refrakter Malzemelerde Cam Etkileşimi

Yapılan deneyler sonucunda refrakter potaların ortadan kesilmesi ile elde edilen iki yüzeyden bir tanesi curufla etkileşim bölgesinin alan hesabı için kullanılırken, diğer yüzey ise metalografik inceleme için kullanılmıştır. Şekil 5.32’de deney sonrası ortadan kesilen refrakterlerin bazalt camı ile etkileşim bölgelerinin fotoğrafla tesbit edilme çalışması görülmektedir.



Şekil 5.32 Bazalt camı ile refrakterlerin etkileşim bölgesinin fotoğrafla tesbit edilmesi.
a) Yüksek alüminalı alümina-silika refrakter, b) Direk bağlı magnezit-krom refrakter, c) Saf magnezit refrakter, d) Magnezit-krom refrakter.

Şekil 5.32’den de görüldüğü gibi çıplak gözle yapılan ilk incelemede en az cam etkileşiminin magnezit-krom refrakterlerde, en çok da saf magnezit refrakterlerde olduğu tesbit edilmiştir. Yüksek alüminalı alümina-silika refrakterlerde bir miktar etkileşim olurken, direk bağlı magnezit-kromda refrakterlerin bazalt camları tarafından yenildiği görülmektedir. Cam etkileşim bölgelerinin metalografik incelemelerinde çekilen mikroyapı fotoğrafları da aşağıda verilmiştir.



(a)



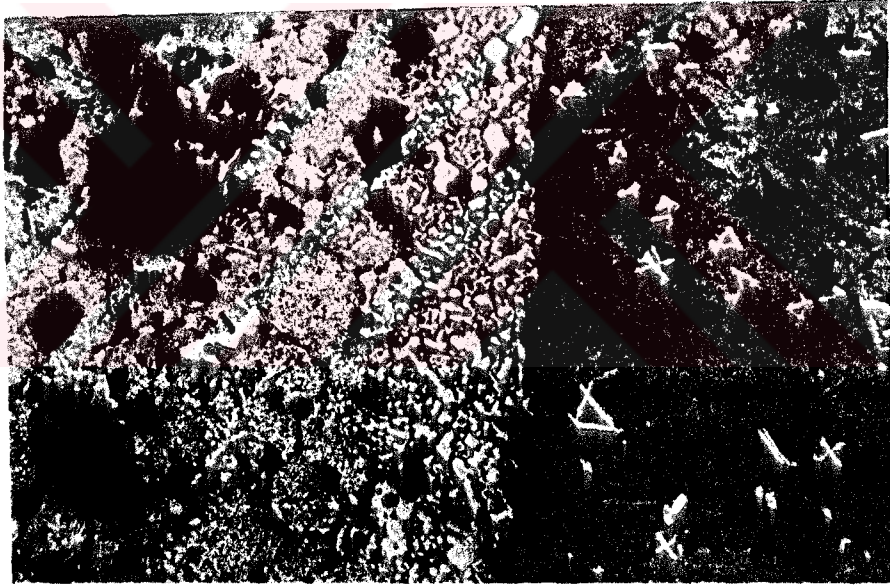
(b)

Şekil 5.33 a) Yüksek alüminalı alumina-silika refrakter tuğla, b) Bazalt camı ile etkileşmiş bölge.

Yüksek alüminalı alumina-silika refrakterler ile bazalt camı etkileşmektedir (Şekil 5.33b). Bazalt camı refrakter tuğla üzerinde tane sınırlarında yer alarak bir etkileşim oluşturmaktadır. Cam-refrakter arasında bir arayüzey oluşmamış ve refraktere doğru bir sızma meydana gelmiştir.

160 μm

(a)

80 μm

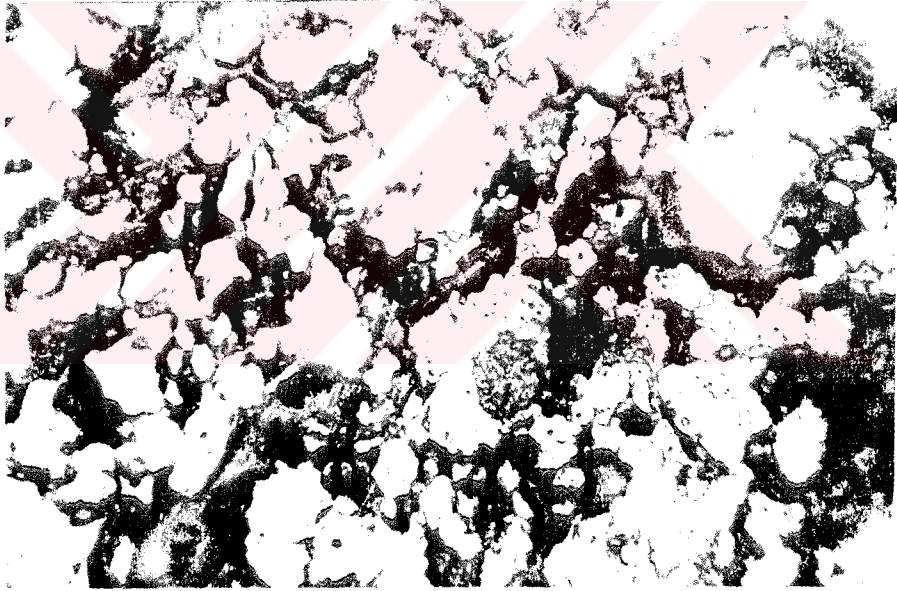
(b)

Şekil 5.34 a) Direk bağlı magnezit-krom refrakter tuğla, b) Bazalt camı ile etkileşmiş bölge.

Direk bağlı magnezit-krom refrakterlerde çok düzgün bir arayüzey oluşmaktadır (Şekil 5.34b). Bazalt camı refrakter tanelerine sızmamış, refrakter cam arayüzeyinde ince bir tabaka halinde bir etkileşim bölgesi oluşmuştur.



(a)

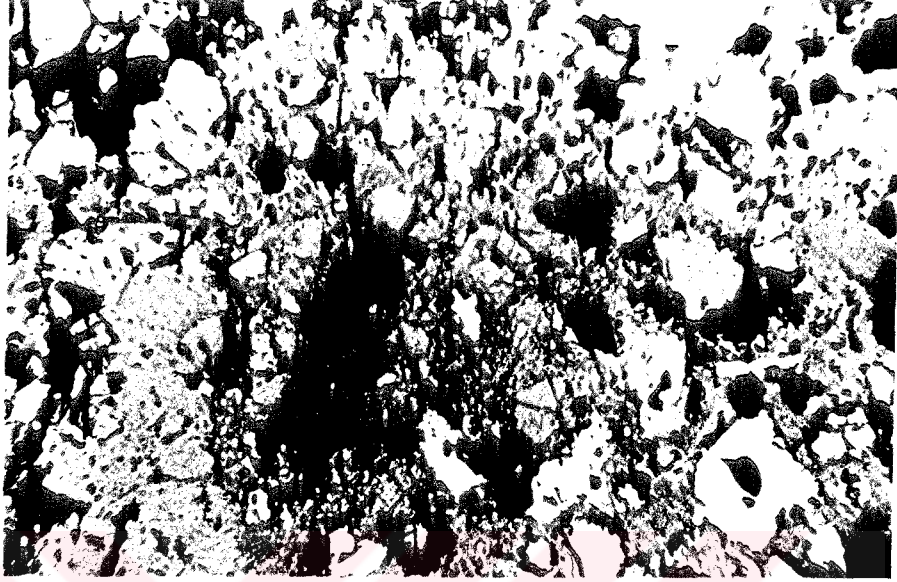


(b)

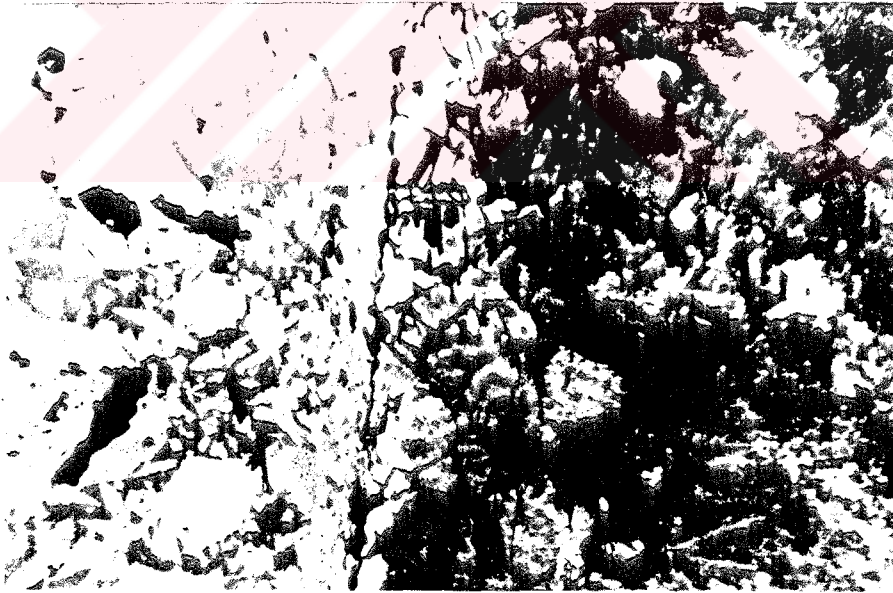
Şekil 5.35 a) Saf magnezit refrakter tuğla, b) Bazalt camı ile etkileşmiş bölge.

Saf magnezit refrakterlerde bazalt camı bir arayüzey oluşturmaktan ziyade tüm refraktere yayılan bir sızma ve etkileşim göstermektedir (Şekil 5.35b). Şekil 5.32 'de saf magnezit dışındakilerde pota oluşturmak için açılan delikte katılaştıran bir cam bölgesi görülürken, saf magnezitte bu delikte hiçbir camın kalmadığı tamamen

refraktere nüfuz ettiği görülmektedir. Şekil 5.35b’de görüldüğü gibi bazalt camı tüm refraktere nüfuz ederek refrakter tuğla üzerinde tane sınırlarında ve tanelerin üzerinde yer alarak bir etkileşim göstermektedir.



(a)



(b)

Şekil 5.36 a) Magnezit-krom refrakter tuğla, b) Bazalt camı ile etkileşmiş bölge.

Magnezit-krom refrakter tuğlalarla bazalt camı hemen hemen hiçbir reaksiyona girmeyip, etkileşmemektedir (Şekil 5.36b). Şekilden de görüldüğü gibi refrakter tanelerin üzerinde hiç bir sızma olmayıp, çok belirgin bir hat boyunca refrakter ve cam ayrılmaktadır.

Şekil 5.32’de fotoğrafları verilen ortadan kesilmiş refrakter potaların yüzeyinde cam etkileşim alanının ölçülmesi, Bölüm 4.9’da bahsedilen yüzey alan hesabı ile yapılmıştır. Elde edilen cam etkileşim bölgelerinin alan hesabı değerleri Tablo 5.15’de verilmiştir.

Tablo 5.15 Refrakter tuğlalarla bazalt camı etkileşim değerleri.

Tuğla kod no	Refrakter çeşidi	Yüzey alanı ölçüm değerleri (mm ²)
1	Direk bağlı magnezit-krom	498
2	Yüksek alüminalı alümina-silika	588
3	Saf magnezit	1442
4	Magnezit-krom	42

Tablodan görüldüğü gibi en çok etkileşme saf magnezitde, daha sonra da sırasıyla yüksek alüminalı alümina-silika ve direk bağlı magnezit-krom refrakter tuğlalarda meydana gelmektedir. En az refrakter bazalt camı etkileşimi de magnezit-krom refrakterlerdedir. Fakat, bu sonuçlar (Tablo 5.15) tam reaksiyonları yansıtmamaktadır. Pota yöntemi ile yapılan alan ölçümlerine göre bu değerler doğru iken, yüksek alüminalı alümina-silika ve saf magnezit refrakterlerde, cam-refrakter arayüzeyinden ziyade, refrakterlere doğru sızma ve gözeneklerin cam-tarafından doldurulması sözkonusudur. Bu durum, saf magnezit refrakterlerde daha belirgindir (Şekil 5.35).

Cam-refrakter etkileşimi üzerine refrakterlerin porozite miktarı etki etmemiştir. Tablo 4.8 incelendiğinde, deneylerde kullanılan refrakterlerin yaklaşık olarak aynı porozite miktarına sahip oldukları görülmektedir. Bu sebeble, refrakterler birbirine yakın poroziteye sahip oldukları için porozitenin etkisi görülmemiştir.

Arayüzey oluşmadan meydana gelen bu sızmanın ve gözeneklerin cam tarafından doldurulmasının sebeplerinin; temas açısının çok düşük olmasıyla camın refrakterleri ıslatması, porozite miktarının % olarak yaklaşık aynı olmasına rağmen gözenek boyut dağılımının daha büyük olması, refrakterin veya içerisindeki bağlayıcı fazların 1450 °C’deki davranışlarının farklı olması şeklinde olabileceği düşünülmektedir.

Bu sonuçlardan (Tablo 5.15), endüstriyel çaplı bir uygulamada bazalt camlarının ergitilmesi için kullanılabilecek en uygun refrakterin magnezit krom olduğu görülmektedir.

5.6 Bazalt Cam-Seramiklerinin Mikroyapıları

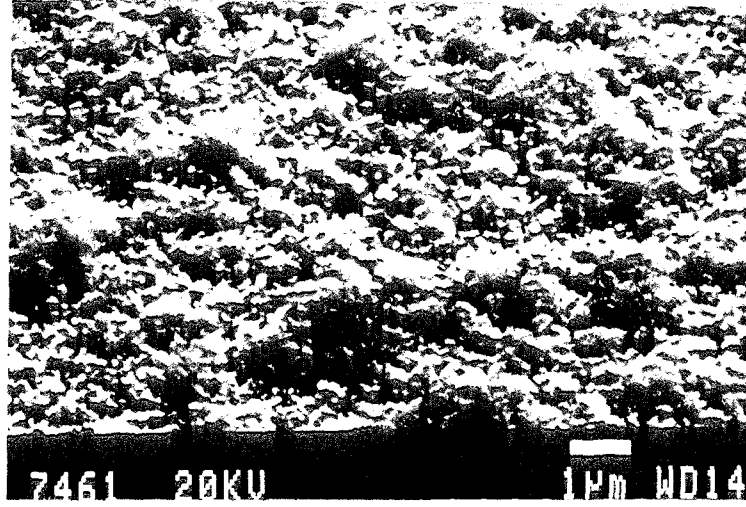
Bazalt cam-seramiklerinin mikroyapılarından, oluşan kristallerin çok küçük olduğu ve açık bir şekilde belirgin olmadıkları görülmektedir. Bu durum bazalt cam-seramiklerinin tipik bir karakteristiği olup, daha önce farklı Ülke bazaltları ile çalışanlar tarafından da gözlenmiştir [2,65].

Bazalt camlarında hiçbir çekirdeklendirici kullanılmadan çok küçük kristallerden oluşan kristalin mikroyapının eldesi, bu malzemelere önemli bir avantaj sağlamaktadır. Bazalt cam-seramiklerinin mikroyapı çalışmalarında herhangi bir yüzey çekirdeklenmesine rastlanılmamış, çekirdeklenme mekanizmasının homojen çekirdeklenme olduğu ve bunun sonucunda da hacim kristallenmesinin gerçekleştiği tesbit edilmiştir. Bu tesbit, DTA çalışmaları ile yapılan kristallenme kinetiği sonuçları tarafından da desteklenmektedir.

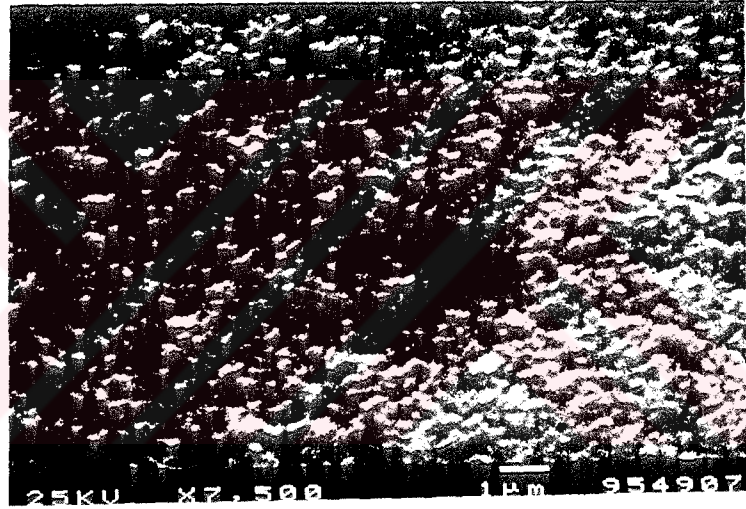
Hacim kristallenmesini sağlayan mekanizmanın bazalt bileşiminde bulunan $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ile direk bir bağlantısı vardır. Literatürde, yüksek miktarlarda demir içeren bazaltlardan üretilen camlarda ilk çökelen çekirdeklerin manyetit (Fe_3O_4) olduğu, oluşan kristal fazların da bu çekirdekler üzerinde büyüdüğü belirtilmektedir [2,65]. 600-650 °C arasında meydana gelen manyetit çekirdeklenmesinin başlangıcında cam fazından Fe^{+3} iyonları uzaklaşmaya başlamakta ve manyetit kristallerini oluşturmaktadır [109]. Bazalt camında bulunan Fe^{+3} iyonlarının miktarının yüksek olması, çökelen manyetit miktarını da artırmaktadır [2]. Manyetitin çekirdeklenme hızı, cam matriksde bulunan demire bağlıdır. Çökelleme meydana geldikçe camsı fazdaki demir miktarı zamanla azalmakta, böylece çekirdeklenme hızıda kendiliğinden yavaşlayıp sifıra yaklaşmaktadır [110]. 700 °C'nin üzerinde manyetit yapısı Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi katyonlar tarafından bozulmakta ve diğer kristal fazları oluşturmaktadır [109].

Literatürde verilen bilgiler ışığında, bazalt camlarının kristallendirilmesinde çökelen çekirdeklerin manyetit olduğu, oluşan kristal fazların bu çekirdekler üzerinde büyüyerek XRD çalışmalarında belirlenen diopsitik-ojit fazını oluşturduğu düşünülmektedir.

A₀ bazalt cam-seramikleri



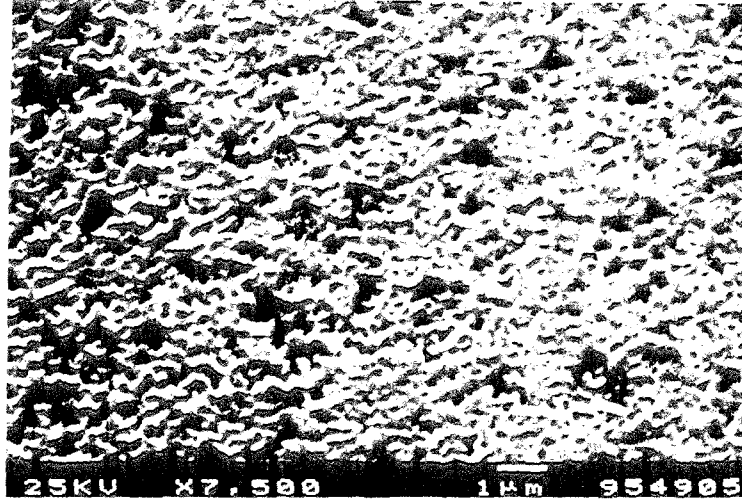
(a)



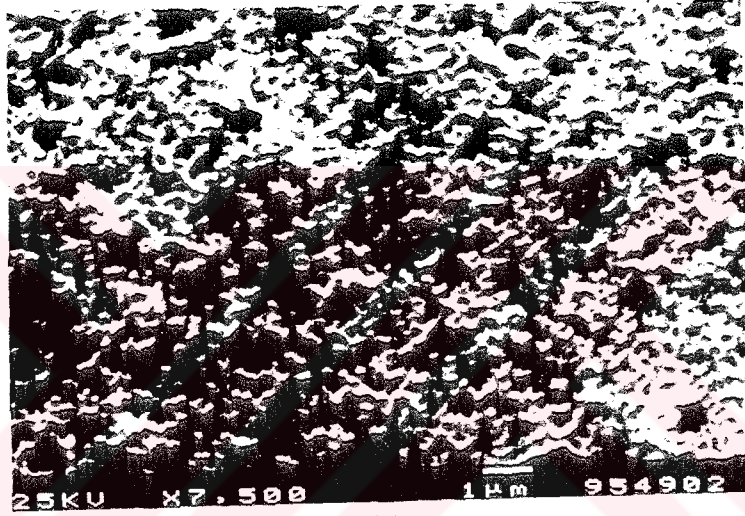
(b)

Şekil 5.37 A₀ bazalt cam-seramiklerinin SEM ikincil elektron görüntüleri.

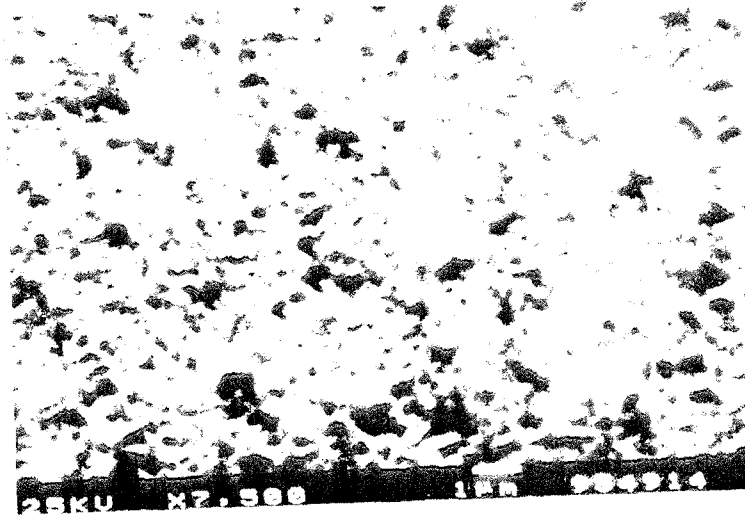
- a) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 1 saat kristal büyüme
- b) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 4 saat kristal büyüme
- c) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 1 saat kristal büyüme
- d) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 4 saat kristal büyüme
- e) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 5 saat kristal büyüme



(c)



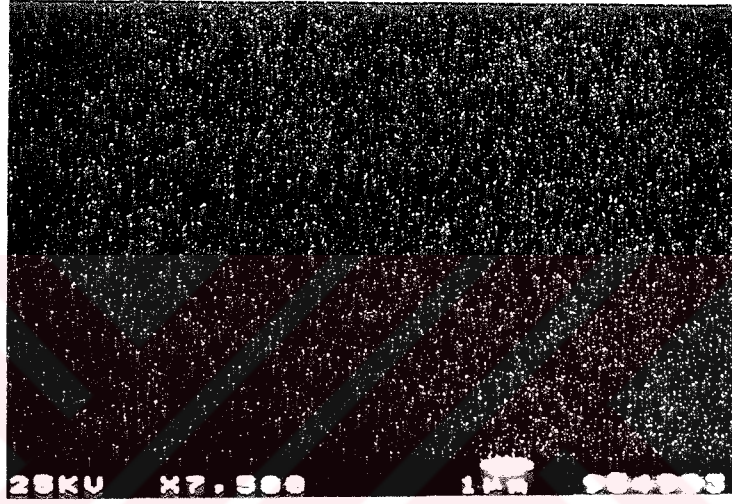
(d)



(e)

Şekil 5.37 (Devam)

Şekil 5.37a’da görülen mikroyapı, düzenli dağılmış çok küçük boyutlarda gelişigüzel şekilli kabarcıklar şeklindeki kristallerden oluşmaktadır ve ortalama boyutları yaklaşık olarak 1 μm ’dir. Kristal büyütme süresinin arttırılması ile bu kabarcıklı mikroyapı kaybolmakta ve daha düzenli dağılmış, çok hafif irileşen görünümde bir mikroyapı elde edilmektedir (Şekil 5.37b). Kristal büyütme sıcaklığının arttırılması ile, kabarcıklar şeklindeki mikroyapı tekrar oluşmakla birlikte, daha düzenli ve daha küçük boyutlardadır (Şekil 5.37c). 1000 $^{\circ}\text{C}$ ’de yapılan kristal büyütme işleminde sürenin arttırılması ile kabarcıklı mikroyapı kaybolmaya başlamakta ve mikroyapıda çok hafif bir irileşme gözlenmektedir (Şekil 5.37d,e).

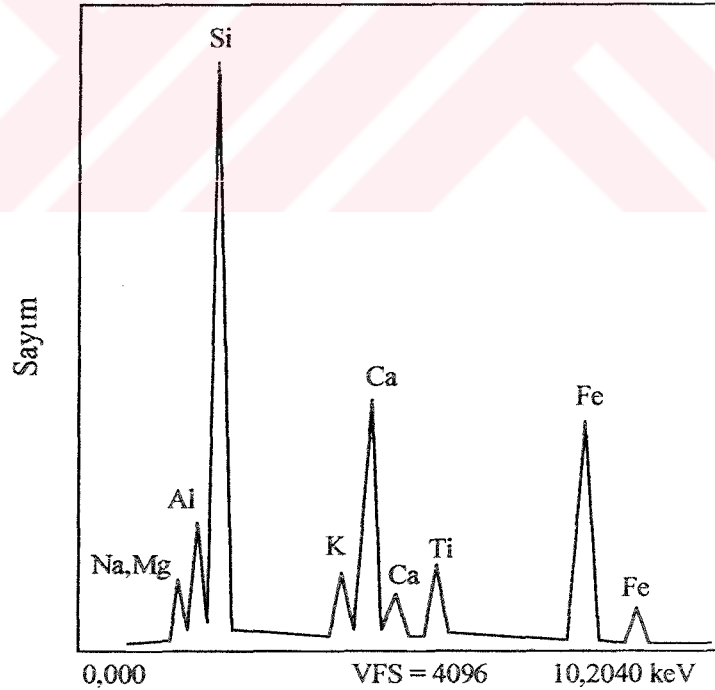


Şekil 5.38 700 $^{\circ}\text{C}$ ’de 1 saat çekirdeklenme + 1000 $^{\circ}\text{C}$ ’de 4 saat kristal büyütme ısı işlemine tabi tutulan A_0 cam-seramiğinin Fe elementi x-ışınları SEM görüntüsü.

Şekil 5.38’de 700 $^{\circ}\text{C}$ ’de 1 saat çekirdeklenme + 1000 $^{\circ}\text{C}$ ’de 4 saat kristal büyütme ısı işlemine tabi tutulan A_0 cam-seramiğinin Fe elementi x-ışınları SEM görüntüsü verilmiştir. Görüldüğü gibi çok düzenli ve sık bir demir dağılımı vardır. Bu elementel demirin, manyetite (Fe_3O_4) ait olduğu düşünülmektedir. Literatürde oluşan ilk çekirdeklerin manyetit olduğu, kristallerin bunların üzerinde büyüdüğü [2,65] ve piroksen kristallerinin manyetit çekirdeği etrafında dizildikleri belirtilmiştir [64]. Bu demir çekirdeklerinin çok sık bir dağılımı olduğu için, ısı işlem sıcaklık ve süresinin değiştirilmesi kristallerin boyutlarında önemli bir değişime neden olmamaktadır. Çünkü, manyetit çekirdeği etrafında diopsidik-ojit kristallerinin büyüyebileceği bir alan yoktur. Çekirdekler birbirine çok yakındır. Şekil 5.37’de bu durum açıkça görülmektedir. Isıl işlem sıcaklık ve süresinin arttırılması ile mikroyapılarda çok belirgin bir değişim olmamakta ve etkin bir kristal büyümesi

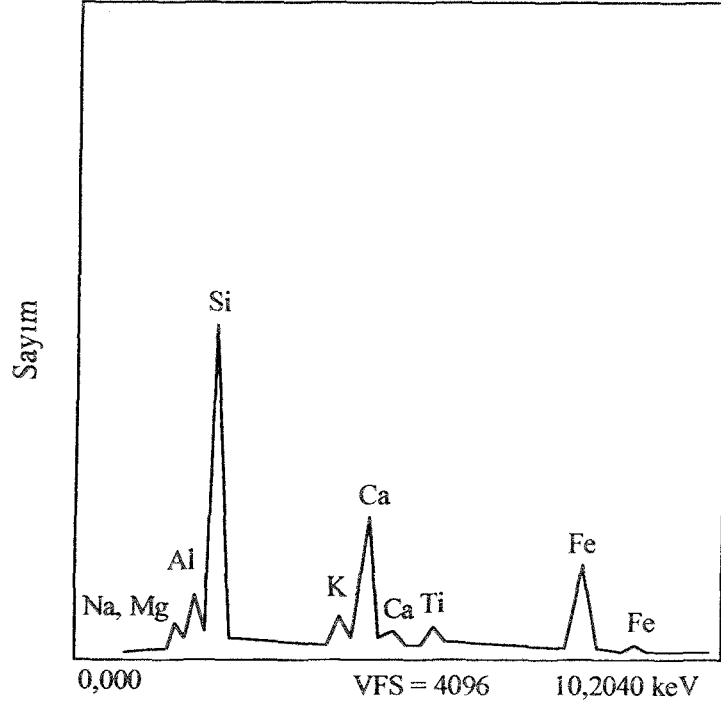
gerçekleşmemekte, sadece gelişigüzel boyutlu düzensiz kabarcıklardan daha düzenli ve ince dağılmış bir mikroyapıya geçiş olmaktadır.

A₀ bazalt cam-seramiklerinin SEM’de Elektron Mikroprop Analizleri (EMA) yapılmıştır. Şekil 5.39’da 700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C’de 1 saat kristal büyütme ısı işlemine tabi tutulan A₀ cam-seramiğinin EMA sonuçları verilmiştir. Şekildeki EMA, Şekil 5.37c’deki görüntü üzerinden alınmıştır. Şekil 5.37c’deki SEM görüntüsünün EMA’i incelendiğinde, açık ve koyu renkli bölgelerin elementel dağılımlarında küçük farklılıkların olduğu görülmektedir. Açık renkli bölgelerin EMA’nde en şiddetli pikler sırasıyla Si, Ca, Fe, Al, Ti, K ve Mg, koyu renkli bölgelerde de Si, Ca, Fe, Al, K, Mg ve Ti’dir. Hem koyu hem de açık renkli bölgelerdeki elementlerin pik şiddetlerinin sıralaması yaklaşık olarak aynı iken, açık renkli bölgedekilerin şiddetleri biraz daha fazla, yani bu pikler biraz daha uzundur. Özellikle diopsidik-ojit fazını oluşturan Si, Fe, Al, Mg ve Ca’un piklerinin açık renkli bölgelerde daha uzun olması, açık renkli bölgelerin kristal fazlara ait olduğunu düşündürmektedir. Çekirdeklendirici görevi gören demirin pikinin açık renkli bölgede daha şiddetli olması bu görüşü desteklemektedir.



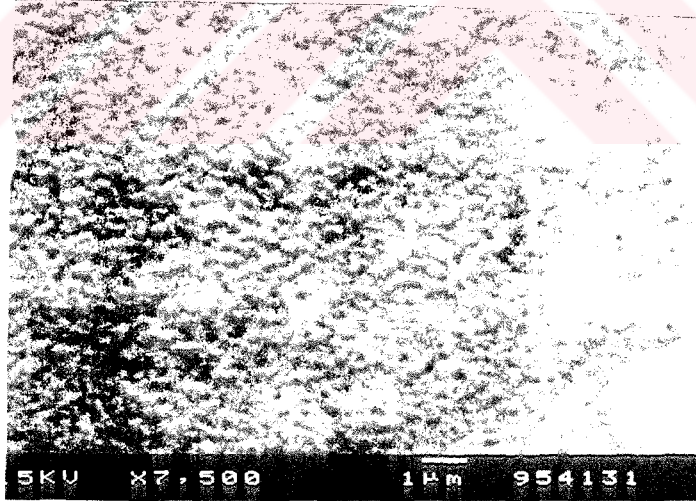
(a)

Şekil 5.39 700 °C’de 1saat çekirdeklenme + 1000 °C’de 1 saat kristal büyütme ısı işlemine uğratılan A₀ bazalt cam-seramiklerinin mikroyapıdaki, a) açık renkli bölgelerinin b) koyu renkli bölgelerinin elektron mikroprob analizi.



(b)

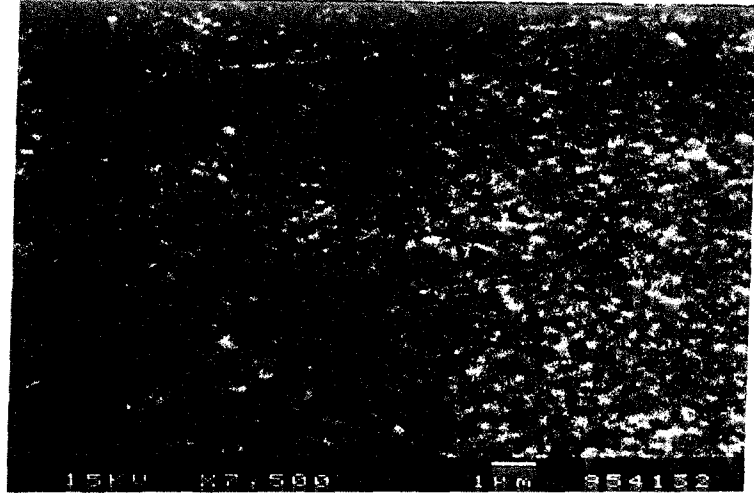
Şekil 5.39 (Devam)

A₁ bazalt cam-seramikleri

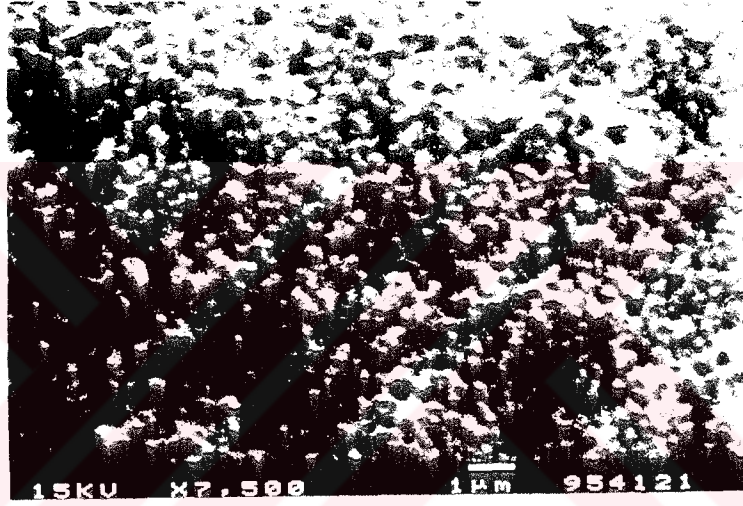
(a)

Şekil 5.40 A₁ bazalt cam-seramiklerinin SEM ikincil elektron görüntüleri.

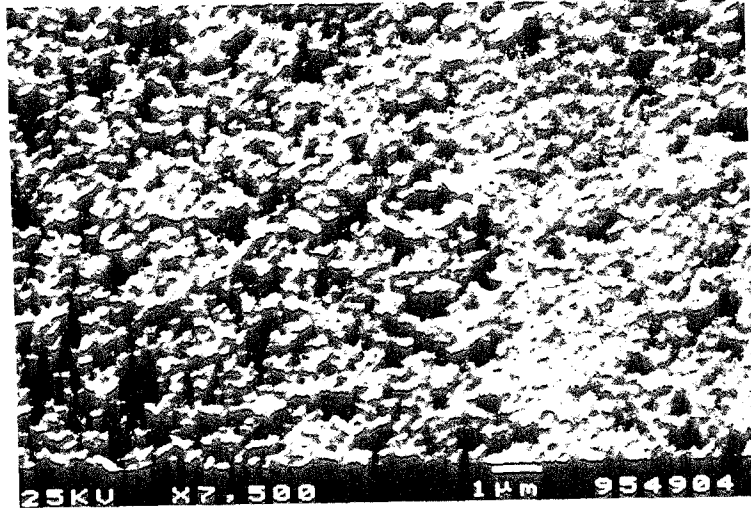
- a) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 1 saat kristal büyütme
- b) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 2 saat kristal büyütme
- c) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 3 saat kristal büyütme
- d) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 4 saat kristal büyütme



(b)



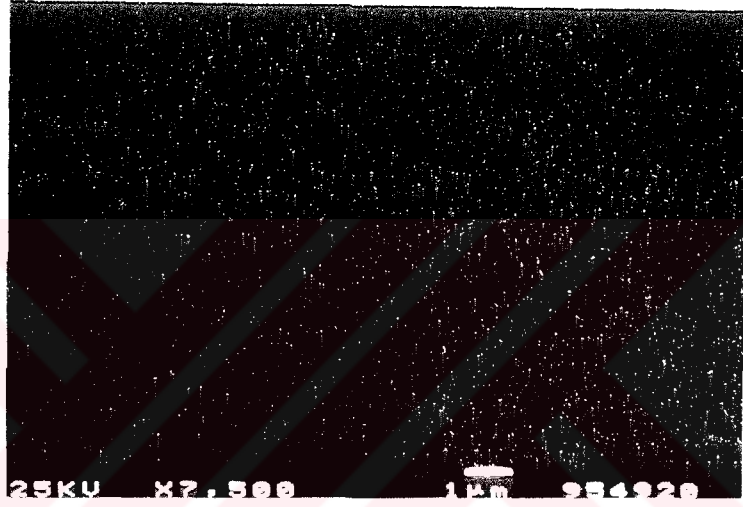
(c)



(d)

Şekil 5.40 (Devam)

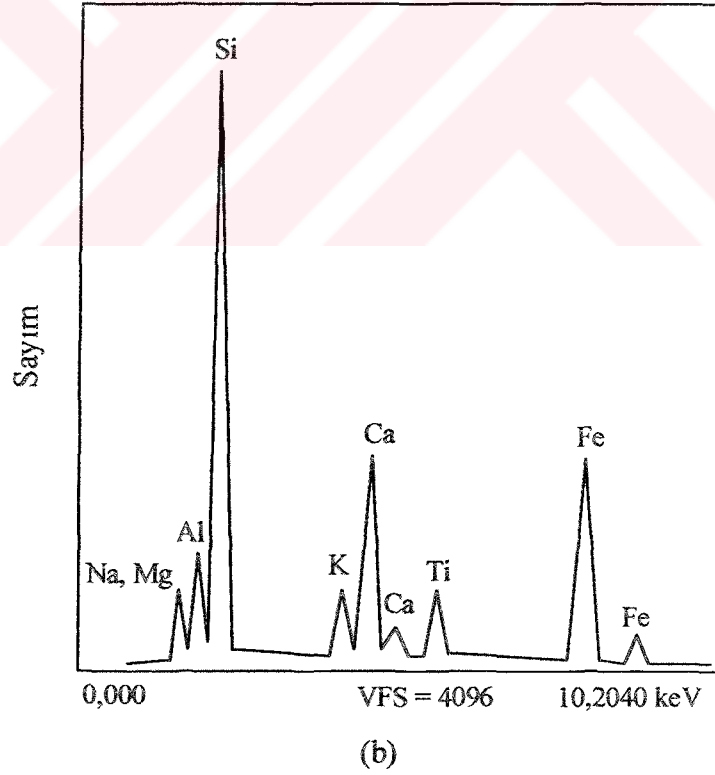
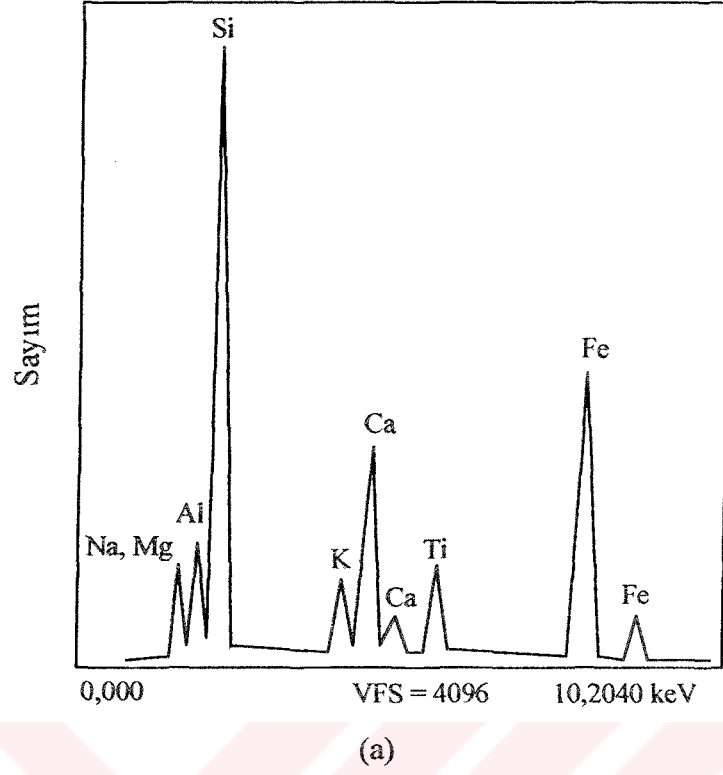
Şekil 5.40a, b ve c’de 700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C’de farklı sürelerde kristal büyütme ısıtma işlemlerine tabi tutulan A_1 cam-seramiğinin mikroyapıları görülmektedir. 1 saat kristal büyütmede (Şekil 5.40a) tam net bir mikroyapı görülmemektedir. Kristallerin çok küçük olmaları ve tam olarak oluşmamları sonucu bu şekilde bir mikroyapı elde edilmiştir. Kristal büyütme süresinin arttırılması ile mikroyapı daha belirginleşmekte (Şekil 5.40b, c), kristal büyütme sıcaklığının 1000 °C’ye sürenin de 4 saate çıkarılması ile daha net bir mikroyapı oluşmaktadır (Şekil 5.40d). Kristal büyütme süresinin ve sıcaklığının arttırılması ile kristallerde bir miktar büyüme olmaktadır. Fakat, oluşan kristaller yine de çok küçük olup ortalama boyutları 1µm civarındadır.



Şekil 5.41 700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C’de 4 saat kristal büyütme ısıtma işlemine tabi tutulan A_1 cam-seramiğinin Fe elementi x-ışınları SEM görüntüsü.

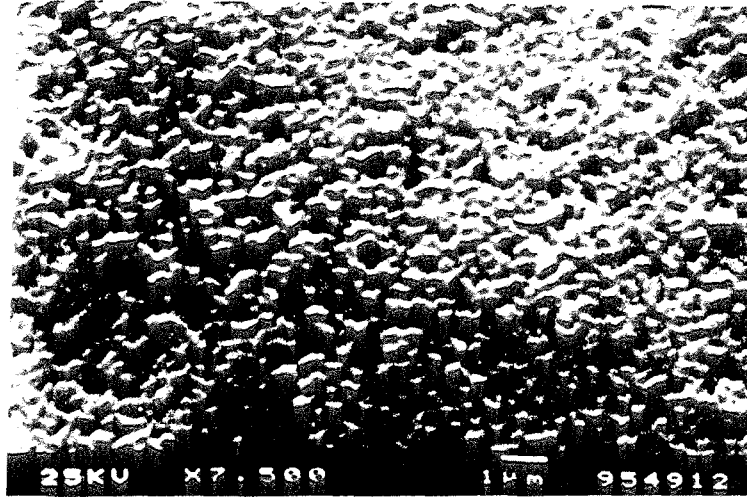
700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C’de 4 saat kristal büyütme ısıtma işlemine tabi tutulan A_1 cam-seramiğinin Fe elementi x-ışınları SEM görüntüsünün verildiği Şekil 5.41 incelendiğinde, A_0 cam-seramiklerindeki gibi yine çok sık bir demir dağılımı görülmektedir. Bu durum, kristallerin büyümeleri için yeterli bir hacim bulamayarak fazla bir büyüme gösterememelerine neden olmaktadır.

Şekil 5.42’de 700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C’de 4 saat kristal büyütme ısıtma işlemine tabi tutulan A_1 cam-seramiğinin EMA verilmiştir ve bu EMA Şekil 5.40d’deki görüntü üzerinden alınmıştır. Açık ve koyu renkli bölgelerin elementel pikleri yaklaşık olarak aynı iken Si, Fe, Al, Mg ve Ca’un pikleri açık renkli bölgede daha şiddetlidir.

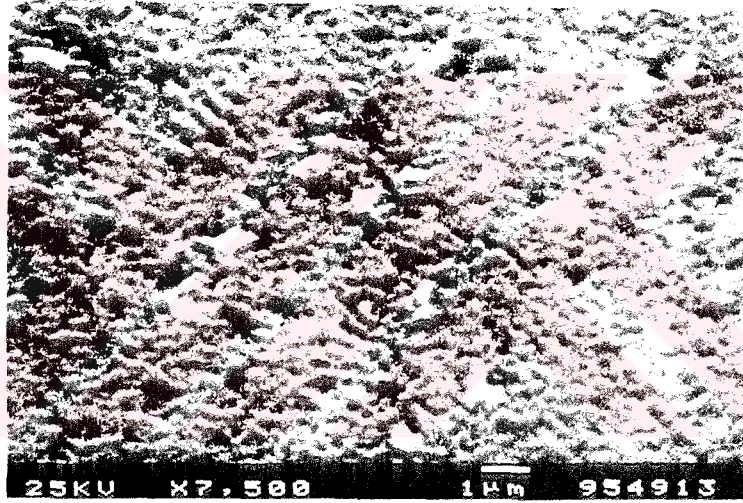


Şekil 5.42 700 °C’de 1saat çekirdeklenme + 1000 °C’de 4 saat kristal büyütme ısıtılmasına uğratılan A₁ bazalt cam-seramiklerinin mikroyapıdaki, a) açık renkli bölgelerinin b) koyu renkli bölgelerinin elektron mikroprob analizi.

A₂ bazalt cam-seramikleri



(a)

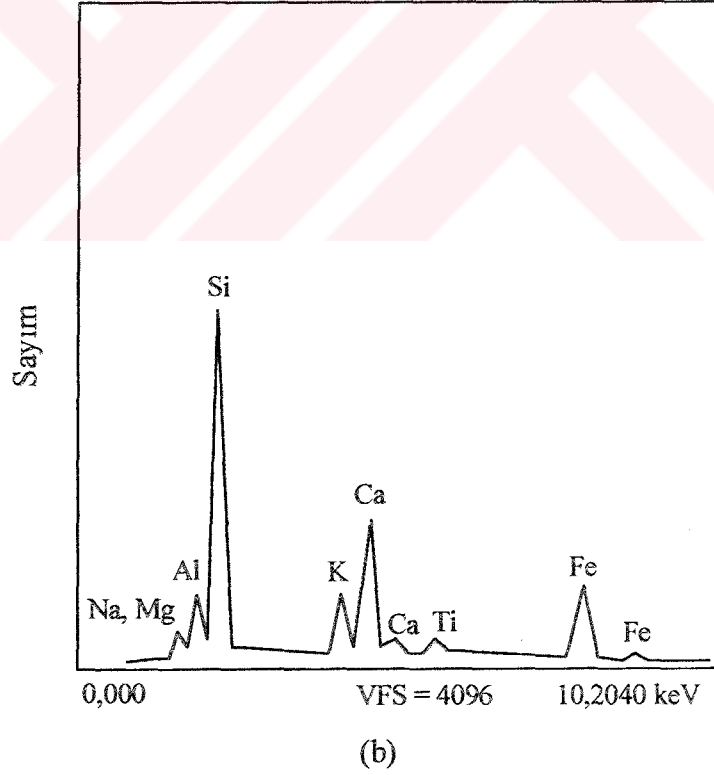
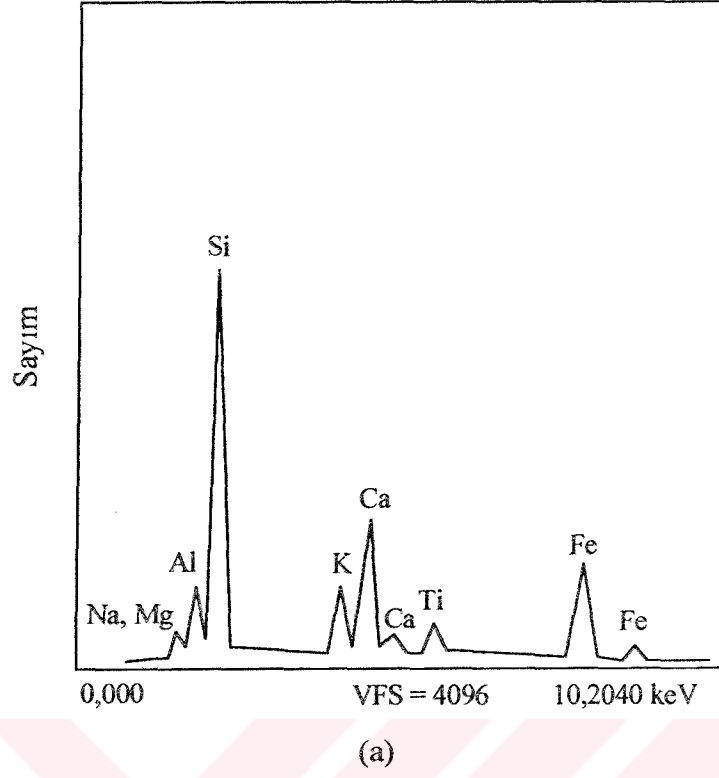


(b)

Şekil 5.43 A₂ bazalt cam-seramiklerinin SEM ikincil elektron görüntüleri.

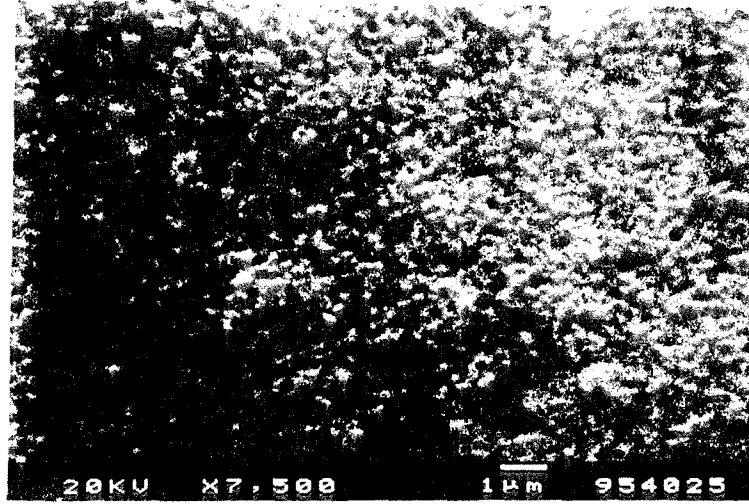
- a) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 4 saat kristal büyüme
- b) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 5 saat kristal büyüme

Şekil 5.43'de de tipik cam-seramik mikroyapıları görülmektedir. Kristal büyüme süresinin arttırılması ile kristallerde bir miktar büyüme meydana gelmektedir. Şekil 5.43a'daki SEM görüntüsünden alınan 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 4 saat kristal büyüme ısı işlemine uğratılan A₂ cam-seramiğinin EMA incelendiğinde (Şekil 5.44), açık renkli bölgelerdeki Si, Fe, Al, Mg ve Ca elementlerinin piklerinin daha şiddetli olduğu görülmektedir.

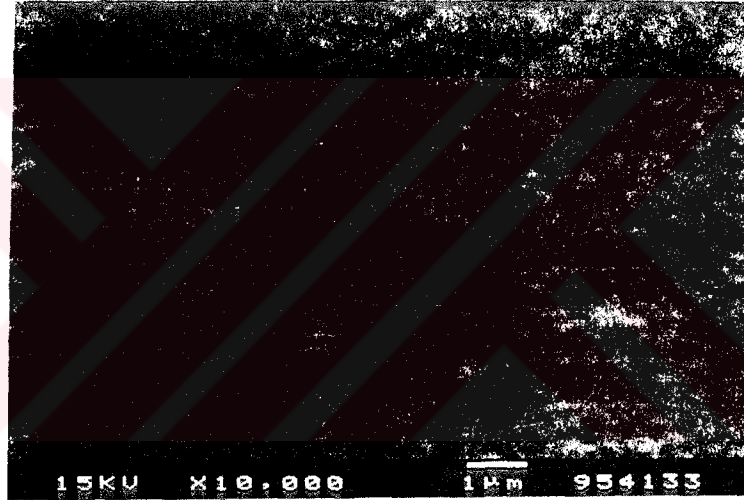


Şekil 5.44 700 °C'de 1saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 4 saat kristal büyütme ısıtılmasına uğratılan A₂ bazalt cam-seramiklerinin mikroyapıdaki, a) açık renkli bölgelerinin b) koyu renkli bölgelerinin elektron mikroprob analizi.

A₃ bazalt cam-seramikleri



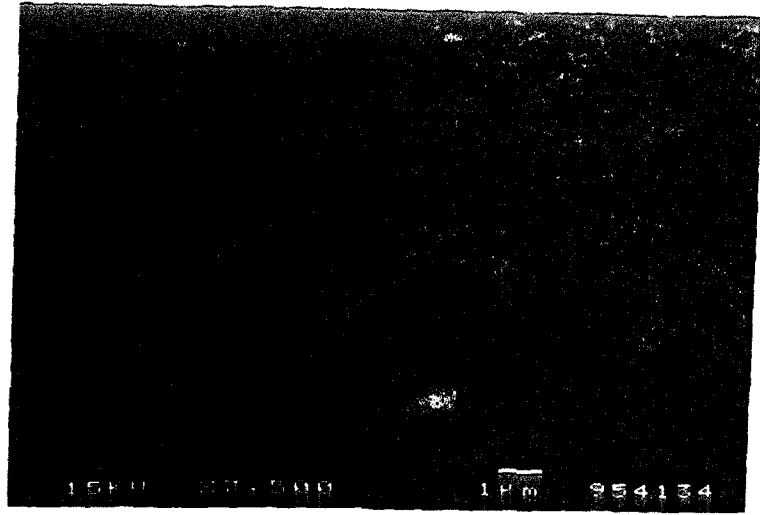
(a)



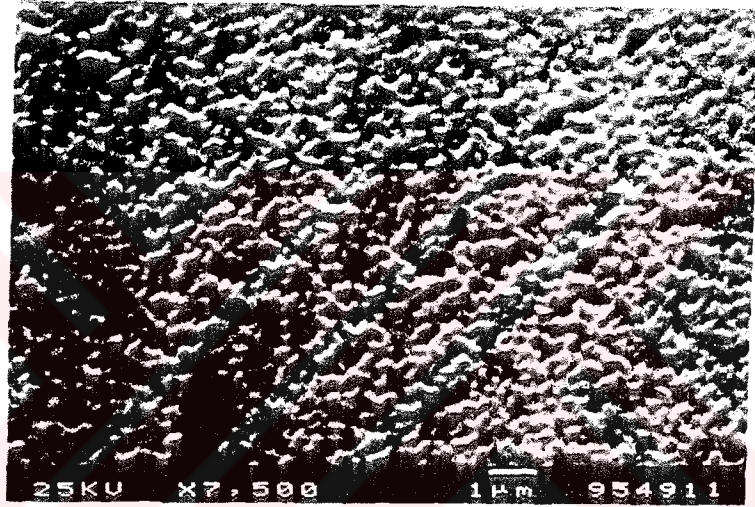
(b)

Şekil 5.45 A₃ bazalt cam-seramiklerinin SEM ikincil elektron görüntüleri.

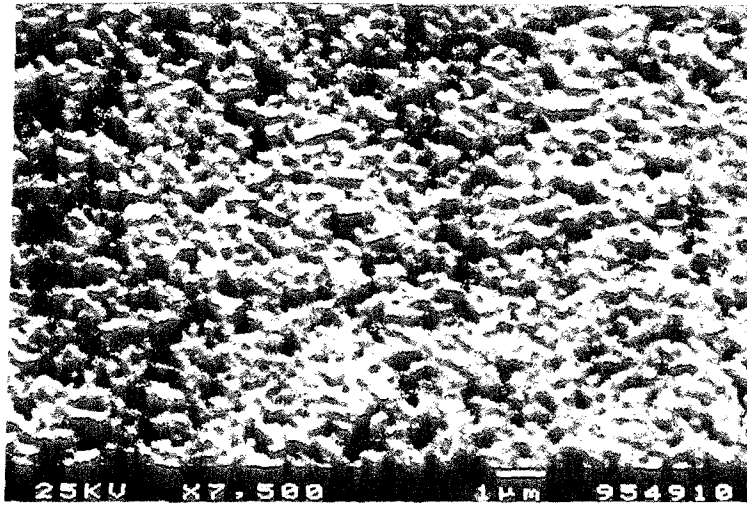
- a) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 1 saat kristal büyütme
- b) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 2 saat kristal büyütme
- c) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 3 saat kristal büyütme
- d) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 4 saat kristal büyütme
- e) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 5 saat kristal büyütme



(c)



(d)

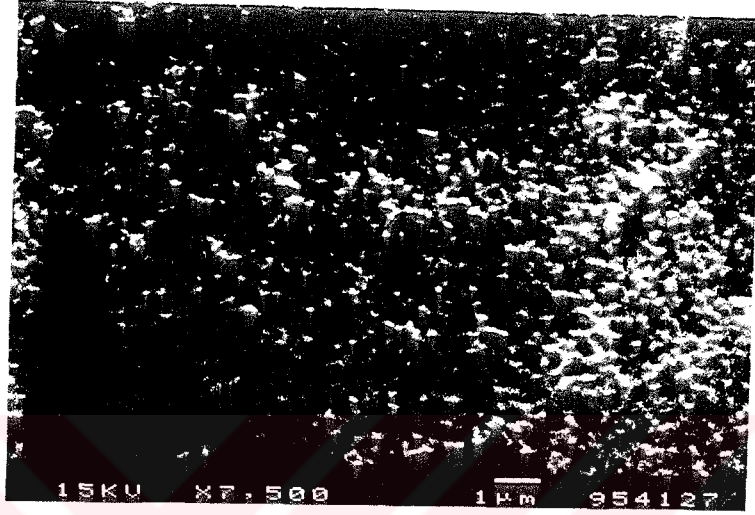


(e)

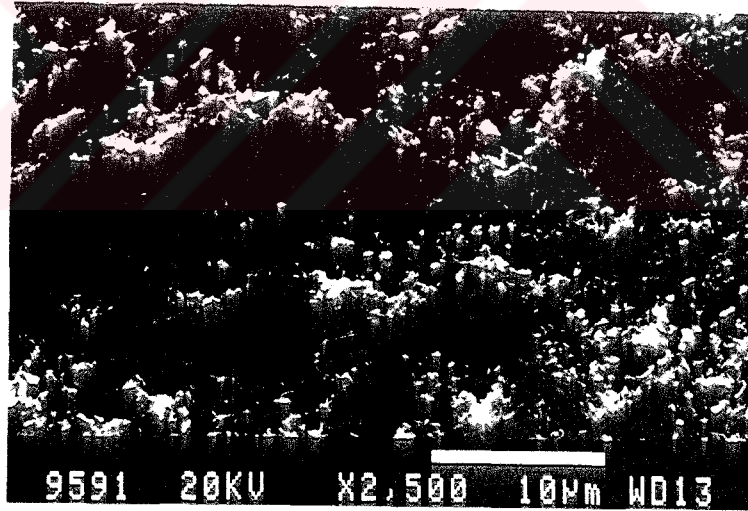
Şekil 5.45 (Devam)

Şekil 5.45a, b ve c'de çok küçük kristallerin bulunduğu ve kristal büyütme süresinin artışına paralel olarak bir miktar büyüyen kristallerin olduğu kristalin bir mikroyapı görülmektedir. Kristal büyütme sıcaklığının ve süresinin yükseltilmesiyle daha belirginleşen iri kristallerin olduğu bir mikroyapıya geçilmektedir (Şekil 3.45d, e).

A_s bazalt cam-seramikleri



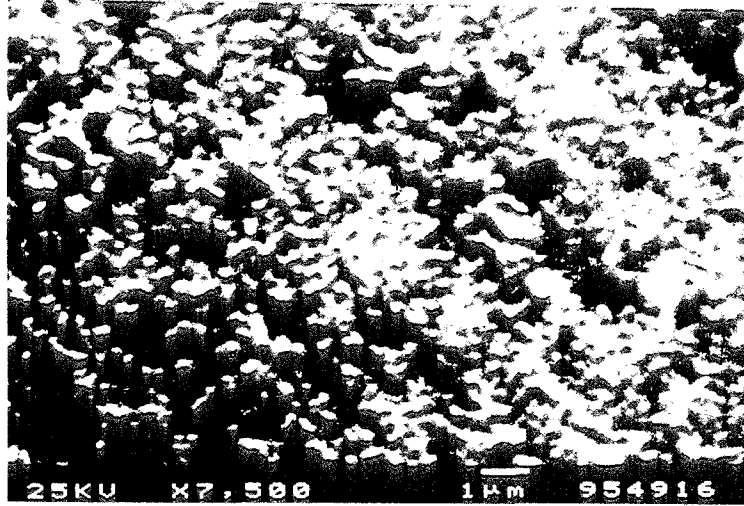
(a)



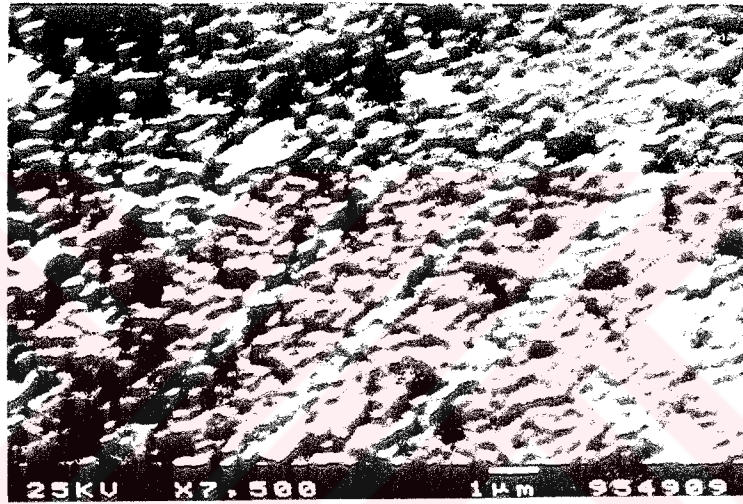
(b)

Şekil 5.46 A_s bazalt cam-seramiklerinin SEM ikincil elektron görüntüleri.

- a) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 2 saat kristal büyütme
- b) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 24 saat kristal büyütme
- c) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 4 saat kristal büyütme
- d) 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 5 saat kristal büyütme



(c)



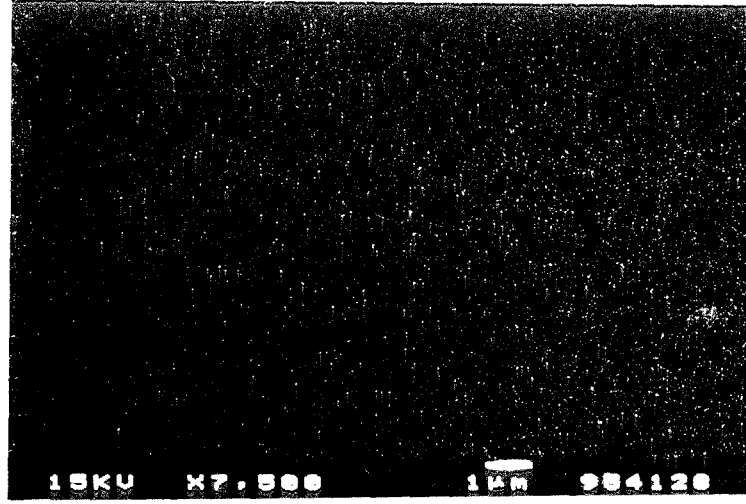
(d)

Şekil 5.46 (Devam)

Şekil 5.46a'da çok küçük kristallerden oluşan bir mikroyapı, Şekil 5.46b'de de kristal büyütmeye süresinin çok uzun olmasına paralel oluşan iri kristalin bir mikroyapı görülmektedir. Kristal büyütmeye süresinin 24 saat olması ile daha iri kristalin bir mikroyapı elde edilmesine karşılık, bu durum mekanik özelliklerde önemli bir değişikliğe neden olmamaktadır. Bu da, ne kadar büyüme olursa olsun mikroyapının çok küçük (μm boyutlarında) olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 5.46c ve d'de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yapılan kristal büyütmeyle ait mikroyapılar görülmektedir. Şekil 5.46a'ya göre daha kristalin ve iri kristalli bir yapı varken, Şekil 5.46b'ye göre kristaller daha küçüktür.

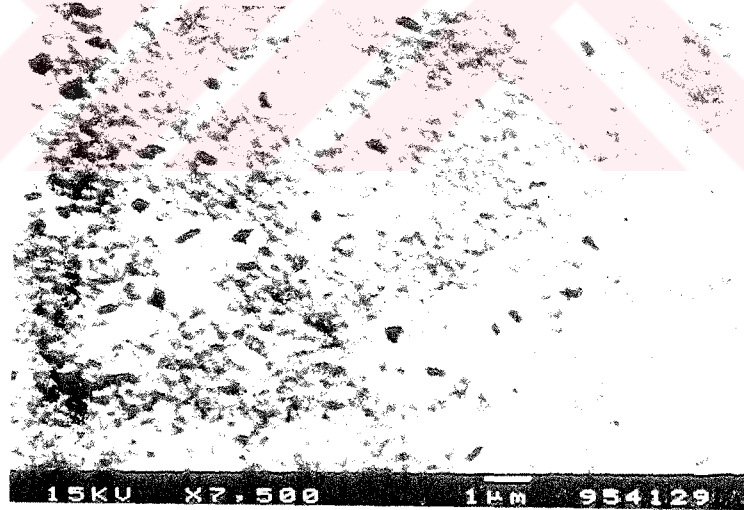
$700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat çekirdeklenme + $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat kristal büyütme ısı işlemine uğratılan Aş cam-seramiğinin Fe elementi x-ışınları SEM görüntüsünün verildiği

Şekil 5.47 incelendiğinde, daha önce bahsedilenlerle benzer olarak yine çok sık bir demir dağılımı görülmektedir.



Şekil 5.47 700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C’de 2 saat kristal büyütme ısıl işlemine tabi tutulan A₅ cam-seramiğinin Fe elementi x-ışınları SEM görüntüsü.

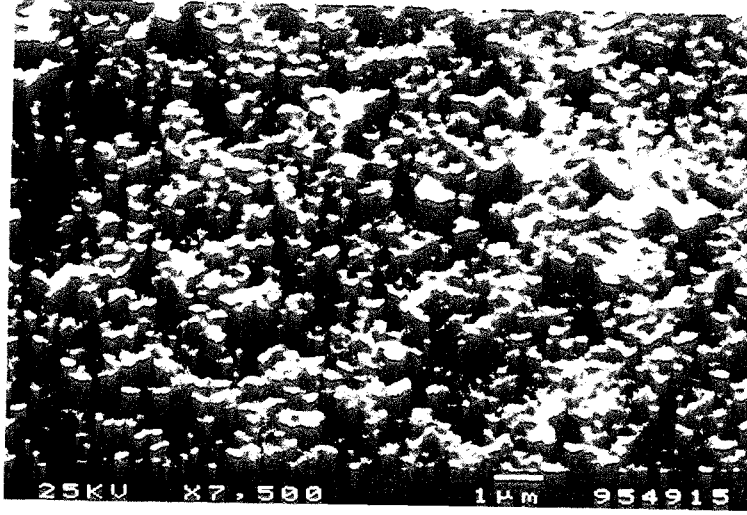
A_{AN} bazalt cam-seramikleri



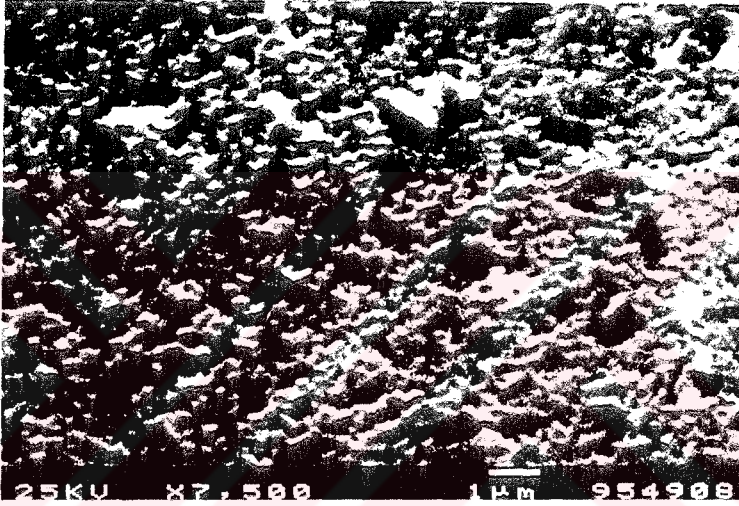
(a)

Şekil 5.48 A_{AN} bazalt cam-seramiklerinin SEM ikincil elektron görüntüleri.

- 700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C’de 2 saat kristal büyütme
- 700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C’de 4 saat kristal büyütme
- 700 °C’de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C’de 5 saat kristal büyütme



(b)

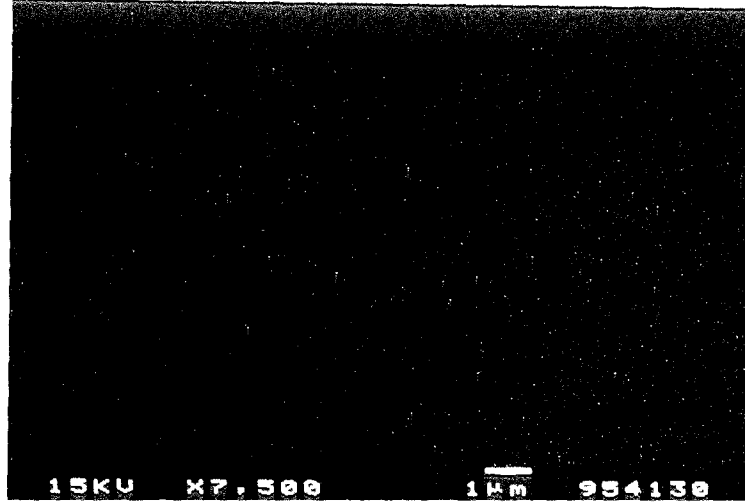


(c)

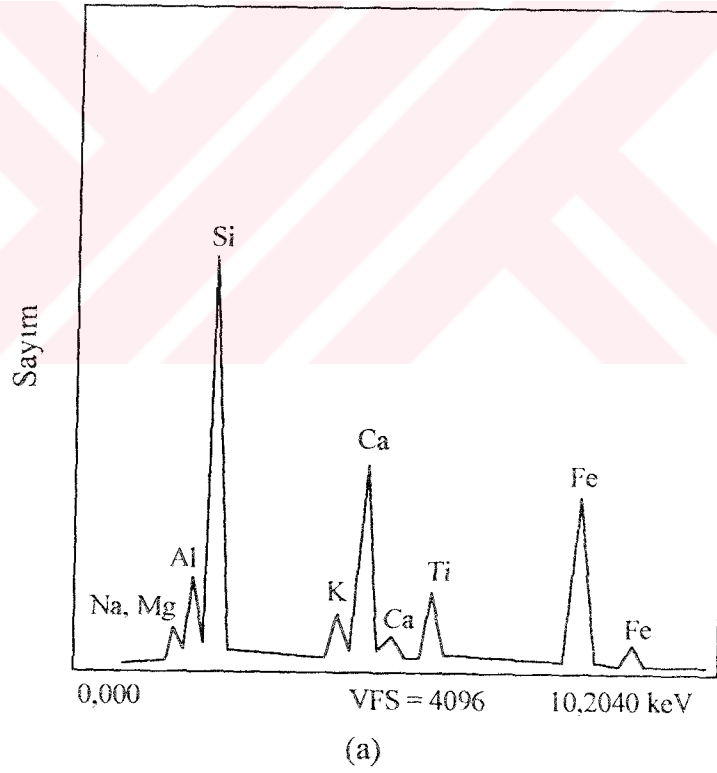
Şekil 5.48 (Devam)

Şekil 5.48a'da fazla belirgin olmayan ve küçük kristallerden oluşan bir mikroyapı, Şekil 5.48b ve c'de ise daha belirgin kabalaşmış bir mikroyapı mevcuttur. Kristal büyüme süresinin ve sıcaklığının artırılması ile bir miktar kabalaşmayla beraber daha iri kristaller ve daha belirgin bir mikroyapıya geçilmiştir.

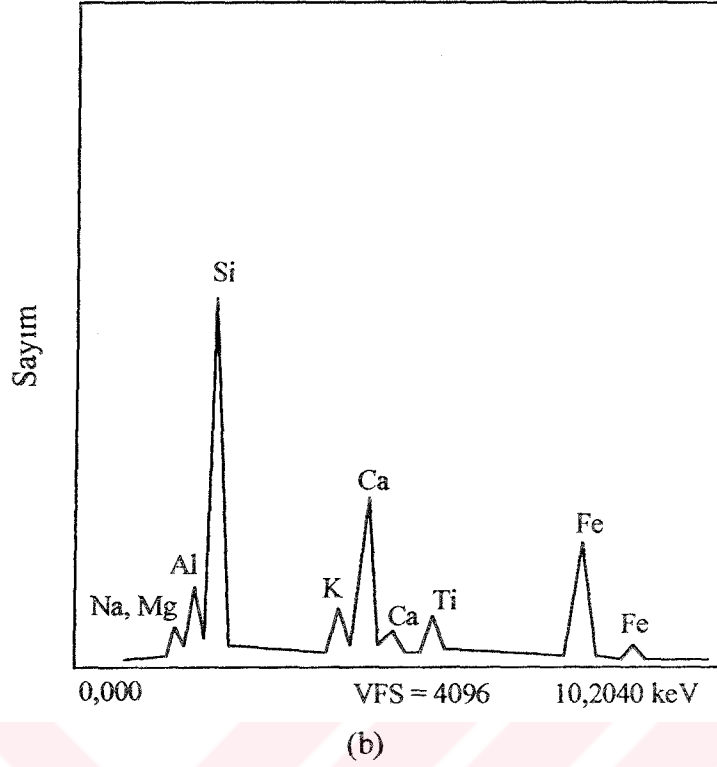
Şekil 5.49'da 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 2 saat kristal büyüme ısıtılma işlemine tabi tutulan A_{AN} cam-seramiğinin Fe elementi x-ışınları SEM görüntüsü verilmiştir. Görüldüğü gibi burada da çok düzenli ve sık bir demir elementi dağılımı vardır.



Şekil 5.49 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 2 saat kristal büyütme ısıtılmasına tabi tutulan A_{AN} cam-seramiğinin Fe elementi x-ışınları SEM görüntüsü.



Şekil 5.50 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 4 saat kristal büyütme ısıtılmasına uğratılan A_{AN} bazalt cam-seramiklerinin mikroyapıdaki, a) açık renkli bölgelerinin b) koyu renkli bölgelerinin elektron mikroprob analizi.



Şekil 5.50 (Devam)

Şekil 5.48b'deki SEM görüntüsünden alınan 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 1000 °C'de 4 saat kristal büyütme ısıl işlemine uğratılan A_{AN} cam-seramiğinin EMA incelendiğinde (Şekil 5.50), daha önce bahsedilen EMA sonuçlarına benzer olarak açık bölgelerdeki Si, Fe, Al, Mg ve Ca'un Fe elementi piklerinin daha şiddetli olduğu görülmektedir.

Bazalt cam-seramiklerinin mikroyapılarının genel bir değerlendirmesi

700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 1 saat kristal büyütme ısıl işlemine tabi tutulan A_o cam-seramiklerinin mikroyapıları, düzenli dağılmış çok küçük boyutlarda gelişigüzel şekilli kabarcıklar şeklindeki kristallerden oluşmaktadır. Kristal büyütme süresinin artırılması ile bu kabarcıklı mikroyapı kaybolmakta ve daha düzenli dağılmış, çok hafif irileşen görünümde bir mikroyapı elde edilmektedir. Kristal büyütme sıcaklığının artırılması ile, kabarcıklar şeklindeki mikroyapı tekrar oluşmakla birlikte, daha düzenli ve daha küçük boyutlardadır. 1000 °C'de yapılan kristal büyütme işleminde sürenin artırılması ile kabarcıklı mikroyapı kaybolmakta ve mikroyapıda çok hafif bir irileşme gözlenmektedir. Isıl işlem sıcaklık ve süresinin artırılması ile mikroyapılarda çok belirgin bir değişim olmamakta ve etkin bir kristal

büyümesi gerçekleşmemekte, sadece gelişigüzel boyutlu düzensiz kabarcıklardan daha düzenli ve ince dağılmış bir mikroyapıya geçiş olmaktadır.

A_1 , A_2 , A_3 , A_5 ve A_{AN} cam-seramiklerinde başlangıçta tam net bir mikroyapı görülmemektedir. Kristallerin çok küçük olmaları ve tam olarak oluşmamları sonucu bu şekilde bir mikroyapı elde edilmekte olup, kristal büyüme süresinin arttırılması ile mikroyapı daha da belirginleşmektedir. Kristal büyüme süresinin ve sıcaklığının arttırılması ile kristallerde bir miktar büyüme olmakla birlikte, oluşan kristaller yine de çok küçüktür.

Bazalt cam-seramiklerinde kristal büyüme süresinin çok uzun tutulmasıyla (24 saat) kabarcıklı ve daha iri kristalin bir mikroyapı oluşmakta olup, büyüme çok fazla değildir.

Cam-seramiklerin Fe elementi x-ışınları SEM görüntülerinde çok düzenli ve sık bir demir dağılımı vardır ve bu elementel demirin manyetite (Fe_3O_4) ait olduğu düşünülmektedir. Literatürde oluşan ilk çekirdeklerin manyetit olduğu, kristallerin bunların üzerinde büyüdüğü [2,65] ve piroksen kristallerinin manyetit çekirdeği etrafında dizildikleri belirtilmiştir [64]. Bu demir çekirdeklerinin çok sık bir dağılımı olduğu için, ısıtma işlem sıcaklık ve süresinin değiştirilmesi kristallerin boyutlarında önemli bir değişime neden olmamaktadır. Çünkü, manyetit çekirdeği etrafında diopsidik-ojit kristallerinin büyüyebileceği bir alan yoktur, demir çekirdekleri birbirine çok yakındır.

Bazalt cam-seramiklerinin SEM’de çekilen mikroyapı görüntüleri üzerinden alınan EMA’nde, açık ve koyu renkli bölgelerin elementel dağılımlarında küçük farklılıkların olduğu görülmektedir. Açık renkli bölgelerin EMA’nde en şiddetli pikler sırasıyla Si, Ca, Fe, Al, Ti, K ve Mg, koyu renkli bölgelerde de Si, Ca, Fe, Al, K, Mg ve Ti’dur. Hem koyu hem de açık renkli bölgelerdeki elementlerin pik şiddetlerinin sıralaması yaklaşık olarak aynı iken, açık renkli bölgedekilerin şiddetleri biraz daha fazla, yani bu pikler biraz daha uzundur. Özellikle diopsidik-ojit fazını oluşturan Si, Fe, Al, Mg ve Ca’un piklerinin açık renkli bölgelerde daha uzun olması, cam-seramiklerin SEM’de belirlenen mikroyapılarındaki açık renkli bölgelerin kristal fazlara ait olduğunu düşündürmektedir. Çekirdeklendirici görevi gören demirin pikinin açık renkli bölgede daha şiddetli olması bu görüşü desteklemektedir.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1 Sonuçlar

Bu çalışmada, Ülkemizin farklı iki bölgesinin doğal volkanik bazalt kayalarından cam ve cam-seramik malzemelerin üretim imkanları araştırılmıştır. Feldispat ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), şeker ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ve amonyum nitrat (NH_4NO_3) katkılı bazı harmanların da hazırlandığı çalışmada, çekirdeklendirici ilavesi yapılmadan tüm harmanlar 1450-1500 °C sıcaklık aralığında ergitilip cam haline getirilmiş ve daha sonra 600 °C'de tavlannmıştır. Bazalt camlarının DTA'leri yapılmış ve kristallenme kinetikleri çalışılmıştır. Farklı sıcaklık ve sürelerde, hem direk hem de kademeli ısıt işlemlere tabi tutulan camlar, cam-seramik malzemelere dönüştürülmüştür. Elde edilen cam-seramiklerin XRD ile mineralojik yapıları, SEM ile mikroyapı analizleri yapılmıştır. Üretilen cam ve cam-seramiklerin yoğunluk, sertlik, aşınma, ısıt genleşme gibi fiziksel özelliklerinin yanısıra kimyasal dayanımları da belirlenerek; bazaltların kimyasal bileşimleri ile ısıt işlem sıcaklık ve sürelerinin malzeme özelliklerine olan etkileri araştırılmıştır. Ayrıca, farklı bileşimlerdeki refrakter tuğlalar üzerinde bazalt camlarının korozyif etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmektedir.

1) Bazalt harmanlarının 1450-1500 °C sıcaklık aralığında ergitilmesi ile; camlaşma özellikleri yüksek, ergimemiş parçacıklar ve kristaller içermeyen, homojen yapıda siyah renkli bazalt camları elde edilmiştir.

2) Kristallenme kinetiği çalışmalarından A_0 bazalt camlarının kristallenme ve viskoz akış aktivasyon enerjileri sırasıyla 238 ve 413 kJ/mol, B_0 camlarının da 265 ve 442 kJ/mol olarak tesbit edilmiştir. Bu sonuçlardan, kristallenme ve viskoz akış aktivasyon enerjileri daha düşük olan A_0 camlarında kristallenmenin daha kolay olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, ısıtma hızının kristallenme mekanizmasını etkilemediği ve bütün ısıtma hızlarında (5-20 K/dak.) A_0 ve B_0 camlarında kristallenme

mekanizmasının üç boyutlu büyüme ile hacim çekirdeklenmesi şeklinde gerçekleştiği tesbit edilmiştir.

3) A ve B serisi bazaltlardan üretilen bazalt cam-seramiklerinin XRD analizlerinde farklı kristal fazlar görülürken, A serisi bazalt camlarından farklı sıcaklık ve sürelerde kontrollü kristalizasyon ile elde edilen bazalt cam-seramiklerinde aynı kristal fazlar belirlenmiştir.

Kristallenme gösteren A serisi bazalt camlarında kristal fazlar olarak piroksen grubu içerisinde yer alan diopsit $[Ca, Mg (SiO_3)_2]$, ojit $[(Ca, Fe, Mg) SiO_3]$ ve Al-ojit $[Ca (Mg, Al, Fe) Si_2O_6]$ tesbit edilmiş olup, bu fazlar diopsidik-ojit şeklinde tek faz olarak da ifade edilmektedir. 1000 ve 1100 °C’de ısıtılma uğratılan A₀ bazalt camlarında, diopsidik-ojit fazının yanısıra larnit $[(\beta-Ca_2SiO_4)]$ fazının da olduğu düşünülmektedir. Feldispat, şeker ve amonyum nitrat ilavesinin A serisi bazalt cam-seramiklerinde oluşan kristal fazları değiştirmediği, ilave bir faza neden olmadığı, fakat feldispat ilaveli cam-seramiklerin 800 °C’de kristallenme göstermediği saptanmıştır. Bu durum, feldispat ilavesiyle artan SiO₂ ve Al₂O₃’ün daha zor kristallenmeye yol açması nedeniyle düzgün kristallenmenin meydana gelmemesinden kaynaklanmaktadır.

B serisi cam-seramiklerin XRD analizlerinde yalnızca 1000 ve 1100 °C’lerde kristallenme gösterdiği, kristal fazlar olarak da volastonit $[(CaSiO_3)]$, Al-diopsit $[Ca(Mg,Al) (Si,Al)_2O_6]$ ve anortit $[(CaAl_2Si_2O_8)]$ fazlarının bulunduğu belirlenmiştir.

A ve B serisi cam-seramiklerin XRD paternlerinden, genel olarak ısıtılma sıcaklık ve süresinin kristal faz pik şiddetlerinde artışa yol açtığı, kristallenme oranını arttırdığı ve en şiddetli piklerin katkısız (A₀) cam-seramiklerde görüldüğü tesbit edilmiştir.

4) Bazalt camlarının yoğunlukları 2,71-2,80 g/cm³, cam-seramiklerde ise 2,85-3,09 g/cm³ arasında değişmektedir. Camdan cam-seramik malzemeye olan dönüşümle, amorf olarak üretilen camın mikroyapısında kristal fazların çökerek büyümesinden dolayı yoğunluklar artmaktadır.

5) Bazalt cam-seramiklerinin Knoop mikrosertlikleri 370,2-470,4 kg/mm², cam-seramiklerinin de 526,2-1097,9 kg/mm² arasında yer almaktadır. Knoop mikrosertlikler direk ısıtılma işlemlerinde sıcaklıkla, kademeli ısıtılma işlemlerinde kristal büyüme ısıtılma işlemi sıcaklık ve süresi ile bir artış sergilemektedir. Kristal faz içermeleri nedeniyle camlara göre daha yüksek sertliklere sahip olan cam-seramiklerin sertlik

değerleri 1000 °C'ye kadar artmakta, daha yüksek sıcaklıklarda bazalt cam-seramiklerinin tane büyümesi ve deformasyonu başladığı için [2] azalma göstermektedir.

Cam-seramikler içerisinde en düşük sertlikleri B_0 cam-seramikleri gösterirken, artan feldispat ilavesiyle A serisi cam-seramiklerin sertlikleri de düşmektedir. Artan feldispat miktarı ile bileşimdeki SiO_2 ve Al_2O_3 'ün artmasıyla cam üretimi ve kristallenme zorluğu ortaya çıkmakta, düzgün kristallenme olmamaktadır. 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 1 saat kristal büyütme ısı işlemine uğratılan A_{AN} cam-seramiklerinde en yüksek sertlik değeri olan 1097,9 kg/mm²'ye ulaşılmakta, kristal büyütme süresinin 24 saate çıkarılması sertliklerde daha fazla bir artışa yol açmamaktadır. Farklı ısı işlem kademelerinde kristallendirilen A_{AN} cam-seramiklerinin büyük çoğunluğu en yüksek sertlik değerlerine sahiptir.

6) Bazalt cam ve cam-seramiklerinin abrasif aşınma deneyinden elde edilen aşınma hızları bazalt camları için $767,20 \times 10^{-5}$ - $293,82 \times 10^{-5}$ mm³/m, cam-seramikleri için de $287,26 \times 10^{-5}$ - $3,35 \times 10^{-5}$ mm³/m'dir. Camların abrasif aşınma hızları yüksek iken, cam-seramik dönüşümü ile aşınma hızlarında çok önemli ölçülerde bir azalma meydana gelmektedir. En düşük aşınma hızına sahip 700 °C'de 1 saat çekirdeklenme + 900 °C'de 24 saat kristal büyütme ısı işlemine uğratılan A_0 'ın abrasif aşınma hızı $3,35 \times 10^{-5}$ mm³/m iken, aynı malzemenin camının $495,10 \times 10^{-5}$ mm³/m'dir ve aşınma hızında yaklaşık olarak 148 katlık bir azalma meydana gelmektedir.

En yüksek abrasif aşınma hızlarına B_0 , en düşük aşınma hızlarına da A_{AN} cam-seramikleri sahiptir. Tüm ısı işlem şartlarında tamamı çok küçük aşınma hızlarına sahip olan A_{AN} cam-seramiklerinin yanısıra A_5 serisinin de aşınma özellikleri oldukça iyidir. Katkısız A_0 serisinin aşınma hızı değerleri A_{AN} ve A_5 kadar iyi olmamakla birlikte, yine de düşük değerlere sahiptir. Feldispat katkısıyla aşınma hızlarında bir miktar artış gözlenmekle beraber, çok fazla değildir.

Abrasif aşınma hızı genellikle direk olarak yapılan ısı işlemlerde sıcaklıkla azalırken, kademeli ısı işlemlerde kristal büyütme süresi ile çok belirgin bir değişim göstermemektedir. En düşük aşınma hızı değerlerine kademeli ısı işlemlerde 24 saatlik kristal büyütme ısı işlemlerinde ulaşmakla beraber, genel olarak 5 saat büyütme sonucunda elde edilen aşınma hızları da çok düşüktür ve 24 saat sonunda elde edilenlerden önemli bir farkı yoktur.

7) Erozif aşınma deneylerinde ağırlık kaybı olarak en az aşınmaya % 2,10 ile A₀, en çok aşınmaya da % 3,16 ile B₀ bazalt cam-seramiklerinin sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca, feldispat ilavesiyle erozif aşınma miktarının arttığı görülmüştür.

8) A₀ bazalt camının 20-700 °C arasındaki ortalama ısı genleşme katsayısı 70×10^{-7} (1/°C), 20-800 °C arasında cam-seramiğininki ise $81,0 \times 10^{-7}$ (1/°C)'dir ve cam-seramik dönüşümü ile ısı genleşme katsayısında bir artış gözlenmektedir.

9) Bazalt cam ve cam-seramiklerinin kimyasal dayanımları çok iyi olup, ağırlık kayıpları oldukça düşüktür. Örneğin, % 5 HCl'de camların ağırlık kaybı 0,957-1,151 mg/cm², cam-seramiklerinde 0,335-0,427 mg/cm² arasında değişmektedir. Literatürde aynı değerler bazalt camı için 0,90 mg/cm², bazalt cam-seramiği için de 0,32 mg/cm² olarak verilmiştir [2].

Camların, cam-seramiklere göre kimyasal çözeltilerdeki ağırlık kayıpları daha fazladır ve en iyi kimyasal dayanımı A₀ serisi cam ve cam-seramikler vermektedir. Feldispat ilavesiyle ağırlık kayıpları katkısız A₀ serisine göre artmakta, feldispatlı gruplar içerisinde feldispat ilavesiyle de kimyasal dayanımlarda bir artış gözlenmektedir. Bazalt cam-seramiklerinin kristallendirildiği ısı işlem sıcaklıklarının artması ile de kimyasal dayanımlar artmaktadır. Kimyasal dayanım deneylerinde en az ağırlık kayıpları % 5 HCl ortamında tesbit edilmiş olup, alkali ortamlardaki dayanımlar daha düşüktür. Bazalt cam-seramiklerinin asidik ortamlardaki kimyasal dayanımlarının daha iyi olması, HCl'de çözünmeyen piroksen (diopsidik-ojit) kristallerinin bulunmasından dolayıdır [108].

10) Pota yöntemine göre yapılan yüzey alanı ölçümlerine göre, bazalt camları ile refrakterler arasında en çok etkileşme saf magnezit'de, daha sonra da sırasıyla yüksek alüminalı alümina-silika ve direk bağlı magnezit-krom refrakter tuğlalarda meydana gelmektedir. En az refrakter-bazalt camı etkileşimi de magnezit-krom refrakterlerdedir (42 mm²). Bu sonuçlardan, endüstriyel çaplı bir uygulamada bazalt camlarının ergitilmesi için kullanılabilecek en uygun refrakterin magnezit krom olduğu görülmektedir.

Pota yöntemi ile yapılan alan ölçümlerine göre bu değerler doğru iken, yüksek alüminalı alümina-silika ve saf magnezit refrakterlerde, cam-refrakter arayüzeyinden ziyade, refrakterlere doğru sızma ve gözeneklerin cam-tarafından doldurulması

sözkonusudur. Bu durum, saf magnezit refrakterlerde daha belirgindir. Arayüzey oluşmadan meydana gelen bu sızmanın ve gözeneklerin cam tarafından doldurulmasının sebeplerinin; temas açısının çok düşük olmasıyla camın refrakterleri ıslatması, porozite miktarının % olarak yaklaşık aynı olmasına rağmen gözenek boyut dağılımının daha büyük olması, refrakterin veya içerisindeki bağlayıcı fazların 1450 °C'deki davranışlarının farklı olması şeklinde olabileceği düşünülmektedir.

11) Bazalt cam-seramiklerinin mikroyapılarından, oluşan kristallerin çok küçük olduğu ve açık bir şekilde belirgin olmadıkları görülmüştür. Bazalt camlarında hiçbir çekirdeklendirici kullanılmadan çok küçük kristallerden oluşan kristalin mikroyapının eldesi, bu malzemelere önemli bir avantaj sağlamaktadır. Bazalt cam-seramiklerinin mikroyapı çalışmalarında herhangi bir yüzey çekirdeklenmesine rastlanılmamış, çekirdeklenme mekanizmasının homojen çekirdeklenme olduğu ve bunun sonucunda da hacim kristallenmesinin gerçekleştiği tesbit edilmiştir.

Hacim kristallenmesini sağlayan mekanizmanın bazalt bileşiminde bulunan demir ile direk bağlantısı vardır. Ergitme sırasında bazalt bileşiminde bulunan demir oksitlenerek manyetite dönüşmektedir. Isıl işlem sırasında manyetitler çekirdek olarak çökmekte olup, kristaller bunların üzerinde büyümektedir.

Cam-seramiklerin mikroyapıları, düzenli dağılmış çok küçük boyutlarda gelişigüzel şekilli kabarcıklar şeklindeki kristallerden oluşmaktadır. Kristal büyütme süresinin artırılması ile bu kabarcıklı mikroyapı kaybolmakta ve daha düzenli dağılmış, çok hafif irileşen görünümde bir mikroyapı elde edilmektedir. Kristal büyütme sıcaklığının artırılması ile, kabarcıklar şeklindeki mikroyapı tekrar oluşmakla birlikte, daha düzenli ve daha küçük boyutlardadır. Isıl işlem sıcaklık ve süresinin artırılması ile mikroyapılarda çok belirgin bir değişim olmamakta ve etkin bir kristal büyümesi gerçekleşmemekte, sadece gelişigüzel boyutlu düzensiz kabarcıklardan daha düzenli ve ince dağılmış bir mikroyapıya geçiş olmaktadır.

Bazalt cam-seramiklerinde kristal büyütme süresinin çok uzun tutulmasıyla (24 saat) kabarcıklı ve daha iri kristalin bir mikroyapı oluşmakla birlikte, büyümenin fazla olmadığı görülmüştür.

12) Bazalt cam-seramiklerinin EMA'nde, elementel dağılımlarda küçük farklılıkların olduğu görülmüştür. Açık renkli bölgelerin EMA'nde en şiddetli pikler sırasıyla Si, Ca, Fe, Al, Ti, K ve Mg, koyu renkli bölgelerde de Si, Ca, Fe, Al, K, Mg ve Ti'dur.

Hem koyu hem de açık renkli bölgelerdeki elementlerin pik şiddetlerinin sıralaması yaklaşık olarak aynı iken, açık renkli bölgedekilerin şiddetleri biraz daha fazla, yani bu pikler biraz daha uzundur. Özellikle diopsidik-ojit fazını oluşturan Si, Fe, Al, Mg ve Ca'un piklerinin açık renkli bölgelerde daha uzun olması, cam-seramiklerin SEM'de belirlenen mikroyapılarındaki açık renkli bölgelerin kristal fazlara ait olduğunu düşündürmektedir. Çekirdeklendirici görevi gören demirin pikinin açık renkli bölgede daha şiddetli olması bu görüşü desteklemektedir.

13) Genel olarak, en iyi özelliklere sahip bazalt cam-seramikler, katkısız (A_o) ve amonyum nitrat katkılı (A_{AN}) olanlardır. Feldispat ilavesi cam-seramiklerin özelliklerini olumsuz etkilemiştir. Feldispat, cam üretimi ve kristallenmeyi zorlaştırmış ve düzgün kristallenmenin oluşumunu engellemiştir. Şeker ise genellikle katkısız ile benzer sonuçlar vermiştir. Amonyum nitrat katkısı da çoğunlukla cam-seramiklerin özelliklerini geliştirmiş ve bazı özelliklerde katkısız ile benzer, bazen de katkısız olanlardan çok daha iyi sonuçlar göstermiştir.

6.2 Öneriler

- 1) Çalışmalar, herhangi bir çekirdeklendirici malzeme kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Değişik katkı malzemeleri kullanılarak, bazalt cam-seramiklerinin özelliklerine olan etkileri araştırılabilir.
- 2) Kademeli ısı işlemlerde çekirdeklenme süresi 1 saat olarak sabit tutulmuştur. Bu süre daha kısa veya uzun tutularak, çekirdeklenme süresinin bazalt cam-seramiklerinin özelliklerine olan etkileri incelenebilir.
- 3) İncelenen mikroyapıların daha detaylı olarak anlaşılabilmesi için transmisyon elektron mikroskobu (TEM) çalışmalarının yapılması yararlı olacaktır. Böylece, kristal fazların cam matriksle uyumu incelenebilir.
- 4) Bu çalışma, Ülkemizin Batı Karadeniz ve Trakya Bölgelerinin bazaltları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çok zengin bazalt kaynaklarına sahip olan Ülkemizde, farklı özelliklerdeki diğer bölgelerin bazaltları ile benzer çalışmalar yapılabilir.
- 5) Bazaltların, diğer bazı endüstri atıkları ile değişik oranlarda karıştırılması ile cam-seramik malzemelerin üretim imkanları araştırılabilir.

6) Bazalt cam ve cam-seramiklerinin üretiminin yapılabileceği pilot çaplı bir tesis kurularak, endüstriyel ortamlarda kullanılabilecek boyutlarda üretim yapılabilir. Böylece, laboratuvar çapında üretilen ve karakterize edilen malzemelerin endüstriyel ortamda kullanılması ve denenmesi gerçekleştirilebilir.



KAYNAKLAR

- [1] OMAR, A. A., EL-SHENNAWI, A. W. A. and EL-GHANNAM, A. R., Thermal Expansion of Glasses and Corresponding Glass-Ceramics, Journal of Materials Science, 26, pp.6049-6056, 1991.
- [2] BEALL, G. H. and RITTLER, H. L., Basalt Glass-Ceramics, Amer. Ceram. Soc. Bull., 55, pp.579-582, 1976.
- [3] AGARWAL, G., HONG, K. S., FLETCHER M. R. and SPEYER, R. F., Crystallization Behaviour of Cupola Slag Glass-Ceramics, Journal of Non-Crystalline Solids, 130, pp.187-197, 1991.
- [4] DAVIES, M. W., KERRISON, B., GROSS, W. E., ROBSON, M. J. and WICHALL, D. F., Slagceram: a Glass-Ceramic From Blast Furnace Slag, Journal of the Iron and Steel Institute, Vol.208, pp.348-370, 1970.
- [5] CIOFFI, R., PERNICE, P., ARONNE, A., CATAURO, M. and QUATTRONI, G., Glass-Ceramics From Fly Ash with Added Li_2O , Journal of European Ceramic Society, 13, pp.143-148, 1994.
- [6] ÖVEÇOĞLU, M. L., Atık Uçucu Küller ve Curuflardan Geliştirilen Cam-Seramikler, İ.T.Ü Kimya-Metalurji Fak., Endüstriye Yönelik İleri Teknoloji Seramik Malzemeleri Seminer Notları, İstanbul, 1991.
- [7] McMILLIAN, P. W., Glass-Ceramics, Second Edition, Academic Press, London, 1979.
- [8] KINGERY, W. D., BOWEN, H. K. and UHLMANN, D. R., Introduction to Ceramics, John Wiley and Sons, New York, 1976.
- [9] LEWIS, M. H., Glasses and Glass-Ceramics, Chapman and Hall, London, 1989.
- [10] YILDIZ, N., Al_2O_3 İlavesinin Li_2O - ZnO - SiO_2 Esaslı Camların Kristalizasyon ve Isıl Genleşme Özellikleri Üzerindeki Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1995.
- [11] HEADLEY, T. J. and LOEHMAN, R. E., Crystallization of a Glass-Ceramic by Epitaxial Growth, Journal of the American Ceramic Society, Vol.67, No.9, pp.620-625, 1984.

- [12] UHLMANN, D. R. and KREIDL, N. J., Glass: Science and Technology, Vol.1, Glass-Forming Systems, Academic Press, New York, 1983.
- [13] KUBAN, B., Hammadde Atıklarından Cam-Seramik Yapımı, 7. Cam Problemleri Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş. Teknik Grup, s.67-76, 1991.
- [14] PARTRIDGE, G., An Overview of Glass-Ceramics. Part 1. Development and Principal Bulk Applications, Glass Technology, Vol.35, No.3, pp.116-127, 1994.
- [15] ZARZYCKI, J., Glasses and the Vitreous State, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge, 1991.
- [16] VOGEL, W., Structure and Crystallization of Glasses, Pergamon Press, Oxford, 1971.
- [17] TOYDEMİR, N., Cam Yapı Malzemeleri, Sakarya Gazetecilik ve Matbaacılık Tic. A.Ş., Eskişehir, 1990.
- [18] Cam Teknolojisinin Temel İlkeleri, Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş., Araştırma Müdürlüğü Teknik Yayınları, No.2, s.1-4, 1983.
- [19] American Society for Testing and Materials, ASTM C162-71.
- [20] RAWSON, H., Properties and Applications of Glass, Glass Science and Technology 3, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1980.
- [21] GANGULI, D. and KUMAR, S., Elements of Ceramic Science, Vol.2, Indian Institute of Ceramics, Calcutta, 1984.
- [22] JONES, G. O., Glass, Pitman Press, London, 1956.
- [23] RAWSON, H., Inorganic Glass-Forming Systems, Academic Press, London, 1967.
- [24] PAUL, A., Chemistry of Glasses, Second Edition, Chapman and Hall, London, 1990.
- [25] GÜNAY, V., Cam Üretimi, Özellikleri ve Uygulamaları Ders Notları, İ.T.Ü Kimya-Metalurji Fak., Metalurji Müh. Böl., 1995-96 Kış Yarıyılı, İstanbul, 1996.
- [26] UHLMANN, D. R., Crystallization and Glass Formation, Journal of Non-Crystalline Solids, 73, pp.585-592, 1985.

- [27] **UHLMANN, D. R.**, Glass Formation: a Contemporary View, Journal of the American Ceramic Society, Vol.66, No.2, pp.95-100, 1983.
- [28] **GUTZOW, I., AVRAMOW, I. and KASTNER, K.**, Glass Formation and Crystallization, Journal of Non-Crystalline Solids, 123, pp.97-113, 1990.
- [29] **COOPER, A. R., W. H. Zachariasen-the Melody Lingers on, Part 1, Glass Structure, a dedication to Zachariasen, Journal of Non-Crystalline Solids, 49, pp.1-17, 1982.**
- [30] Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses, Volume.4, ASM International, pp.433-438, 1991.
- [31] **KUBAN, B.**, Diopsit Cam-Seramik, 7. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt.2, s.765-775, 1993.
- [32] **ÖVEÇOĞLU, M. L.**, Karabük Yüksek Fırın Curuflarında Geliştirilen Cam-Seramiklerin Fiziksel Özellikleri, II. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt.1, s.393-404, 1994.
- [33] **YILMAZ, Ş., ÖZKAN, O. T. ve GÜNAY, V.**, Bazalt Cam ve Cam-Seramikleri, II. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt.1, s.428-435, 1994.
- [34] **BOCCACCINI, A. R., KOPF, M. and STUMPFE, W.**, Glass-Ceramics From Filter Dusts From Waste Incinerators, Ceramic International, 21, pp.231-235, 1995.
- [35] **SHAOQIU, T., ZHONGJUN, L. and GUORONG, C.**, Studies of the Crystallization of Antimony-Containing Slag Glass-Ceramic, Journal of the American Ceramic Society, Vol.75, No.2, pp.440-446, 1992.
- [36] **PELINO, M., CANTALINI, C., VEGLIO, F. and PLESCIA, P. P.**, Crystallization of Glasses Obtained by Recycling Goethite Industrial Wastes to Produce Glass-Ceramic Materials, Journal of Materials Science, 29, pp.2087-2094, 1994.
- [37] **CIOFFI, R., PERNICE, P., ARONNE, A., CATAURO, M. and QUATTRONI, G.**, Glass-Ceramics From Fly Ash with Added MgO and TiO₂, Journal of the European Ceramic Society, 14, pp.517-521, 1994.
- [38] **HSU, J. Y., and SPEYER, R. F.**, Interfical Phenomenology of SiC Fibre Reinforced Li₂O Al₂O₃ 6SiO₂ Glass-Ceramic Composites, Journal of Materials Science, 27, pp.374-380, 1992.

- [39] **GADKAREE, K. P. and CHYUNG, K.,** Silicon-Carbide-Whisker-Reinforced Glass and Glass-Ceramic Composites, Amer. Ceram. Soc. Bull., Vol.65, No.2, pp.370-376, 1986.
- [40] **PREWO, K. M., BRENNAN, J. J. and LAYDEN G. K.,** Fiber-Reinforced Glasses and Glass-Ceramics for High Performance Applications, Amer. Ceram. Soc. Bull., Vol.65, No.4, pp.171-182, 1994.
- [41] **PARTRIDGE, G.,** An Overview of Glass-Ceramics. Part 2. Joining, Minor Application and The Future, Glass Technology, Vol.35, No.4, pp.171-182, 1994.
- [42] **VOGEL, W. and HOLAND, W.,** Development, Structure, Properties and Application of Glass-Ceramics for Medicine, Journal of Non-Crystalline Solids, 123, pp.349-353, 1990.
- [43] **HOLAND, W., WANGE, P., NAUMANN, K., VOGEL, J., CARL, G., JANA, C. and GOTZ, W.,** Control of Phase Formation Processes in Glass-Ceramics for Medicine and Technology, Journal of Non-Crystalline Solids, 129, pp.152-162, 1991.
- [44] **UHLMANN, E. V., WEINBERG, M. C., KREIDL, N. J. and GÖKTAŞ A. A.,** Glass Forming Ability in Calcium Aluminate Based Systems, Journal of the American Ceramic Society, Vol.76, No.2, pp.449-455, 1993.
- [45] **HAMMEL, J. J.,** Nucleation in Glass-A review, Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses, Symposium of the Glass Division of the American Ceramic Society, Special Publication No.5, pp.1-9, 1971.
- [46] **GÖKTAŞ, A. A.,** Cam-Seramikler, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Araştırma Bölümü, 1993 Dizi Seminerleri, s.1-7, Gebze-Kocaeli, 1993.
- [47] **GÖKTAŞ, A. A.,** Curuf Bazlı Cam ve Cam-Seramikler, Metalurji Dergisi, İleri Malzemeler Özel Sayısı, Sayı.97, s.61-69, 1995
- [48] **GÜNAY, V.,** Sol-Gel Processing of Fibre Reinforced Glass and Glass-Ceramic Matrix Composites, PhD Thesis, The University of Sheffield, England, 1990.
- [49] **KIM, H. S., RAWLINGS, R. D. and ROGERS, P. S.,** Sintering and Crystallization Phenomena in Silceram Glass, Journal of Materials Science, 24, pp.1025-1037, 1989.

- [50] GÜNEY, V., Seramik Malzemelerin Sol-Jel Yöntemiyle Üretimi, 5. Denizli Malzeme Sempozyumu Bildiriler Kitabı, s.312-318, 1993.
- [51] CHEN, M., GÜNEY, V., JAMES, P. F., JONES, F. R. and BAILEY, J. E., Sol-Gel Processing of Fibre Reinforced Ceramic Matrix Composites, Eurogel'89, Advanced Materials and Processes by Sol-Gel Techniques, European Conference on Sol-Gel Technology, pp.31-42, Colmar, France, 1989.
- [52] GÜNEY, V., JAMES, P. F., JONES F. R. and BAILEY, J. E., Continuous Fibre Reinforced Glass and Glass-Ceramic Matrix Composites by Sol-Gel Processing, Inst. Phys. Conf. Ser. No.111, Int. Conf. on New Materials and Their Applications, pp.217-226, Warwick, England, 1990.
- [53] ERDOĞAN, T. Y., Atık Malzemelerin İnşaat Endüstrisinde Kullanımı: Uçucu Kül ve Yüksek Fırın Curufu, Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanımı Sempozyumu, s.1-8, Ankara, 1993.
- [54] Türkiye Uçucu Küllerinin Özellikleri ve Kullanılma Olanakları, E.İ.E Genel Direktörlüğü Yayın No.81-45, Ankara, 1979.
- [55] ANDERSON, M. and JACKSON, G., The Benefication of Power Station Coal and Its Use in Heavy Clay Ceramics, Trans. J. Brit. Ceram. Soc., Vol.82, No.2, pp.50-55, 1983.
- [56] TOKYAY, M., Betonda Uçucu Kül Kullanımı (Türkiye Deneyimi), Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanımı Sempozyumu, s.29-35, Ankara, 1993
- [57] YILMAZ, Ş., Seyitömer Termik Santrali Atık Uçucu Küllerinin Yapı Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1992.
- [58] CIOFFI, R., PERNICE, P., ARONNE, A. and MAROTTA, A., Nucleation and Crystal Growth in a Fly Ash Derived Glass, Journal of Materials Science, 28, pp.6591-6594, 1993.
- [59] ERGÜT, Ş., YILMAZ, Ş., GÜNEY, V. ve ÖZKAN, O. T., Termik Santral Atık Uçucu Küllerinin Karakterizasyonları - Seramik ve Cam Hammaddesi Olarak Kullanım Potansiyelleri, 8. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt.2, s.869-874, 1995.
- [60] ÖVEÇOĞLU, M. L., Endüstriyel Atıkların Yapı Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi : Cam-Seramikler, Teknik Bülten Mart Sayısı, Şişecam Araştırma Müdürlüğü, s.22-23, 1993.

- [61] UZ, B., Petrografi Ders Notları, Mağmatik Kayaçlar, İ.T.Ü Matbaası, s.218-230, Gümüşsuyu-İstanbul, 1991.
- [62] Kalenborn Technical Brouchure, Schmelzbasaltwerk Kalenborn Dr.-Ing. Mauritz GmbH & Co. KG D-5467 Vettelschoss 2 (near Linz/Rhine), Germany.
- [63] TURNER, F. J., and VERHOOGEN, J., Igneous and Metamorphic Petrology, McGraw Hill Book Co. Inc., 1960.
- [64] BEALL, G. H., and RITTNER, H. L., Process for Forming a Basaltic Glass-Ceramic Product, United States Patent Office, 3, 557, 575, 1971.
- [65] ZNIDARSIC, V. and KOLAR, D., The Crystallization of Diabase Glass, Journal of Materials Science, 26, pp.2490-2494, 1991.
- [66] YILMAZ, Ş. ve GÜNEY, V., Yayınlanmamış Rapor (Özel Araştırma).
- [67] PARTRIDGE, G. and PHILLIPS, S. V., A Review of Transparency in Glass-Ceramics, Glass Technology, Vol.32, No.3, pp.82-90, 1991.
- [68] HILLER, S., Gas Laser Tubes : a Challenge for Glasses and Glass-Ceramics, Glass Technology, Vol.24, No.6, pp.302-308, 1983.
- [69] PRIESTLEY, N. E., Glass Ceramics Substrates in Advanced Microwave Integrated Circuits, Glass Technology, Vol.31, No.1, pp.7-10, 1990.
- [70] ALANYALI, H., Biyoaktif Cam-Seramikler, Metalurji Dergisi, İleri Malzemeler Özel Sayısı, Sayı.97, s.69-75, 1995.
- [71] NIEDERAUER, G. G. and MCGEE, T. D., Evaluation of a Bioactive Ceramic Composite as a Dental Implant, Amer. Ceram. Soc. Bull., Vol.70, No.6, pp.1010-1015, 1991.
- [72] TANOĞLU, M., KARA, H. ve ÖVEÇOĞLU, M. L., Çeşitli Hammadde Katkılı Atık Demir-Çelik Curuflarından Geliştirilen Cam-Seramikler 1: Doğal Kromit Katkılı Curuf Bazlı Cam-Seramiklerin Karakterizasyonu, Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, s.127-137, 1992.
- [73] VEASEY, T. J., Recent Developments in the Production of Glass-Ceramics, Miner. Sci. Engng., Vol.5, No.2, pp.92-102, 1973
- [74] BEALL, G. H., Design and Properties of Glass-Ceramics, Annu. Rev. Mater. Sci., 22, pp.91-119, 1992.

- [75] **NASH, T. R., PASHBY, E. M. and COLLET, R. L.**, Experience in the Use of Glass Ceramics for High Voltage Vacuum Tube Envelopes, *Glass Technology*, Vol.24, No.6, pp.298-301, 1983.
- [76] **REISFELD, R.**, Potential Uses of Chromium (III)-doped Transparent Glass Ceramics in Tunable Lasers and Luminescent Solar Concentrators, *Materials Science and Engineering*, 71, pp.375-382, 1985.
- [77] **HAYWARD, P. J.**, The Use of Glass Ceramics for Immobilising High Level Wastes From Nuclear Fuel Recycling, *Glass Technology*, Vol.29, No.4, pp.122-136, 1988.
- [78] **AWRENCE, A. C. and LOKKEN, R. O.**, Basalt Glass Ceramics for the Immobilization of Transuranic Nuclear Waste, *Amer. Ceram., Soc. Bull.*, Vol.62, No.4, pp.504-510, 1983.
- [79] **WHITEHEAD, W. L. and BREGER, I. A.**, Vacuum Differential Thermal Analysis, *Science*, Vol.111, pp.272-281, 1950.
- [80] **ARCASOY, A.**, Seramik Teknolojisi, Marmara Ün., Güzel Sanatlar Fak., İstanbul, 1983.
- [81] **ÖZKAN, O. T., KINIKOĞLU, S ve TAŞAR, M. S.**, Seramik Hammaddelerine Uygulanan Kimyasal Analiz ve Test Metodları, TÜBİTAK Marmara Bil. ve End. Arş. Ün., Proje No.03-1601-7801, 1979.
- [82] **ÖZER, H., ÖVEÇOĞLU, M. L. ve KUBAN, B.**, Diopsit Esaslı Cam-Seramiklerin Mikroyapısal ve Kimyasal Özellikleri, II. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt.1, s.414-427, 1994.
- [83] **YILMAZ, Ş., ÖZKAN, O. T. and GÜNAY, V.**, Crystallization Kinetics of Basalt Glass, *Ceramic International*, 22, pp.477- 481, 1996.
- [84] **BANSAL, N. P., DOREMUS, R. H., BRUCE, A. J. and MOYNIHAN, C. T.**, Kinetics of Crystallization of ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 Glass by Differential Scanning Calorimetry, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.66, No.4, pp.233-238, 1983.
- [85] **RAY, C. S., HUANG, W. and DAY, D. E.**, Crystallization Kinetics of a Lithia-Silica Glass: Effect of Sample Characteristic and Thermal Analysis Measurement Techniques, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.74, No.1, pp.60-66, 1991.
- [86] **MAGNANI, R. and ADORNO, A. T.**, The Stability of the Johnson-Mehl-Avrami Equation Parameters, *Journal of Materials Science*, 30, pp.4101-4102, 1995.

- [87] **BALAYA, P., and SUNANDANA, C. S.**, Crystallization Studies of 30Li₂O: 70TeO₂ Glass, Journal of Non-Crystalline Solids, 162, pp.253-262, 1993.
- [88] **BANSAL, N. P. and DOREMUS, R. H.**, Determination of Reaction Kinetic Parameters From Variable Temperature DSC or DTA, Journal of Thermal Analysis, Vol.29, pp.115-119, 1984.
- [89] **YILMAZ, Ş., ÖZKAN, O. T. ve GÜNEY, V.**, Bazalt Camlarının Kristallenme Kinetiği, 8. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt.2, s.1403-1408, 1995.
- [90] **RAY, C. S., WENHAI, H., DAY, D. E.**, Crystallization Kinetics of Lithia-Silica Glasses: Effect of Composition and Nucleation Agent, Journal of the American Ceramic Society, Vol.70, No.8, pp.599-603, 1987.
- [91] **MAHADEVAN, S., GIRIDHAR, A and SINGH A. K.**, Calorimetric Measurements on As-Sb-Se Glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 88, pp.11-34,1986.
- [92] **LI, H. and BRADT R. C.**, Knoop Microhardness Anisotropy of Single-Crystal Cassiterite (SnO₂), Journal of the American Ceramic Society, Vol.74, No.5, pp.1053-1060, 1991.
- [93] American Society for Testing and Materials , ASTM G40-93.
- [94] **TEPECİK, M., ÇEP, H. ve ZEYTİN S.**, Tribolojik Deney Parametrelerinin "Ball-on-Disc" Metodu ile Optimizasyonu, 5. Denizli Malzeme Sempozyumu Bildiriler Kitabı, s.470-475, 1993.
- [95] **AKKURT, M.**, Makina Elemanları, Birsen Yayınevi, İstanbul, s.263-285, 1990.
- [96] **ÖVEÇOĞLU, M. L.**, Preliminary Tribological Investigations of Glass-Ceramics and Alumina Based Ceramics at Marmara Research Center, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Araştırma Bölümü, 1991-1992 Seminerler Dizisi Bildirileri, s.95-112, Gebze-Kocaeli, 1992.
- [97] **TOPARLI, M. ve ŞEN, S.**, Karbonlu Çeliklerde Aşınma, 5. Denizli Malzeme Sempozyumu Bildiriler Kitabı, s.448-453, 1993.
- [98] **MILLER, R. A.**, Oxidation-Based Model For Thermal Barrier Coating Life, Journal of the American Ceramic Society, Vol.67, No.8, pp.417-421, 1984.
- [99] American Society for Testing and Materials , ASTM G99-90.

- [100] CSEM Tribometer Pin-on-Disc Machine Manuel, 1991.
- [101] ÇEP, H., ZEYTİN, S. and ÖKTEM, Z., Wear Characterization of Coatings on Steels, Workshop on Anti-Wear Coatings, TÜBİTAK Marmara Research Center, Gebze-Kocaeli, 1994.
- [102] HOFMANN, H. D., Slagg Attack on Refractories, Interceram, No.4, pp.484-486, 1980.
- [103] GÜRMEN, S., ÖZGEN, S. ve DUMAN, İ., Thomas Rafinasyon Fırınlarında Alumina Esaslı Refrakterlerin Curuf Etkileşimi, 8. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt.1, s.71-76, 1995.
- [104] ÖZGEN, S., DUMAN, İ. ve GÜRMEN, S., Bakır Rafinasyon Fırınlarında Curuf Bileşiminin Refrakter Korozyonuna Etkisi, Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, s.395-404, 1992.
- [105] GÜRMEN, S., Bakır Rafinasyon Fırınlarında Curuf Bileşiminin Refrakter Korozyonuna Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1992.
- [106] İLHAN, E. ve YILDIRIM, İ., 1010. Ordudonatım Anatamir Fabrikası, Özel Görüşme, Adapazarı, 1996.
- [107] WENDLANT, W. Wm., Thermal Methods of Analysis, John Wiley and Sons, New York, pp.178-187, 1974.
- [108] DEER, W. A., HEWİE, R. A. and ZUSSMAN, J., Rock Forming Minerals, Longmans Green and Co. Ltd., London, 1965.
- [109] JURADO-EGEA, J. R., OWEN, A. E. and BANDYOPADHYAY, A. K., Electronic Conduction in Basalt Glass and Glass-Ceramics-Correlation With Magnetite Crystallization, Journal of Materials Science, 22, pp.3602-3606, 1987.
- [110] BANDYOPADHYAY, A. K., LABARBE, P., ZARZYCKI, J. and WRIGHT, A. F., Nucleation and Crystallization Studies of a Basalt Glass-Ceramic by Small-Angle Neutron Scattering, Journal of Materials Science, 18, pp.709-716, 1983.
- [111] McCLINTOCK, F. A. and ARGON, A. S., Mechanical Behavior of Materials, Addison-Wesley Publishing Company, Series in Metallurgy and Materials, pp.443-451, 1966.

- [112] COX, K. G., PRICE, N. B. and HARTE, B., An Introduction to Crystals Minerals and Rocks, Revised First Edition, McGraw-Hill Book Co. Ltd., London, pp.147, 1974.
- [113] VELPARI, V., RAMACHANDRAN, B. E., PAI, B. C. and BALASUBRAMANIAN, N., Alkali Resistance of Fibres in Cement, Journal of Materials Science Letters, 15, pp.1579-1583, 1980.
- [114] RAMACHANDRAN, B. E., VELPARI, V. and BALASUBRAMANIAN, N., Chemical Durability Studies on Basalt Fibres, Journal of Materials Science, 16, pp.3393-3397, 1981.
- [115] PORAI-KOSHITS, E. A., The Structure of Glass, Consultants Bureau, New York, 1960.



ÖZGEÇMİŞ

1968 yılında Mudurnu/BOLU'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Akçakoca/BOLU'da tamamladı. Akçakoca Endüstri Meslek Lisesini 1985 yılında birincilikle bitirdi. Aynı yıl girdiği İ.T.Ü. Sakarya Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'nden 1989 yılında Bölüm birincisi olarak mezun oldu ve İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne girmeye hak kazandı. İ.T.Ü. Dil ve İnkılap Tarihi Bölümü'nde bir yıl İngilizce hazırlık sınıfına devam ettikten sonra, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Metalurjisi Programı'nda Yüksek Lisans eğitimine başladı. Temmuz 1992 döneminde pekiyi derece ile Yüksek Lisans eğitimini tamamladı ve Metalurji Yüksek Mühendisi ünvanını aldı. Ekim 1992'de İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Metalurjisi Programı'nda Doktora öğrenimine başladı.

1990 yılında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'ne Araştırma Görevlisi olarak atandı. Evli ve bir çocuk babası olan Şenol YILMAZ halen bu görevini sürdürmektedir.