

**%20–35–50 LAS₄ İÇEREN LS₂-LAS₄ CAMLARININ
KONTROLLÜ KRİSTALİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Jeo. Müh. Begüm YÜKSEL
(506041301)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2007**

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Erdem DEMİRKESEN

Diğer Jüri Üyeleri Doç.Dr. Gültekin GÖLLER

Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Günümüz teknolojisinde cam-seramikler sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle camlara ve geleneksel seramiklere tercih edilmektedirler. Cam-seramikler birbirleri içerisinde de farklı özellikler gösterdiklerinden endüstride geniş kullanım alanı bulmaktadırlar.

Cam-seramiklerle ilgili yapmış olduğum tez çalışmamda öncelikle her türlü konuda yardımcı olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN'e teşekkür ederim. Deneysel çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Gültekin GÖLLER'e, Hüseyin SEZER'e, İpek AKIN'a ve Uğur CEYLAN'a teşekkür ederim.

Hep desteklerini gördüğüm A. Başak MISIRLI'ya, Melis ARIN'a, Meryem SARIGÜZEL'e ve R. Fırat YAZICIOĞLU'na teşekkür ederim. Son olarak, bir yıl boyunca yapmış olduğum çalışmalarımda beni takdir eden, bana güvenen ve maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

MAYIS, 2007

BEGÜM YÜKSEL

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş ve çalışmanın amacı	1
2. CAMLARIN YAPILARI VE OLUŞUM KRİTERLERİ	3
2.1. Camların yapısı	3
2.2. Cam Yapı Teorileri	6
2.2.1. Goldschmidt Teorisi	7
2.2.3. Zachariasen-Warren Ağ Yapısı teorisi	8
2.2.4. Dietzel Ağ Teorisi	9
2.2.5. Sun Teorisi	9
2.2.6. Stanworth Teorisi	9
2.2.7. Bağlanma Kriteri	10
2.3. Camlarda Faz Dönüşümü	11
2.3.1.1. Homojen Çekirdeklenme	12
2.3.1.2. Heterojen Çekirdeklenme	14
2.3.1.3. Tek bileşenli sistemlerde çekirdeklenme hızı	15
2.3.1.3. Kristal Büyüme	18
2.3.2. Faz Ayrışması	19
3. CAM-SERAMİKLER	24
3.1. Cam-seramiğin tarihi	24
3.2. Cam-seramiklerin üretimi	25
3.2.1. Camın Üretimi	26
3.2.1.1. Cam üretiminde kullanılan hammaddeler	26
3.2.2. Camın şekillendirilmesi	27
3.2.3. Camın kontrollü kristalizasyonu	29
3.2.3.1. Kontrollü ısı işlem prosesi	29
3.3. Cam-seramiklerin üretiminde kullanılan çekirdeklendirme katalistleri	30
3.4. Cam-seramiklerin Özellikleri	32
3.4.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikler	32

3.4.1.1. Mikroyapı ve porozite	32
3.4.1.2. Yoğunluk	34
3.4.2. Mekanik Özellikler	35
3.4.2.1. Mekanik Mukavemet	35
3.4.3. Elastik Özellikler	41
3.4.3.1. Sertlik ve Aşınma Direnci	43
3.4.4. Termal Özellikler	45
3.4.4.1. Termal Genleşme Katsayıları	45
3.5. Cam-seramiklerin kullanım alanları	46
4. CAM-SERAMİK SİSTEMLERİ	49
4.1. MgO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ (MAS) sistemleri	49
4.2. Li ₂ O.MgO.SiO ₂ (LMS) sistemleri	49
4.3. Alkali içermeyen yüksek ZnO'lu sistemler	50
4.4. Li ₂ O.ZnO.SiO ₂ (LZS) sistemleri	50
4.5. Li ₂ O.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ Sistemi	51
4.5.1. Li ₂ O.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ Sisteminden geliştirilen cam-seramikler	54
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	58
5.1. Kullanılan başlangıç malzemeleri	58
5.1.1. Kullanılan Li ₂ O.Al ₂ O ₃ .4SiO ₂ -Li ₂ O.2SiO ₂ oranları	58
5.1.2. Uygun çekirdeklenme katalisti ve miktarının belirlenmesi	58
5.2. Cam Hazırlama	58
5.3. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı ve süresinin belirlenmesi	59
5.4. Diferansiyel Termal Analizler	60
5.5. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	60
5.6. X-ışınları Analizleri	61
5.7. Kristalizasyon Isıl İşlemleri	61
5.8. Mikroyapı Analizleri	62
5.9. Sertlik Testleri	62
6. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMALARI	63
6.1. Uygun çekirdeklenme katalistin ve miktarının belirlenmesi	63
6.2. Hazırlanan cam bileşimlerin diferansiyel termal analizleri ve gösterdikleri ısı etkileri	65
6.3. Hazırlanan cam bileşimlerin uygun çekirdeklenme sıcaklıklarının ve sürelerinin belirlenmesi	68
6.4. Cam numunelerin aktivasyon enerjisi	73
6.5. Camların X-ışınları analizleri ve kristalleşme davranışları	76
6.6. Cam ve cam-seramiklerin mikroyapı analizleri	85

6.7.Cam ve cam-seramiklerin sertlik analizler	92
6.8.Cam-seramiklerin termal genleşme analizleri	92
7. GENEL SONUÇLAR	94

TABLO LİSTESİ

Tablo 2. 1: Cam yapıcı oksitler için yarıçap oranları	7
Tablo 2. 2: İyonların alan mukavemeti ve camdaki yapısal rolleri	10
Tablo 2. 3: Cam yapıcı oksitlerin tek bağ mukavemeti ve viskoziteleri	11
Tablo 3. 1: Cam-seramik sistemlerinde kullanılan çekirdekendirme katalistleri	32
Tablo 3. 2: Cam, cam-seramik ve konvansiyonel seramiklerin yoğunlukları	34
Tablo 3. 3: Cam-seramikler ve diğer malzemeler için kırılma modülü değerleri	36
Tablo 3. 4: Cam-seramik sistemleri için kırılma modülleri	36
Tablo 3. 5: Cam-seramikler ve diğer malzemeler için elastisite modülleri	42
Tablo 3. 6: Cam-seramikler için 20 ⁰ C' de ölçülmüş elastik sabitler	42
Tablo 3. 7: Değişik cam-seramikler için 20 ⁰ C' de ölçülmüş Young modülleri	43
Tablo 3. 8: Camlar ve cam-seramiklerin sertlik değerleri	44
Tablo 3. 9: Cam-seramikler için sürtünme katsayıları	44
Tablo 3. 10: Cam-seramik sistemlerin termal genleşme katsayıları	46
Tablo 3. 11: Cam-seramiklerin kullanım alanları	48
Tablo 5. 1: Deneysel çalışmalarda hazırlanan cam bileşimleri (%ağ).....	59
Tablo 5. 2: Cam numunelerine uygulanan ısı işlemler	62
Tablo 6. 1: Farklı oranlarda TiO ₂ ve P ₂ O ₅ çekirdeklenme katalistleri ile hazırlanan cam bileşimleri ve kristalizasyon sıcaklıkları	63
Tablo 6. 2: DTA sonuçlarına göre cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları	66
Tablo 6. 3: 3P20-3P35-3P50 için kullanılan çekirdeklenme sıcaklık ve süreleri.....	72
Tablo 6. 4: Cam bileşimlerine uygulanan çekirdeklenme ısı işlemleri ve DTA ısıtma hızları.....	73
Tablo 6. 5: Cam bileşimlerinin aktivasyon enerjileri ve n değerleri	76
Tablo 6. 6: Cam ve cam-seramiklerin sertlik sonuçları	92

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1: Camlaşma özelliği gösteren malzemelerin hacim-sıcaklık diyagramı	4
Şekil 2. 2: Silisyum oksijen tetrahedrlrenin (a) üç boyutlu görünümü (b) şematik görünümü	5
Şekil 2. 3: (SiO ₄) ⁴⁻ tetrahedrllerinden zincir yapısının oluşumu (a) tek zincir yapısı (b) çift zincir yapısı.....	6
Şekil 2. 4: (Si ₂ O ₅) ²⁻ anyonlarının oluşturduğu tabaka yapısı	6
Şekil 2. 5: Camların faz dönüşüm diyagramları	11
Şekil 2. 6: Viskoz bir sıvı için homojen çekirdeklenme ve büyüme hızları	13
Şekil 2. 7: LS ₂ bileşimindeki cam için (%33.1 mol Li ₂ O).sabit çekirdeklenme hızı- sıcaklık eğrisi.....	16
Şekil 2. 8:LS ₂ cam için çekirdeklenmeden sonra birim hacimdeki kristal sayısı- zaman eğrisi (a) 440 ⁰ C (b) 476 ⁰ C Büyüme sıcaklığı 560 ⁰ C' dir.....	18
Şekil 2. 9: ΔH_m negatif bir değere sahip olduğu zaman serbest enerji diyagramı	20
Şekil 2. 10: ΔH_m pozitif bir değere sahip olduğu zaman serbest enerji diyagramı (b) karışmazlık sistemi	21
Şekil 2. 11: Faz ayrışmasını gösteren bir sistemin bileşim-serbest enerji diyagramı (a), spinodal(taralı bölge) ve çekirdeklenme-büyüme mekanizmasıyla meydana gelen faz ayrışması gösteren sistemin denge diyagramı (b).....	22
Şekil 3. 1: Cam-seramik üretiminde uygulanan kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi	29
Şekil 3. 2: Cam-seramiklerin kırılma modüllerine sıcaklığın etkisi	39
Şekil 4. 1: MgO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi.....	49
Şekil 4. 2: Li ₂ O.MgO.SiO ₂ (%mol) cam oluşum bölgesi	50
Şekil 4. 3: ZnO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ (%mol) cam oluşum bölgesi	50
Şekil 4. 4: Li ₂ O.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ sistemleri faz diyagramı.	51
Şekil 4. 5: Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -2SiO ₂ ve SiO ₂ faz diyagramı	53
Şekil 4. 6: β -spodumen, β -spodumen katı çözültisi ve β -eucryptit için termal genleşme eğrileri.....	54
Şekil 4. 7: Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi	55
Şekil 6. 1: %20 LAS ₄ cam bileşimi için P ₂ O ₅ -TiO ₂ grafiği.....	64
Şekil 6. 2: %35 LAS ₄ cam bileşimi için P ₂ O ₅ -TiO ₂ grafiği.....	64
Şekil 6. 3: %50 LAS ₄ cam bileşimi için P ₂ O ₅ -TiO ₂ grafiği.....	65
Şekil 6. 4: 3P20 için DTA grafiği	67
Şekil 6. 5: 3P35 için DTA grafiği	67
Şekil 6. 6: 3P50 için DTA grafiği	68
Şekil 6. 7: (a) 3P20 için çekirdeklenme sıcaklığı (b) çekirdeklenme süresi.....	69
Şekil 6. 8: (a) 3P35 için çekirdeklenme sıcaklığı (b)3P35 XRD diyagramı (c)çekirdeklenme süresi grafiği	71
Şekil 6. 9: (a) 3P50 için çekirdeklenme sıcaklığı (b) 3P50 için XRD diyagramı (c) çekirdeklenme süresi.....	72

Şekil 6. 10: Kissenger yöntemine göre (a) 3P20 için aktivasyon enerji grafiği (b) 3P35 için aktivasyon enerji grafiği (c)3P50 için aktivasyon enerji grafiği.....	74
Şekil 6. 11: Ozawa yöntemine göre (a) 3P20 için aktivasyon enerji grafiği (b) 3P35 için aktivasyon enerji grafiği (c)3P50 için aktivasyon enerji grafiği	75
Şekil 6. 12: 3P20 için 490 ⁰ C’de 4 saat uygulanan ısı işlem XRD diyagramı.....	77
Şekil 6.13: Çekirdeklenme ısı işlemi ve 655 ⁰ C’de 3 saat ısı işlem uygulanmış 3P20’nin (a) XRD diyagramı ve (b) ana faz olan LS ₂ ’nin karakteristik pikleri.....	77
Şekil 6. 14: Çekirdeklenme ısı işlemi uygulanmış ve 850 ⁰ C’de 1 saat bekletilmiş 3P20’nin XRD diyagramı	78
Şekil 6.15: 655 ⁰ C’de ve 850 ⁰ C’de ısı işlem uygulanmış 3P20’nin XRD diyagramı	78
Şekil 6. 16: Çekirdeklenme ısı işlemi uygulanmış 3P35’in XRD diyagramı	79
Şekil 6. 17: Çekirdeklenme ısı işlemi uygulanmış ve 630 ⁰ C’de 3 saat bekletilmiş 3P35’in XRD diyagramı	80
Şekil 6. 18: Çekirdeklenme ısı işlemi uygulanmış ve 630 ⁰ C’de ve 750 ⁰ C’de ısı işlem uygulanmış 3P35’in XRD diyagramı	80
Şekil 6. 19: 630 ⁰ C’de ve 800 ⁰ C’de ısı işlem uygulanmış 3P35’in XRD diyagramı	81
Şekil 6. 20: 630 ⁰ C ve 800 ⁰ C’de uygulanan ısı işlemler sonucundaki faz dönüşümleri	81
Şekil 6. 21: Çekirdeklenme ısı işlemi uygulanmış 3P50’nin XRD diyagramı	82
Şekil 6. 22: Çekirdeklenme ısı işlemi uygulanmış ve 650 ⁰ C’de 3 saat bekletilmiş 3P50’nin XRD diyagramı	83
Şekil 6. 23: 800 ⁰ C’de ısı işlem uygulanmış 3P50’nin XRD diyagramı	83
Şekil 6. 24: 3P50 cam bileşiminde LS ₂ ’nin sıcaklıklara bağlı olarak oluşum aşaması	84
Şekil 6. 25: 850 ⁰ C’de ısı işlem uygulanmış 3P50’nin XRD diyagramları	85

SEMBOL LİSTESİ

- P = Çekim kuvveti
 Q = İtme kuvveti
 a = Elektrik yükleri arasındaki mesafe
 K = Etki kuvvetleri
 $"Z_c"$ = Katyon valansları
 $"Z_a"$ = Anyon valansları
 $"e"$ = Elementer yükü
 $"r_a"$ = Katyon yarıçapı
 $"r_c"$ = Anyon yarıçapı
"a" = katyon ve anyon yarıçaplarının toplamı
 $"F"$ = Alan mukavemeti
 ΔG_v = Hacimsel serbest enerji değişimi
 γ = Arayüzey enerjisi
 ΔG_r = r yarıçapında partiküllerin oluşumu ile toplam serbest enerji değişimi
 ΔG^* = Homojen çekirdeklenme serbest enerjisi
 a_o = Atomlar arası mesafe
 ν = Kristal-cam arayüzeyinde titreşim frekansı
 T_m = Ergime sıcaklığı
 E = Elastik modülü
 γ = Kırılma yüzey enerjisi
 C = Kritik çatlak boyu
 α = Isıtma hızı ($^{\circ}\text{C}/\text{dak}$)
 T_p = Kristalizasyon pik sıcaklığı, $^{\circ}\text{K}$
 E = Aktivasyon Enerjisi, kJ/mol
 R = Gaz sabiti $\text{j}/\text{mol K}$
 ΔT = Kristalizasyon sıcaklığını ifade eden pikin yarı uzunluğundaki pik genişliğinin sıcaklık farkı cinsinden ifadesi
 n = kristalizasyon mekanizmasını ifade eden parametre

%20–35–50 LAS₄ İÇEREN LS₂-LAS₄ CAMLARININ KONTROLLÜ KRİSTALİZASYONU

ÖZET

Cam-seramikler, camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen çok kristalli malzemelerdir. Cam-seramiklerin üretimi çekirdeklenme ve aşırı soğumuş sıvıların kristalizasyonu ile ilgilidir. Cam-seramik üretiminin ilk aşaması, uygun cam bileşiminin hazırlanmasıdır. İkinci aşama ise, cam numunenin kontrollü kristalizasyonu ile çekirdeklenme ve kristal faz oluşturarak çok kristalli seramik oluşturulmasıdır. Kontrollü kristalizasyon sonucunda cam-seramik sistemleri farklı özellikler kazanırlar ve bu nedenle de endüstride birçok alanda kullanılırlar. Örnek olarak lityum alümina silikat (Li₂O.Al₂O₃.SiO₂) cam sistemleri, yüksek termal şok direnci yani düşük termal genleşme katsayısına sahip olması nedeniyle ticari anlamda cam-seramik üretimi için kullanılan en önemli sistemlerdir.

Günümüze kadar gelen sayısız araştırmalar sonucunda cam-seramiklerin genel olarak cam ve seramiklere kıyasla çok daha üstün özelliklere sahip oldukları kanıtlanmıştır ve gün geçtikçe de üretim prosesleri gelişmeye devam etmektedir.

Bu çalışmada, %3 P₂O₅ çekirdeklenme katalisti ile uygun bileşimlerde hazırlanan lityum alümina silikat (LAS₄)-lityum disilikat (LS₂) esaslı camlara uygulanan ısı işlemler sonucunda, cam bileşimlerin çekirdeklenme sıcaklıkları ve süreleri, cam geçiş sıcaklıkları, kristalizasyon sıcaklıkları belirlenmiştir. Camların kontrollü kristalizasyonu sonucu iki kristal faz içeren cam-seramikler üretilmiştir. Fazlardan biri olan β-spodumen fazı düşük termal genleşme katsayısına sahipken, diğer faz olan lityum disilikat yüksek termal genleşme katsayısına sahiptir. Bu çalışmanın amacı da zıt karakterde iki faz içeren cam-seramiklerin mukavemet özelliklerinin ve mikroyapılarının incelenmesidir.

**CRYSTALLIZATION KINETICS OF LAS₄-LS₂ GLASSES CONTAINING
20–35–50% LAS₄**

SUMMARY

Glass-ceramics are polycrystalline solids prepared by the controlled crystallization of glasses. The investigation and development of glass-ceramics are related to studies of nucleation and crystallization of supercooled liquids. The process of manufacturing a glass-ceramics involves two steps: First step is preparing the suitable glass composition, and second step is controlled crystallization of glasses to produce polycrystalline glass ceramics. With controlled crystallization, glass-ceramics find a wide using range in industry. The composition of lithium aluminum silicate (Li₂O.Al₂O₃.SiO₂) systems, are of great importance in commercial areas because of their high thermal shock resistance, low thermal expansion coefficient. Today, glass-ceramics prefer to glass and ceramics just because of their excellent properties like finer microstructure and high strength.

In this project, β-spodumene (Li₂O.Al₂O₃.4SiO₂)-lithium disilicate (Li₂O.2SiO₂) glasses which contain 20-35-50 wt% LAS₄ and 3%wt P₂O₅ as a nucleating agent were produced. After heat treatment of lithium aluminum silicate (LAS₄)-lithium disilicate (LS₂) glasses; nucleation temperature, nucleation time; glass transition temperature and crystallization temperature of glass compositions were determined. At the end of these heat treatments, with XRD analyses two phases were determined. First phase was β-spodumene which has low thermal expansion coefficients and second was lithium disilicate with a high thermal expansion coefficient.

The aim of the project is to determine microstructure and mechanical properties of these glass ceramics which include two phases with opposite properties and the effect of these phases.

1. GİRİŞ

1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı

Cam-seramikler başlangıçta cam olarak hacim formunda hazırlanan ve cam şekillendirme teknikleri ile şekillendirilen genel olarak silikat esaslı kontrollü kristalizasyon sonucu elde edilen inorganik malzemelerdir. Kontrollü kristalizasyon uygun çekirdeklenme ve kristal büyüme ısıl işlemlerini içerir.

Klasik seramiklerle cam-seramikler arasında gerek üretim gerekse yapı ve özellikler açısından büyük farklılıklar görülür. Cam-seramiklerde başlangıç malzemesinin ergitilmesi ile elde edilen ara bir ürün olarak cam kullanılır. Klasik seramiklerde ise başlangıç malzemesi olarak oksit esaslı tozlar kullanılır ve tozlara uygulanan soğuk presleme, sıcak presleme, slip gibi döküm teknikleri ile şekil verilerek sonuç ürün elde edilir.

Cam-seramikler camlara kıyasla çok yüksek mukavemet, darbe direnci ve yüksek refrakterlik gösteren malzemelerdir. Özellikleri, içerdikleri cam bileşimlerine, oluşan kristal fazlarına ve kristalizasyon ısıl işlemleri sonucunda cam bileşimine bağlı olarak oluşan cam kalıntı fazlarına bağlı olarak değişir. Uygulan ısıl işlemler sonucu ince taneli bir yapının oluşması, mekanik özelliklerinin üstün olmasının en önemli sebeplerindendir. İstenen kristal oluşumun sağlanması için öncelikle çekirdek oluşumu sağlanmalıdır. Çekirdek yoğunluğunun artması için hazırlanan cam bileşimlerde çeşitli katkılar kullanılır. Bu katkılar kullanılmadan homojen çekirdeklenme ile hacim kristalizasyonunun elde edilmesi çok zordur. En önemlileri TiO_2 , P_2O_5 , ZrO_2 gibi oksitlerdir. Kristal fazlar oluşan bu çekirdekler üzerine büyüyerek kristalizasyon sırasında bir veya daha fazla sayıda kristalin çökeler.

Oluşan kristal fazların ısıl genleşme özellikleri, cam-seramiğin özellikle mekanik mukavemetlerinde etkilidir. Isıl genleşme katsayıları uygulanan ısıl işlem aralığına ve içerdikleri cam bileşimlerine bağlı olarak geniş aralıkta değerler verebilir. Cam-

seramiklerin yüksek mukavemet göstermeleri için, oluşan kristal fazların termal genişleme katsayıları arasında çok büyük farklılıklar olmaması gerekir.

Hazırlanan çalışmada, üretilen cam bileşimi sonucunda β -spodumen ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) ve $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ fazları oluşmaktadır. β -spodumen fazı düşük termal genişleme katsayısına yani yüksek termal şok direncine sahipken, LS_2 fazının termal genişleme katsayısının yüksek olup, termal şok direnci düşüktür. Bu çalışmada $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ve $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ denge diyagramı üzerinde kalan ve P_2O_5 çekirdeklenme katalisti kullanılarak hazırlanan malzemelerin camlaşma, kristalizasyon davranışları, mikroyapı ve sertlikleri incelenerek, zıt karakterdeki termal genişleme özelliklerinin etkileri araştırılmıştır.

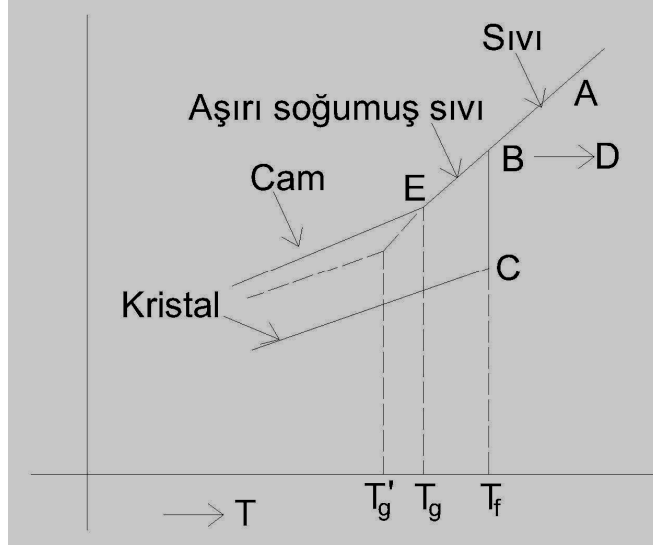
2. CAMLARIN YAPILARI VE OLUŞUM KRİTERLERİ

2.1. Camların Yapısı

Camlar, sertlik, rijitlik, kırılabilirlik özelliklerine sahip saydam malzemelerdir. Yüksek viskoziteli sıvı olarak da adlandırılan bu amorf malzemeler için en kabul gören tanım ASTM (American Society for Testing and Materials Standards) tarafından sunulmuştur. Buna göre cam, kristalize olmaksızın rijid bir duruma soğutulan inorganik bir üründür. Bu tanım, kristalize olmadan rijid koşullara soğutulabilen glikoz ve gliserol gibi organik malzemeleri kapsamamaktadır. Bu nedenle daha geniş bir tanımla camlar, 10 nm'den daha uzun mesafeli atomik düzen göstermeyen amorf malzemeler olarak ifade edilebilir [1].

Saf bir maddenin ergiyiği soğutulduğunda kristallerin oluşumuna bağlı olarak katılaşmanın görüldüğü belli bir donma noktası vardır. Fakat bazı durumlarda, sıvıyı kristal yapı oluşmadan donma noktasının altına soğutmak mümkündür. Bu durumda oluşan yapıya “aşırı soğumuş sıvı” denir. Eğer malzemede kristal büyümesine sebep olacak çekirdeklendiricilerin bulunması engellenirse aşırı soğumuş sıvı seyrek karşılaşılan bir durum değildir [1]-[14].

Ergiyiklerin soğuması sırasındaki durumları incelenerek, camsı hal ile katı ve sıvı hal arasındaki ilişki anlaşılabilir. Kristalleşen bir maddede katılaşmanın başladığı belli bir sıcaklık vardır ve bu sıcaklıkta genelde büzülme şeklinde bir hacim değişikliği meydana gelir ve ısı açığa çıkar. Camsı duruma kadar soğutulabilen malzemede hacim değişikliği gözlenmez ve sıvı halden katı hale geçişte ekzotermik etki gözlenmez. Bu durumda ergiyiğin viskozitesi sıcaklık düştükçe artar ve çok yüksek değerlere ulaşarak maddenin katı gibi davranmasına sebep olur. Bu yüzden cam durumu, sıvı durumunun devamıdır ve sıvı durumdan yüksek derecedeki viskozitesiyle ayrılır [1]. Camlaşma özelliği taşıyan bir malzemenin kristalin amorf ve sıvı durumdaki hacim-sıcaklık diyagramı Şekil 2.1.'de gösterilmiştir [2].



Şekil 2. 1: Camlaşma Özelliği Gösteren Malzemelerin Hacim-Sıcaklık Diyagramı

Ergime sıcaklığının üzerine ısıtılmış bir sıvının, A noktasından itibaren soğutulması sırasında AB hattı boyunca hacimde sürekli bir azalma görülür. Eğer ortamda çekirdekler mevcutsa ve soğuma hızı yavaş ise T_f (katılma noktası) de kristalleşme başlar. Kristalleşme ile birlikte BC aralığında hacimsel küçülme ve yoğunluk artışı gözlenir. Denge katılma sıcaklığının altında (CD aralığında) hacimsel küçülme devam eder [2].

Eğer soğuma hızı yeterince yüksek ise T_f sıcaklığında kristalleşme meydana gelmez ve BE aralığında aşırı soğumuş sıvı oluşur. Cam geçiş sıcaklığı olarak adlandırılan ve T_g ile gösterilen kritik bir sıcaklıkta hacim-sıcaklık eğrisinin eğiminde önemli bir değişim meydana gelir ve hacimsel değişim yaklaşık olarak kristalin malzemelere benzerlik gösterir. Camsı özellik sadece T_g cam geçiş sıcaklığının altında görülür.

Cam geçiş sıcaklığının üzerinde amorf yapıli polimerlerde olduğu gibi viskoelastik davranış gözlenir. Cam geçiş sıcaklığına denk gelen E noktası soğuma hızına bağlı olduğu için; sabit bir nokta olarak değil, bir aralık olarak tanımlanır. Cam geçiş sıcaklığında viskozite çok yüksek olup yaklaşık olarak 10^{13} Poise'dir.

Camlar, organik ve inorganik esaslı olabilirler. Organik esaslılara Pyrex gibi bazı polimerler gösterilebilir. İnorganik esaslı camlar ise cam yapma veya camlaşma eğilimi yüksek olan SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 gibi oksitlerden; As_2S_3 , Sb_2S_3 gibi sülfidlerden; BeF_2 , AlF_2 , $ZnCl_2$ gibi tuzlardan; KNO_3 - $Ca(NO_3)_2$ gibi nitratlardan, K_2CO_3 - $MgCO_3$ gibi karbonatlardan; $AuSi_4$, Pb_4Si gibi metalik bileşiklerden

oluşabilir. Bununla birlikte mühendislikte ve mühendislik dışı uygulama alanlarında kullanılan camların büyük bir çoğunluğunu oksit esaslı camlar oluşturur. Silis, oksit esaslı camlar için en önemli bileşendir ve bu nedenle de oksit esaslı camlara silikat camları da denir [2].

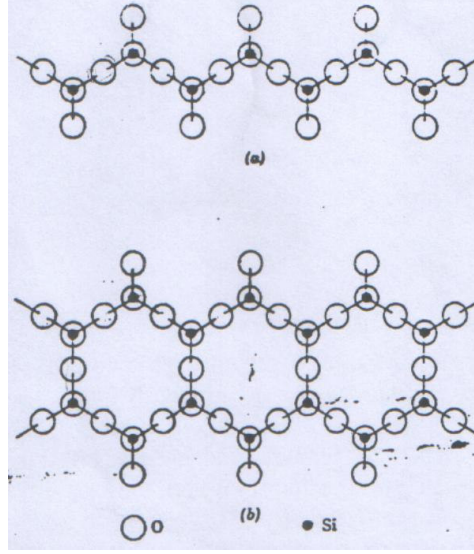
Silikat camları, $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetrahedronları arasında çok sayıda oksijen köprülerinin bulunduğu üç boyutlu şebeke yapısına sahiptirler. Bu yapıda Si-O ve O-O bağ uzunlukları kristalin silikatlardaki uzunluklara oldukça yakındır. Cam içinde benzer bağlar arasındaki açılar her bir tetrahedronda aynı olmayıp belirli sınırlar içinde değişir. Bağ açılarındaki bu düzensizlikler atomlar arası mesafenin değişmesine ve kristalin malzemelerin karakteristik özelliği olan simetrisinin bozulmasına sebep olurlar.

Silikat kristallerinde Si^{+4} ve O^{-2} iyonları dışındaki Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi diğer iyonlar kristal yapısının belirlenmesinde fonksiyonel bir rol oynarlar. Bu tür iyonlar camsı yapıda $(\text{SiO}_4)^{4-}$ şebekesindeki arayer boşluklarında veya hollerde düzensiz şekilde yer alırlar. Cam içerisinde tetrahedronlar arasındaki bağ açılarının sabit olmayışı düzensiz boyut ve şekle sahip hollerin oluşumuna neden olur [2].



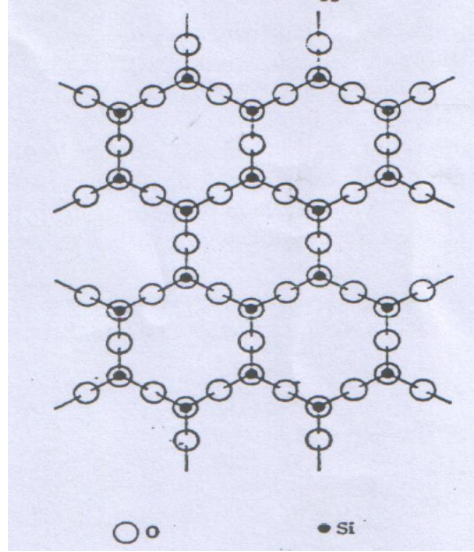
Şekil 2. 2: Silisyum Oksijen Tetrahedrenin (a) Üç Boyutlu Görünümü (b) Şematik Görünümü

Tek bir tetrahedr $(\text{SiO}_4)^{4-}$ iyonunu temsil eder. Tetrahedrlerin birbirleriyle farklı şekillerde birleşmeleri sonucu çeşitli silikat yapıları oluşur. $(\text{SiO}_4)^{4-}$ iyonlarının bir oksijen atomunu paylaşarak birleşmeleri sonucu uzaysal bir şebeke (ağ) yapısı oluşur. Tetrahedrların oluşturduğu yapılar nispeten geniş boşluk veya hollere sahip petek şeklindedir. Silikatlar zincir veya tabaka yapısı oluşturabilirler. Tetrahedr iyonunun iki oksijen atomu diğer tetrahedr iyonu ile birleştiğinde zincir yapısı oluşur. Bu zincirler, Pyroxen minerallerinde olduğu gibi tek zincir yapısında ya da amphibol minerallerinde olduğu gibi çift zincir yapısında olabilir (Şekil 2.3.).



Şekil 2. 3: $(SiO_4)^{4-}$ Tetrahedrlerinden Zincir Yapısının Oluşumu (a) Tek Zincir Yapısı (b) Çift Zincir Yapısı

Her bir tetrahedrin üç oksijen atomu bir düzlem içerisinde birbirleriyle birleştiği zaman $(Si_2O_5)^{2-}$ bileşimindeki anyonlardan oluşan tabaka yapısı meydana getirirler (şekil 2.4).



Şekil 2. 4: $(Si_2O_5)^{2-}$ Anyonlarının Oluşturduğu Tabaka Yapısı

2.2. Cam Yapı Teorileri

Malzemelerde camsı yapının oluşabilmesi için aşırı soğuma ile kristalizasyonun önlenerek, malzemenin ergime sıcaklığının altına soğutulması gerekir. Teorik olarak sıvı fazdan itibaren kristalizasyon önlenerek şekilde hızlı soğutulan her malzemedan

cam üretmek mümkündür fakat bazı malzemelerde kristalizasyonu önleyecek soğutma hızlarına ulaşmak mümkün değildir. Kristalizasyon hızı bu nedenden dolayı cam oluşumunu kontrol eden bir faktördür.

Malzemelerin camlaşma eğilimleri ile yapıları arasında bazı ilişkiler vardır. Camlaşma eğilimi yüksek olan malzemelerin ergime sıcaklığı civarındaki viskoziteleri çok yüksek, kristalizasyon hızları ise düşüktür. Kristalizasyon için atomsal düzenlemeler gerekli olduğundan viskoziteleri yüksek olan malzemelerin, atomların kovalent bağlarını kırarak kristal düzeni sağlamaları oldukça güçtür. Kristalizasyon, çekirdeklenme ve kristal büyümesi aşamalarında meydana geldiği için cam yapıcı sistemlerde çekirdeklenme ve büyüme hızlarının düşük olması gerekir [14].

2.2.1. Goldschmidt teorisi

Modern kristal kimyasının bulucusu olan Goldschmidt'e göre kristal yapıda iyonların boyları önemli bir rol oynamaktadır. Buna göre cam yapıcı oksitlerde katyon yarıçapı ile anyon yarıçapı arasındaki oran 0,2 ile 0,4 arasında olmalıdır. Tablo 2.1. de cam yapıcı oksitler için yarıçap oranları verilmiştir [3].

Tablo 2. 1:Cam Yapıcı Oksitler İçin Yarıçap Oranları

Bileşim	Yarıçap Oranları (r_K/r_A)
SiO ₂	$r_{Si}:r_O=0,39 \text{ \AA}:1,4 \text{ \AA} \approx 0.28$
B ₂ O ₃	$r_B:r_O=0,20 \text{ \AA}:1,4 \text{ \AA} \approx 0.15$
P ₂ O ₅	$r_{Pi}:r_O=0,34 \text{ \AA}:1,4 \text{ \AA} \approx 0.25$
GeO ₂	$r_{Ge}:r_O=0,44 \text{ \AA}:1,4 \text{ \AA} \approx 0.31$
BeF ₂	$r_B:r_F=0,34 \text{ \AA}:1,36 \text{ \AA} \approx 0.25$

Oksit esaslı iyonik bileşiklerde iyonik yarıçapların oranı koordinasyon sayısını belirler ve bu oran 0,255 olduğu zaman koordinasyon sayısı 4 olur ve silikat camlarının çoğunda görülen tetrahedral yapılandırma meydana çıkar. Bu tetrahedral şebeke yapısını oluşturur [14].

2.2.3. Zachariasen-Warren ağ yapısı teorisi

Zachariasen'in ortaya koyduğu ve Warren tarafından geliştirilen bu teoriye göre, kristal yapıda düzenli olarak bağlanmış SiO_2 tetrahedralleri, SiO_2 camlarında düzensiz olarak bağlanırlar. Düşük koordinasyon sayısına sahip, üç boyutlu düzensiz ağ oluştururlar [3].

Zachariasen-Warren teorisine göre basit bileşimlerde olan (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , As_2S_3 , BeF_2) camların üç boyutlu ağ yapısını oluşturabilmeleri için bazı kurallar gerekmektedir. Buna göre;

1. Her oksijen iyonu ikiden fazla katyonla bağ yapmamalıdır.
2. Anyonlar bir polihedronun ikiden fazla merkez atomu ile bağlanmamalıdır.
3. Polihedra birden fazla köşe paylaşmamalıdır.
4. Polihedranın köşe sayısı 6'dan küçük olmalıdır.
5. Bir polihedronun en az üç köşesi, komşu polihedralarla bağlanmalıdır.

Zachariasen cam yapısında bulunan katyonları 3 grupta toplamıştır. Bunlar

1. Şebeke yapıcılar: Si, B, P, Ge, As, Be (F ile birlikte iken). Genelde koordinasyon numaraları 3 ya da 4'tür.
2. Şebeke yapısını bozanlar: Na, K, Ca, Ba gibi. Koordinasyon sayıları genelde 6'dan daha büyüktür.
3. Ara iyonlar: Bunlardan koordinasyon sayısı 4 olanlar ağ yapısını güçlendirirken, 6 ve 8 olanlar ise yapıyı bozarlar [3].

Büyük katyonların cam yapısı içinde bulunma oranlarının artmaları ağ yapısı içinde bulunan yapısal köprüleri kıracağından, yapı taşlarını hareketli kılar, viskoziteyi ve ergime hızını düşürerek elektriksel iletkenliği artırır [3].

2.2.4. Dietzel ağ teorisi

Dietzel, Goldschmidt'in çalışmalarını, iyonların boyları ve polarizasyonları ile yüklerinin etkileri ile genişletmiştir. Ergiyiğin katılaştırken anyon ve katyonların birbirlerine uyguladıkları kuvvetleri de hesaba katmıştır. Burada çekim ya da itme, P ve Q yüklü elektrik yüklerinin arasındaki mesafe a olmak üzere;

$$P = \frac{QQ}{a^2} \quad (2.1.)$$

$$K = \frac{Z_c Z_a e^2}{(r_c + r_a)} = \frac{Z_c Z_a e^2}{a^2} \quad 2.2.$$

Yukarıda K etki kuvvetlerini, "Z_c" ve "Z_a" katyon ve anyonların valanslarını, "e" elementer yükü ve "r_a" ile "r_c" de katyon ve anyonların yarıçaplarını, "a" ise katyon ve anyon yarıçapların toplamını ifade etmektedir. Dietzel, alan mukavemetini (F) de 2.3. eşitliği ile ifade etmiştir.

$$F = \frac{Z_c}{a^2} \quad (2.3.)$$

Ayrıca Dietzel, Zachariasen'in iyonlar için yapmış olduğu şebeke yapıcılar, şebeke yapısını bozanlar ve ara iyonlar sınıflamasını, alan mukavemeti ile de desteklemiştir. Buna göre, şebeke yapıcıların alan mukavemeti 1,4 ile 2 arasında; şebeke yapısını bozanların 0,1 ile 0,4 arasında, ara iyonların ise 0,5 ile 1 arasındadır [3]

2.2.5. Sun teorisi

Bir malzemede kristalleşme atomik düzenlene sonucu meydana geldiğinden kristalleşme sırasında bazı bağların kopup yeniden düzenlenmesi gerekir. Bağlar ne kadar kuvvetli olursa yeniden düzenlenme o derece yavaş olur, bu da cam oluşumunu kolaylaştırır. Sun tarafından ortaya atılan tek bağ mukavemeti, daha sonra yerini bağ mukavemeti ile ergime sıcaklığı arasında ilişki kuran teoriye bırakmıştır [2].

2.2.6. Stanworth teorisi

Stanworth'a göre oksitlerin cam yapıcı özellik taşıyabilmeleri için

1. Katyon valansı 3 veya daha büyük olmalıdır. Çünkü cam yapma eğilimi katyon boyutunun küçülmesi ile artar,

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

Stanworth bu kıstasları kullanarak oksitleri kuvvetli cam yapıcılar, orta derecede cam yapma eğilimi olanlar, ara oksitler ve cam yapmayan oksitler olmak üzere 4 grupta toplamıştır.

2.2.7. Bağlanma kriteri

Cam yapısındaki oksitlerde kovalent bağ yüzdesinin artması ile camlaşma eğilimi ve camın kararlılığı artar. Katyonlarla oksitler arasındaki kovalent bağlar, cam oluşumunun temeli olan şebeke yapısının oluşmasını sağlarlar. İyonik alan mukavemeti (F), katyonların elektronları çekerek kovalent bağ yapma kabiliyetinin ölçüsüdür. İyonik alan mukavemeti 2.4. eşitliği ile ifade edilir.

$$F = \frac{Z}{r^2} \quad (2.4.)$$

“Z” katyon valansı, “r” ise iyonik yarıçaptır. Farklı katyonların iyonik alan mukavemeti ve camdaki yapısal rolleri Tablo 2.2. de verilmiştir. Bu tablodan da anlaşılacağı üzere, cam yapıcı oksitlerin alan mukavemeti, ara oksitlerden; ara oksitlerinki ise şebeke yapısını bozan oksitlerden büyüktür.

Tablo 2. 2: İyonların Alan Mukavemeti ve Camdaki Yapısal Rollerini

İyon	İyonik Yarıçap, Å	Alan Mukavemeti	Camdaki Yapısal
B ³⁺	0,20	75	Şebeke Yapısını Oluşturan Oksitler
P ⁵⁺	0,34	43,2	
Si ⁴⁺	0,41	23,8	
As ⁵⁺	0,47	22,6	
Ge ⁴⁺	0,53	14,2	
Be ²⁺	0,31	20,8	Ara Oksitler
Al ³⁺	0,50	12	
Ti ⁴⁺	0,68	8,7	
Zr ⁴⁺	0,80	6,3	
Mg ²⁺	0,65	4,7	Şebeke Yapısını Modifiye Edici Oksitler
Li ⁺	0,60	2,78	
Ca ²⁺	0,99	2,04	
Na ⁺	0,95	1,11	
Ba ⁺	1,35	1,10	

Cam yapma özelliği taşıyan bazı oksitlerin ergime sıcaklığı, ergime sıcaklığındaki viskoziteleri ve katyonların koordinasyon sayıları Tablo 2.3.de verilmiştir.

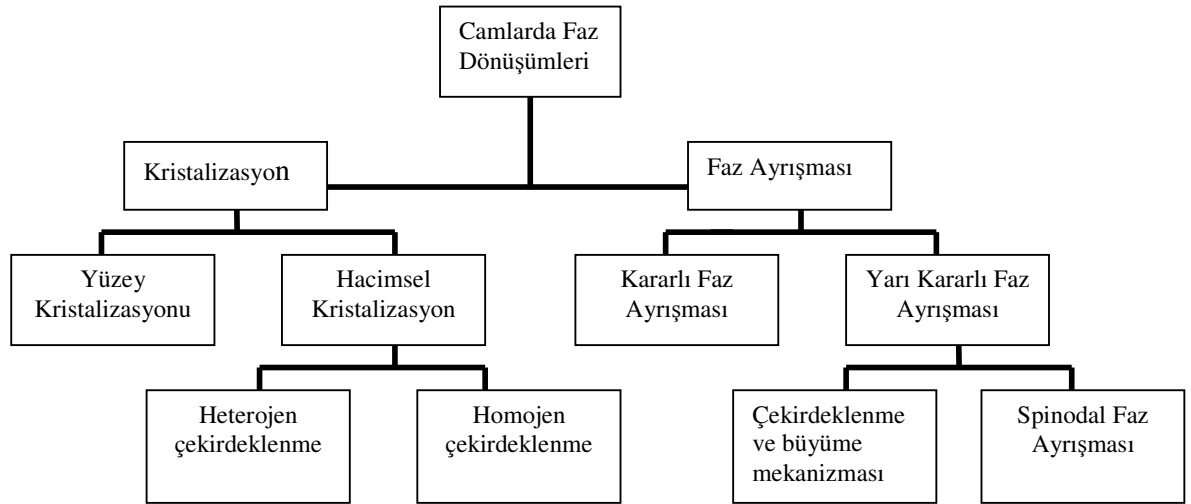
Tablo 2. 3: Cam Yapıcı Oksitlerin Tek Bağ Mukavemeti ve Viskoziteleri

Oksit	Koordinasyon sayısı	Tek Bağ Mukavemeti	Ergime sıcaklığı (°C)	Viskozite (Poise)
B ₂ O ₃	3	199 (B-O)	450	10 ⁵
B ₂ O ₃	4	89 (B-O)		
SiO ₂	4	106 (Si-O)	1710	10 ⁷
GeO ₂	4	108 (Ge-O)	115	10 ⁷
P ₂ O ₅	4	111 (P-O)	580	5x10 ⁷
V ₂ O ₅	4	112 (V-O)		

Kuvvetli cam yapıcı oksitlerin serbest bir akma gerçekleştirebilmesi için gerekli aktivasyon enerjileri yüksektir. Bu enerjinin yüksek olması, ergimiş durumda ve bunu izleyen düşük sıcaklıklardaki viskozitesinin yüksek olması ile ilgilidir.

2.3. Camlarda Faz Dönüşümü

Camlarda meydana gelebilen faz dönüşümleri, kristalizasyon ve faz ayrışması olarak 2 ana grupta açıklanabilir (Şekil 2.5.)



Şekil 2. 5: Camların Faz Dönüşüm Diyagramları

2.3.1. Kristalizasyon

Kristalizasyon, başlangıçtaki cam bileşimi ile aynı bileşimde olan ya da olmayan kristal fazın büyümesidir. Kristalizasyon, düzensiz yapıdan, düzenli bir kristal latisin oluşumudur. Düzensiz yapıdan düzenli yapıya dönüşüm, sıvı fazdan olabileceği gibi amorf katılardan da gerçekleşebilir [14].

Kristalizasyon, malzemede başladığı yere göre hacim ve yüzey kristalizasyonu olarak ikiye ayrılır. Yüzey kristalizasyonu cam ile atmosfer ara yüzeyinde meydana gelir ve genellikle ara yüzeye dik büyürler. Hacim kristalizasyonun da ise kristal büyüme, malzeme içindeki çekirdeklenme merkezlerinde başlar ve bütün hacimde meydana gelir.

Çekirdeklenme, sıvılarda mevcut olan kısa mesafeli düzenden uzun mesafeli düzenin oluşmasıdır. Bu düzenli bölgeler kritik bir boyut oluşuncaya kadar kararlılık kazanmazlar ve embriyon kalırlar. Çekirdek deyimi kritik boyuttan daha büyük partiküller için kullanılır. Bu boyuttan daha küçük kararsız partiküller embriyon adını alır. Embriyonlar, kritik boyutu aşarak kararlı çekirdek haline gelirler ve kristalizasyonun ikinci aşamasında da büyürler. Bu da kristal büyüme mekanizmasını oluşturur.

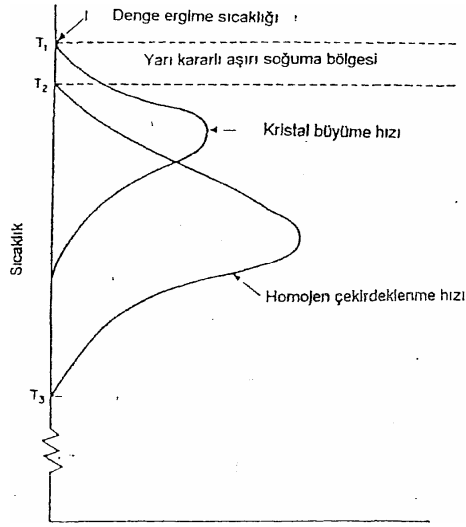
Hacim kristalizasyonunda meydana gelen çekirdeklenme, çekirdeklenmenin başladığı merkezin bileşimine göre homojen veya heterojen çekirdeklenme olarak ikiye ayrılır.

2.3.1.1. Homojen çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenmenin meydana gelebilmesi için, sıvının denge ergime sıcaklığının altına aşırı soğutulması gerekir. Ergime sıcaklığının altında yarı kararlı bölge olarak adlandırılan bir sıcaklık aralığında ölçülebilir hızlarda bir çekirdeklenme meydana gelmez. Ancak çekirdeklenme elemanlarının ilavesi ile bu bölgede kristal büyüme sağlanabilir.

Yarı kararlı bölgenin altındaki sıcaklıklarda kristalizasyonu kontrol eden iki faktör vardır. Çekirdeklenme hızı ve kristal büyüme hızı. Soğuma sırasında viskoziteleri hızlı bir şekilde artan cam gibi sıvılarda çekirdeklenme ve büyüme hızlarının maksimum olduğu sıcaklıklar vardır. Bu sıcaklıkların altında viskozitenin çok yüksek olması nedeniyle, çekirdeklenme ve büyüme için gerekli olan atomik

düzenlemeler ve difüzyon önlenir. Viskoz bir sıvının çekirdeklenme ve büyüme hızının sıcaklıkla değişimi Şekil 2.6. da gösterilmiştir [2]



Şekil 2. 6: Viskoz Bir Sıvı İçin Homojen Çekirdeklenme ve Büyüme Hızları

Küçük boyutlu kristallerden oluşan bir yapının elde edilebilmesi için çekirdeklenme hızının maksimum olduğu bir sıcaklık bölgesinde çekirdeklenme ısıl işleminin uygulanması gerekir. T_1 denge erime sıcaklığının altındaki T_1 - T_2 yarıkararlı sıcaklık bölgesinde çok küçük boyutlu çekirdekler oluşur. Ancak, küçük kristallerin erime sıcaklıklarının büyük kristallerden daha düşük olması nedeniyle, bu tür küçük boyutlu kristaller kararlı olmayıp düşük bir erime sıcaklığına sahiptirler ve bunun sonucunda da kararlı hale gelmeden tekrar ergirler. Homojen çekirdeklenmenin meydana gelmesi için, çekirdeklerin belirli bir boyuta ulaşarak kararlı hale gelmesi gerekir [2].

Çekirdek oluşumu için iki faz arasında bir ara yüzey oluşmalıdır. Bu nedenle küçük partiküllerin oluşumunda sistemin serbest enerjisinde bir artış olmalıdır. Partikül yeterli bir boyuta ulaştığında, arayüzey enerjisi hacimsel enerjideki düşüğe göre küçük kalır ve böylece yeni bir fazın oluşumu ile sistemin toplam enerjisinde bir azalma meydana gelir. Serbest enerji değişimine, çekirdeklenmede iki faktör etki eder. Birincisi, embriyon ile ana faz arasında bir sınırın veya yüzeyin oluşumudur. Bu oluşum arayüzey enerjisi nedeni ile serbest enerjide artışa neden olur. İkincisi ise, embriyon içindeki atom düzeni bu embriyonu çevreleyen fazdan daha yüksek olduğundan, sistemin serbest enerjisinde düşmeye neden olmasıdır. Böylece serbest enerjiyi zıt yönde etkileyen iki faktör, toplam serbest enerjinin değişimini belirler.

Katılarda bu iki faktörün yanısıra, hacimsel değişimin neden olduğu elastik şekil değişim enerjisinin de göz önünde tutulması gerekir. Serbest enerji değişimi;

$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + \Delta G_E \quad (2.5.)$$

ile ifade edilir. Bu eşitlikte,

ΔG_v = Hacimsel serbest enerji değişimi

γ = arayüzey enerjisi

ΔG_r = r yarıçapında partiküllerin oluşumu ile toplam serbest enerji değişimi alınır.

Çekirdeklenmenin başlangıç aşamasında partiküller çok küçük iken, 2.5. eşitliğindeki ilk terim daha etkili olacak, ancak embriyon yarıçapının büyümesi ile arayüzey enerjisi, toplam enerji değişimin küçük bir yüzdesini oluşturacaktır. Sistemin toplam serbest enerjisinde net bir düşüşün sağlanması için partikül boyutunun kritik bir boyutu sağlaması gerekir. Kritik boyutu aşan partiküller kararlılık kazanırlar. Kritik yarıçap değeri,

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.6.)$$

kritik yarıçap değerine karşılık gelen maksimum serbest enerji değişimi de,

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (2.7.)$$

eşitliği ile ifade edilir [1].

2.3.1.2. Heterojen çekirdeklenme

Heterojen çekirdeklenme; çekirdeklenmenin, çekirdeklenme merkezindeki yabancı maddeler tarafından başlatılması ile oluşur. Heterojen çekirdeklenmede sıvı ve katı faz arasındaki hacimsel serbest enerji değişimi (ΔG_v) ve difüzyon aktivasyon enerjisi (ΔG_m) değişmez. Heterojen çekirdeklenme için kritik olan özellik, çekirdeklenme katalisti ile çekirdeklenen kristalin faz arasındaki arayüzey geriliminin düşük olması gerekliliğidir. Arayüzey gerilimi düşürüldüğünde, çekirdeklenmeye karşı termodinamik engel oluşturan yüzey enerjisi küçülerek, düşük aşırı soğumalarda çekirdeklenmenin meydana gelmesi sağlanır. Bu nedenle heterojen

çekirdeklenmenin yüzey etkisi, katalist-eriyik-kristal faz sınırlarının kesişim noktasındaki θ temas açısı ile belirlenir. Serbest enerji eğişi;

$$\Delta G^*_s = \Delta G^* f(\theta) \quad (2.8.)$$

ile ifade edilirken,

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (2.9.)$$

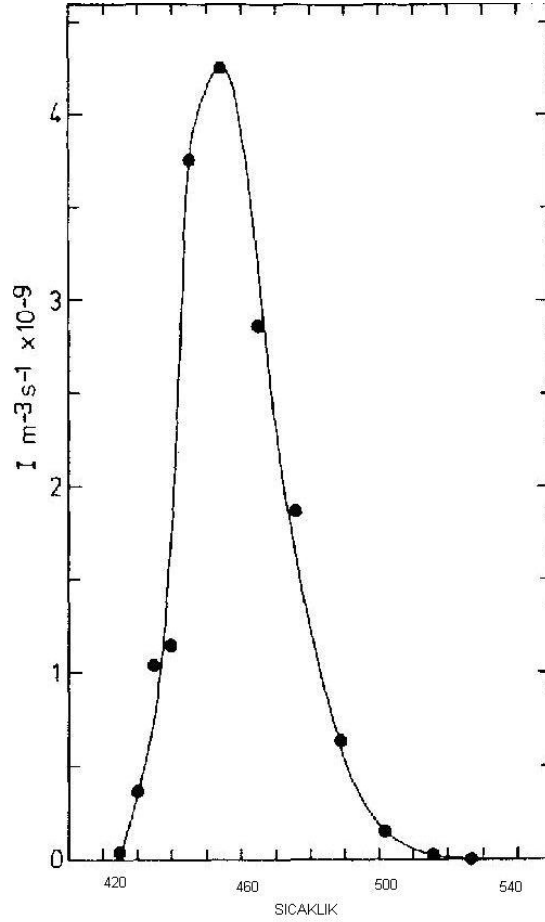
ile ifade edilir. ΔG^* , homojen çekirdeklenme serbest enerjisidir. Yapı içerisindeki heterojen çekirdeklenmeye karşı olan termodinamik engel, θ açısı azaldıkça düşecek ve sifıra yaklaşırken engel de sıra yaklaşacaktır [5].

2.3.1.3. Tek bileşenli sistemlerde çekirdeklenme hızı

Tek bileşenli sistemlerin genel özellikleri: Cam oluşum sistemlerinde en yaygın çekirdeklenme formu yüzeyde oluşur. Kökünde heterojen olup, genellikle cam yüzeyinin kimyasal ve mekanik durumuna karşı hassastır. Hacimsel çekirdeklenme oldukça seyrek görülür ve çoğu zaman çekirdeklenme katalistleri katılmadan elde edilemez. Tek bileşenli cam sistemleri herhangi bir katkı olmadan homojen çekirdeklenme ile hacimsel çekirdeklenme sağlayabilirler. Bu özellik, cam ile oluşan kristal fazın aynı bileşimde olmasından yani sistemlerin basit kimyasal orantılı bileşimlerinden ileri gelmektedir.

Birçok tek bileşenli ya da etkin tek bileşen içeren sistemler [$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (LS_2), $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (BS_2), $3\text{BaO} \cdot 5\text{SiO}_2$ (B_3S_5), $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (NC_2S_3), $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (N_2CS_3), $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (NS) ve $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (CS)] hacimsel çekirdeklenme oluşturabilir. Bu sistemlerden lityum disilikat (LS_2), çekirdeklenme hızının kolay ölçülmesi, cam-seramiklerin önemli kristal fazlarından biri olması ve detaylı serbest enerji değerlerinin mevcut olması sebebiyle en çok araştırılan sistemdir [14–15]. LS_2 için sıcaklıklara karşılık gelen sabit çekirdeklenme hızı eğrisi Şekil 2.7.'de gösterilmektedir. Bu grafik aynı zamanda bütün basit sistemlerdeki hacimsel çekirdeklenmenin genel özelliklerini göstermektedir. Kristal çekirdeklenme teorisine göre genellikle çan eğrisi oluşur. Maksimum çekirdeklenme hızı ($4.25 \times 10^9 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$) yaklaşık olarak 454°C 'de camın dönüşüm sıcaklık aralığında oluşur. Maksimum hızın elde edildiği sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarda kararsız halde

bulunan çekirdek, maksimum hızdan daha yüksek sıcaklıklarda yeniden kristalleşir. Çekirdeklenme likidüsün altındaki 1034°C 'de aşırı soğumuş bölgede $425\text{-}530^{\circ}\text{C}$ arasında oluşur. Her ne kadar bu aralık dışındaki daha yüksek sıcaklıklarda yüzey çekirdeklenmesi görülse de, hacimsel çekirdeklenme ihmal edilir. LS_2 fazı kristal büyüme eğrisi, çekirdeklenme eğrisi sıcaklığından çok daha yüksek sıcaklıklarda maksimum değer verir. Büyüme hızının, sıcaklık dönüşüm aralığına yaklaştıkça küçülme oranı artar ve 425°C 'nin altında ihmal edilir.



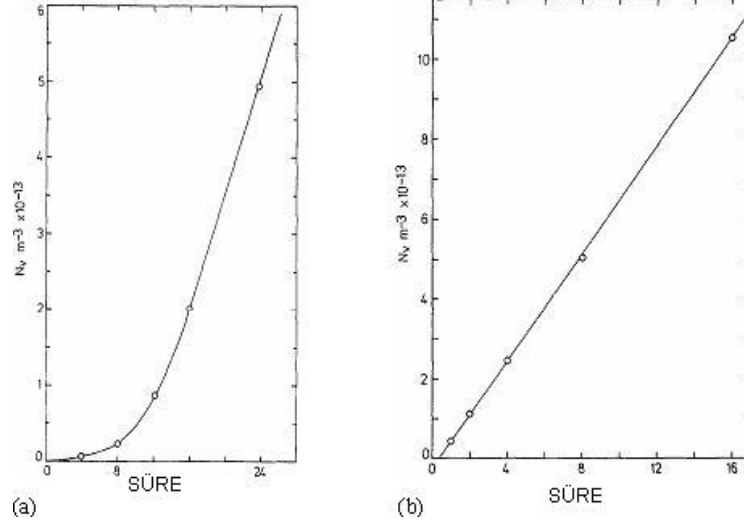
Şekil 2. 7: LS_2 Bileşimindeki Cam İçin (%33.1 mol Li_2O).Sabit Çekirdeklenme Hızı-Sıcaklık Eğrisi

Çekirdeklenme hızının belirlenmesinde kullanılan yöntem büyük önem taşımaktadır. Maksimum çekirdeklenmeden daha yüksek sıcaklıklarda, tek aşamalı ısıl işlem kullanılır. Birim hacimdeki kristal sayısı, N_v , cam numunelerden alınan parlatılmış ve hafifçe dağlanmış kesitlerin optik mikroskopta yansması ile görülebilir. Camların çekirdeklenme hızına bağlı olarak bazı durumlarda yüzey kesitlerinden alınan

taramalı elektron mikroskobu (SEM) ya da ince kesitler için geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) kullanılması daha uygundur.

Düşük çekirdeklenme sıcaklıklarında genel olarak iki aşamalı ısıl işlemler uygulanır. Çekirdeklenme sıcaklığında (T_N) uygulanan çekirdeklenme işleminden sonra, daha yüksek bir büyüme sıcaklığında (T_G) kristal büyümenin optik mikroskopta analiz yapılacak boyutta olmasını sağlamak için kısa bir ısıl işlem daha uygulanır. T_G sıcaklığı çekirdeklenme hızının ihmal edilebildiği fakat büyüme hızının daha hızlı olduğu sıcaklıktır. Bu yöntemin geçerliliği, camın çekirdeklenmeden sonra bir kısmının küçük kristaller haline büyüdüğü ve büyük çoğunluğun ikinci ısıl işlem aşamasında yeniden erimelediği çekirdek topluluğu oluşturmasına bağlıdır. Bu yöntem içinde büyüme işlem ve sıcaklığının da çok yüksek olmaması önemlidir. James (1982–1985) tarafından yapılan detaylı araştırmalar sonucunda doğru uygulandığında çekirdeklenme hızı için kesin ve yeniden üretilebilir sonuçlar elde edileceği bulunmuştur [11]-[12].

Şekil 2.8.'de LS_2 için $440^{\circ}C$ ve $476^{\circ}C$ 'de çekirdeklenme yoğunluğu-zaman grafiği verilmiştir. Süreksiz ifade edilen düşük sıcaklıklardaki çekirdeklenme davranışı $440^{\circ}C$ 'de için çizilen eğride gösterilmiştir. Çekirdeklenme hızı 12 saate kadar artış göstermiş ve daha sonra sabitlenmiştir. Şekil 2.8.'de $440^{\circ}C$ 'de 8 saatteki çekirdeklenme hızı, $476^{\circ}C$ 'de 13 dakikadakine eşittir. Yapılan birçok araştırma sonucunda (James, 1974) zamana karşılık gelen birim hacimdeki kristal sayısı (N_V) eğrisinin, Kashchiev teorisi ile açıklandığı görülmüştür.



Şekil 2. 8:LS₂ Cam İçin Çekirdeklenmeden Sonra Birim Hacimdeki Kristal Sayısı-Zaman Eğrisi (a) 440⁰C (b) 476⁰C

2.3.1.3. Kristal büyüme

Kristalizasyonun ikinci aşaması kristal büyütmedir. Kararlı bir çekirdek oluşuktan sonra, sıcaklık ve aşırı doyma derecesi ile kontrol edilen belirli bir hızla büyüme oluşur. Büyüme hızı atomların çekirdek yüzeyine taşınma hızı ve kristal yapısını oluşturma hızı ile belirlenir. Kristal ile kristalin içinden büyüdüğü matris fazı arasındaki ara yüzey, kristalizasyon kinetiği ve kristal morfolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Arayüzey özelliği, kütsel termodinamik bir özellik olan ergime entropisi ile ilgilidir. Entropi değişiminin küçük olduğu kristalizasyon işlemlerinde ($\Delta S < 2R$), en sıkı paketlenmiş arayüzey düzlemleri bile atomik ölçüde düzgün olmayan bir yapıya sahip olup, farklı yönlerdeki büyüme hızları arasındaki farktan kaynaklanan anizotropik büyüme hızı düşüktür. Buna karşılık entropi değişiminin büyük olduğu ($\Delta S > 4R$) kristalizasyonlarda büyüme hızındaki anizotropi yüksektir. Büyük entropi değişimi ile gerçekleşen kristalizasyon, buhar veya seyreltik çözeltilerden kristalizasyonda, birçok organik bileşiklerin, çoğu silikat ve boratları içeren inorganik bileşenlerin sıvı fazdan kristalizasyonunda da görülür. Bu tür kristalizasyonlar genellikle façetalı arayüzey morfolojileri ile tanımlanırlar. Buna karşılık küçük entropi değişimini içeren kristalizasyonlarda façetasız bir arayüzey morfolojisi görülür ve hemen hemen izotropik bir büyüme oluşur.

Cam fazından kristalizasyon göz önüne alındığında iki faktörün etkisi ayrı ayrı incelenmelidir. Bunlardan birincisi kristalizasyon serbest enerji değişimi, ΔG 'dir.

Kristal yapısındaki bir atomun serbest enerjisi aynı atomun camı fazdaki serbest enerjisine göre ΔG kadar düşüktür. İkinci etken ise atomların kristal-cam faz sınırını geçebilmeleri için difüzyon aktivasyon enerjisine karşı gelen bir enerji engelini aşmaları ile ilgili olup, bu enerji ΔG_m^* ile temsil edilebilir. Bu iki etken göz önüne alındığında kristal büyüme hızı, U , için aşağıdaki eşitlik (2.10) yazılabilir;

$$U = a_o^2 \nu \exp\left[\frac{-\Delta G_m}{RT}\right] \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)\right] \quad (2.10)$$

a_o = Atomlar arası mesafe

ν = Kristal-cam arayüzeyinde titreşim frekansı,

Yukarıdaki eşitlikte, bir atomun kristal-sıvı arayüzeyine katılma veya bu arayüzeyden ayrılma olasılığının, arayüzeyin tüm konumları için aynı olduğu kabul edilmiştir. Böyle bir kabulün geçerli olması için arayüzeyin atomik ölçüde pürüzlü olması gerekir. Gerçekte ise bu yaklaşım doğru değildir. Çünkü büyütme genellikle atomların düşük aktivasyon enerjisi ile kolayca birleşebildikleri bazı konumlara geçmeleri sonucu oluşur. Bu tercihi konumlar vida dislokasyonlarının arayüzey ile kesişmeleri sonucu oluşan basamaklardır. Bu nedenle, toplam konum sayısının ancak belirli bir yüzdesi için elverişlidir. Bu yüzde miktarı “f” ile gösterildiğinde eşitliğin (2.11) sağ tarafının bu katsayı ile çarpılması gerekir. “f” katsayısı;

$$f = \frac{\Delta T}{2\pi T_m} \quad (2.11.)$$

eşitliği ile tanımlanabilir. Burada T_m ergime sıcaklığını, ΔT ise aşırı soğuma derecesini gösterir. Aşırı soğuma derecesi küçük olduğunda “f” değeri de küçülür. Yüksek derecede aşırı soğumalarda ise büyür.

2.3.2. Faz ayrışması

Faz ayrışması, birçok silika ve bor camında meydana gelebilir. Faz ayrışmasını gösteren en önemli cam sistemleri, $Li_2O.SiO_2$, $BaO.SiO_2$ ve $Na_2O.SiO_2$ dir. Bu sistemlerde karışmazlık, likidüs sıcaklığının üstünde ya da altında oluşur. Likidüs sıcaklığının üstünde oluşan karışmazlık kararlı karışmazlık, altında oluşan ise yarı kararlı karışmazlıktır. Kararlı karışmazlık bölgesinde oluşan ikili silika cam

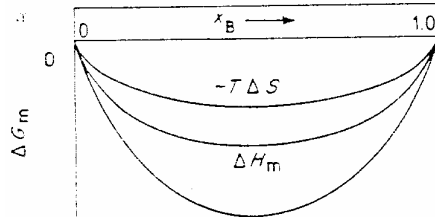
sistemleri, iki değerlikli (SrO CaO, FeO, ZnO ve MgO) metal oksitler içerirler. Cam içerisinde kristal çekirdeklenmesi ve büyümesinden önce faz ayrışmasının oluşması durumunda, ısı işlemin daha sonraki aşamasında çekirdeklenme ve büyüme kinetiğinin önemli derecede etkilenmesi olağandır. Faz ayrışması kristalizasyonu kolaylaştırıcı bir etki göstermekle beraber hacimsel kristalizasyonun gerçekleşmesi için gerekli bir koşul değildir.

Camlarda faz ayrışması; çekirdeklenme-büyüme mekanizması ile spinodal ayrışma mekanizması olmak üzere iki mekanizmadan oluşur. Çekirdeklenme-büyüme mekanizması daha önce kristalizasyon konusunda açıklanmıştır.

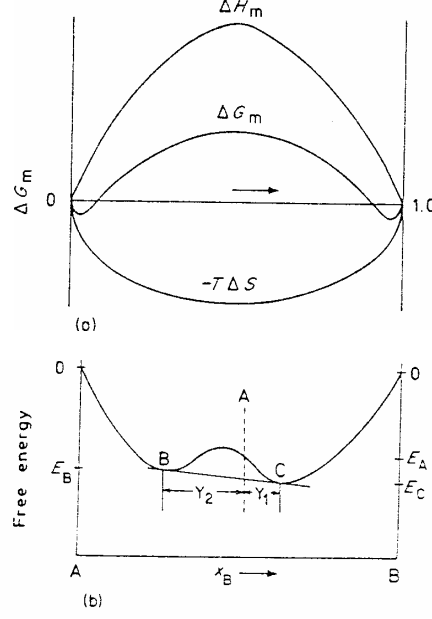
Herhangi bir sistemde kendiliğinden meydana gelen karışmazlık, sistemin iki faza ayrılması ile serbest enerjisinin düştüğünü belirtir. Karışımın herhangi bir sıcaklıktaki serbest enerjisi

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.12.)$$

2.12 eşitliği ile ifade edilir. ΔH_m ile ΔS_m karışımın bileşim fonksiyonudur. Eğer ΔH_m negatif ya da çok düşük pozitif bir değere sahipse, Şekil 2.9.'daki gibi bir grafik elde edilir. Bu iki karışabilir sınıvın karakteristiğidir.



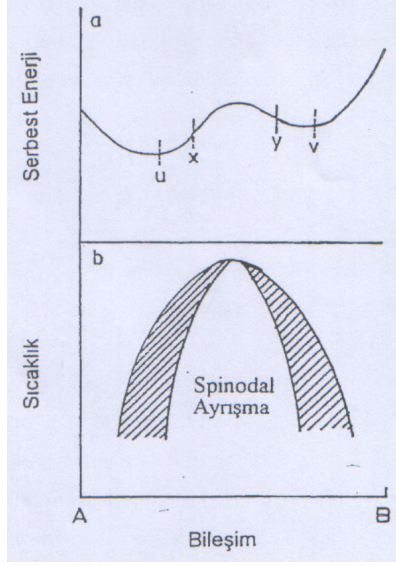
Şekil 2. 9: ΔH_m Negatif Bir Değere Sahip Olduğu Zaman Serbest Enerji Diyagramı



Şekil 2. 10: ΔH_m Pozitif Bir Değere Sahip Olduğu Zaman Serbest Enerji Diyagramı (b) Karışmazlık Sistemi

Eğer ΔH_m pozitif ve büyük bir değere sahipse, Şekil 2.10. elde edilir. Serbest enerjisini, B ve C bileşimlerinin iki faza ayrılması ile düşüş gösteren bir eğri varsa, bu bileşimlerin göreceli konsantrasyonu kaldıraç kuralı ile hesaplanır. Sıcaklık yükseldikçe $-T\Delta S_m$ daha büyük bir rol oynar ve sapmanın büyüklüğü düşer. Sıcaklığın çok fazla yükselmesi ile sapma kaybolur. Karışmazlığın görülemeyeceği kritik en düşük sıcaklığa konsolidasyon (pekiştirme) sıcaklığı (T_c) denir [4].

Kararlı karışmazlık durumunda yapıda yoğunluklarına göre sıralanmış iki sıvı bulunur. Katı halde yani likidüs sıcaklığının altında yarı kararlı faz ayrışmasında ise cam içinde yine camsı yapıda olan ayrı bileşimde iki faz meydana gelir. Bu fazlardan birinde bileşenlerden birinin konsantrasyonu yüksek iken, diğer fazda diğer bileşenin konsantrasyonu yüksektir [1].



Şekil 2. 11: Faz Ayrışmasını Gösteren Bir Sistemin Bileşim-Serbest Enerji Diyagramı (a), Spinodal(taralı bölge) ve Çekirdeklenme-Büyüme Mekanizmasıyla Meydana Gelen Faz Ayrışması Gösteren Sistemin Denge Diyagramı (b)

Serbest enerji-bileşim diyagramında (Şekil 2.11) u ve v ile ifade edilen iki minimum nokta bu sistemde u-v bileşim aralığında faz ayrışmasının meydana geleceğini göstermektedir. Bu noktalardan çizilen teğet, faz ayrışması sonucu serbest enerjide düşmenin meydana geleceğini ifade etmektedir. Diyagramda iki kubbe görülmektedir.

Dıştaki kubbe, serbest enerjinin sıcaklıkla değişimi sırasında u ve v noktalarının konumlarının geometrik yerini temsil eder. Sıcaklık yükseldikçe bu iki minimum nokta birbirlerine yaklaşırken, sıcaklık düştükçe ayrılırlar. Anlaşılacağı üzere, u ve v noktalarının konumlarının sıcaklığa bağlı olarak değişmesi sonucu dış kubbe çizilmiş olur. İki minimum noktanın çakıştığı sıcaklık (T_c) kritik sıcaklığı, kubbenin tepe sıcaklığını verir. Serbest enerji diyagramında x ve y ile gösterilen noktalar büküm noktalarıdır. x ve y aralığındaki bileşimlerde serbest enerji-bileşim eğrisinin ikinci mertebeden diferansiyel denklemi $\frac{\partial^2 G}{\partial C^2}$ negatiftir. Bu nedenle, bu bölgedeki bileşimde meydana gelen küçük değişimler serbest enerjide azalmaya neden olduklarından bu tür bileşim değişimleri kararlı olup büyüme eğilimi gösterirler. X-Y bileşim aralığında meydana gelen faz ayrışması çekirdeklenmeye gerek duymaz ve “spinodal faz ayrışması” olarak adlandırılır.

Denge diyagramındaki iç kubbe, serbest enerji diyagramında x ve y büküm noktalarının sıcaklıkla değişiminin geometrik yerini oluşturur. T_c sıcaklığında x ve y

noktaları çakışır. İçteki kubbenin oluşturduğu spinodal faz ayrışması bölgesinde çekirdeklenme olmadan kristalizasyon meydana gelir.

İç ve dış kubbeler arasında yer alan u-x ve v-y bileşim aralığında $\frac{\partial^2 G}{\partial C^2}$ pozitif olup bu aralıktaki 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 kazanmaları için kritik boyut engelini aşmaları gerekir. Bunun sonucu u-x, v-y bileşim aralığındaki faz ayrışması çekirdeklenme-büyüme mekanizmasıyla gerçekleşir [2].

Çekirdeklenme ile spinodal faz ayrışması arasındaki farklar şu şekilde özetlenebilir.

1. Çekirdeklenme-büyüme mekanizmasında yeni faz, çekirdekten başlayarak uzunlamasına büyür. Bileşim süreyle değişmez, sabittir.

Spinodal faz ayrışmasında ise, denge durumuna ulaşıncaya kadar ayrılmış faz bileşimi değişir.

2. Çekirdeklenme-büyüme mekanizmasında büyüme sırasında fazlar arasında her zaman keskin bir arayüzey vardır.

Spinodal faz ayrışmasında ise, ayrışmanın ilk aşamalarında arayüzey belirgin değildir ancak ayrışmanın ileri aşamalarında belirgin hale gelir.

3. Çekirdeklenme-büyüme mekanizmasında çekirdeklenen faz genellikle küresel şekilli partiküller haline olup partikül boyutu ve partiküller arası mesafe düzensizdir, partiküllerin birbiri ile temas derecesi düşüktür.

Spinodal faz ayrışmasında ise, çekirdeklenen faz genellikle küresel morfolojide olmayıp iğnesel şekillidir ve temas derecesi yüksektir [4]

3. CAM-SERAMİKLER

Cam-seramikler, camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen çok kristalli malzemelerdir. Camın kontrollü kristalizasyonu, çekirdeklenme ve kristal büyümesi aşamalarından oluşur. Cama ilave edilen metal ve oksitler çekirdeklendirme etkisi göstererek camın kristalizasyonunda etkin bir rol oynarlar. Kristalin fazlar bu çekirdekler üzerinden büyürler. Kristalizasyon ısıl işlemi koşullarına ve cam bileşimine bağlı olarak bir miktar kalıntı cam fazı yapılarında bulunabilir. Kalıntı cam fazı bazen cam-seramiklerin genel özelliklerini etkileyebilir.

Cam-seramiklerde kristal faz homojen bir cam fazın kristal büyümesi ile tamamen oluşur, bu da cam-seramikleri diğer seramiklerden ayıran farktır. Normal seramiklerde, yeniden kristalizasyon oluşsa da ya da yeni kristaller katı faz reaksiyonunda artsa da kristalin malzeme seramik bileşim hazırlandığında oluşur. Cam-seramikler major kristallerin camın amorf ya da kristalin olmayan halinde bulunduğu miktarı ile camlardan ayırt edilirler [4].

3.1. Cam-Seramiğin Tarihi

Cam-seramiklerin geliştirilmesi, her ne kadar camın uygun sıcaklıkta uygun süre tutulduğunda kristalize olabileceği bilinsede çok eskilere dayanmamaktadır. Bu bilgi Fransız kimyacı Reamur tarafından, camdan çok kristalli malzeme elde etmesi ile edinilmiştir. Reamur, cam şişelerin kum ve alçıtaşı bir karışıma gömülerek, yüksek sıcaklıkta günlerce bekletilmesi sonucunda opak-porselen benzeri bir obje oluştuğunu göstermiştir. Fakat Reamur, her ne kadar camlarda kristalizasyon ile çok kristalli malzeme oluşabileceğini bulsa da, doğru cam seramik üretimi için gereken kontrollü kristalizasyon prosesini bulamamıştır. Reamur tarafından üretilen malzemeler, düşük mukavemete sahiptir.

Reamur'un çalışmasından 200 yıl sonra, Corning Glass Work (USA) günümüz cam seramiklerini geliştirecek bir çalışma yapmıştır. İlk önemli aşama, ışığa duyarlı camların keşfidir. Bu camlar, ısıl işlem sırasında çok küçük kristaller halinde camda

çökelen az miktarda bakır, gümüş veya altın içermektedir. Eğer camlar ultraviyole ışınlarını ile ısıtılma işleminden önce ışık yayabiliyorlarsa, çökme prosesi kolaylıkla oluşur. Daha sonraki gelişmelerde, ışığa duyarlı camların, orijinal metalik kristallerin üzerinde çökelen kristallerin, aydınlık bölgede çökmesi ile opaklaştırılabildiği bulunmuştur. Her nasılsa bu yolla elde edilen malzemeler, sonuç malzemede minor oranda kristal faz bulunması nedeni ile cam-seramik olarak kabul edilmediler.

Stookey (Corning Glass Work), ışığa duyarlı opak camın, normalde uygulanan ısıtılma işlem prosesinden daha yüksek sıcaklığa ısıtıldığında ergimenin yanısıra, camın opak çok kristalli seramik malzemeye dönüştüğünü buldu. Bu malzeme orijinal camdan daha yüksek mukavemete ve cama göre daha üstün özelliklere sahipti. Bu malzeme ilk cam-seramik olarak sunuldu.

Işığa duyarlı camların, camın kontrollü kristalizasyonunda çekirdeklenme katalisti olarak davranması, diğer çekirdeklenme katalistlerinin de gelişmesini sağladı. Bundan sonraki yöntemler, genellikle camda çekirdeklendirici olarak davranan koloidal partiküllerin çökmesine bağlı olarak gelişti. Stookey, TiO_2 'nin çekirdeklendirici olarak kullanıldığı geniş bir cam bileşim aralığı geliştirdi. Camın kontrollü kristalizasyonunda metalik fosfatın kullanılması ise McMillan ve Great Britain çalışanları tarafından geliştirildi. Daha sonraki yapılan araştırmalar sonucu, ZrO_2 , SnO_2 , Cr_2O_3 ve V_2O_5 gibi diğer oksit katalistlerde bulundu. Günümüze kadar gelen sayısız araştırmalar sonucunda genel olarak, cam-seramikler endüstriyel kullanım alanlarında cam ve seramiklerin yerine tercih edilmektedirler [1].

3.2. Cam-Seramiklerin Üretimi

Cam-seramiklerin üretiminde dikkat edilmesi gereken üç husus vardır. Üretilen cam seramiğin öncelikle kullanılan fırınların refrakterlerine zarar vermeden kolay ergimesi ve kolay şekil alması gerekir. Cam-seramik bileşimlerinde yüksek oranda lityum oksit kullanılması fırın refrakterlerine zarar vererek ciddi problemler oluşturabilir. Yüksek oranda alümina içeren cam-seramikler de, yüksek sıcaklıklarda ve daha sınırlı çalışma aralığında çalışmayı gerektirir. Ayrıca, camın kararlı olması, şekil verme aşamasında kristalize olmasını önlemek için önemlidir. Eğer cam, döküm sırasında kristalize olursa mukavemeti düşürür.

Diğer önemli bir husus; camın, istenilen kristal fazın elde edilebilmesi için hızlı ve ekonomik bir şekilde çekirdeklenmesi ve kristalize olmasıdır. Kristalizasyon, gerilmelere ve kontrolsüz kristal büyümesine sebep olacak kadar hızlı olmamalıdır. Aksi takdirde elde edilen cam seramiğin mukavemeti düşecektir [4].

Cam-seramiklerin üretimi üç aşamada gerçekleşir.

1. Cam üretimi
2. Camın şekillendirilmesi
3. Camın kontrollü kristalizasyonu

3.2.1. Camın üretimi

Cam-seramiğin üretimi, uygun özelliklere sahip camların üretimi ile başlar. Camın ergime ve işlenmesi, cam-seramiğin fiziksel ve mekaniksel özellikleri cam bileşimine bağlıdır. Küçük miktardaki empüriler bile camların ve cam-seramiklerin özelliklerini etkileyebilir. Bu nedenle de kullanılacak olan başlangıç malzemelerinin yüksek saflıkta olması gerekir.

3.2.1.1. Cam üretiminde kullanılan hammaddeler

Cam-seramiklerin üretiminde en önemli husus, kuşkusuz cam üretimi için kullanılacak olan başlangıç malzemelerinin saf olmasıdır. Cam üretiminde kullanılan oksitleri; cam yapıcı oksitler, modifiye edici oksitler ve ara oksitler olarak daha önce de üçe ayırmıştık. Cam yapısında yer alan bu oksitler, camın ergime, şekillendirme karakteristiklerini düzenlerken, kullanım alanları ile ilgili de özellikler kazandırır. Ticari silikat camlarının tümü oksit karışımlardan elde edilir. Cam üretiminde kullanılacak hammaddeler, sadece belirli bir cam bileşiminin gerektirdiği oksitleri içermemelidirler, ergitme ve rafinasyona uygun olmalıdırlar, ekonomik olarak kullanıma uygun olmalıdırlar ve kolay bulunmalıdırlar.

En yaygın olarak kullanılan hammadde, cam yapıcı olarak kullanılan silika (SiO_2)'dir. Silika cam oluşumu için ana bileşendir. Cam yapıcı özelliğinin yanı sıra cama mukavemet ve kimyasal dayanıklılık kazandırır. Ergime sıcaklığı 1710°C 'dir. En çok bulunan maddelerden biridir. Cam üretiminde kullanılabilen hammadde

kaynakları silikanın ana kaynağı olan kuvars kumu, feldspat ve yüksek fırın cürufudur.

Soda (Na_2O), ergime sıcaklığını düşürmek ve sıvı camın akışkanlığını arttırmak, rafinasyonu kolaylaştırmak amacıyla en çok kullanılan modifiye edici oksittir. Akışkanlığı artırıcı özelliği nedeniyle flaks oluşturucu oksit olarak bilinir. Camın kimyasal kararlılığını düşürücü, ısıl genleşme katsayısını artırıcı etkileri vardır. Sodanın en yaygın kaynakları sodyum karbonat (Na_2CO_3), sodyum sülfat (Na_2SO_4) ve sodyum nitrattır (NaNO_3). Bu bileşikler ergitme aşamasında ayrı ayrı okside dönüşürler.

Alümina (Al_2O_3), ara oksitlerden biri olup birçok cam bileşiminde düşük miktarlarda kullanılır. Ergime sıcaklığını yükseltir, camın çalışma aralığını genişletir, kimyasal kararlılığını artırır ve devitrifikasyon eğilimini düşürür.

K_2O , CaO , MgO , PbO , B_2O_3 diğer kullanılan hammaddelere örneklerdir. Başlangıçta kullanılacak saf maddelerin karıştırılarak birbirleri ile reaksiyona girerek, ergiyikten gaz boşluğunun çıkarılmasını sağlayacak yeterli sıcaklığa ısıtılması ile istenilen bileşimlerden rafinasyon işlemi tamamlanır ve homojen bir cam elde edilir.

3.2.2. Camın şekillendirilmesi

Camlara şekil vermede kullanılan teknikler, cam-seramik üretiminde kullanılacak camların şekillendirilmesinde de kullanılır. En basit teknik dökümdür. Bunun yanı sıra haddeleme, çekme, üfleme, presleme gibi tekniklerle levha, şerit, boru, tüp veya çubukların üretimi de mümkündür. Camların şekillendirilmesinde dikkat edilmesi gereken diğer bir husus da, camların ergime ve şekillendirme sırasındaki davranışlarıdır.

Öncelikle camın ergime sıcaklığının çok yüksek olmamasına özen gösterilir ve genelde üst limit 1600°C kabul edilir. Yüksek sıcaklıklar, kullanılan fırının refrakterlerinin zarar görmesine sebep olur ve bu nedenle de $1400-1500^\circ\text{C}$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda ergitme gerektirmeyecek camlar seçilmelidir. Cam katkıları, cam ergiyiğinin viskozitesini düşürür, ergitme ve rafinasyonda hız kazandırır. Alkali metal oksitler bu özelliğe sahiptirler ve ergimede kullanılması avantajlı akışkanlardır. Li_2O , ergiyiğin viskozitesini düşürmekte Na_2O 'e göre çok daha etkiliyken, Na_2O 'de

K_2O 'ya göre çok daha etkilidir. B_2O_3 ergime ve rafinasyon süresini düşürürken, bir çekirdeklendirme katalisti gibi davranan TiO_2 akmaya etkilidir ve ekonomik ergime sıcaklığı sağlar.

Ergimeye yardımcı oksitler olduğu gibi, zorlaştırıcı oksitlerde vardır. Alümina bu oksitlere örnektir. Düşük ergime ve düşük rafinasyon hızı istenen camlarda kullanılır.

Şekillendirme için bir diğer önemli konu da camın çalışabilme aralığıdır. Birçok cam şekillendirme prosesi, camın geniş bir sıcaklık aralığında esnek ya da plastik olmasına bağlıdır. Cam üretiminde, yaklaşık olarak 10^3 poises viskozite camın çalışılabileceği üst sınırdır. Alt sınır ise camın çok sert olduğu sıcaklıktır. Bu sıcaklıkta camın viskozitesi yaklaşık olarak 10^8 poiestir. Birçok cam şekillendirme işleminde, geniş çalışma aralığı sağlamak için yeterli sürenin verilmesi açısından istenen bir durumdur. Geniş çalışma aralığının istenmediği durumlar da vardır.

Birçok camın çalışma aralığı, cam-seramik üretimi için uygundur. Camda alkali metal oksitlerin varlığı, camın çalışma aralığını uzatmak için istenir. Alkali içermeyen camlarda, özellikle yüksek oranda MgO ve CaO içeren camlarda kısa çalışma aralığı mevcuttur. Yüksek Al_2O_3 içeren camlarda da cam çalışma aralığı düşüktür. Bunun sebebi bu tür camların yüksek viskoziteye sahip olması nedeniyle şekillendirme yapılacak olan sıcaklığın da çok yüksek olmasıdır. PbO veya ZnO 'nun eklenmesi camların çalışma olanağını geliştirir.

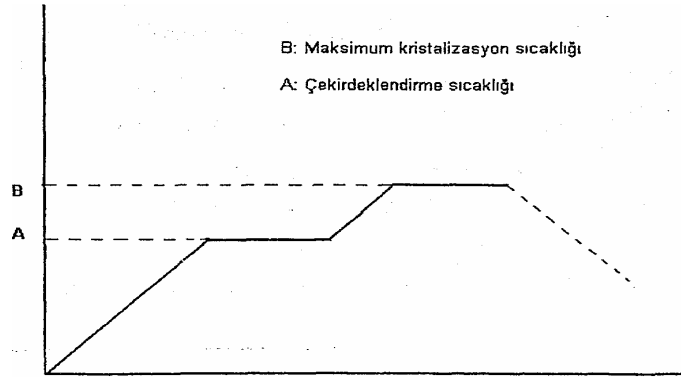
Camın şekillendirilmesinde bir diğer önemli konuda, döküm sırasında camda devitrifikasyon olmamasıdır. Camın devitrifikasyonu kontrollü olarak yapılmalıdır. Camın soğuması sırasında homojen çekirdekleme ile kristal büyüme, büyük kristallerin oluşmasına ve ince mikro kristalin bir yapının oluşmamasına sebep olur. Kontrolsüz kristalizasyon, yüksek mukavemetli cam-seramik oluşumuna elverişli değildir. Ayrıca büyük kristallerin oluşması, kırılmaya sebep olan yüksek stres oluşumuna neden olur. Tavlama ile camın stresten uzaklaştırılması sağlansa da, cam-seramik üretiminde kullanılacak cam bileşimlerinde, döküm sırasında oluşabilecek devitrifikasyon göz önünde bulundurulmalıdır. Yüksek oranda alkali metal oksitler, Li_2O ve MgO özellikle devitrifikasyon eğilimi gösterirler. Küçük oranlarda eklenen oksitler, camın devitrifikasyon eğilimini bastırarak camın çalışma aralığının pekişmesini sağlarlar. Alüminanın birkaç yüzdesi, çinko oksit ve borik oksit

devitrifikasyon eğiliminin bastırılmasına yardımcı olan oksitlerdir. Lityum oksit içeren camlarda NaO veya P₂O₅ katılması yararlı bir etki gösterir. Az miktarda P₂O₅ kristalizasyonu bastırır ve çalışılan sıcaklık aralığında kristal büyüme hızını düşürür [1].

3.2.3. Camın kontrollü kristalizasyonu

3.2.3.1. Kontrollü ısı işlem prosesi

Çekirdeklenme ve kristal büyütme aşamalarından oluşan kontrollü kristalizasyon ısı işlemi amacını, camdan daha üstün özelliklere sahip çok kristalli cam-seramiklerin oluşturulmasıdır. Kontrollü kristalizasyon, cam-seramiğin çok ince ve birbirine sıkıca bağlanmış tanelerden oluşan mikro yapıya sahip olması ve yüksek mukavemete sahip bir cam-seramik üretilmesi için esastır. Şekil 3.1.'de kristalizasyon ısı işlem grafiği gösterilmiştir.



Şekil 3. 1: Cam-seramik üretiminde uygulanan kontrollü kristalizasyon ısı işlemi

Kristalizasyonun ilk aşaması camın çekirdeklenme sıcaklığına kadar ısıtılmasıdır. Bu sıcaklığa kadar olan noktada ısıtma hızı kritik bir önem taşımaz. Camın termal genişleme katsayısının yanı sıra hazırlanan cam numunenin kalınlığı da ısıtma hızına karar verirken göz önünde bulundurulur. Düşük termal genişlemeye sahip camlar, yüksek termal genişlemeli camlara kıyasla yüksek sıcaklarda daha dayanıklıdır. Normal şartlarda ısıtma hızı için 2⁰C/dak ila 5⁰C/dak uygunken, ince numunelerde ısıtma hızı olarak 10⁰C/dak da kullanılabilir. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı genel olarak viskozitesi 10¹¹–10¹² poises aralığında olan sıcaklıklardır. Genel olarak cam-geçiş sıcaklığı ile 50⁰C üstü sıcaklık aralığında belirlenir. Çekirdeklenme süresi de genel olarak 0,5–2 saat aralığında seçilir, daha uzun süreler zararlı bir etki

göstermezler. Yüksek mukavemetin sağlanması için cam-seramik üretiminden önce, cam numune çekirdeklendirme sıcaklığının altında bir sıcaklıkta tavlmalı, böylece gerilmeler uzaklaştırılmalıdır.

Çekirdeklendirilmiş cam, tavlamadan sonra bu çekirdekler üzerinde kristallerin büyüyecekleri yüksek sıcaklıklara ısıtılırlar. Ancak deformasyona neden olmamak için ısıtma hızının yavaş olması gerekir. Isıtma hızının yüksek olması deformasyonun yanı sıra camda çatlamalara da neden olur. Çökelen kristalin fazların yoğunluklarının cam fazından farklı olması ve kristalizasyona eşlik eden hacimsel değişimler cam ve kristalin fazlarda yüksek gerilmelerin oluşmasına ve bunun sonucu olarak çatlamalara neden olabilir. Bu gerilmeler düşük ısıtma hızlarında camdaki viskoz deformasyon sonucu gevşerler. Bu nedenle kristal büyütme aşamasında üst kristalizasyon sıcaklığına ulaşıncaya kadar yavaş bir ısıtma uygulanmalıdır [1].

3.3. Cam-Seramiklerin Üretiminde Kullanılan Çekirdeklendirme Katalistleri

Çekirdeklenme katalisti; uygun ısı işleminden sonra hacimsel çekirdeklenme gösteremeyecek bir camın göstermesini sağlayan ya da bir camın sahip olduğu düşük hacimsel çekirdeklenme değerini yükselten katkıdır [10]. Camların kontrollü kristalizasyonu ile cam-seramiğe yüksek mekaniksel özellikler kazandıran ince taneli bir mikroyapının elde edilebilmesi, cam içinde yüksek çekirdeklendirme hızının sağlanmasına bağlıdır. Cam-seramik teknolojisinde yüzey kristalizasyonu ile sağlanan özellikler genellikle yeterli değildir. Bu sebeple de hacimsel kristalizasyonu sağlayan koşullar hedeflenir. Çekirdeklenme katalisti içermeyen camlarda homojen çekirdeklenme ile hacimsel kristalizasyon zordur. Bu nedenle hacim içerisinde yüksek çekirdeklenme hızları oluşturan çekirdeklenme katalistleri kullanılır. Çekirdeklenme katalistleri cam içerisinde yüksek çekirdeklenme yoğunluğu gösterirler ve kontrollü kristalizasyonun temel koşulunu sağlarlar. Ergimiş cam içinde çözünen çekirdeklenme katalistleri kontrollü soğuma veya yeniden ısıtma sırasında çökerek kristalin fazlar için heterojen çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler.

Çekirdeklenme katalistlerinin bu tür etkilerinin yanı sıra mümkün olan diğer bir etkisi, faz ayrışmasını destekleyerek çekirdeklenme kinetiğini hızlandırmalarıdır. Kristal çekirdeklenmesi ve büyümesinden önce meydana gelen amorf faz ayrışması

camın kristalizasyon davranışı değişik mekanizmalarla etkileyebilir; amorf faz ayrışması çekirdeklenme için itici gücü artırır, ayrılmış partiküller arasındaki arayüzeyler çekirdeklenme için tercihli bölgeleri oluşturabilirler ve atomik hareketler hızlanabilir.

Cam-seramiklerde çekirdeklenme katalisti olarak altın, gümüş, platin, bakır metalleri ile TiO_2 , P_2O_5 , ZrO_2 , V_2O_5 gibi oksitler kullanılır. Çekirdeklenme etkileri esas olarak katı halde faz ayrışmasına neden olmalarıdır. Cam içinde çözülmüş durumda olan bu oksitler faz ayrışması sırasında genellikle bir oksit bileşiği şeklinde kristalleşir ve diğer fazların büyümeleri için çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler. Her bir çekirdeklenme katalistinin etkili olduğu belirli cam sistemleri vardır. Bileşim ağırlıkça %10'dan az alümina içeriyorsa lityum disilikat fazı oluşur ve lityum disilikat için P_2O_5 en uygun çekirdeklenme katalistidir. James (1982)'de yaptığı %33,3mol Li_2O .%65,7mol SiO_2 .%1mol P_2O_5 içeren camın çekirdeklenme hızı ile P_2O_5 içermeyen lityum disilikat camını kıyaslamıştır [11]. P_2O_5 içeren camın çekirdeklenme hızının diğer cama kıyasla $500^{\circ}C$ 'de 1000 kat daha fazla olduğu ortaya çıkarmıştır. Fakat sıcaklığın düşmesi ile arada fark etkisini kaybettiğini ve $450^{\circ}C$ 'nin altında çekirdeklenme hızı değerlerinin neredeyse eşitlendiğinin göstermiştir [10].

Eğer alümina oranı %10'dan fazla ise ana faz olarak lityum alümina silikat fazı oluşur ve TiO_2 çekirdeklenme katalisti olarak kullanılır. Lityum silikat sistemlerinden türetilen cam bileşimlerde cam-çalışma aralığı sıcaklığında az miktarda P_2O_5 katılması kristalizasyonu bastırır ve kristal büyüme hızının düşmesine sebep olur [1]. Örneğin; $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ (LAS) sistemleri, $MgO.Al_2O_3.SiO_2$ (MAS) sistemleri, $Li_2O.ZnO.SiO_2$ (LZS) sistemlerinden türetilen camların çoğunda metalik fosfatlar kullanılır. Metaller daha çok renklendirici olarak camlarda kullanılırlar. Çeşitli cam-seramikler için kullanılan çekirdeklenme katalistleri Tablo 3.1. de gösterilmiştir.

Tablo 3. 1: Cam-Seramik Sistemlerinde Kullanılan Çekirdeklendirme Katalistleri

Sistemler	Çekirdeklendiriciler	Kristal faz
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 10\%$)	TiO_2 , $\text{TiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5+\text{ZrO}_2$	β -spodumen/ β -eucryptite katı çözelti
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$)	P_2O_5	Lityum disilikat, kuvars
$\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$	P_2O_5	Lityum disilikat, lityum zinc silikat, kuvars
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	TiO_2	Kordiyerit, kristobalit
$\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	TiO_2	Nepheline, hexacelsian
$\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	P_2O_5 ; TiO_2	Willemite

Çekirdeklenme katalistinin etkisi, çekirdeklenme ısıl işlemi sırasında oluşan çekirdeklerin sayısı ile belirlenir. Bu etki kristalize olmuş malzemedeki ince mikroyapının gelişimi ile kendini gösterir. Çekirdeklenme katalisti, camın çekirdeklenme sıcaklığına ısıtılması ve bu sıcaklıkta tutulması sırasında basit yapıları bir oksit halinde çökelebileceği gibi diğer bir oksit ile bileşik olarak da çökebilir.

3.4. Cam-Seramiklerin Özellikleri

3.4.1. Fiziksel ve kimyasal özellikler

3.4.1.1. Mikroyapı ve porozite

Cam-seramiklerin en önemli özelliklerinden biri kuşkusuz, genel özelliklerini belirleyen sahip oldukları ince taneli yapıdır.

Genel anlamda endüstriyel alanda kullanılan cam-seramiklerin boyları birkaç mikrodan fazla değildir ve içerdikleri kristal boyları da genellikle 200-300Å kadardır. Bazı camlarda, çekirdeklenme yoğunluğu düşük ve kristal büyümesi küresel morfolojide ise camların kristalizasyonu sırasında büyük tane boyları elde edilebilir fakat bu elde edilen malzemenin mukavemetini düşürür. Cam-seramiğin karakteristik özelliği olan ince yapıya kıyasla, alümina seramiklerinin tane boyları 10–20 mikron civarındadır. Kristalin fazlara ek olarak, kristalizasyon sonrası malzeme, başlangıçtaki cam bileşimi ile aynı olmayan kalıntı cam fazı da içerebilir. Eğer kristal fazların bileşimi, yoğunlukları ve hacim fraksiyonları biliniyorsa, kalıntı cam fazın kimyasal bileşimini de hesaplamak mümkündür.

Williams (1967) kristal fazın hacim fraksiyonunun hesaplanması için çeşitli yöntemler tanımlamıştır. Bunlardan biri, XRD ile kristal fazın hacim fraksiyonu belirlendikten sonra, bir eşleme standardı hazırlanarak kristalin faz miktarının

entegre edilmiş pik şiddetlerinden belirlenmesi şeklindedir. Diğer bir yöntem kristalin ve cam fazları ayırmak için bu ikisinin farklı çözünebildiği kimyasal çözeltileri kullanmaktır. Bu yöntem, her zaman farklı davranacakları çözeltiler bulunamayacağından çok yaygın olarak kullanılamaz. $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ sistemleri içeren düşük genleşme katsayısına sahip cam seramikler için 0,1 N HF kullanılarak tepkimenin birkaç dakika devam etmesi sağlandıktan sonra az miktarda borik asit eklenerek reaksiyon tamamlanır. Bu işlem ile cam fazı çözünürken β -spodumen, rutil ve alüminyum titanatın çözünmediği saptanmıştır.

Düşük genleşme özelliği gösteren cam seramikler için kristalin fazın hacim kesri 0.86 ila 0.90 arasındaki değişirken, kalıntı cam faz için bu değer 0,1 civarındadır. MgO ve B_2O_3 içeren daha karmaşık $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ sistemindeki cam seramikler için, kalıntı cam fazın hacim kesri 0,3 civarındadır. $\text{BaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ sistemindeki cam seramiklerde ana kristalin faz mullit olup, aynı zamanda 0,6 gibi yüksek bir hacim kesrine sahiptir.

Cam-seramiklerin mikroyapılarında ve morfolojilerinde kristal ve cam fazın oranlarına göre önemli değişiklikler görülür. Kristalin fazın hacim kesrinin düşük olduğu durumlarda, cam izole edilmiş kristaller içeren sürekli bir matris oluşturur ve bu matris cam-seramiğin özelliklerini de önemli derecede etkiler. İki fazın hacim kesirlerinin hemen hemen aynı olduğu durumlarda ise, iki faz birbiri içine girmiş ağ yapısı oluşturmaya eğilimlidir. Kristalin faz yüksek hacim kesrine sahip olduğunda, cam ya bitişik kristaller arasında ince bir tabaka yapısında ya da tane sınırlarında izole edilmiş halde bulunur.

Cam-seramikteki kristaller, yönelmeye neden olacak bir stres altında bulunmadıklarında, homojen bir cam fazdan çökelerek oluşup, gelişigüzel yönelme gösterirler. Yönlenmenin varlığı, cam-seramiğin özelliklerinin izotropik olduğunu gösterir.

Klasik yöntemlerle hazırlanan seramiklerin her ne kadar bazen iyi paketlenmiş ve görünen poroziteleri sıfır olsa da, tamamıyla porozitesiz bir yapı göstermeleri çok enderdir. Cam-seramiklerin en önemli özelliği, porozitesiz bir yapı olmalarıdır. Camın kristalizasyonunda genelde çekilme ile birlikte bir hacim değişikliği meydana gelir. Buna karşın kristalizasyon sonucu bir hacim artışı olsa bile, malzeme

içerisindeki boşluklar gelişmez. Cam-seramiklerin hiç porozite içermemeleri mukavemetin yanısıra, birçok özelliklerinin geleneksel seramiklere göre üstünlük kazanmalarına neden olur [1].

3.4.1.2. Yoğunluk

Cam-seramiklerin yoğunluğu Tablo 3.2. de görülmektedir.

Tablo 3. 2: Cam, Cam-Seramik ve Konvansiyonel Seramiklerin Yoğunlukları

Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)
Cam-Seramikler	
Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,42–2,57
MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,49–2,68
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,48–2,80
ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,99–3,13
BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,96–5,88
PbO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	3,50–5,76
Camlar	
Pişirilmiş silika	2,2
Soda-kireç-silika	2,40–2,55
Düşük genleşmeli bor silikat	2,23
Potasyum-soda-kurşun-silika	2,85–4,00
Yüksek kurşun ve alkalisiz	5,40–6,20
Seramikler	
Yüksek dirençli porselen	2,30–2,50
Steatit seramikler	2,50–2,70
Fosterit seramikler	2,70–2,80
Yüksek alüminalı seramikler	3,40–4,00

Cam-seramiklerin yoğunluğu içerdikleri çeşitli kristalin fazların ve kalıntı cam fazının yoğunluklarının bir fonksiyonudur. Cam halinden cam seramik haline dönüşüm sırasında oluşan hacim değişikliği genellikle küçüktür. Klasik camlarda gözlenenlere benzer olarak cam seramiklerin yoğunlukları üzerinde eşitli oksitlerin etkileri beklenebilir. Örneğin, baryum veya kurşun oksitler, cam ve cam seramiklere yüksek yoğunluk kazandırır. Benzer olarak ana bileşeni lityum oksit olan camlar da düşük yoğunluğa sahiptirler. Sisteme Al₂O₃ veya SiO₂'nin yerine MgO, CaO, ZnO, BaO veya PbO eklendiğinde daha yüksek yoğunlukların elde edildiği belirlenmiştir.

Herhangi bir cam sistemi için yoğunluk kimyasal bileşimle belirlenebileceği gibi, kristalin ve cam fazların yapısı da cam-seramiğin yoğunluğunun belirlenmesinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin; silika, kalıntı cam fazın bileşeni, kristobalit veya kuvars şeklinde serbest silika halinde veya karmaşık silikat kristalleri halinde mevcut olabilir ve bütün bu durumlara göre cam-seramiğin yoğunluğu da farklılık gösterir. Kuvars (2.65 g/cm^3), kristobalitten (2.32 g/cm^3) daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu için bu iki kristalin izafi miktarlarındaki bir değişim cam-seramiğin yoğunluğu üzerinde önemli bir etki oluşturur.

Ana faz olarak β -eucryptite veya β -spodumen içeren cam seramikler için bunların yoğunlukları üzerinde ısı işlem programının etkileri değerler ile de gösterilmiştir. $1000\text{-}1200^\circ\text{C}$ 'deki işlemlerle karşılaştırıldığında maksimum $800\text{-}900^\circ\text{C}$ 'deki ısı işlemlerde genel olarak %1,6'lık bir yoğunluk farklılığı görülmüştür. Genellikle daha yüksek ısı işlem sıcaklığı ana kristalin faz olarak β -eucryptite yerine β -spodumen oluşmasını sağlar ve bu nedenle de daha düşük yoğunluklar genel olarak daha yüksek sıcaklıklarda ısı işlemlerle elde edilir [1].

3.4.2. Mekanik özellikler

3.4.2.1. Mekanik mukavemet

Mekanik mukavemet, cam-seramiklerin kullanım alanlarını belirleyen en önemli özellikleridir. Buna ek olarak çatlak veya kırık meydana gelmeden ani sıcaklık değişikliklerine dayanabilme kabiliyetlerini de mekanik mukavemetleri etkiler.

Cam-seramiklerde oda sıcaklığında sıradan camlar ve seramikler gibi gevrek davranış gösterirler. Yapılan deneyler sonucunda camların mekanik mukavemetlerinin numuneden numuneye farklılık gösterdiği ve numune boyunun mekanik mukavemeti etkilediği belirlenmiştir.

Griffith (1920) ortaya koyduğu bir hipotezle, cam numunelerin çatlak ve yüzey pürüzlülüklerinden arındırılması gerektiğini ve yapı kusurlarının gerilme çoğaltıcılar olarak rol oynadıklarını belirtmiştir. Bu hipoteze göre, mekanik mukavemeti etkilemek için doğru yönlenebilir bir çatlak olasılığı numune boyutu azaldığı için azalacaktır, bu nedenle ince cam fiberlerin daha masif cam-seramiklerden daha yüksek mukavemetlere sahip olmaları olağandır. Eğer mevcut çatlakların sayısı

düşük ise, yeni çekilmiş veya hidroflorik asitte hafifçe dağlanmış cam çubuklar gibi, çok yüksek mekanik mukavemet değerleri saptanabilir. Diğer yandan, test sonuçlarının değişimini azaltmak için pek çok araştırmacı mekanik mukavemet incelemelerini sürdürmede standart aşınma işlemine tabi tutulan numuneler kullanılmasını önermektedir [1].

Griffith'e göre mekanik mukavemet eşitliği (3.1)

$$\sigma = \sqrt{\left(\frac{2E\gamma}{\pi c}\right)} \quad (3.1)$$

ile ifade edilmiştir. Burada E elastik modülü, γ kırılma yüzey enerjisi, c kritik çatlak boyutudur. Bu eşitlikten de anlaşılacağı üzere, mukavemetin yükselmesi için, elastik modülün veya kırılma yüzey enerjisinin yükselmesi, ya da kritik çatlak boyunun azalması gerekmektedir.

Çeşitli cam-seramiklerin mekanik mukavemetleri Tablo 3.3 'de verilmiştir.

Tablo 3. 3: Cam-Seramikler ve Diğer mMalzemeler İçin Kırılma Modülü Değerleri (deneyler 0,5 cm çaplı çubuklar üzerinde uygulanmıştır)

Malzeme	Kırılma Modülü (MNm ⁻²)
Camlar	55–70
Cam-seramikler	70–350
Elektriksel porselen (sırsız)	70–80
Elektriksel porselen (sırlı)	80–140
Yüksek alüminalı seramik (%95 Al ₂ O ₃)	200–350

Tablo 3. 4: Cam-Seramik Sistemleri İçin Kırılma Modülleri

Cam-seramik sistemleri	Çekirdeklendirici	Kırılma Modülü (MNm ⁻²)
Li ₂ O-SiO ₂	Yok	30–50
Li ₂ O-SiO ₂	P ₂ O ₅	110–398
Li ₂ O-ZnO-SiO ₂	P ₂ O ₅	176–340
Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	TiO ₂	112–122
MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	TiO ₂	119–259
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	TiO ₂	120
BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	TiO ₂	55–64
ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	TiO ₂	38–131
ZnO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	ZrO ₂	69–103
Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	TiO ₂	84
Na ₂ O-BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	TiO ₂	89–114

Tablo 3.4.'de de cam-seramik sistemleri için kırılma modülleri verilmiştir. Cam-seramiklerin mukavemetleri, cam-seramik sistemine ve uygulanan ısıl işleme göre geniş bir aralıkta değişim gösterebilir. Tablo 3.4.'e göre;

1. Tablodaki ilk iki değerden anlaşılacağı üzere, mikroyapıyı geliştirmek için kullanılan çekirdeklenme katalistinin, mekanik mukavemeti de iyi yönde etkileyecek şekilde seçilmesi gerekir. Çekirdeklendirici olarak P_2O_5 içeren $Li_2O.SiO_2$ cam-seramiğinin P_2O_5 içermeyene oranla yedi kat daha mukavemetli olduğu söylenebilir. Bu malzemeler ana kristalin faz olarak lityum disilikat içermektedir ve bu durum $Li_2O.ZnO.SiO_2$ sistemine sahip yüksek mukavemetli cam-seramikler içinde geçerlidir.

2. Ana faz olarak kordiyerit içeren $MgO.Al_2O_3.SiO_2$ sistemine sahip cam-seramikler de yüksek mukavemete sahiptirler. Bunun bir sebebi, belki de kristalin faz ile kalıntı cam faz arasındaki termal genleşme katsayısının uyumsuzluğunun düşük olmasıdır. Bu sayede cam seramik içerisindeki mikro gerilmeler de düşüktür.

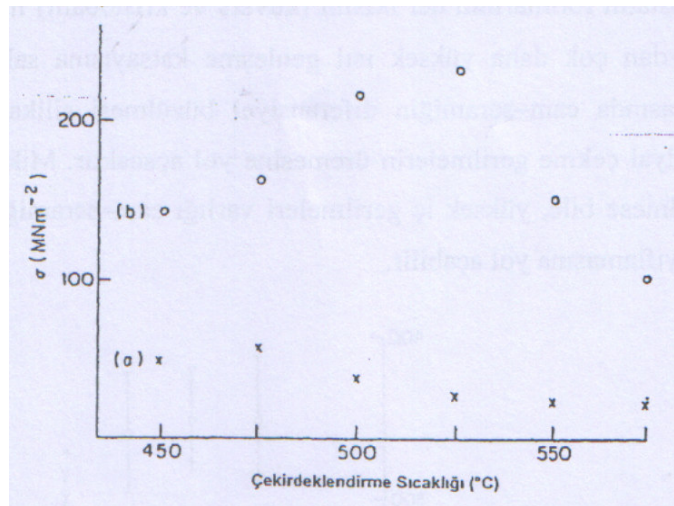
3. Lityum alümina silikat ($Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$) malzemeler, düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olup, buna bağlı olarak yüksek termal şok direnci gösterdikleri için büyük önem taşırlar. Bu malzemelerin mukavemeti, genel olarak kordiyerit cam-seramiklerinkinden düşüktür. Bunun sebebi, cam-seramikler içerisindeki iç gerilmelerin varlığı olabilir. Çok düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olan β -spodumen, kristal çevresindeki kalıntı cam fazda çevresel gerilmeler oluşturur. Bu gerilmeler mikro çatlaklara yol açmasa bile, malzemenin mukavemetini düşürürler. Eğer ana faz olarak β -eucryptite oluşuyorsa, durum daha da kötüleşir çünkü bu faz oldukça yüksek negatif termal genleşme katsayısına sahiptir. Stookey(1959b), β -spodumen içeren cam seramiklerin eğme mukavemetin $129-143 \text{ MNm}^{-2}$ aralığında; β -eucryptite içerenlerinkinin ise $70-79 \text{ MNm}^{-2}$ aralığında olduğunu göstermiştir.

Düşük ısıl genleşme katsayısına sahip kristaller içermeyen $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ esaslı cam-seramikler yüksek mukavemet gösterebilirler. Bu tür malzemeler genellikle düşük alümina içerirler ve genellikle ana kristalin faz lityum disilikat, kuvars veya kristobalit olur. McMillan ve Partridge (1963a) tarafından yapılan araştırmalara göre bu tip bir malzemenin kırılma modülü 286 MNm^{-2} dir. Bu malzemenin düşük genleşmeli fazları içermediği, ısıl genleşme katsayısının $102.10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ olmasından anlaşılmıştır.

Isıl işlemin mekanik mukavemete etkisi: Cam-seramiğin mineralojik yapı ve mikroyapısını modifiye etmek için kullanılan ısıl işlem döngüsü üzerine yapılan araştırmalar, malzemenin mukavemetini etkileyen faktörleri anlamak açısından önemlidir. Bu durumda camın kimyasal bileşimi değişmez fakat kristallografik yapısında büyük değişiklikler oluşur ve bu durumda mukavemeti fark edilir şekilde etkiler.

Watanabe ve arkadaşlarının (1962), az miktarda K_2O içeren ve çekirdeklenme elemanı olarak da metalik gümüş kullanılan $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ tipli bir bileşim üzerinde yapmış oldukları araştırmalara yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ısıl işlem prosesinin mekanik mukavemeti önemli derecede etkilediği ortaya çıkmıştır. Isıl işlemde önce aşındırılmış çubuklar için ısıl işlem sıcaklığının $500^{\circ}C$ den $900^{\circ}C$ ye yükseldiğinde mukavemetin de artış gösterdiği gözlenmiştir.

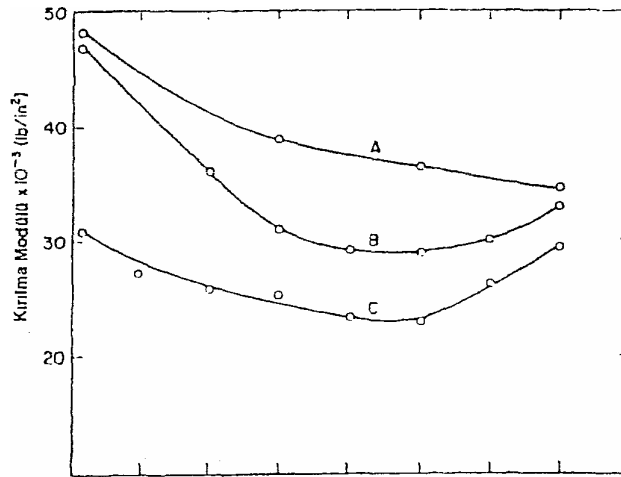
Isıl işlemin, $Li_2O.2SiO_2$ cam seramiklerinin mukavemet özelliklerine etkisini de McMillan (1971)'nin yaptığı çalışmalar ortaya çıkarmıştır. Şekil 3.2.'de $450-575^{\circ}C$ aralığındaki sıcaklıklarda 1 saat çekirdeklendirilen ve bunun ardından $750^{\circ}C$ 'de 1 saat standart kristalizasyon işlemine tabi tutulan aşındırılmış çubuk numuneler üzerindeki kırılma modülü değerleri gösterilmiştir. P_2O_5 içeren cam tüm ısıl işlemler için daha mukavemetli cam-seramikler oluşturmuştur. Bunun nedeni P_2O_5 içermeyen camın mikroyapısından daha ince bir mikroyapının elde edilmesidir. P_2O_5 içermeyen camlarda elde edilen sonuçlar, optimum mekanik mukavemetin oluşması için çekirdeklenmenin ne kadar önemli olduğunu göstermektedir [1]-[5].



Şekil 3. 2: Çekirdeklenme Sıcaklığının Fonksiyonu Olarak Kırılma Modülleri (a) %70 SiO_2 ; %30 Li_2O Cam-Seramiği, (b) %69 SiO_2 ; %30 Li_2O ; %1 P_2O_5 Cam-Seramiği (mol %)

Yüzey şartlarının mekanik mukavemete etkisi: Watanabe ve arkadaşlarını (1962) yaptıkları araştırmada maksimum mukavemete ulaşmak için ısıtılmış cam-seramiklerin standart aşınma testiyle zayıflayabileceği ve aşındırılmış numunelerin mukavemetinin aşındırılmamış numunelerin mukavemetinin %81'i olduğunu göstermişlerdir. Ancak, aynı standart aşınma testi için ısıtılmamış camlar daha büyük bir mukavemet azalması göstermişlerdir. Bu durumda aşınmış numunelerin mukavemetinin aşınmamış numunelerin mukavemetinin %14'ü olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, cam-seramiklerin camlara nazaran yüzey hatalarına daha az duyarlı olduğunu ortaya koymakta ve cam-seramiklerin daha yüksek mukavemete sahip olmasının nedenlerinden biridir.

Sıcaklığın mekanik mukavemete etkisi: Metalik hasar konusunda en önemli değişken sıcaklıktır. Şekil 3.3.'de $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ esaslı bir malzemenin sıcaklıkla etkileşimi gösterilmektedir (eğri A).



Eğri	Bileşim
A	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
B	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
C	$\text{LiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$

Şekil 3. 2: Cam-Seramiklerin Kırılma Modüllerine Sıcaklığın Etkisi

Bazı durumlarda, mukavemette başlangıçta bir düşüş vardır, bunu daha sonra tekrar bir yükseliş takip eder. Bu etki eğri B'de bir lityum çinko alümina silikat ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) bileşimi ile gösterilmiştir. Doğal olarak daha yüksek sıcaklıklarda yumuşama ve ergime ile birlikte malzemelerin mukavemetleri tekrar azalacaktır. Deneylerde %95 alümina seramik 400°C - 500°C 'de minimum

mukavemet gösterirken, soda-kireç-silika camının yaklaşık 200°C de minimum mukavemet gösterdiği saptanmıştır. Camın bu durumunda, sıcaklık arttığında oluşan iki zıt etkiden minimum bir mukavemetin varlığı ortaya çıkabilir. Birinci etki, özgül mukavemetin, atomların bağlanma kuvvetlerinin zayıflamasından dolayı düşmesidir. Ancak aynı zamanda, cam yüzeyinde mevcut çatlaklar camda iyonların difüzyonundan dolayı daha az şiddetli hale gelecektir ve bu ölçülen mukavemeti arttırma eğiliminde olacaktır. İki etkinin birleşmesi ile, belirli bir sıcaklıkta minimum mukavemete sebep olacaklardır.

Borom (1977), ana kristal faz olarak $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ içeren $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ tipli iki cam-seramik için mukavemetin sıcaklığa bağımlılığını araştırmıştır. Her iki malzeme sıcaklığın artmasıyla mukavemette düşüş göstermiştir. Malzemelerden biri için mukavemet, sıcaklık maksimum 550°C 'ye yükseldiğinde düşmeye devam etmiş fakat diğer cam-seramik biraz toparlanmayla yaklaşık 350°C 'de minimum mukavemete erişmiştir. Mukavemetteki azalma kristal ve cam fazların diferansiyel genişlemesinden dolayı iç gerilmelerin düşmesiyle oluşur.

Cam-seramiklerin çekme, basma ve darbe mukavemeti: Cam-seramiklerin mekanik mukavemetlerinin incelenmesi, kırılma modüllerinin ölçülmesi ile sınırlıdır. Bunun yanısıra, çekme, basma, darbe mukavemetlerinin de parametreleri verilebilir. Gevrek bir malzeme için çekme mukavemetinin ölçülmesi, çok dikkatli uygulanan testlerde dahi çekme yükünü uygulamak için numunenin sıkıca tutulduğu noktalarda gerilme konsantrasyonu yükseleceği için oldukça güçtür ve numuneler ölçü boyu dışında hasara uğrarlar. Bu nedenle cam-seramikler üzerinde uygulanan çekme mukavemeti ölçümleri güvenilir değildir.

Cam-seramiklerin çekme deneylerinde başarısız olduğu görülünce, basma mukavemeti önem kazandı. Basma mukavemetini ölçmek için geliştirilen yöntemlerde, büyük olasılıkla çekme kuvvetinin uygulandığı bölgelerde kırılmalar oluşur. Numunenin şekli, boyu ve basıncın uygulanış şekli basma mukavemetinde oluşan kırılmayı etkilerler.

Bir malzemenin darbe sırasında katastrofik kırılmaya karşı direnci, malzemenin mühendislik alanlarında kullanımı için büyük önem taşır. Bir malzemenin yüksek darbe direncine sahip olabilmesinde malzemenin tasarlanış şekli çok büyük önem

taşıır. Yüksek çekme mukavemeti, yüksek darbe direncini demektir. Fakat malzeme çok sert ise, elastik modülünün çok yüksek olmaması gerekir.

Yüksek çekme mukavemeti ince taneli mikroyapı gerektirir. Ancak böyle bir yapı darbe direnci için her zaman uygun değildir. Darbe direnci yüksek kırılma tokluğu gerektirir ancak ince taneli yapıda kırılma tokluğu düşüktür.

Darbe mukavemeti ile yakından ilgili olan kırılma tokluğu, eğer çatlak, malzeme içinde dolambaçlı bir yol izlerse artar. Bu da transgranüler yerine intergranüler kırılma gerektirir. Malzemedeki kırılma tipini iki faktör etkiler. İlk olarak, eğer mevcut kristal fazlar iyi tanımlanmış klivaj düzlemlerine sahip değillerse, cam-kristal sınırına yaklaşan çatlak, kristal boyunca rahatlıkla ilerleyebilir. Diğer yandan, iyi tanımlanmış klivaj düzlemlere sahip gelişigüzel yönlenmiş kristaller mevcut olduğunda, çatlak ilerlemesinin cam-kristal sınırında belli bir yönde olma olasılığı düşüktür. Bu durumda çatlak sürekli sapma eğilimi gösterir ve intergranüler kırılma etkin hale gelir.

İkinci önemli faktör ise, cam-kristal sınırlarındaki mevcut gerilmelerle ilgilidir. Kristalin termal genişleme katsayısı, camınkinden küçük olduğu durumlarda radyal gerilmeler basma, çevresel gerilmeler camda çekme, kristalde basma şeklindedir. Kristale yaklaşan bir kırık, cam-kristal arayüzeyinde normal gerilmeler basma şeklinde olduğu için, arayüzeyde ilerleme eğilimi gösterirler. Böylece kırılma transgranüler olacaktır. Bu durumun tersi ile karşılaşıldığında, yani kristalin termal genişleme katsayısı camınkinden büyük olduğunda, fazlarda radyal gerilmeler basma şeklinde olacaktır. Çevresel gerilmeler ise camda basma, kristalde ise çekme etkisi gösterecektir. Bu durumda intergranüler kırılma söz konusudur.

Sonuç olarak, mevcut kristalin fazlardan daha yüksek ısıl genişleme katsayısına sahip kalıntı cam fazı içeren düşük ısıl genişlemeli cam-seramikler orta yükseklikte ısıl genişlemeye sahip cam-seramiklerden daha düşük kırılma tokluğu gösterirler.

3.4.3. Elastik Özellikler

Bir malzemenin elastik özellikleri, deformasyon sırasındaki davranışlarını belirlemek için büyük önem taşıır. Cam-seramikler için elastisite modülü, sıradan camlardan ve geleneksel seramiklerden daha yüksek, sinterlenmiş saf oksit seramiklerden ise daha düşüktür. Tablo 3.5.'de malzemeler için elastisite modülleri verilmiştir.

Tablo 3. 5: Cam-Seramikler ve Diğer Malzemeler İçin Elastisite Modülleri

Malzemeler	E değerleri (10^4 MNm ⁻²)
Cam-seramikler	8,3–13,8
Fused silika camı	7,2
Soda-kireç-silika camı	6,9
Borosilikat camı (Pyrex)	6,6
Sinterlenmiş saf alümina (%5 porozite)	36,6
Yüksek alüminalı seramikler	27,6–36,6
Sinterlenmiş saf magnezya (%5 porozite)	20,7
Sinterlenmiş berilya (%5 porozite)	31
Elektriksel yüksek gerilim porseleni	6,6

Camlar için elastisite modülü, E; kimyasal bileşimle kabaca ilişkisidir. Çok fazlı bir seramiğin elastisite modülü kristalin ve camsı fazların başlıca karakteristiklerinin bir fonksiyonudur. Bir cam seramikte yüksek elastisite modülü sağlayan CaO, MgO, Al₂O₃ gibi oksitler cam fazda mevcut olsa bile, cam seramiğin elastisite modülü ana kristalin fazların elastik sabitleriyle belirlenir. Tablo 3.6.'daki veriler cam-seramiklerin özelliklerinin bileşimlerine göre değişimini göstermektedir. Buna göre, ana faz olarak β -spodumen/silika katı çözültisi içeren ticari 9608 cam-seramiği, ana kristalin fazlar olarak kordierit, kristobalit ve rutil içeren 9606 cam-seramiğinden büyük oranda düşük elastisite modülüne sahiptir. Cam-seramik tipinin elastik modülüne bağlılığının diğer bir örneği de Tablo 3.7.'de verilmiştir. Kalıntı cam faz ve değişik kristallerin hacim fraksiyonlarını bilmeksizin elastik özellikler ve mikroyapı arasındaki ilişkinin tam olarak bir fikir vermesi mümkün değildir. Bundan daha yararlı bir yaklaşım, bileşim ve mikroyapının sistematik etkisini düşünmektedir.

Tablo 3. 6: Cam-Seramikler İçin 20⁰C' de Ölçülmüş Elastik Sabitler

Sabit	9606 Cam-seramiği	9608 Cam-seramiği
Elastisite modülü, E	12×10^4 MNm ⁻²	$8,6 \times 10^4$ MNm ⁻²
Rijitlik modülü, G	$4,8 \times 10^4$ MNm ⁻²	—
Bulk modülü, K	$7,9 \times 10^4$ MNm ⁻²	—
Poisson oranı	0,245	0,25

Tablo 3. 7: Değişik Cam-Seramikler İçin 20⁰C’de Ölçülmüş Young Modülleri

Cam-seramik	Young Modülleri (MNm ⁻²)	Cam-seramikte Mevcut Ana Kristal Fazlar
Li ₂ O.Al ₂ O ₃ .SiO ₂	10,4x10 ⁴	β-spodumen, lityum metasilikat
Li ₂ O.MgO.SiO ₂	9,5x10 ⁴	Kuvars, lityumdisilikat
Li ₂ O.ZnO.SiO ₂		
Düşük ZnO içeriği	8,7x10 ⁴	Lityumdisilikat, kristobalit, kuvars
Yüksek ZnO içeriği	7,3x10 ⁴	Kristobalit, lityum çinko silikat (Li ₂ O-ZnO-SiO ₂)
Li ₂ O.ZnO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂	8,3x10 ⁴	Silikaca zengin β-spodumen katı eriyiği, lityum disilikat

Borom ve arkadaşları (1975) modifiye edilmiş bir LiO₂.SiO₂ camından üretilmiş cam-seramiklerin elastik modülleri üzerinde çalışmalar yaptılar. Cam ailesi için olan 7.10⁴ MNm⁻² ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %35 LiO₂.2SiO₂ içeren bir cam-seramiğin elastik modülü 9.10⁴ MNm⁻² dir. Ağırlıkça %20 LiO₂.SiO₂ içeren ve disilikat içermeyen bir cam-seramik 7,9.10⁴ MNm⁻² değerini verirken, ağırlıkça %29 LiO₂.2SiO₂ ve ağırlıkça %2 LiO₂.SiO₂ içeren cam-seramik 8,6.10⁴ MNm⁻² değerini vermiştir.

3.4.3.1. Sertlik ve aşınma direnci

Sertlik bir malzemenin fiziksel bir özelliği değildir fakat test yöntemine göre malzemelerin farklı derecelendirilmesinde kullanılan fonksiyondur. Sertliği malzemenin aşınmaya karşı gösterdiği dirençtir olarak ifade edebiliriz.

Farklı çeşitlerde yapılan sertlik testleri vardır. Knoop sertliği ve elmas piramit sertliği (D.P.H), farklı şekillerde çukurlar oluşturulsa da, kalıcı çukurların boylarının ölçümüne bağlıdır. Knoop sertliği, mm² lik çukur alana düşen kg cinsinden yük ile ifade edilirken, D.P.H. toplam alan düşen yük ile ifade edilir. Bu yöntemler cam-seramikler gibi sünek olmayan malzemelerin ölçümünde yeterli olmazken, sonuçların sınıflandırılması ve kıyaslanması açısından önemlidirler.

Tablo 3.8.’de camların ve cam-seramiklerin sertlik değerlerini verilmektedir. İki cam-seramiğin sertlik değeri, iki camın sertlik değerinden önemli derecede yüksektir. Buna karşın camın sertlik değeri de, yüksek alümina seramiğin sertlik değerinden düşüktür. Sertlik değerleri, malzemelerin sertlik çukurları karşılaştırıldığı zaman, test koşulları belirli olması gerektiği için test sırasında uygulanan yüke bağlıdır.

Tablo 3. 8: Camlar ve Cam-Seramiklerin Sertlik Değerleri

Malzeme	Test Yüğü (g)	Knoop sertliğı (kg/mm ²)	D.P.H. (kg/mm ²)
Cam-seramik 9606	100	689	631
	500	619	—
Cam-seramik 9608	100	703	707
	500	588	639
Cam 7740 (düşük genleşmeli borosilikat camı)	100	481	—
	500	442	—
Cam 7790 (%96 silika camı)	100	532	—
	500	477	—
Yüksek alümina seramikleri (>%93 Al ₂ O ₃)	100	1880	—
	500	1530	—

Cam-seramiklerin sertliklerini araştırmada daha pratik bir yöntemin, onları standart koşullar altında aşındırmak ve oluşan aşınma miktarını ölçmek olduğu düşünölmüştür. Bir cihaz tasarlanarak, disk şeklinde bir malzeme, yüklü bir tungsten karbür aşındırıcı kafa altında döndürölmüştür. Bu testler cam-seramiklerin iyi aşınma dirençlerine sahip olduğunu göstermiştir ve numunenin 5000 devirde döndüröldüğü bir testte aşınmayla ayrılan malzeme hacminin ölçölmesiyle yapılmıştır. Bir Li₂O.ZnO.SiO₂ cam-seramiğinin 18–8 paslanmaz çeliğinin 10 katı bir aşınma direncine sahip olduğu bulunmuştur.

Dönmeden veya kaymadan dolayı bir diğeriyle temas ederek hareket eden cam-seramik parçalar arasında oluşan aşınma olasılıkları düşünöldüğünde oluşan sürtünmenin ölçüsü önemli hale gelecektir. Bu nedenle, cam-seramik yüzeyler arasındaki sürtünme katsayılarını bilmekte yarar vardır. Tablo 3.9’ da farklı tipteki cam-seramiklerin parlatılmış yüzeyleri arasında ölçölen statik ve dinamik sürtünme değerlerini vermektedir.

Tablo 3. 9: Cam-Seramikler İçin Sürtünme Katsayıları

Cam-Seramikler	Sürtünme katsayısı	
	Statik	Dinamik
Lityum-çinko-silikat (düşük ZnO silikat)	0,19	0,16
Lityum-çinko-silikat (düşük ZnO silikat)	0,09	0,07
Lityum-alüminasilikat	0,16	0,14

3.4.4. Termal özellikler

3.4.4.1. Termal genişleme katsayıları

Sıcaklık değişimi ile malzemelerdeki boyutsal değişimler, birçok açıdan büyük önem taşırlar. Örneğin, bir cam seramiğin yüksek termal şok direncine sahip olması isteniyorsa, termal genişleme katsayısı olabildiğince düşük olmalıdır. Diğer taraftan, metallere birleştirilecek cam-seramiklerde ısıtma veya soğutma sırasında oluşacak gerilmeleri en az indirmek için metal ve cam-seramiğin termal genişleme katsayıları birbirlerine çok yakın olmalıdır. Endüstrideki bazı kullanım alanlarında, malzemenin ani ısı değişimlerine karşı boyutsal kararlılık göstermesi istenir ve bu gibi durumlarda termal genişleme katsayısı neredeyse sıfıra eşit olan cam-seramikler tercih edilir.

Cam-seramikler çok geniş bir termal genişleme katsayısı aralığına sahiptirler. Negatif termal genişleme katsayısının yanı sıra, çok yüksek ve pozitif değerlerde termal genişleme katsayısı olan cam-seramikler de vardır. Bu iki uç noktanın yanısıra termal genişleme katsayısı neredeyse sıfır olan ve diğer cam ve seramiklerle yakın değerlerde termal genişleme katsayısı olan cam-seramikler de vardır.

Cam-seramiklerin termal genişleme katsayıları, kristalin fazların tür ve miktarları ile kalıntı cam fazın miktarına ve türüne bağlıdır. Kristalizasyon işleminden sonra oluşan kristal faza göre, mevcut camdan farklı termal özellikler gösteren cam-seramikler elde edilir. Cam-seramikler, kompozit malzemelerdir ve termal genişleme katsayıları barındırdıkları fazların (kalıntı cam fazı dahil olmak üzere) termal genişleme katsayılarının ve elastik özelliklerinin fonksiyonudur.

Kristalin fazların tür ve miktarları seçilen cam bileşimi ile kontrol edilir. Örneğin düşük genişlemeli, yüksek termal şok direnci gösteren cam seramikler ana faz olarak β -spodumen, β -eucryptite veya kordiyerit içerirken; yüksek genişlemeli cam seramikler ana faz olarak $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, kuvars veya kristobalit içerirler. Bazı cam-seramik sistemlerin termal genişleme katsayıları Tablo 3.10'da gösterilmiştir.

Tablo 3. 10: Cam-Seramik Sistemlerin Termal Genleşme Katsayıları

Kristal tipi	Termal Genleşme Katsayısı ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ (β -eucryptite)	86×10^{-7} (20-700 $^{\circ}\text{C}$) -64×10^{-7} (20-1000 $^{\circ}\text{C}$)
$\text{Al}_2\text{O}_3.\text{TiO}_2$ (Aluminium titanate)	-19×10^{-7} (25-1000 $^{\circ}\text{C}$)
$2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$ (Cordierite)	6×10^{-7} (100-200 $^{\circ}\text{C}$) 26×10^{-7} (25-700 $^{\circ}\text{C}$)
$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$ (β -spodumen)	9×10^{-7} (20-1000 $^{\circ}\text{C}$)
$\text{BaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ (Celsian)	27×10^{-7} (20-100 $^{\circ}\text{C}$)
$\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ (Anortit)	45×10^{-7} (100-200 $^{\circ}\text{C}$)
$\text{MgO}.\text{SiO}_2$ (Clinoenstatite)	78×10^{-7} (100-200 $^{\circ}\text{C}$)
$\text{MgO}.\text{TiO}_2$ (Magnesium titanate)	79×10^{-7} (25-1000 $^{\circ}\text{C}$)
$2\text{MgO}.\text{SiO}_2$ (Forsterit)	94×10^{-7} (100-200 $^{\circ}\text{C}$)
$\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (Wollastonite)	94×10^{-7} (100-200 $^{\circ}\text{C}$)
$\text{Li}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$ (lithiumdisilicate)	110×10^{-7} (20-600 $^{\circ}\text{C}$)
SiO_2 (kuvars)	112×10^{-7} (20-100 $^{\circ}\text{C}$) 132×10^{-7} (20-300 $^{\circ}\text{C}$) 237×10^{-7} (20-600 $^{\circ}\text{C}$)
SiO_2 (kristobalit)	125×10^{-7} (20-100 $^{\circ}\text{C}$) 500×10^{-7} (20-300 $^{\circ}\text{C}$) 271×10^{-7} (20-600 $^{\circ}\text{C}$)

3.5. Cam-Seramiklerin Kullanım Alanları

$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ ve $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ esaslı termal genleşme katsayısı yaklaşık olarak sıfır olan cam-seramikler, ani sıcaklık değişimlerinde direnç gerektiren alanlarda kullanılırlar. Fırın kapları, ocak üstleri, laboratuarlarda tezgâh üstleri kullanım alanlarına örnek olarak verilebilir.

Cam-seramiklerin metallere gibi benzer termal genleşme katsayıları ile üretilme olasılığı, vakum tüp zarflarının geliştirilmesinde kullanım alanı yaratmıştır.

Cam-seramiklerin diğer önemli bir kullanım alanı da, güdümlü füzeler için radar yapımında kullanılmasıdır. Bunun için, iyi termal şok direnci ve yüksek erozyon direnci gerekir. Kordiyerit cam seramikleri bu gereklilikleri sağlamakta olup, 400 $^{\circ}\text{C}$

de kayıp tanjantları vardır. 20°C ile 400°C arasında elektriksel geçirgenlikteki değişiklikler %4'ten düşüktür.

ZnO.Al₂O₃.SiO₂ esaslı, CaO, BaO veya SrO gibi eklentiler içeren cam-seramiklerde de yalıtkanlık kaybı düşüktür. BaO içeren cam-seramiklerde kayıp tanjant 400°C de 0,0005 kadar düşüktür. Elektriksel geçirgenlik değişimi de, 20°C ile 400°C arasında %3 kadar düşük bir orana sahiptir.

Lehimli cam-seramikler düşük yalıtım ısısına sahiptirler. PbO-ZnO-B₂O₃ esaslı cam-seramikler, termal genleşme katsayısı 90×10^{-7} olan camların lehimlenmesinde kullanılır ve renkli televizyonların tüplerinin üretimi de bu tip lehim malzemelerinin kullanılmasına bağlıdır.

Termal nötronlar için geniş çekim alanına sahip cam-seramikler, reaktör kontrol çubuklarında kullanılırlar. Bu cam-seramikler kadmiyum, indiyum ve bor içerirler.

Bakır oksit içeren cam-seramikler, dirençlerde ve elektron mikroskop parçalarında kullanılırlar.

Çelik üretim kanallarında kullanılan cam-seramik kaplamalar, gıda ve kimya endüstrisinde asit direncini geliştirdiği, termal şok direncini arttırdığı ve diğer kaplamalara göre daha yüksek mukavemet gösterdiği kanıtlanmıştır.

Li₂O.ZnO.SiO₂ cam-seramikleri takma diş yapımında ve güçlendirici polimer kompozit malzemelerde dolgu olarak kullanılır. Takma diş kullanımında tercih edilmesinin nedenleri, yüksek aşınma direnci göstermesi ve kompozit ile doğal diş malzemesinin termal genleşme katsayılarının birbirlerine yakın olmasıdır. Cam-seramikler ayrıca implantlarda kemik yerine kullanılırlar.

Her ne kadar sağlam refrakter cam-seramikler elde ediliyor olsa da, özel mühendislik kullanımlarında kırılma tokluklarının geliştirilmesi gerekmektedir. Bu da cam-seramik matrisine güçlü fiberlerin katılması ile sağlanır. Cam-seramik sistemlerin özellikleri ve kullanım alanları Tablo 3.11'de gösterilmiştir.

Tablo 3. 11: Cam-Seramiklerin Kullanım Alanları

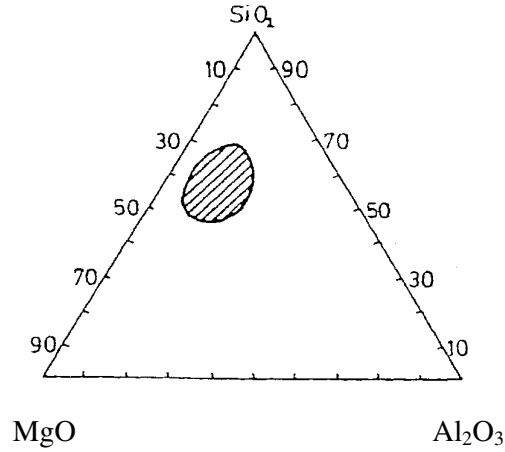
Sistem (katalist)	Ana kristal faz	Özellik	Uygulama Alanı
$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ (ZrO_2 , TiO_2)	β -kuvars, β -spodumen, β -eucryptite	Düşük ısı genleşme, Yüksek sıcaklık direnci Transparanlık	Mutfak eşyaları Teleskop aynaları Fırın üstleri
$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ (P_2O_5)	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$	Dielektrik özellikler Kimyasal direnç	Elektronik yalıtım
$\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ (P_2O_5 , TiO_2)	Kordierit	Radar geçirgen Düşük genleşme Yüksek mukavemet	Füze başlığı Radar kubbesi
$\text{PbO}.\text{ZnO}.\text{B}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ (F)	Rankinit	Isı ve vakum yalıtımı	Eketroteknoloji 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, Hermeteik eklemler
$\text{SiO}_2.\text{CaO}.\text{NaO}_2$ (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	İnşaat malzemesi
$\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MgO}$ (TiO_2)	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 karosu, Dış cephe malzemesi, Pompa, Boru

4. CAM-SERAMİK SİSTEMLERİ

Endüstriyel olarak üretilen cam-seramiklerin üretiminde kullanılan cam bileşimlerinde genellikle $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ (LAS) sistemleri, $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ (MAS) sistemleri, $\text{Li}_2\text{O}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$ (LMS) sistemleri, $\text{Li}_2\text{O}.\text{ZnO}.\text{SiO}_2$ (LZS) sistemleri, alkali içermeyen yüksek ZnO'lu sistemler ve değişik alümina silikat sistemleri kullanılır.

4.1. $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ (MAS) Sistemleri

$\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ sistemlerini içeren cam seramiklerin elektrik direnci ve mekanik mukavemetleri alkali metal iyonlarını içermedikleri için oldukça yüksektir. Yüksek mekanik mukavemet özelliği içerdiği β -kordiyerit ($2\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$) fazından ileri gelir. Çekirdeklendirici olarak %7–15 aralığında TiO_2 ya da %0,5–6 aralığında P_2O_5 kullanılır. MAS sistemindeki uygun cam bileşim bölgesi şekilde verilmiştir (Şekil 4.1.).

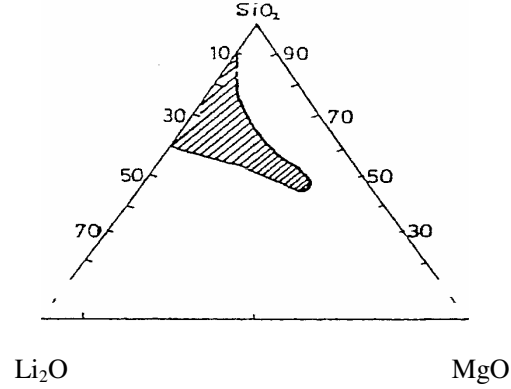


Şekil 4. 1: $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi

4.2. $\text{Li}_2\text{O}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$ (LMS) Sistemleri

$\text{Li}_2\text{O}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$ (LMS) sistemlerini içeren cam-seramikler bileşimlerinin bazılarının ısıl genleşme katsayısı çok yüksek olup 140.10^{-7} ye kadar çıkabilir. Metalik fosfatlar

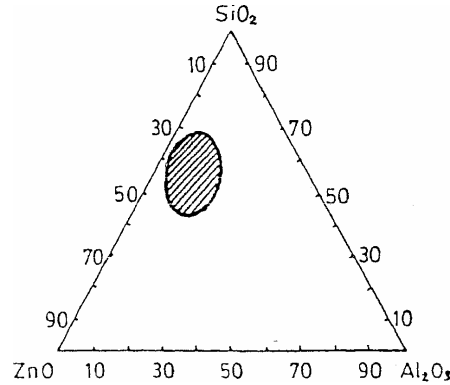
çekirdeklendirici olarak kullanılabilirler. LMS sisteminin kullanılabilceği uygun cam bileşim bölgesi şekilde verilmiştir (Şekil 4.2.)



Şekil 4. 2: Li₂O.MgO.SiO₂ (%mol) cam oluşum bölgesi

4.3. Alkali İçermeyen Yüksek ZnO'lu Sistemler

Bu sistemlerde yer alan, alkali oksitleri içermeyen cam-seramikler akma özelliklerinin uygunluğu nedeni ile özel kaplamalarda tercih edilirler. Bu sistemlerde çekirdeklendirici olarak genellikle TiO₂ kullanılır. Sistemin cam üretimi için kullanılabilcek uygun bileşim bölgesi şekilde verilmiştir (Şekil 4.3.)



Şekil 4. 3: ZnO.Al₂O₃.SiO₂ (%mol) cam oluşum bölgesi

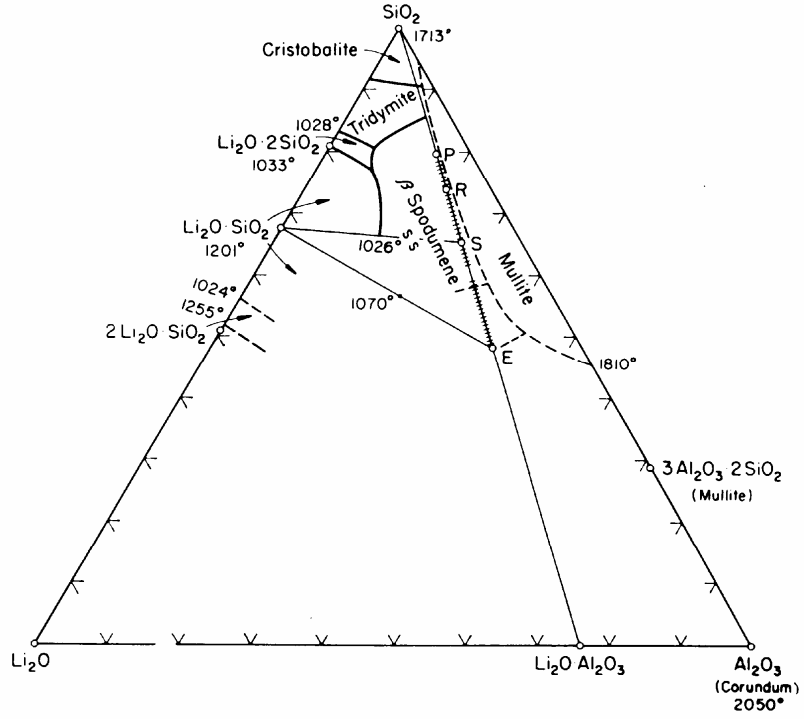
4.4. Li₂O.ZnO.SiO₂ (LZS) Sistemleri

Li₂O.ZnO.SiO₂ (LZS) sistemlerini içeren cam-seramikler yüksek mukavemete sahiptirler ve geniş bir aralıkta değişebilen ısıl genleşme özelliklerine sahiptirler.

Bakır, gümüş veya altın gibi metaller veya metalik fosfatlar çekirdeklendirici olarak kullanılabilir.

4.5. $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ Sistemi

Li_2CO_3 haricinde lityum oksidin en önemli kaynağı spodumendir. Doğal olarak oluşan üç lityum alümina silikat vardır. Bunlar; spodumen ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$), petalit ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.8\text{SiO}_2$), ve eucryptite ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) dir. Şekil 4.4’ deki faz diyagramında bu minerallerin oluşum bölgeleri gösterilmiştir



Şekil 4. 4: $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ Sistemleri Faz Diyagramı. “E”, eucryptite ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$), “S”, spodumen ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$), “P”, petalit ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.8\text{SiO}_2$) i ifade eder.

Petalit cam-seramik endüstrisinde çok kullanılmamakta, eucryptite kaynakları ise β formunda satılmaktadır. Hatch; $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ sistemini silika bölgesi, β -spodumen-silika katı çözelti bölgesi, β -spodumen katı çözelti bölgesi, β -eucryptit katı çözelti bölgesi, γ alümina bölgesi şeklinde 5 alana ayırarak incelemiş ve yaptığı araştırmalar sonucunda hiçbir petalit içeren bileşiğin solidüs üstünde kararlı olmadığını göstermiştir [7].

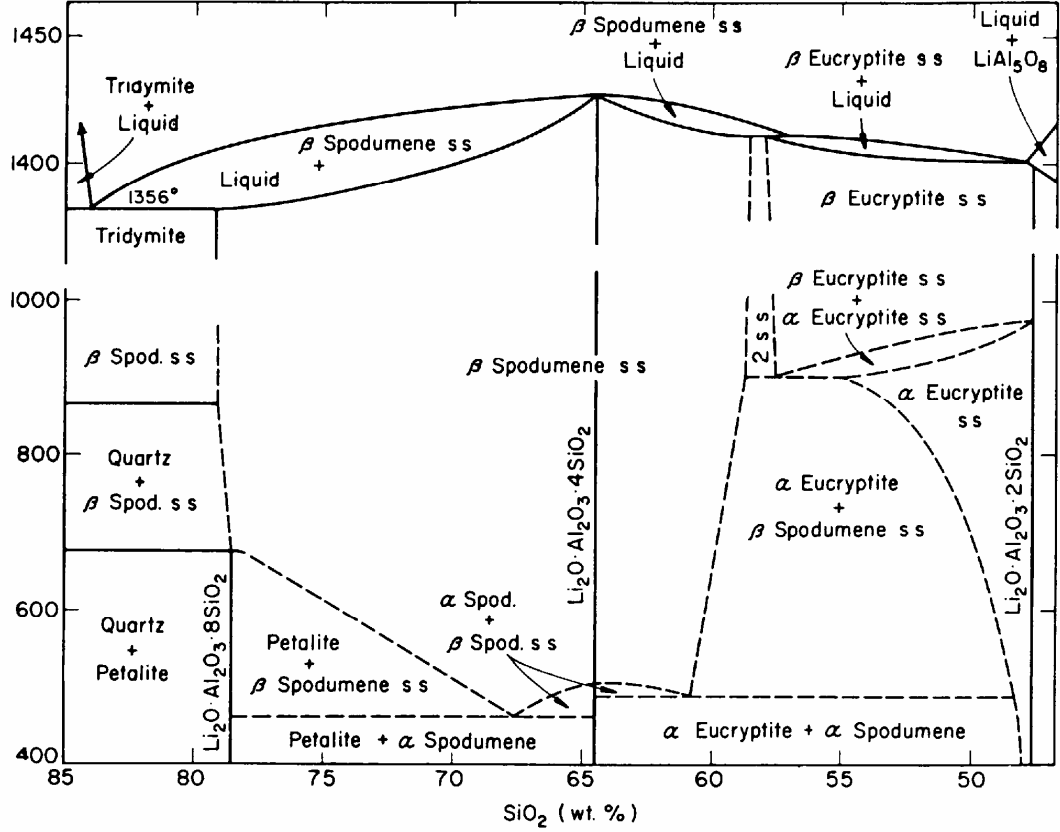
Petalit, spodumen ve eucryptitin ergime sıcaklıkları sırasıyla; 1356°C , 1423°C , 1397°C dir. Ticari amaçla kullanılan petalit ve spodumen malzemeleri sadece %80–

90 lityum minerali içerirler. Lityum minerali haricinde feldspat, kuvars ve mika da içerirler. Bu malzemelerin ergime sıcaklıkları faz diyagramında belirtilen saf hallerinden daha düşüktür. Bu nedenle cam ve refrakter üretiminde ergime sıcaklıkları göz önünde bulundurulmalıdır.

Hatch daha sonra yaptığı çalışmalarla her ne kadar α formunda spodumen ve petalit sentezlemede başarısız olmuş olsa da α - ve β -spodumen formları arasındaki yoğunluk farkı nedeniyle, α - spodumen oluşumunda yüksek basıncın gerekliliğini göstermiştir.

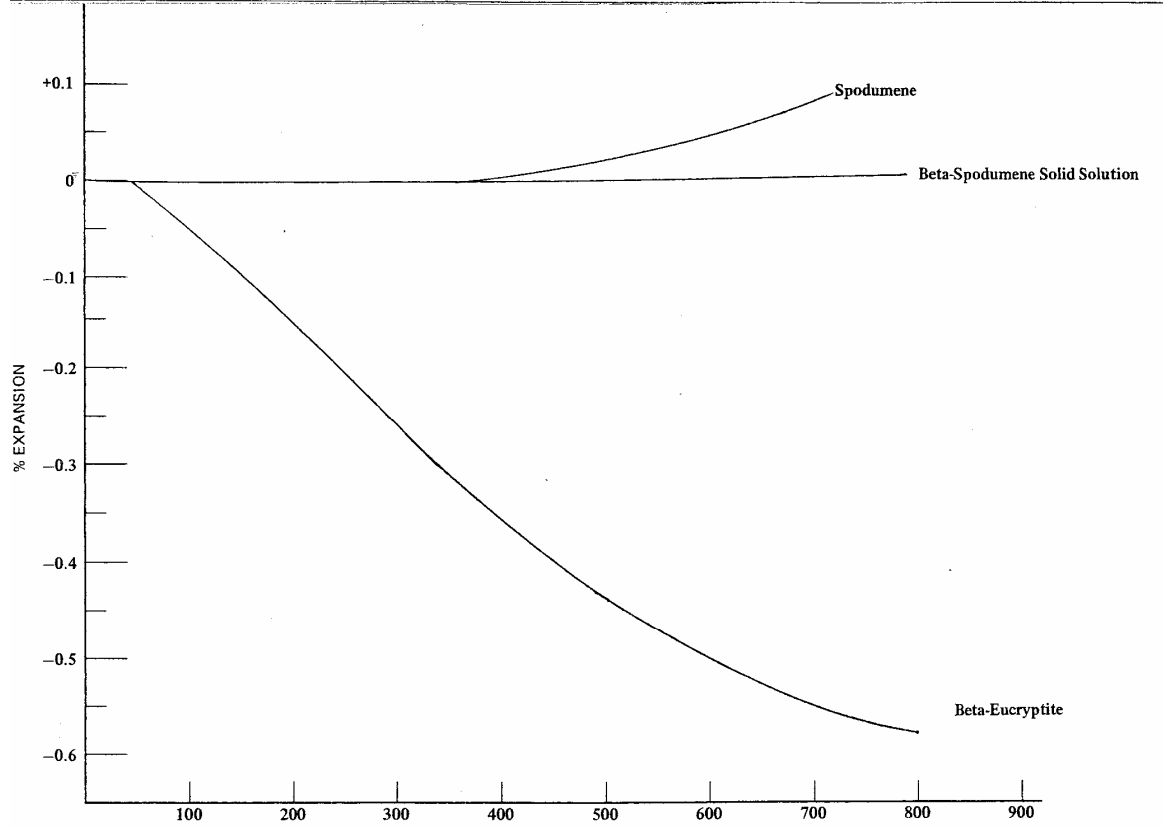
Daha sonra yapılan çalışmalarda, Roy ve arkadaşları yüksek basınçta hidrotermal tekniklerle petalit, spodumen ve eucryptitin α - formlarını sentezlemeyi başarmışlardır.

Skinner ve Evans $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ sistemi içindeki β -spodumen katı çözeltilisinin kristal kimyası ile ilgili çalışmalar yaptılar. Bu çalışmalar sonucunda, β -spodumen katı çözeltilisinin kararlılık bölgesinin yüksek silika içeren β -spodumen katı çözeltisi ve tridimit ile düşük silika içeren β -spodumen katı çözeltisi ve β -eucryptit katı çözeltilisinden oluşan iki fazlı bölge ile ifade edileceğini göstermişlerdir (Şekil 4.5). Ayrıca Skinner ve Evans yapmış oldukları çalışmalar sonucunda, β -spodumenin keatite yapısına benzer bir yapıya sahip olduğunu bulmuşlardır. Bu sonuca göre, β -spodumenin alüminyum atomları ile silika atomlarının yerlerini değiştirerek ve yük miktarını dengeleyecek şekilde lityum iyonlarını bünyesine alarak keatite yapısından türediği söylenebilir [7].



Şekil 4. 5: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ve SiO_2 Faz Diyagramı

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ sisteminin en farklı özelliklerinden biri de β -formlarının göstermiş oldukları düşük termal genişleme katsayısı özelliğidir. β -spodumen çok düşük pozitif değerde, β -eucryptit de negatif değerde termal genişleme katsayısına sahiptir. Düşük termal genişleme katsayısı da termal şok direnci özelliği aranan refrakterlerin üretiminde avantaj sağlamaktadır. Şekil 4.6 'da; termal genişleme katsayıları gösterilmiştir.



Şekil 4. 6: β -spodumen, β -spodumen Katı Çözeltisi ve β -eucryptit İçin Termal Genleşme Eğrileri

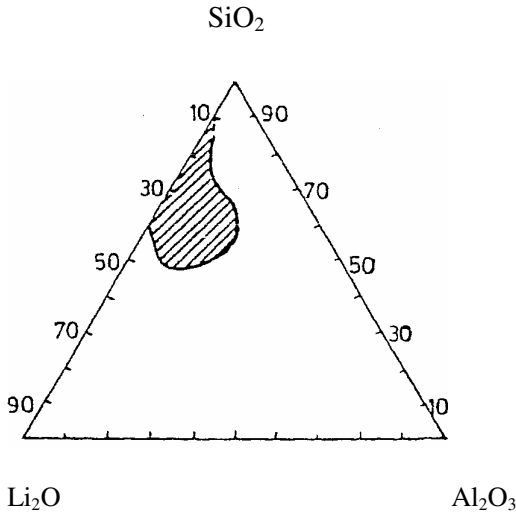
4.5.1. $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ sisteminden geliştirilen cam-seramikler

Üretilen ilk ticari cam-seramik, Corning firması tarafından üretilmiş ve Pyroceram ismiyle fırın soğutucu malzemesi olarak satılmıştır. Bu malzemenin en önemli özelliği termal şoklara dayanıklı olmasıdır. Bu özellik malzemedeki birincil kristal fazın çok düşük termal genleşme katsayısına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Buna göre malzeme ısıtma ve soğutma sırasında büyük boyutsal değişimlere uğramamakta ve kırılmaya yol açacak şiddetli gerilmeler oluşmamaktadır. Bunu sağlayan kristalin faz spodumen veya daha doğru bir deyişle spodumen katı çözeltisidir [1].

Daha önce de belirtildiği gibi, lityum düşük termal genleşme katsayısına sahip olduğu ilk Hummel tarafından ortaya çıkarılmıştır. Daha sonra, Smoke tarafından $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ sistemleri içinde lineer genleşmenin negatif olduğu iki bölgeyi tespit etmiş ve sıfır genleşme gösteren bileşimler geliştirmiştir.

Daha sonra Stookey, genleşme katsayısı $15 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 'den daha düşük olan kristalin seramikler elde etmek için yalnızca Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2 ve TiO_2 içeren bileşimler geliştirmiştir. Bazı bileşimler negatif genleşme göstermiştir. Bu cam-seramiklerin ana fazları β -spodumen veya β -eucryptit'dir [7].

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ sistemlerinin düşük genleşme katsayısı sistemdeki β -spodumen ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) ve β -eucryptit ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) fazlarının varlığından kaynaklanır. Çekirdeklenme katalisti olarak TiO_2 , P_2O_5 ya da ikisi birlikte kullanılabilir. LAS sistemindeki uygun cam bileşim bölgesi grafikte gösterilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4. 7: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ Sisteminde (%mol) Cam Oluşum Bölgesi

Kontrollü çekirdeklenme ve kristalizasyon ısıl işlemi uygulanarak benzer bileşimler ana faz olarak β -kuvars içeren (yarı kararlı bir faz) bir cam-seramik malzemeye dönüştürülebilirler. Bu cam-seramiklerin en önemli özelliği saydam olmalarıdır. Bu durumda $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ sistemindeki bileşimde çok düşük oranda Al_2O_3 bulunduğu oluşana ana faz $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 'dir. Artan Al_2O_3 içeriğiyle kararlı faz β -spodumen veya β -eucryptit'dir. Bu cam-seramiklerin kimyasal dayanımı ve termal şok dirençleri çok yüksektir.

Maksimum kullanım sıcaklığı oluşan kristalin fazlara bağlıdır. β -kuvars katı eriyik fazını içeren cam-seramikler 700°C 'ye kadar kullanılırken; keatite katı eriyik içeren cam-seramikler 850°C 'ye kadar kullanılabilir.

$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ bileşikleri düşük sıcaklıklarda, sıkıştırılmış düzensiz yapıda β -kuvars (hekzagonal) şeklinde kristalleşerek $\text{LiAl}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ (virgilite) stokiyometrisinde bileşik oluştururlar. Yüksek sıcaklıklarda ise, keatite (tetragonal) formunda kristalleşerek $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ (β -spodumen) bileşimini oluştururlar. β -kuvars'ın (SiO_2 'nin hekzagonal allotropu) faz kompozisyonu, cam kompozisyonuna bağlı olarak $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ aralığında değişir. $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ cam-seramiklerinde oluşan β -kuvars (virgilite) fazlarında eucryptite ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) stokiyometrisi dışındaki fazlar yarı kararlıdır. β -spodumen, keatite (SiO_2 'nin tetragonal allotropu) benzeri bir yapıya sahiptir. Bu yapı sıkıştırılmış silika yapısıdır. Bu durumda β -spodumen, keatite yapısındaki bazı Si atomlarının yerinin Al atomları tarafından alındığını ve yapını yük dengesini sağlamak için eşit sayıda Li iyonunun arayerlere konumlandığı kristal yapısındadır. $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ cam-seramiklerinde ana faz olarak β -kuvars (virgilite) $\text{LiAl}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ veya β -spodumen (keatite) katı eriyiği fazları, düşük oranda kalıntı cam fazı ve diğer ikincil fazlarla (lityum silikatlar) birlikte oluşmaktadır [6].

Genelde cam-seramikler opak malzemelerdir. Fakat çeşitli kristalin fazları içeren bazı cam-seramik malzemeler saydam olarak üretilebilmektedirler. Bunlar, boşluk içermeyen, kristal boyutu küçük (50-100nm) ve kristalin fazla cam fazın refraktif indeksinin birbirine yakın olduğu malzemelerdir. $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ cam-seramikleri de saydam olarak üretilebilen cam-seramik malzemelerdendir. Bu cam-seramiklerdeki β -kuvars katı çözeltisi fazı, malzemenin termal şok dayanımının ve saydamlığının yüksek olmasını sağlar. Malzemenin saydamlığının nedeni, β -kuvars katı çözeltisi fazını içeren $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ cam-seramiklerinin çok ince tane yapısına sahip (50-100nm) olmasıdır. Termal şok direnci yüksek ve saydam $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ cam-seramikleri elde etmek için yapıdaki β -kuvars katı çözeltisi formundaki fazın keatite katı çözeltisi formundaki faza dönüşümü engellenmelidir. Çekirdeklenme ve kristalizasyon sürecini kontrol ederek yüksek saydamlık ve termal şok dayanımında malzeme elde edilebilmektedir. Saydam cam-seramik malzeme üretebilmek için kristal boyutlarının görünür ışığın dalga boyunun (500nm) altında olması gerekir. Bunun için uygun ısı işlem prosesi uygulayarak malzemedeki yüksek çekirdeklenme yoğunluğu (10^{22} çekirdek/ m^3) elde edilmelidir [6].

Lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$) β -spodumene kıyasla daha yüksek termal genişleme katsayısına sahiptir ve bu nedenle daha zor kullanım alanı bulur. $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ cam-seramiklerinde, düşük alüminalı bileşimlerde ana faz olarak $\text{Li}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$ oluşur.

Bu malzeme yüksek alüminalı bileşimlere göre daha yüksek termal genişleme katsayısı gösterir. $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 'den $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 'ye dönüşüm $800\text{-}850^\circ\text{C}$ civarında tane boyutuna bağlı olarak gerçekleşir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kullanılan Başlangıç Malzemeleri

Başlangıç malzemesi olarak bileşimlerde yüksek saflıkta (Merck kalitesinde) Li_2CO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , TiO_2 kullanılmıştır.

5.1.1. Kullanılan $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$ oranları

$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ denge diyagramında $\text{Li}_2\text{O}.2\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$ denge doğrultusu üzerinde kalacak şekilde $\text{LAS}_4\text{-LS}_2$ bileşimde olan ve belirli oranlarda çekirdeklenme katalisti içeren cam bileşimler hazırlanmıştır. Bileşimlerde kullanılan $\text{LAS}_4\text{-LS}_2$ yüzde oranları (ağırlıkça) sırasıyla 20:80; 35:65; 50:50 şeklindedir.

5.1.2. Uygun çekirdeklenme katalisti ve miktarının belirlenmesi

Hazırlanan $\text{LAS}_4\text{-LS}_2$ cam bileşimleri için uygun çekirdeklenme katalistinin belirlenmesi amacıyla farklı oranlarda P_2O_5 ve TiO_2 çekirdeklenme katalistlerini içeren cam bileşimler hazırlanmıştır.

5.2. Cam Hazırlama

İstenilen cam bileşimleri için, başlangıç malzemeleri uygun oranlarda hesaplanmış, verilen oranlarda elektronik terazide tartılarak öncelikle kuru olarak, daha sonra etanolla birlikte agat havanında homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Rafinasyonun sağlanması amacıyla hazırlanan karışımlar platin kroze içinde SiC dirençli elektrik fırınında $1400\text{-}1450^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında 1 saat süre ile ergitilmişlerdir. Homojen camların elde edilmesi için ergitilmiş camlar, öncelikle suya dökülmüş, kurutma ve öğütme işlemlerinden sonra eleklerden geçirilerek -1,6+1mm ve -100+50 μm tane boylarındaki camlar diferansiyel termal analizlerde ve X-ışınları analizlerinde kullanılmak üzere ayrılmışlardır. Geriye kalan camlar tekrar ergitilerek

hava

kabarcıklarından arındırılmış cam numuneler elde edilinceye kadar dökümler tekrarlanmıştır. Grafit kalıplara yapılan dökümler sonucunda silindir ve levha şeklinde cam numuneler elde edilmiştir. Elde edilen levha şeklindeki cam numunelere 450-460⁰C sıcaklık aralığında gerilme giderme tavlama uygulanmış ve 6⁰C/dak hızla soğutulmuşlardır.

5.3. Optimum Çekirdeklenme Sıcaklığı ve Süresinin Belirlenmesi

Belirlenen uygun çekirdeklenme katalisti ve miktarına göre hazırlanan cam örnekleri için kullanılan başlangıç malzemelerinin miktarları Tablo 5.1’ de verilmiştir. Değiştirilen LAS₄ bileşimlerine dayanarak, hazırlanan camlar 3P20, 3P35, 3P50 şeklinde kodlanmıştır. Bu kodlardaki 3P çekirdeklenme katalisti olarak kullanılan %3 oranındaki P₂O₅’i ifade ederken, 20–35–50 kullanılan ağırlıkça yüzde LAS₄ miktarını belirtmektedir.

Cam örneklerinin yapılan diferansiyel termal analizler sonucu kristalizasyon ve cam-geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı malzemenin cam-geçiş sıcaklığının 30⁰C altı ve üstü arasındadır [1]. Buna bağlı olarak uygun çekirdeklenme sıcaklıklarının belirlenmesi için camlara, bileşimlerin cam-geçiş sıcaklıklarına göre belirtilen sıcaklık aralıklarında 1 saatlik ısı işlemler uygulanmıştır. Uygun çekirdeklenme sıcaklığı belirlendikten sonra camlara 0,5–8 saat aralığında farklı sürelerde ısı işlemler uygulanarak bileşimlerin uygun çekirdeklenme süreleri belirlenmiştir. Isıl işlemler 10⁰C/dak ısıtma hızı ile yapılmış ve numuneler oda sıcaklığında soğutulmuşlardır.

Tablo 5. 1: Deneysel Çalışmalarda Hazırlanan Cam Bileşimleri (%ağ)

Cam Kodu	Bileşim (%ağ)			
	SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
3P20	74,64	17,01	5,31	3
3P35	72,41	15,28	9,30	3
3P50	70,16	13,55	13,28	3

Isıl işlem uygulanmış camların diferansiyel termal analizler sonucu pik sıcaklıkları belirlenmiş ve bu sıcaklıkların, bileşimlerin kristalizasyon sıcaklıkları ile aralarındaki farklar dikkate alınmıştır. Çekirdeklenme sıcaklığında farkın maksimum olduğu nokta en uygun değeri verirken, çekirdeklenme süresi için farkın sabitleştiği esas alınmıştır.

5.4. Diferansiyel Termal Analizler

Tüm diferansiyel termal analizler Netzsch STA 409 PC Luxx (Germany) cihazı ile yapılmıştır. Analizler 10⁰C/dak ısıtma hızı ile 25-950⁰C sıcaklık aralığında, -1,6+1mm tane boyutundaki numunelere yapılmıştır. Analizlerde numune ağırlığı 30±1mg ile sabit tutulmuştur.

5.5. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Bileşimlerin aktivasyon enerjilerinin hesaplanması için diferansiyel termal analizler 5, 8, 10, 12, 15, 18, 20⁰C/dak ısıtma hızları ile yapılmıştır.

Aktivasyon enerjileri hesaplanırken, 5.1. eşitliğinde verilen Kissenger yöntemi ile 5.2. eşitliğinde verilen Ozawa yöntemleri kullanılmıştır [9]

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right) = -\left(\frac{E}{RT_p}\right) + \text{sabit} \quad (5.1.)$$

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

$$\ln(\alpha) = -\left(\frac{E}{RT_p}\right) + \text{sbt} \quad (5.2.)$$

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

α = Isıtma hızı (⁰C/dak)

T_p = Kristalizasyon pik sıcaklığı, ⁰K

E = Aktivasyon Enerjisi, kj/mol

R = Gaz sabiti j/mol K

R gaz sabiti 8,314 j/mol K alınmıştır.

Kristalizasyon mekanizmasını ifade eden “n” parametresi ise 5.3. eşitliği ile hesaplanmıştır [12]-[13].

$$n = \frac{2,5}{\Delta T} x \frac{RT_p^2}{E} \quad (5.3.)$$

ΔT = Kristalizasyon sıcaklığını ifade eden pikin yarı uzunluğundaki pik genişliğinin sıcaklık farkı cinsinden ifadesi

n = kristalizasyon mekanizmasını ifade eden parametre

$T_i = \Delta T$ için kullanılan pik sıcaklığı

$n=1$ olduğunda malzemenin yüzey kristalizasyonu gösterdiğini, 2’ye eşit olduğunda hacim kristalizasyonunda iki boyutlu kristal büyüme olduğunu, 3’e eşit olduğunda ise hacim kristalizasyonunda üç boyutlu kristal büyüme olduğunu gösterir.

5.6. X-ışınları Analizleri

DTA diyagramlarında belirlenen ekzotermik karakterli ısı etkilerinin hangi fazların kristalizasyonu ile ilgili olduğunun ve bu fazların hangi sırayla çöktüklerinin belirlenmesi amacıyla X-ışınları analizleri yapılmıştır. X-ışınları difraktometresinde (X Pert PRO Philips PANalytical) sistematik faz analizleri için, farklı sıcaklıklarda 10^0C/dak ısıtma hızı ile ısıtıp, oda sıcaklığında soğutularak kristalizasyon ısıl işlemi uygulanmış $-100\mu+50\mu$ boyut dağılımına sahip cam numuneler kullanılmıştır. Difraksiyon diyagramındaki piklerin şiddet ve 2θ açılarına göre verdiği değerler, X-ışınları JCPDS kartlarındaki verilerle karşılaştırılarak oluşan fazlar tanımlanmıştır. X-ışınları analizleri $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54\text{\AA}$) radyasyonu ile $2\theta=10-90^0\text{C}$ aralığında $0.002^0/\text{sn}$ çekim hızında yapılmıştır.

5.7. Kristalizasyon Isıl İşlemleri

Tüm ısıl işlemler 10^0C/dak ısıtma hızı ile normal atmosfer koşulları altında silisyum-karbür dirençli elektrik fırınında yapılmıştır. X-ışınları ve diferansiyel termal analizler için uygulanan ısıl işlemlerden sonra numuneler oda sıcaklığında soğutulmuştur. Camların tavlama, çekirdeklenme ve kristalizasyon sıcaklığı numunelerin diferansiyel termal analizlerinden sonra belirlenmiştir. XRD analizleri ile de faz dönüşümleri belirlendikten sonra ısıl işlem prosesi uygulanmıştır.

Kristalizasyon işlemleri, camların tavlansından sonra çekirdeklenme ve kristal büyüme ısı işlemlerinden oluşmuştur. Uygulanan ısı işlemler Tablo 5.2.'de verilmiştir.

Tablo 5. 2: Cam Numunelerine Uygulanan Isıl İşlemler

Bileşim	Isıl işlem (⁰ C/saat)
3P20	490/4
	490/4+680/3
	490/4+680/1,5+906/1,5
	490/4+906/3
3P35	490/4
	490/4+630/3
	490/4+630/1,5+850/1,5
3P50	550/2
	550/2+650/1,5+906/1,5

5.8. Mikroyapı Analizleri

Kristalizasyon ısı işlemlerinden sonra numune yüzeyleri standart metalografik tekniklerine göre parlatılmış ve %7 HF (hidroflorik asit) ile dağlanmıştır. Camlar HF ile 1–1,5 dakika süreyle; cam-seramikler 2–2,30 dakika süreyle dağlandıktan sonra numuneler platin ile kaplanıp, taramalı elektron mikroskobunda (SEM) karakterize edilerek incelenmiştir (JEOL JSM 7000F).

5.9. Sertlik Testleri

Cam ve cam-seramik numunelerin Vickers sertlik değerleri (D.P.H), Leica cihazında 500g yük altında 12 sn süre ile yapılmıştır.

6. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMALARI

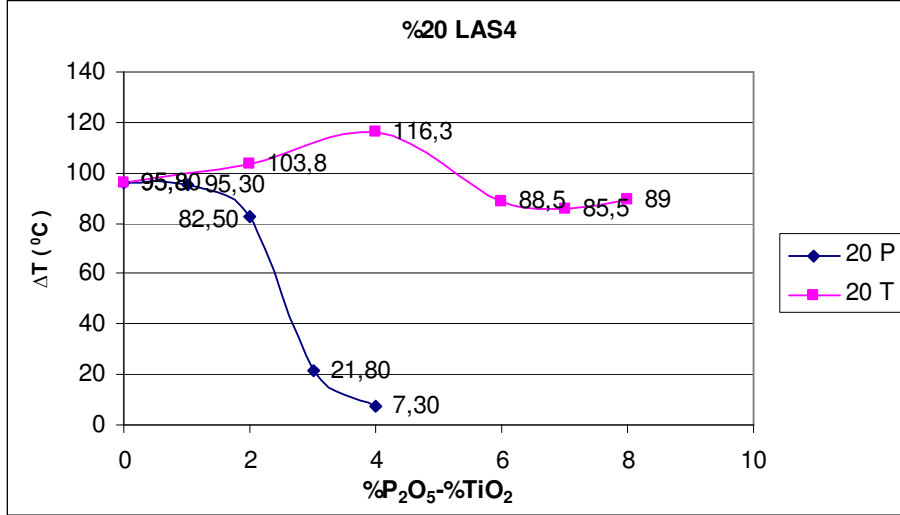
6.1. Uygun Çekirdeklenme Katalistinin ve Miktarının Belirlenmesi

β -spodumen ve lityum disilikat kristal fazlarının oluştuğu cam-seramiklerde çekirdeklenme katalisti olarak P_2O_5 ve TiO_2 kullanılır (Tablo 3.1). Bu çalışmada öncelikle bu iki çekirdeklenme katalistinden hangisinin daha uygun olduğunun belirlenmesi amacıyla hazırlanan farklı oranlarda P_2O_5 ve TiO_2 içeren cam bileşimleri ve kristalizasyon sıcaklıkları ve farkları Tablo 6.1’ de verilmiştir.

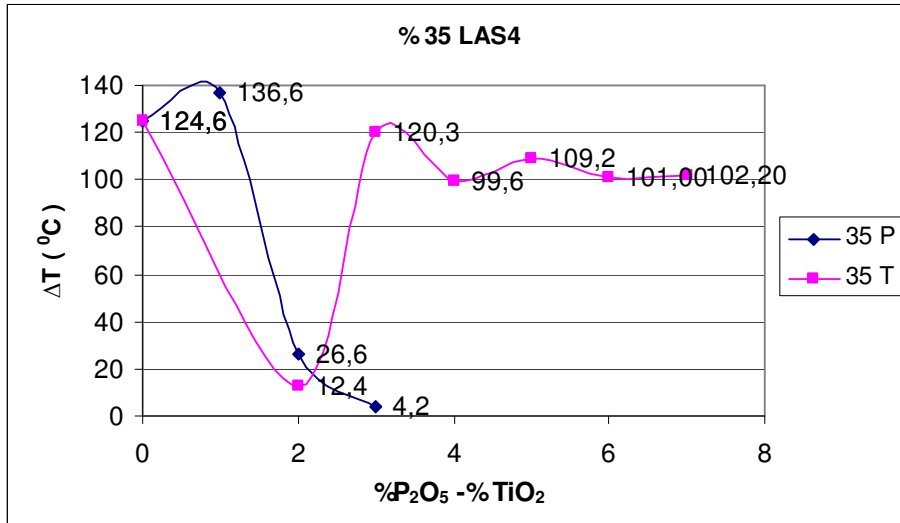
Tablo 6. 1:Farklı Oranlarda TiO_2 ve P_2O_5 Çekirdeklenme Katalistleri ile Hazırlanan Cam Bileşimleri ve Kristalizasyon Sıcaklıkları (OPT** ile gösterilen cam bileşiminde herhangi bir çekirdeklenme katalisti kullanılmadığını, P, çekirdeklenme katalisti olarak P_2O_5 , T ise TiO_2 kullanıldığını belirtmektedir. P ve T değerlerinin yanındaki rakamlar kullanılan ağırlıkça yüzde miktarını ifade etmektedir.)

%20 LAS4 - %80 LS2				%35 LAS4 - %65 LS2				%50 LAS4 - %50 LS2			
	Kaba	İnce			Kaba	İnce			Kaba	İnce	
	T (°C)	T (°C)	ΔT		T (°C)	T (°C)	ΔT		T (°C)	T (°C)	ΔT
0PT**	767,7	671,9	95,8	0PT	796,2	671,6	124,6	0PT	732,7	657,9	74,8
1P	784,4	689,1	95,3	1P	826,2	689,6	136,6	1P	686	664,8	21,2
2P	784,7	702,2	82,5	2P	733,2	706,6	26,6	2P	693,7	675	18,7
3P	700,2	678,4	21,8	3P	657,4	653,2	4,2	3P	668	655,7	12,3
4P	639,2	631,9	7,3					4P	669,2	659,1	10,1
2T*	779,2	675,4	103,8	2T	698,1	685,7	12,4	2T			
4T	903,2	786,9	116,3	3T	812,9	692,6	120,3	4T			
6T	789,4	700,9	88,5	4T	789,2	698,6	99,6	6T	734	699,1	34,9
7T	789,4	703,9	85,5	5T	807,4	698,2	109,2				
8T	811,2	722,2	89	6T	801,7	700,7	101				

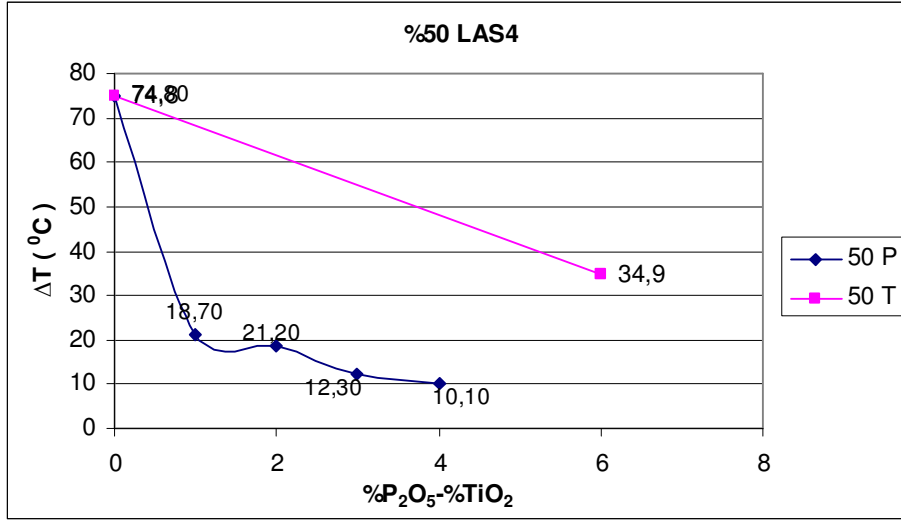
Cam bileşimlerin Tablo 6.1' de verilen ΔT sıcaklık farklılıklarına göre oluşturulan grafikler Şekil 6.1, Şekil 6.2. ve Şekil 6.3.'de gösterilmiştir. Hacim kristalizasyonu için cam bileşimlerinin kaba ve ince taneler arasındaki sıcaklık farklarının az olması gerekir. Sıcaklık farkının az olması, malzemelerde oluşan fazların tane boylarının lineer ve tane dağılımlarının homojen olduğunu ve kristal büyüme hızının düşük olduğunu gösterir.



Şekil 6. 1: %20 LAS₄ Cam Bileşimi İçin P₂O₅-TiO₂ Grafiği



Şekil 6. 2: %35 LAS₄ Cam Bileşimi İçin P₂O₅-TiO₂ Grafiği



Şekil 6. 3: %50 LAS₄ Cam Bileşimi İçin P₂O₅-TiO₂ Grafiği

Her üç bileşim içinde bakıldığında çekirdeklenme katalisti olarak TiO₂ kullanıldığında sıcaklıklar arasında farkın daha yüksek olduğu ve P₂O₅'de bu farkın daha az olduğu yani hacim kristalizasyonunun meydana geldiği ve çekirdeklenme yoğunluğunun daha yüksek olduğu görülmüştür. Minimum sıcaklık farkı hacim kristalizasyonu için en uygun değeri belirttiğinden üç bileşim içinde ağırlıkça %3 P₂O₅ oranının uygun olduğu görülmektedir. Buna dayanarak %20–35–50 LAS₄ esaslı LAS₄-LS₂ cam bileşimlerinde çekirdeklenme katalisti olarak ağırlıkça %3 oranında P₂O₅ kullanılmıştır.

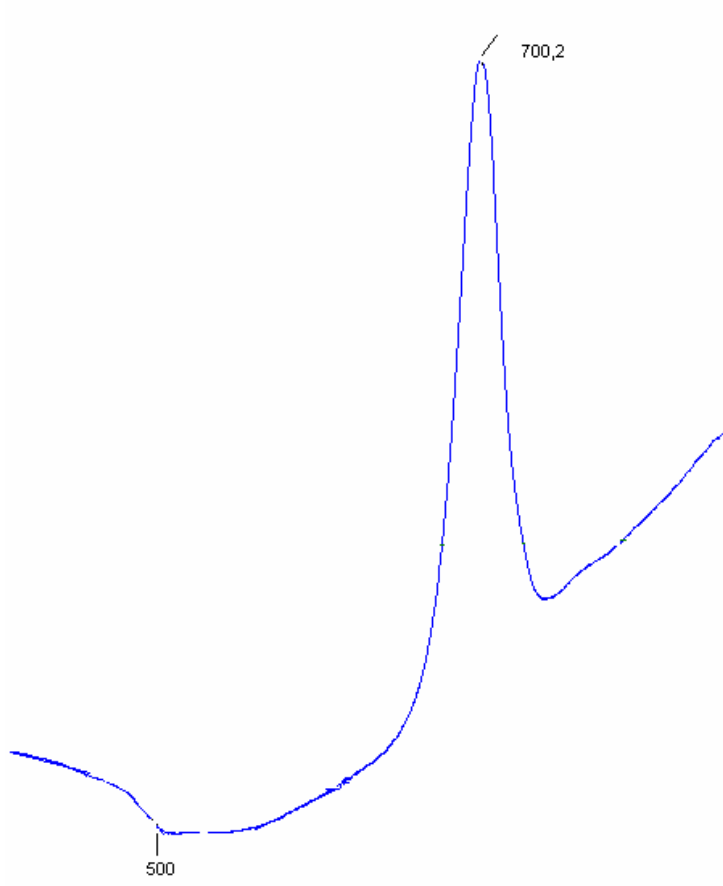
6.2. Hazırlanan Cam Bileşimlerin Diferansiyel Termal Analizleri ve Gösterdikleri Isıl Etkiler

%3 P₂O₅'e göre her üç bileşim içinde 200g'lık hazırlanan toz karışımlar 1400-1450⁰C'de ergitilmiş, döküm sonucunda homojen, saydam, renksiz, silindir ve levha şeklinde cam numuneler elde edilmiştir. Döküm sırasında cam numunelerde devitrifikasyon yani kontrolsüz bir kristalleşme eğilimi görülmemiştir. DTA sonuçları Tablo 6.2.'de verilmiştir.

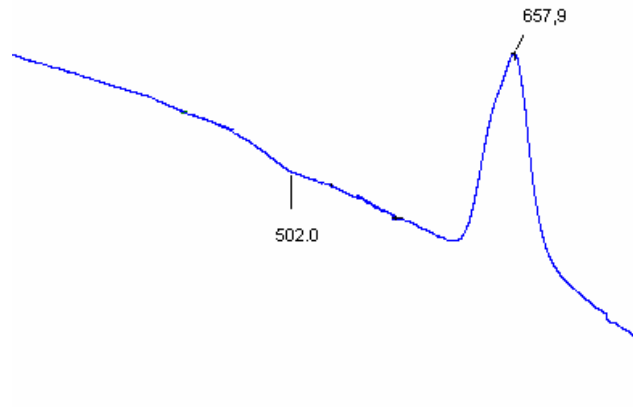
Tablo 6. 2: DTA Sonuçlarına Göre Cam Geçiş ve Kristalizasyon Sıcaklıkları

Cam Kodu	DTA sonuçlarına göre		
	T _g (°C)	T _{p1} (°C)	T _{p2} (°C)
3P20	500	700,2	–
3P35	500,2	658	–
3P50	510	663	–

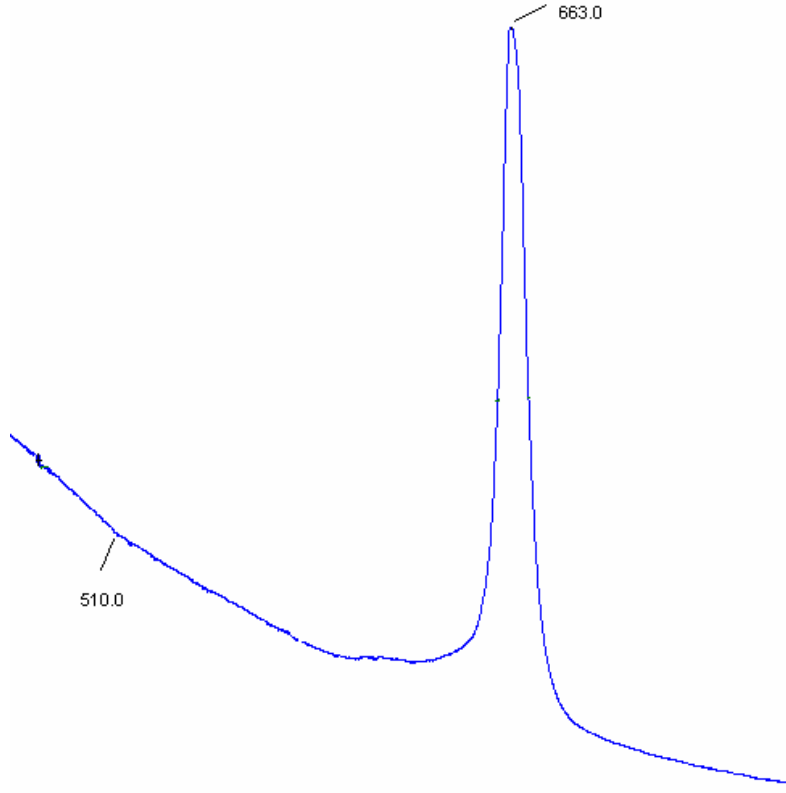
DTA grafikleri 3P20, 3P35, 3P50 için sırasıyla Şekil 6.4.-Şekil 6.5.-Şekil 6.6.'da gösterilmiştir. Şekillerde bir endotermik ısıl etkiyi, ekzotermik ısıl etki takip etmektedir. Endotermik tepkimeler cam geçiş sıcaklığını, ekzotermik tepkimeler ise camsı fazdan çökelen kristallerin oluştuğu kristalizasyon sıcaklıklarını temsil ederler. Bileşimlerin cam geçiş sıcaklıkları arasında çok büyük bir farklılık gözlenmese de, alümina oranının artışına bağlı olarak cam geçiş sıcaklığının ve viskozitenin yükseldiği gözlenmektedir [1].



Şekil 6. 4: 3P20 için DTA Grafiği



Şekil 6. 5: 3P35 için DTA Grafiği



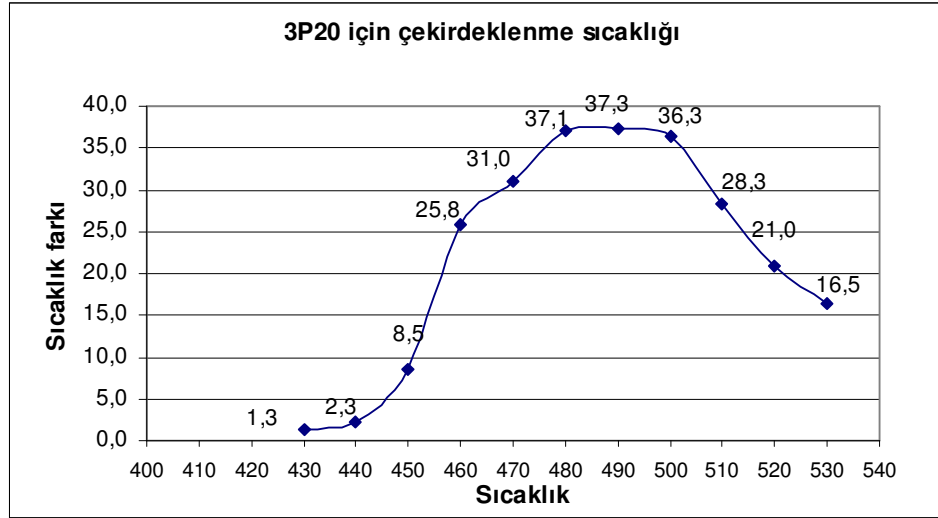
Şekil 6. 6: 3P50 için DTA Grafiği

6.3. Hazırlanan Cam Bileşimlerin Uygun Çekirdeklenme Sıcaklıklarının ve Sürelerinin Belirlenmesi

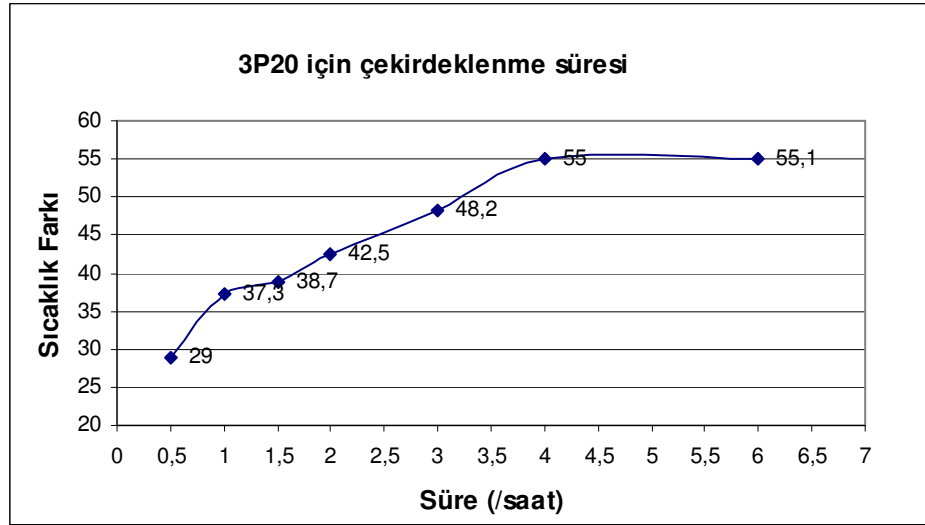
Cam-seramikler camların kontrollü kristalizasyonu sonucu elde edilen ürünlerdir. Kontrollü kristalizasyon ısı işlemleri çekirdeklenme ve kristal büyüme aşamalarından oluşmaktadır. Çekirdeklenme aşamasında camların uygun çekirdeklenme sıcaklığına ve sürelerine karar vermek için yapılan diferansiyel termal analizler sonucunda 3P20–3P35–3P50 için elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 6.7, 6.8. ve 6.9.’da gösterilmiştir.

3P20 cam bileşiminin çekirdeklenme sıcaklığının belirlenmesi için 430-530⁰C arasında ısı işlem uygulanmıştır. ΔT değerine göre oluşturulan grafikte elde edilen çan eğrisinde, ΔT nin maksimum olduğu nokta çekirdeklenmenin o sıcaklıkta maksimum yoğunluk gösterdiğini ifade eder. Buna göre Şekil 6.7 (a)’ da de görüldüğü üzere 490⁰C 3P20 için uygun çekirdeklenme sıcaklığıdır. Çekirdeklenme süresinin belirlenmesi için cam numuneye 490⁰C’ de 0,5–6 saat aralığında uygulanan ısı işlemler sonucunda ΔT nin sabitleştiği nokta olan 4 saat optimum çekirdeklenme

süresini vermiştir (Şekil 6.7 (b)). Sıcaklığın sabitleştiği bu değer, malzemenin en uygun ince taneli yapıya ulaştığını gösterir.



(a)

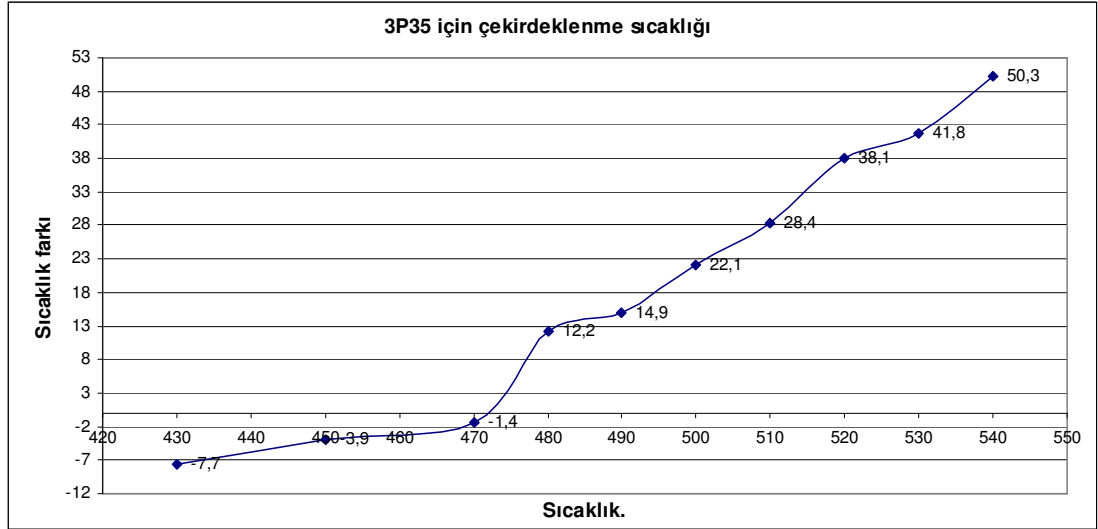


(b)

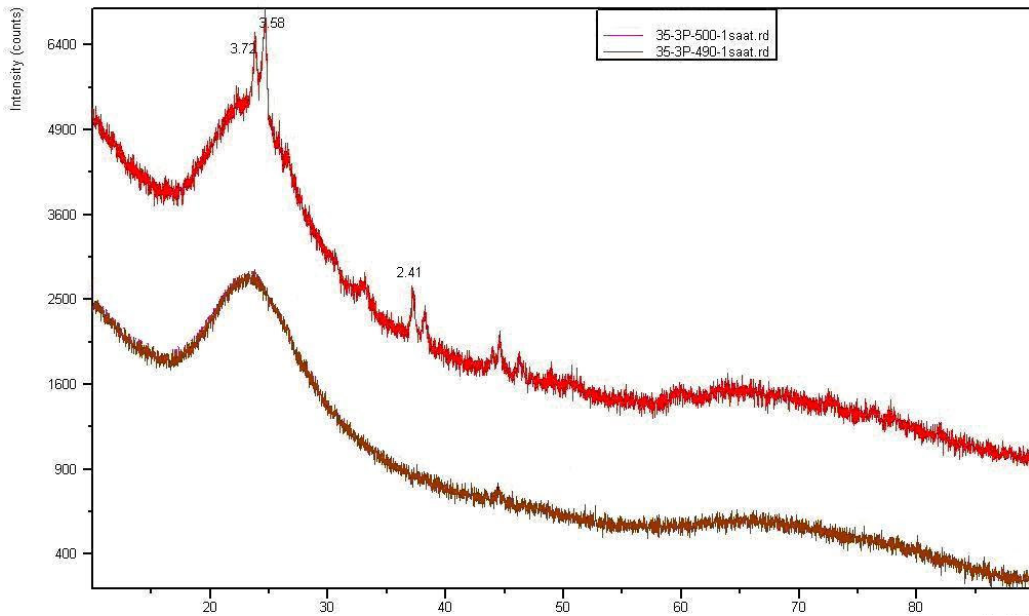
Şekil 6. 7: (a) 3P20 için Çekirdeklenme Sıcaklığı (b) Çekirdeklenme Süresi

3P35 cam bileşiminin çekirdeklenme sıcaklığı için 430-540⁰C arasında ısıl işlem uygulanmıştır. Çekirdeklenme sıcaklığının belirlenmesi için uygulanan yöntem 3P35 cam bileşiminde istenen çan grafiğini vermediğinden (Şekil 6.8 (a)), çekirdeklenme sıcaklığının belirlenmesinde camların X-ışınları analizleri dikkate alınmıştır. Yapılan X-ışınları analizleri sonucunda 490⁰C'den sonra 3.72 ve 3.58 piklerinin görülmesi yani yüzey kristalizasyonunun oluşması nedeniyle camın amorf halini koruduğunu

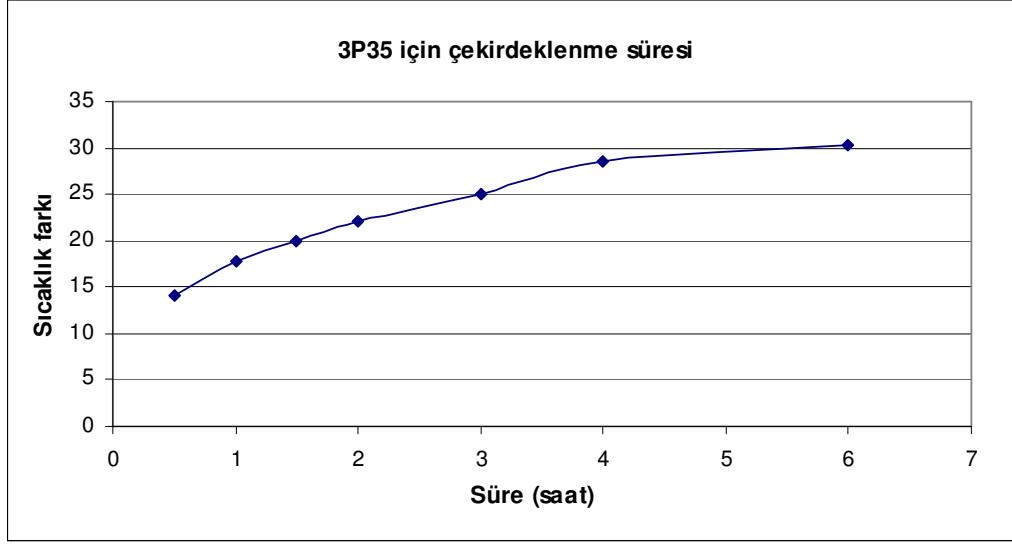
490°C çekirdeklenme sıcaklığı olarak kabul edilmiştir (Şekil 6.8 (b)). Bu sıcaklığa göre 0,5–6 saat aralığında yapılan ısıl işlem sonucunda 4 saat optimum çekirdeklenme süresi olarak kabul edilmiştir (şekil 6.8 (c)).



(a)



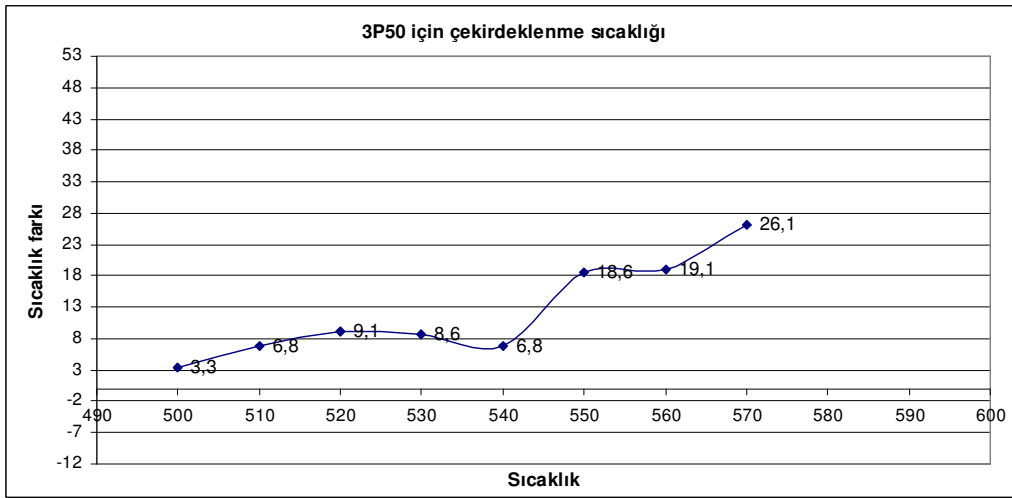
(b)



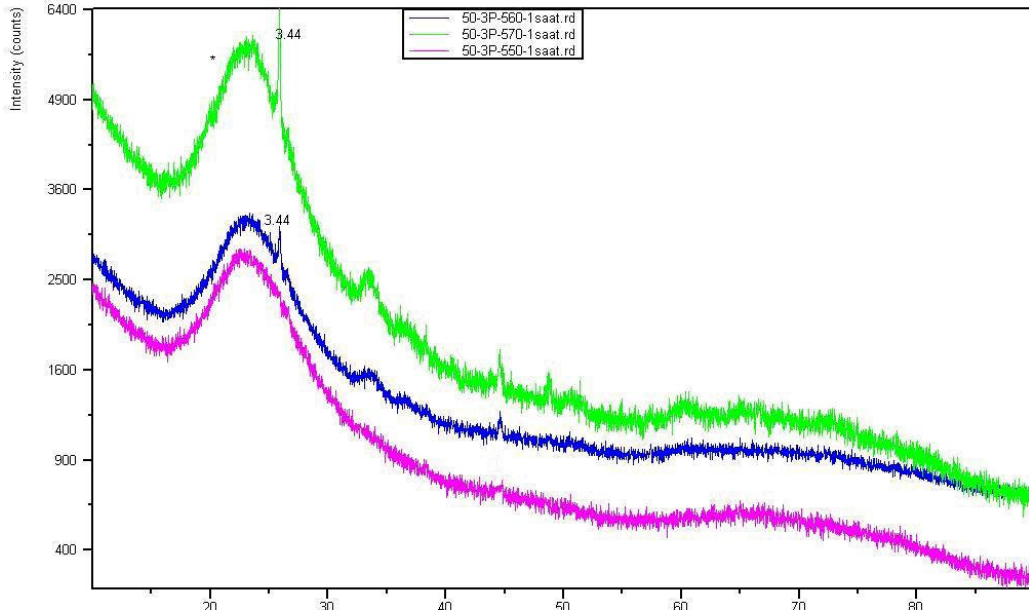
(c)

Şekil 6. 8: (a) 3P35 için Çekirdeklenme Sıcaklığı (b)3P35 XRD Diyagramı (c)Çekirdeklenme Süresi Grafiği

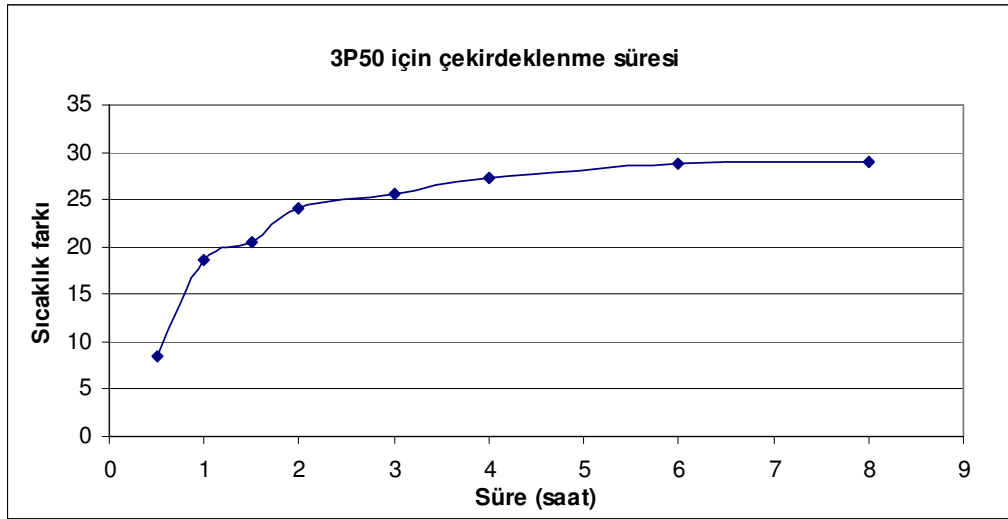
3P50 cam bileşiminin çekirdeklenme sıcaklığı ısıt işlemleri 500-570⁰C arasında çalışılmıştır. 3P35 bileşiminde olduğu gibi bir çan eğrisi elde edilemediğinden (Şekil 6.9 (a)) camların X-ışınları analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda 550⁰C'den sonraki sıcaklıklarda yüzey kristalizasyonu görüldüğü için amorf halini koruduğu 550⁰C, çekirdeklenme sıcaklığı kabul edilmiştir (Şekil 6.9 (b)). 550⁰C'de 0,5–8 saat süre ile uygulanan ısıt işlemler sonucunda 2 saat uygun çekirdeklenme süresi olarak kabul edilmiştir (Şekil 6.9 (c)).



(a)



(b)



(c)

Şekil 6. 9: (a) 3P50 için Çekirdeklenme Sıcaklığı (b) 3P50 için XRD Ddiagramı (c) Çekirdeklenme Süresi

Yapılan bu işlemlere göre 3P20-3P35-3P50 için belirlenen çekirdeklenme sıcaklıkları ve süreleri Tablo 6.3 'de verilmektedir.

Tablo 6. 3:3P20-3P35-3P50 için Kullanılan Çekirdeklenme Sıcaklık ve Süreleri

Cam Bileşimleri	Çekirdeklenme Sıcaklığı	Çekirdeklenme Süresi
3P20	490 ⁰ C	4 saat
3P35	490 ⁰ C	4 saat
3P50	550 ⁰ C	2 saat

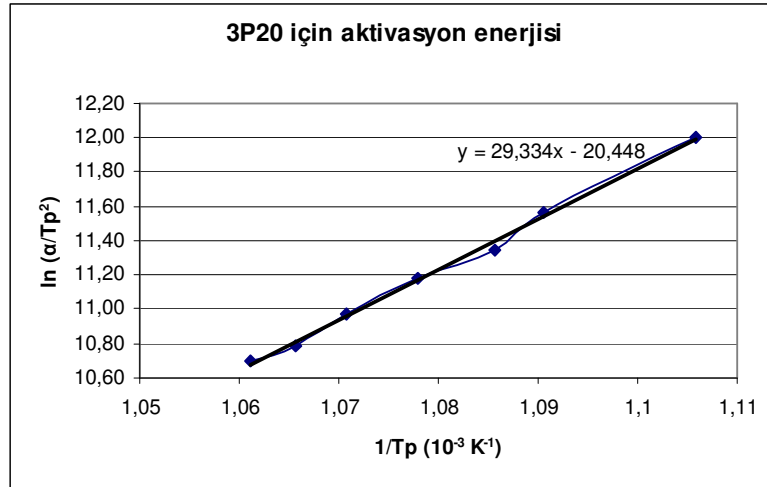
6.4. Cam Numunelerin Aktivasyon Enerjisi

Cam bileşimleri için çekirdeklenme sıcaklığı ve süresinde ısıl işleme tabi tutulmuş - 1,6+1mm tane boyutundaki cam numunelerin, 5, 8, 10, 12, 15, 18, 20⁰C/dak ısıtma hızları ile DTA analizleri yapılmıştır. Elde edilen pik sıcaklıkları Tablo 6.4.'de gösterilmiştir.

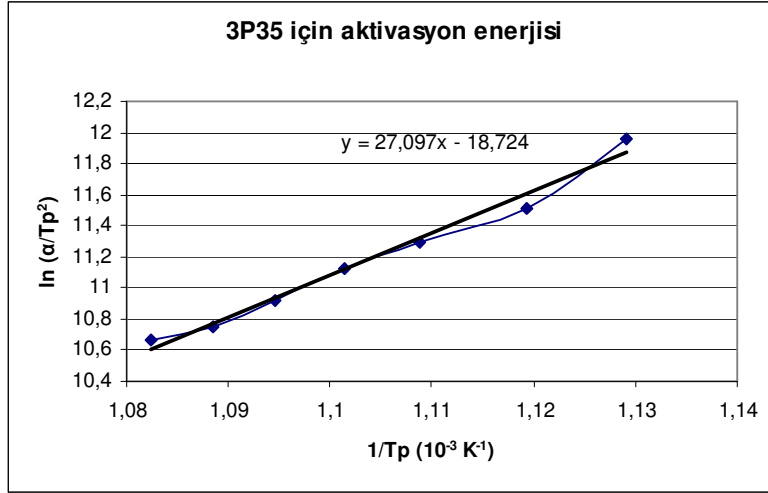
Tablo 6. 4:Cam Bileşimlerine Uygulanan Çekirdeklenme Isıl İşlemleri ve DTA Isıtma Hızları

Cam bileşimleri	Çekirdeklenme ısıl işlemler(⁰ C+saat)	DTA ısıtma hızları (⁰ C/dak)						
		5	8	10	12	15	18	20
3P20	490+4	631,2 ⁰ C	643,8 ⁰ C	650,4 ⁰ C	654,6 ⁰ C	660,8 ⁰ C	665,3 ⁰ C	669,2 ⁰ C
3P35	490+4	612,5 ⁰ C	620,3 ⁰ C	628,8 ⁰ C	634,7 ⁰ C	640,5 ⁰ C	645,5 ⁰ C	650,7 ⁰ C
3P50	550+2	635,5 ⁰ C	643,1 ⁰ C	645,6 ⁰ C	649,0 ⁰ C	654,9 ⁰ C	658,6 ⁰ C	660,1 ⁰ C

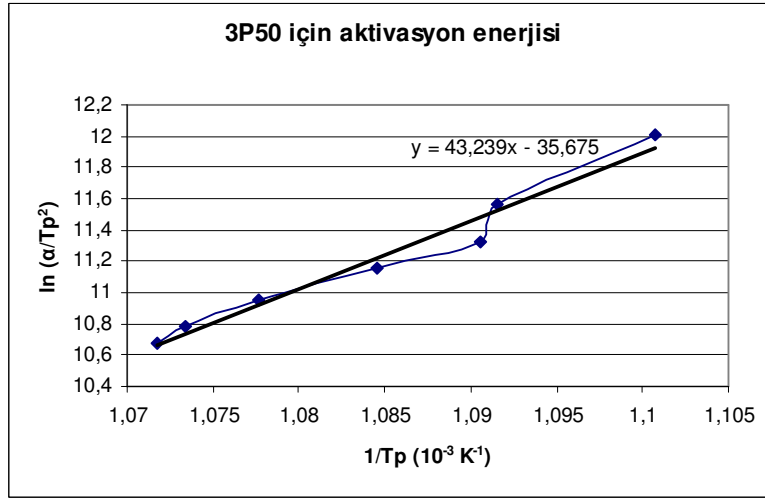
Elde edilen ve Tablo 6.4.'de gösterilen pik sıcaklıkları ile oluşturulan ve 5.1. eşitliğinde verilen Kissenger denklemine göre ve 5.2. eşitliğinde verilen Ozawa yöntemine göre eğimleri ile aktivasyon enerjileri hesaplanan grafikler, 3P20, 3P35 ve 3P50 cam bileşimleri için sırasıyla Şekil 6.10 ve 6.11'de gösterilmiştir.



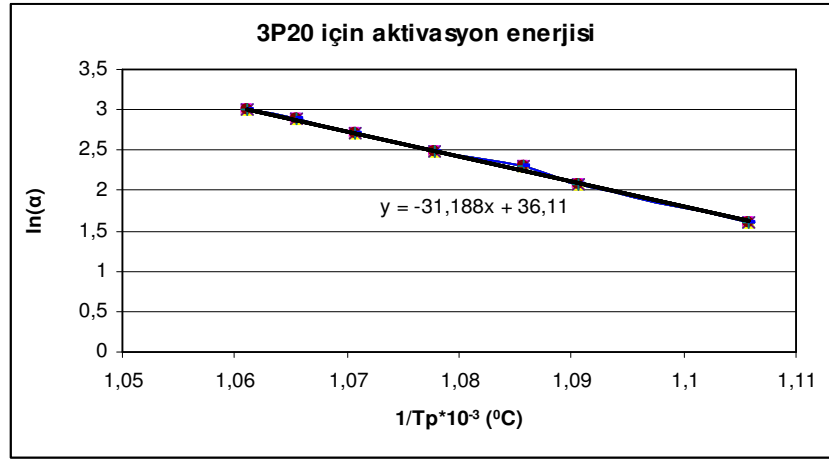
(a)



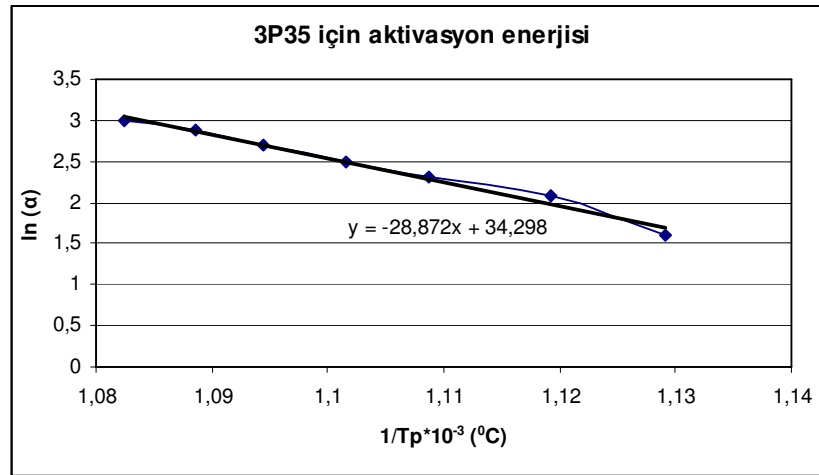
(b)



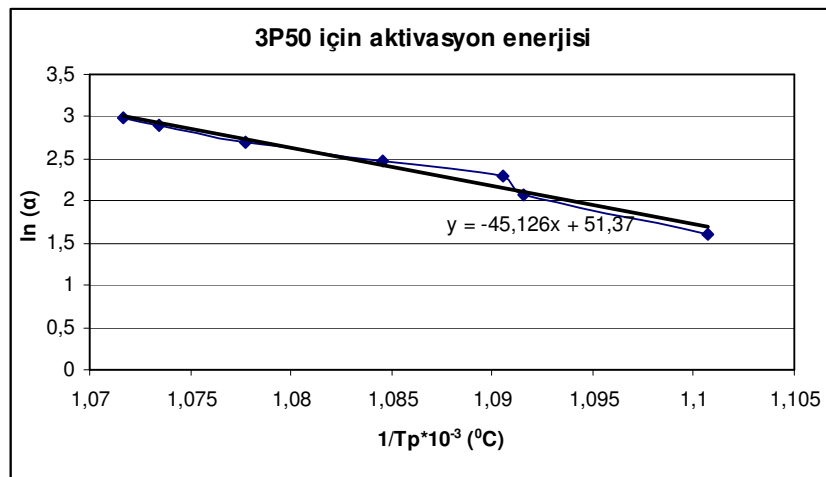
Şekil 6. 10: Kissenger Yöntemine Göre (a) 3P20 için Aktivasyon Enerji Grafiği (b) 3P35 için Aktivasyon Enerji Grafiği c)3P50 için Aktivasyon Enerji Grafiği



(a)



(b)



Şekil 6. 11: Ozawa Yöntemine Göre (a) 3P20 için Aktivasyon Enerji Grafiği (b) 3P35 için Aktivasyon Enerji Grafiği c)3P50 için Aktivasyon Enerji Grafiği

Şekil 6.10, 6.11 'deki grafiklerin eğimleri sonucu elde edilen aktivasyon enerjileri ve 5.3. eşitliği kullanılarak elde edilen “n” değerleri Tablo 6.5.'de gösterilmiştir.

Tablo 6. 5:Cam Bileşimlerinin Aktivasyon Enerjileri ve “n” Değerleri

Cam Bileşimleri	Aktivasyon Enerjileri (kj/mol)		“n” Değerleri	
	Kissenger Yöntemine Göre	Ozawa Yöntemine Göre	Kissenger Yöntemine Göre	Ozawa Yöntemine Göre
3P20	243,882	259,197	2,67	2,51
3P35	225,284	240,042	2,16	1,99
3P50	359,489	375,177	2,69	2,58

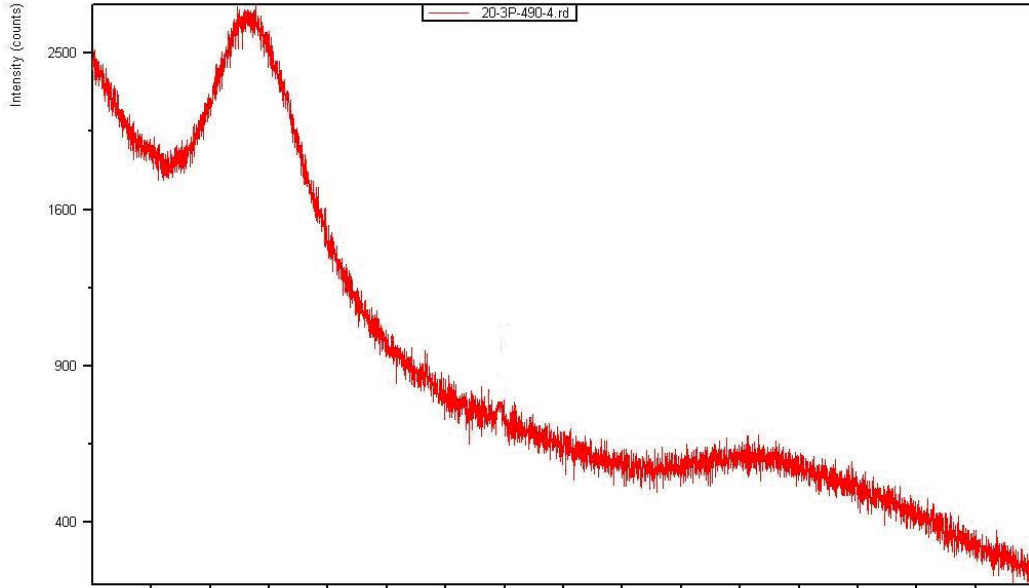
Kuvvetli cam yapıcı oksitlerin serbest bir akma gerçekleştirebilmesi için gerekli aktivasyon enerjileri yüksektir. Bu enerjinin yüksek olması, ergimiş durumda ve bunu izleyen düşük sıcaklıklardaki viskozitesinin yüksek olması ile ilgilidir. Yüksek aktivasyon enerjisi yüksek viskozite demektir. 3P50 cam bileşimi alümina oranının artışına bağlı olarak yüksek viskozite gösterdiği için döküm sırasında 1450⁰C'de çalışılmıştır. 3P20 ve 3P35 cam bileşimlerinin viskozitelerinde büyük farklılıkları gözlenmemiş olup, 1350-1400⁰C aralığında çalışılmıştır. “n” değerlerine göre cam bileşimlerinde hacim kristalizasyonu ve iki boyutlu kristal büyüme görülmektedir. Düşük “n” değeri gösteren 3P35'de, kristal büyüme hızı daha yavaş olup, malzeme daha ince kristal yapı gösterir.

6.5.Camların X-ışınları Analizleri ve Kristalleşme Davranışları

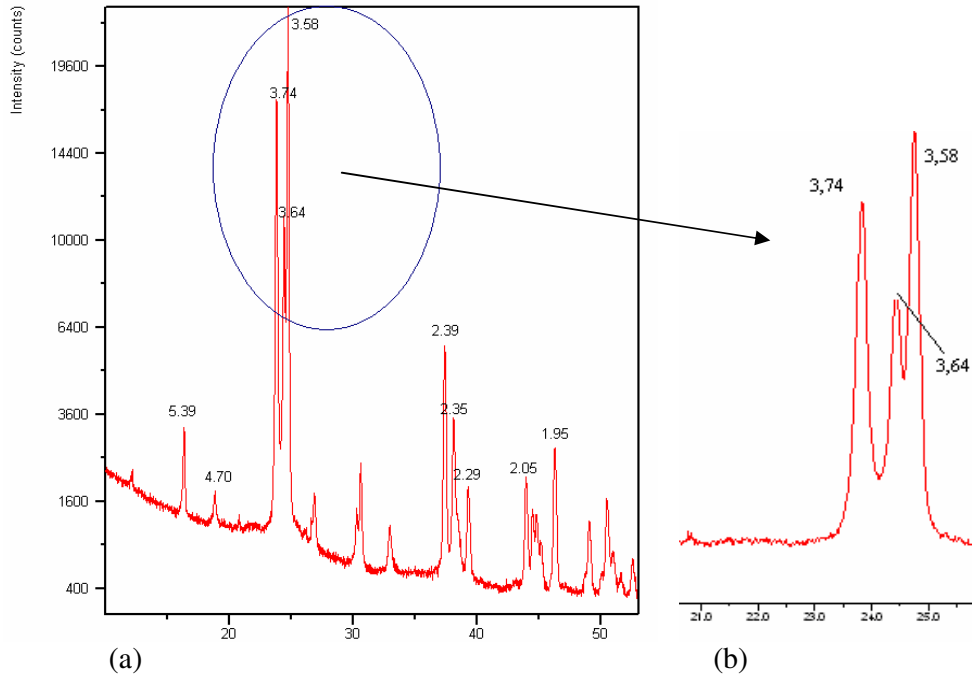
3P20, 3P35, 3P50 cam bileşimlerine uygulanan çekirdeklenme ısı işlemlerinden sonra diferansiyel termal analizleri elde edilen kristalizasyon sıcaklıklarında 3 saat bekletilmiştir. Kristalizasyon ısı işleminden sonra yüksek sıcaklıklara ısıtılan cam-seramiklerin faz dönüşüm sıcaklıkları ve oluşan fazlar belirlenmiştir.

Çekirdeklenme ısı işlemi uygulanmış 3P2 cam bileşiminin amorf halde olduğu Şekil 6.12'de görülmektedir. 655⁰C'de kristalizasyon ısı işlemi uygulandığı zaman elde edilen x-ışınları diyagramı Şekil 6.13'de gösterilmektedir. Elde edilen pik şiddetlerine göre kristalizasyon sıcaklığında ana faz olarak LS₂'nin (JCPDS kart

no:40-0376) kuvvetli pikleri olan 3.58-3.74-3.64-2.39-5.40-2.35-1.96 pikleri oluşmaktadır. Ayrıca LS'nin (JCPDS kart no:29-0828) kuvvetli pikleri olan 4.70-3.30-2.71 de, düşük şiddetlerde görülmektedir.



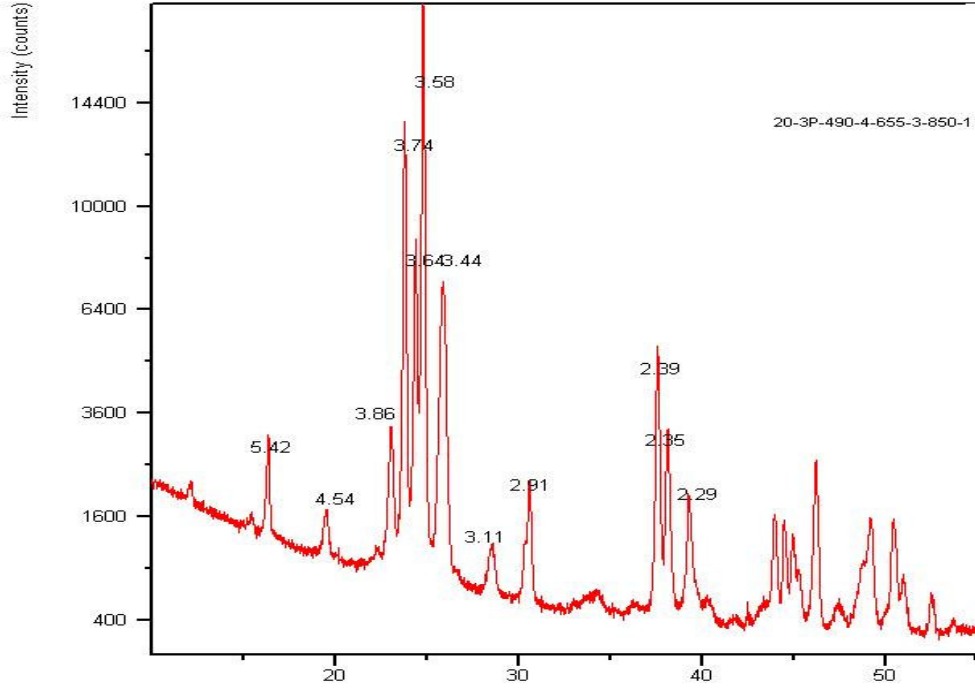
Şekil 6. 12: 3P20 için 490°C'de 4 Saat Uygulanan Isıl İşlem XRD Diyagramı



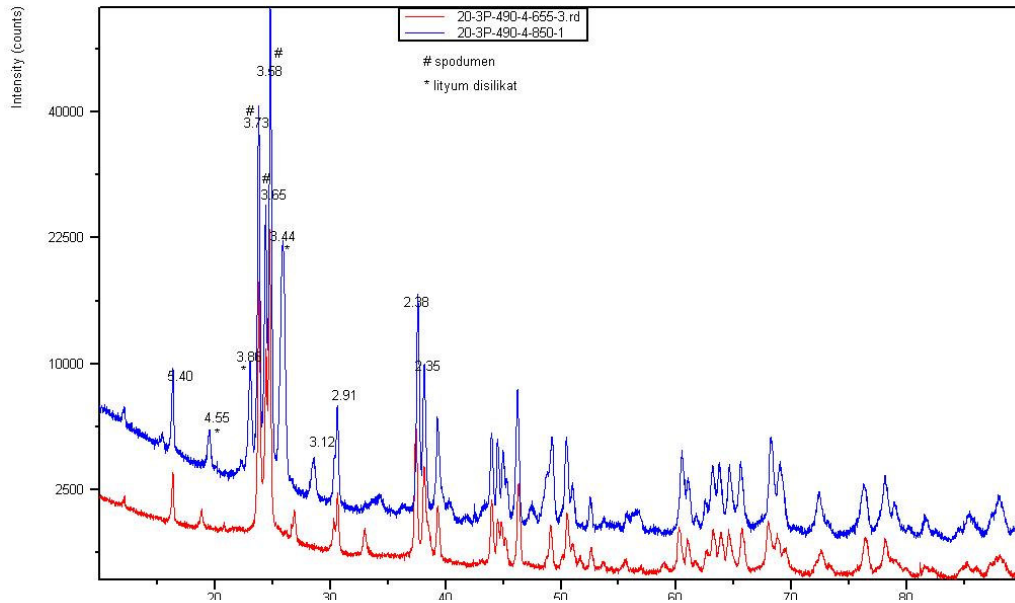
Şekil 6.13: Çekirdeklenme Isıl İşlemi ve 655°C'de 3 Saat Isıl İşlem Uygulanmış 3P20'nin (a) XRD Diyagramı ve (b) Ana Faz Olan LS₂'nin Karakteristik Pikleri

3P20 camının 655°C'deki kristalizasyon ısıl işleminden sonra, 850°C'ye kadar yapılan ısıl işlemlerde β-kuvars katı çözeltisinin pikleri düşük şiddetlerde

gözlenirken, 850⁰C’de 3.49–4.44 β-kuvars katı çözeltisi pikleri, β-spodumen katı çözeltisinin (JCPDS kart no: 15–0027) şiddetli pikleri olan 3.45–3.86–4.55–1.87’e dönüşmüştür. (Şekil 6.14) 3P20 cam bileşimi için 655⁰C ve 850⁰C ‘de elde edilen X-ışınları diyagramları Sekil 6.15 ’de verilmiştir.

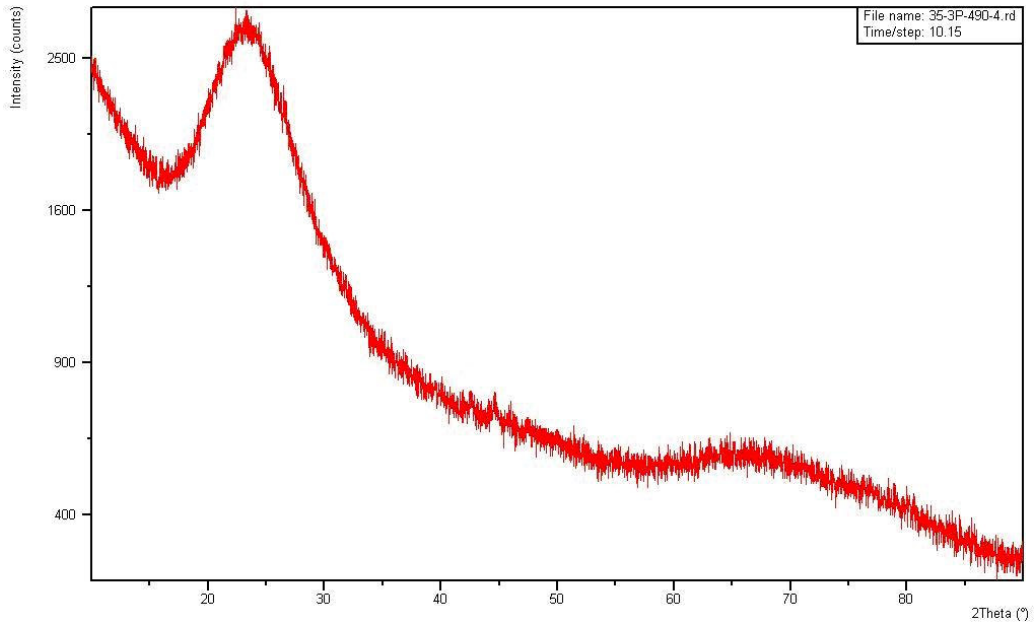


Şekil 6.14: Çekirdeklenme Isıl İşlemi Uygulanmış ve 850⁰C’de 1 Saat Bekletilmiş 3P20’nin XRD Diyagramı

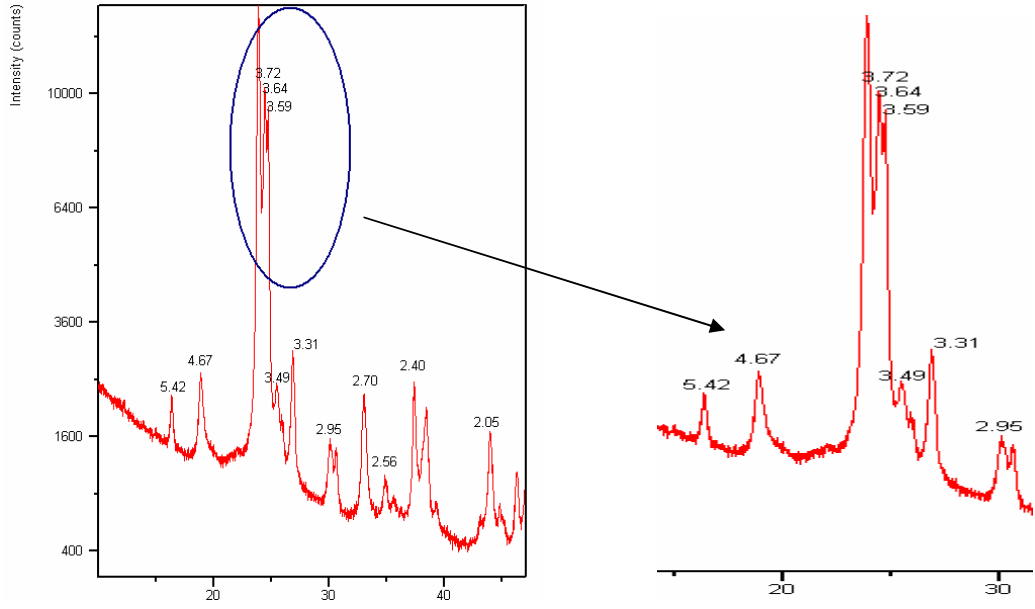


Şekil 6.15: 655⁰C’de ve 850⁰C’de Isıl İşlem Uygulanmış 3P20’nin XRD Diyagramı

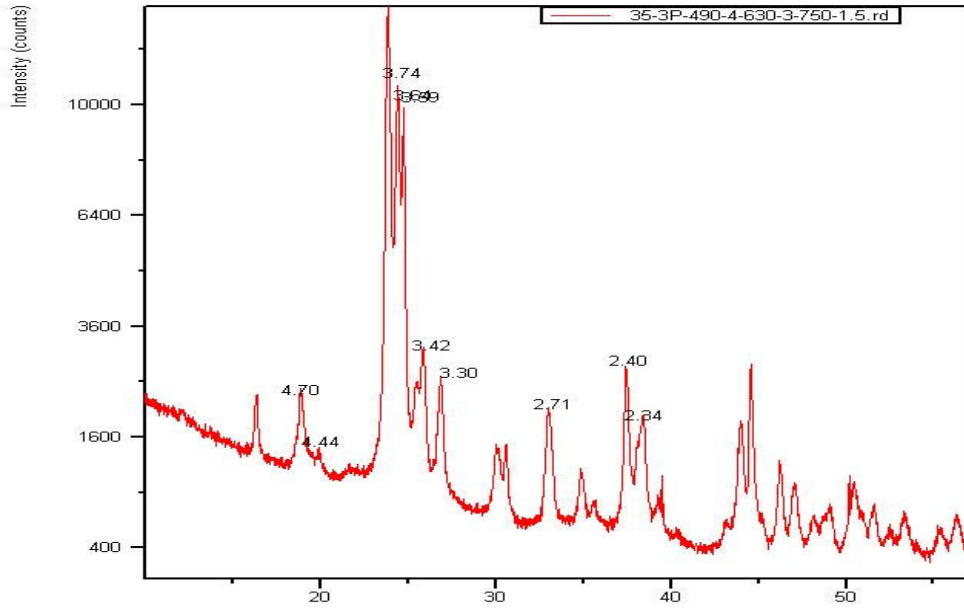
Çekirdeklenme ısı işlemleri uygulanmış 3P35 cam bileşimi Şekil 6.16'daki X-ışınları diyagramında görüldüğü üzere amorf haldedir. 630⁰C'de kristalizasyon ısı işlemleri uygulanmış 3P35 cam bileşiminin X-ışınları analizi Şekil 6.17.'de gösterilmiştir. Elde edilen pik şiddetlerine göre kristalizasyon sıcaklığında ana faz olarak LS₂'nin (JCPDS kart no:40-0376) kuvvetli pikleri olan 3.58-3.74-3.64-2.40-5.40-2.34-1.96 pikleri oluşmakta ve β-kuvars katı çözültisi pikleri olan 3.49 da düşük şiddette görülmektedir. Ayrıca LS'nin (JCPDS kart no:29-0828) kuvvetli pikleri olan 4.70-3.30-2.71 de, yine düşük şiddetlerde görülmektedir. Sıcaklık 750⁰C'ye yükseldiğinde ana faz olan LS₂'nin yanısıra kararsız β-kuvars katı çözültisi olan virgilit fazının (Li_xAl_xSi_{3-x}O₆) (JCPDS kart no: 31-707) pikleri (3.44-1.87-4.44) düşük şiddetlerde görülmektedir. 750⁰C'deki faz analizi Şekil 6.18.'de verilmiştir.



Şekil 6. 16: Çekirdeklenme Isıl İşlemi Uygulanmış 3P35'in XRD Diyagramı



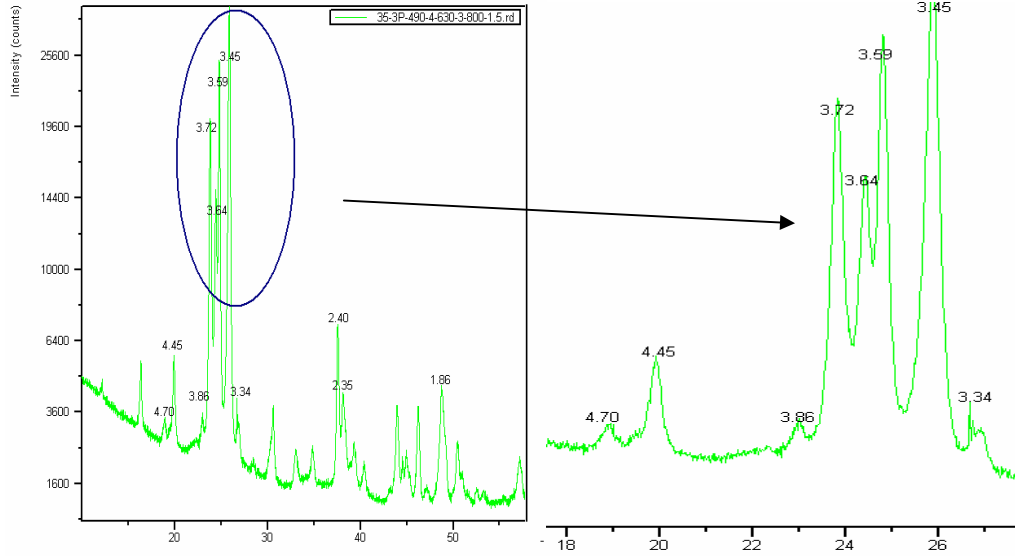
Şekil 6. 17: Çekirdeklenme Isıl İşlemi Uygulanmış ve 630⁰C’de 3 Saat Bekletilmiş 3P35’in XRD Diyagramı



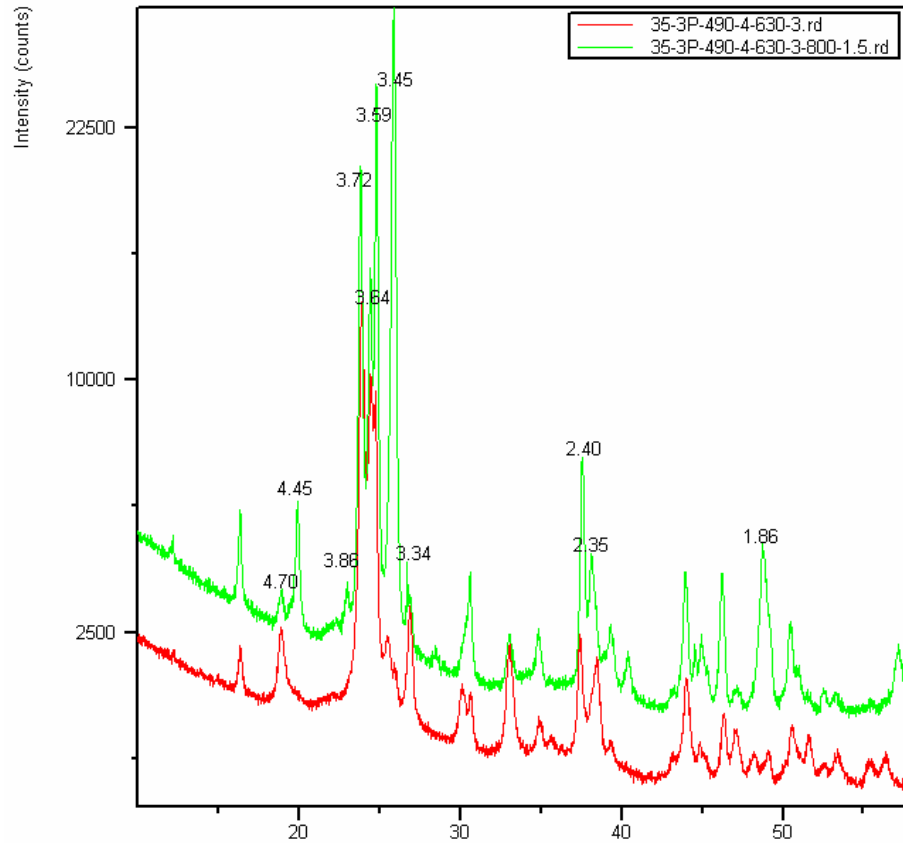
Şekil 6. 18: Çekirdeklenme Isıl İşlemi Uygulanmış ve 630⁰C’de ve 750⁰C’de Isıl İşlem Uygulanmış 3P35’in XRD Diyagramı

800⁰C’de 1,5 saat bekletilen cam-seramikte β-kuvars katı çözeltisi formunda olan virgilit, β-spodumen katı çözeltisine dönüşmüştür.(JCPDS kart no: 35-0794). β-ömnspodumen katı çözeltisinin şiddetli pikleri 3.45-1.87-4.46-1.61 Şekil 6.19.’da gösterilmiştir. Çekirdeklenme ısıl işlemi uygulanmış ve 630⁰C’de 3 saat bekletilmiş

ve 800°C'de 1,5 saat bekletilmiş 3P35 bileşiminin faz dönüşümleri Şekil 6.20'de gösterilmiştir.

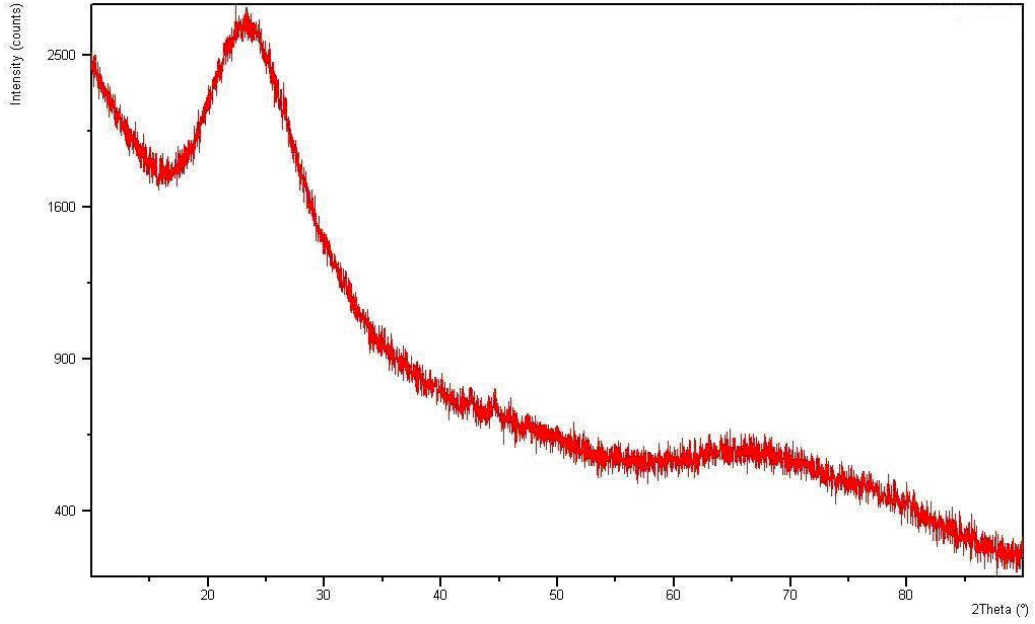


Şekil 6. 19: 630°C'de ve 800°C'de Isıl İşlem Uygulanmış 3P35'in XRD Diyagramı

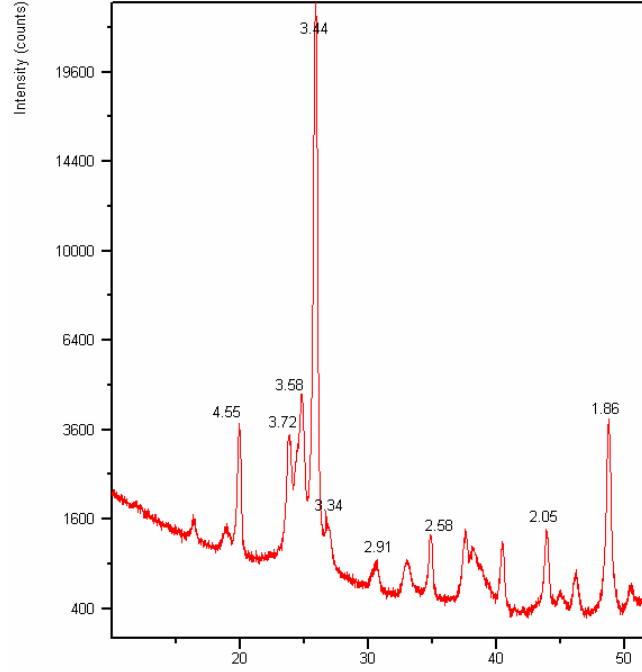


Şekil 6. 20: 630°C ve 800°C'de Uygulanan Isıl İşlemler Sonucundaki Faz Dönüşümleri

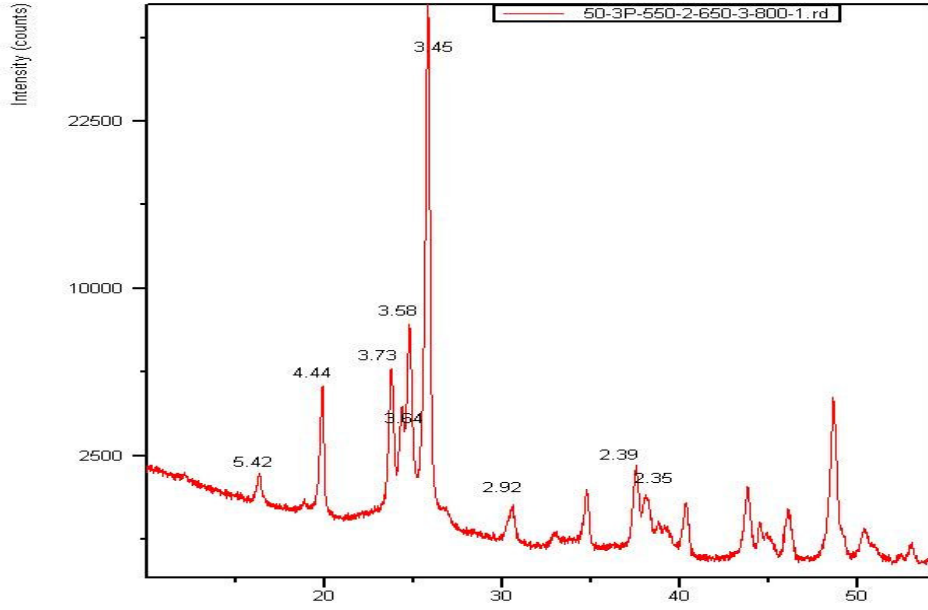
3P50 bileşimi için çekirdeklenme sıcaklığı ve süresinde çekirdeklenme ısıl işlemi uygulanmış olan bileşimin faz analizi Şekil 6.21.'de gösterilmiştir. 3P20 ve 3P35'den farklı olarak 3P50 cam bileşimi kristalizasyon sıcaklığında (650⁰C–3 saat) major faz olarak β-kuvars katı çözeltilisi yapısında olan virgilit (Li_xAl_xSi_{3-x}O₆) (JCPDS kart no: 31–707) oluşmakta ve LS₂ fazının düşük şiddetlerde kuvvetli pikleri (3.58–3.72) görülmektedir. (Şekil 6.22.). 800⁰C'de LS₂'nin tüm pikleri oluşmakla beraber yine ana faz olarak virgilit görülmektedir. (Şekil 6.23.) Şekil 6.24.'de LS₂ fazının sıcaklıklara bağlı olarak oluşumu gösterilmiştir.



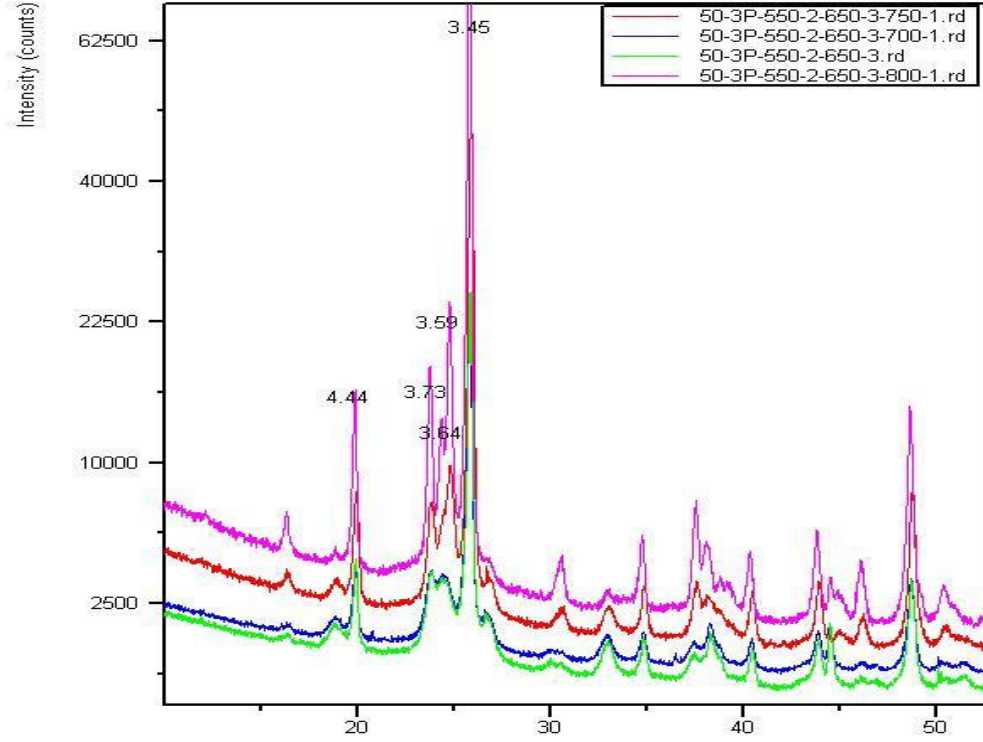
Şekil 6. 21: Çekirdeklenme Isıl İşlemi Uygulanmış 3P50'nin XRD Diyagramı



Şekil 6. 22:Çekirdeklenme Isıl İşlemi Uygulanmış ve 650⁰C'de 3 Saat Bekletilmiş 3P50'nin XRD Diyagramı

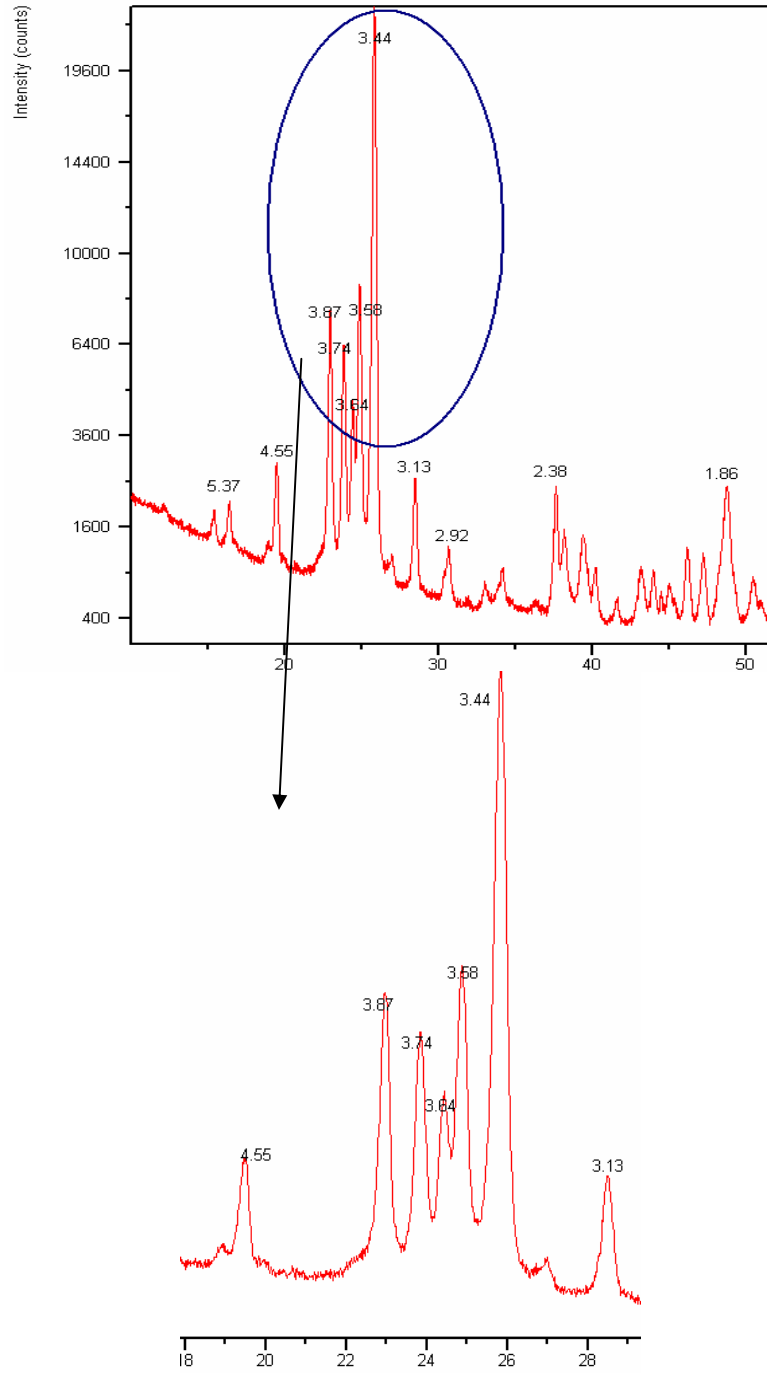


Şekil 6. 23:800⁰C'de Isıl İşlem Uygulanmış 3P50'nin XRD Diyagramı



Şekil 6. 24:3P50 Cam Bileşiminde LS_2 'nin Sıcaklıklara Bağlı Olarak Oluşum Aşaması

Kararsız yapıdaki virgilit, $850^{\circ}C$ 'de 1 saat bekletildikten sonra kararlı β -spodumen katı çözeltilisine dönüşmüştür.(JCPDS kart no: 35-0794). β -spodumen katı çözeltilisinin şiddetli pikleri 3.45-3.88-4.55-1.87-4.46-1.61 Şekil 6.25.'de gösterilmiştir.



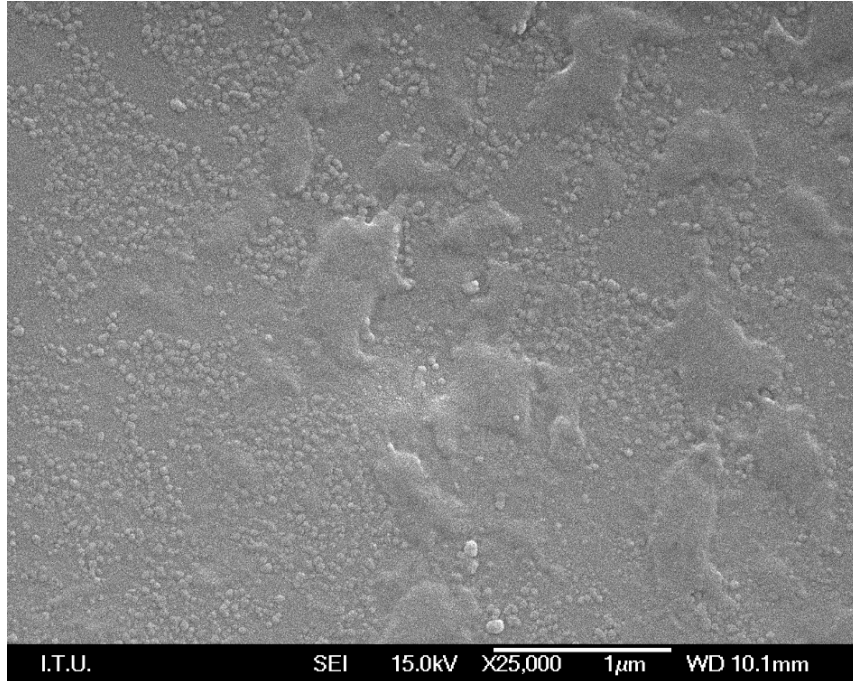
Şekil 6. 25: 850⁰C’de Isıl İşlem Uygulanmış 3P50’nin XRD Diyagramları

6.6. Cam ve Cam-Seramiklerin Mikroyapı Analizleri

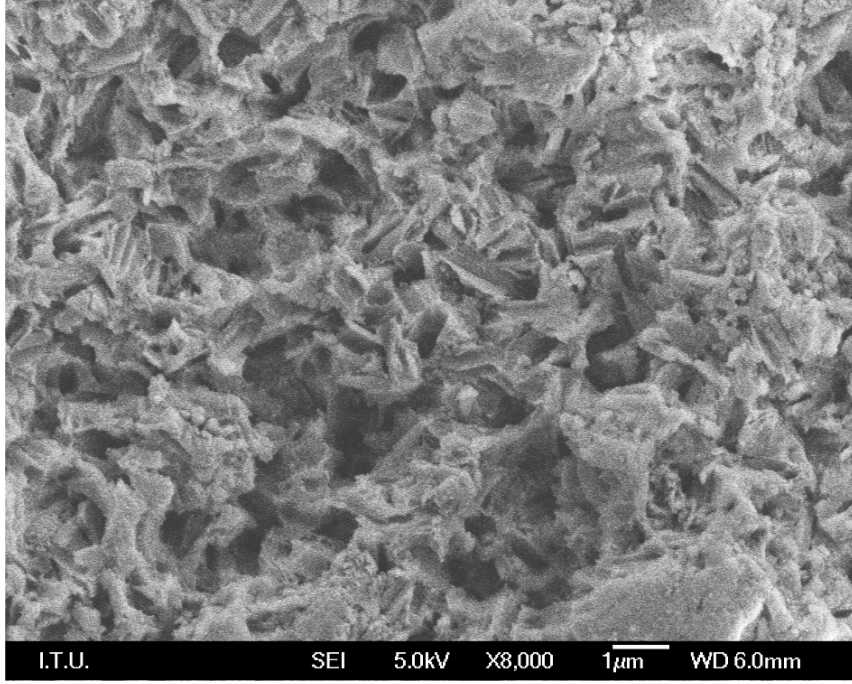
Cam ve cam-seramik numunelerinin mikroyapı analizleri taramalı elektron mikroskopunda yapılmıştır.

3P20, 3P35 ve 3P50 cam bileşimlerinin çekirdeklenme ısıl işlemine tabi tutulduktan sonraki mikroyapı görüntüleri sırasıyla Şekil 6.26, 6.30 ve 6.33’de verilmiştir. Daha önceki yıllarda yapılan çalışmalara dayanılarak üç bileşim içinde çekirdeklenme ısıl işlemi sonucu P_2O_5 ’in hacimdeki tane yoğunluğunu arttırıcı etkisi ile birlikte lityumca zengin matriste silisçe zengin droplet tanelerinin oluştuğu düşünülmektedir [1–15–16]

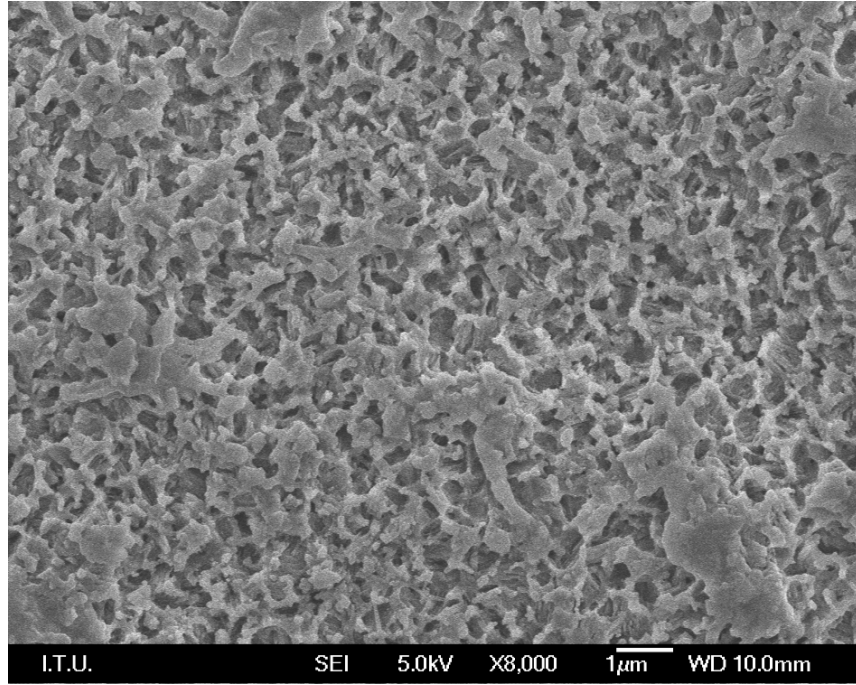
3P20 camına LS_2 ’nin tek başına kristalleştiği $680^{\circ}C$ ’de 3 saat uygulanan ısıl işlem sonucu elde edilen cam-seramiğin mikroyapısı Şekil 6.27’de verilmiştir. Li_2O-SiO_2 sistemindeki cam-seramiklerin mikroyapıları içerdikleri bileşime ve P_2O_5 oranına bağlı olarak büyük sferülitik morfolojide olabildiği gibi ince kristal taneleri şeklinde de olabilirler [1]. 3P20 cam bileşimi için Şekil 6.27’de kristalizasyonun ilk aşamasında oluşan LS_2 nin böyle bir mikroyapı göstermediği görülmektedir. Sıcaklık yükseldikçe LS_2 fazı ile birlikte β -spodumen katı çözeltisi oluşmuştur ve yüksek sıcaklıklarda mikroyapının incelendiği görülmüştür. Bu incelmenin nedeni yüksek sıcaklıklarda oluşan LS_2 kristallerinin yeniden kristalleşmesi olabilir. (Şekil 6.28–6.29).



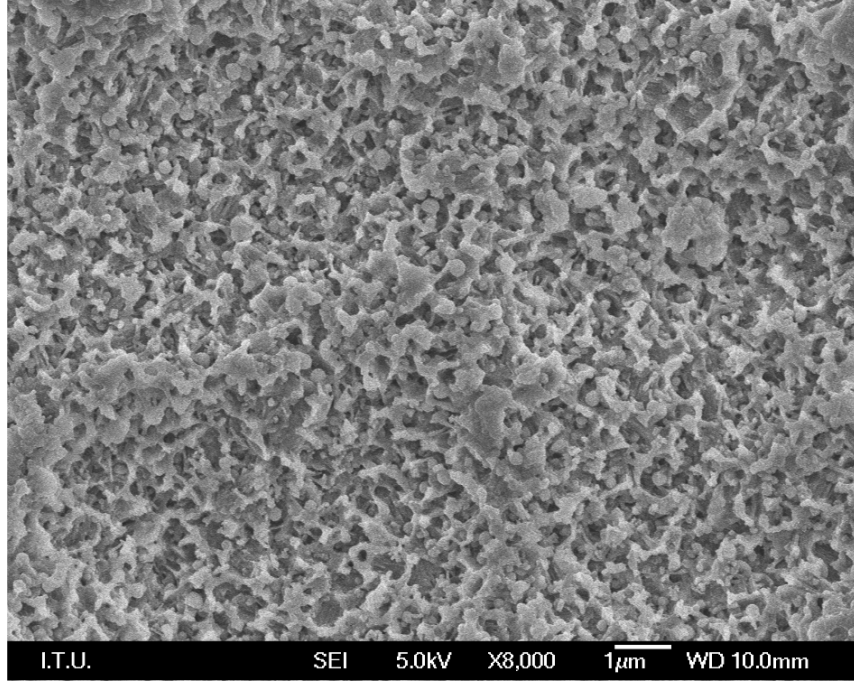
Şekil 6. 26: Çekirdeklenme Isıl İşlemi Uygulanmış 3P20 Camı



Şekil 6. 27: 680⁰C'de 3 Saat Isıl İşlem Uygulanmış 3P20 Cam-Seramiği

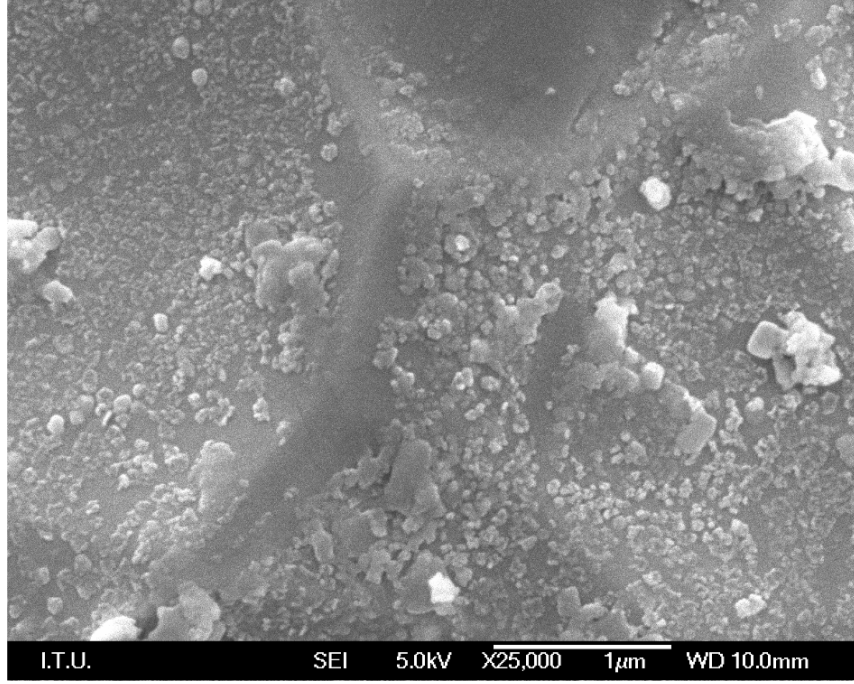


Şekil 6. 28:650⁰C'de ve 906⁰C'de 1,5 Saat Isıl İşlem Uygulanmış 3P20 Cam-Seramiği

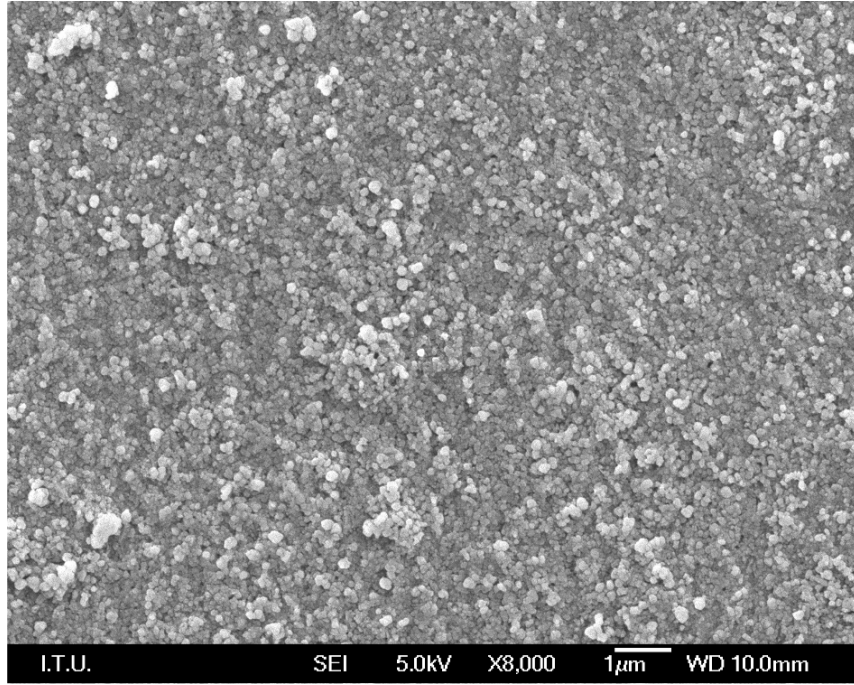


Şekil 6. 29: 906⁰C’de 3 Saat Isıl İşlem Uygulanmış 3P20 Cam-Seramiği

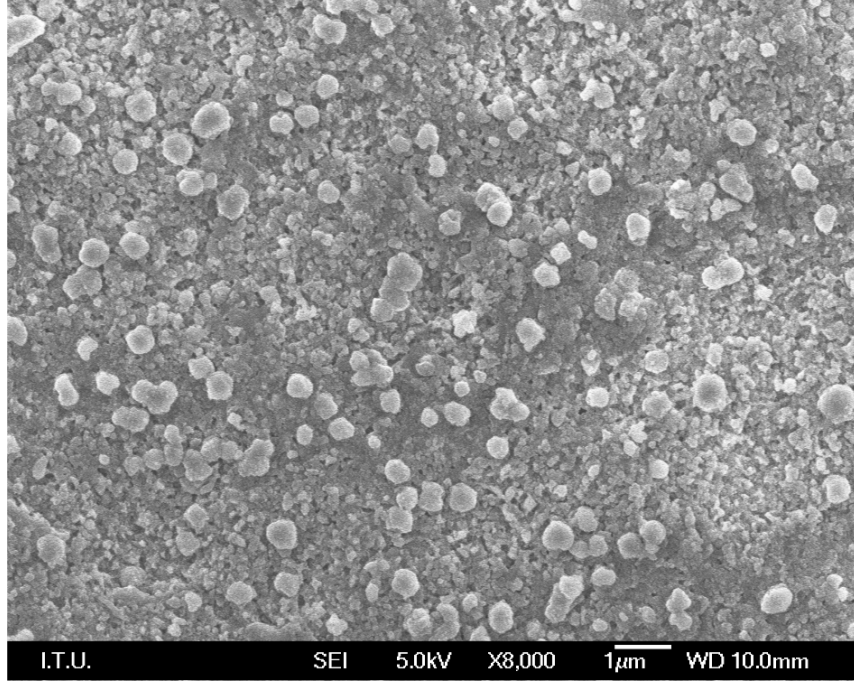
3P35 cam bileşimine 630⁰C’de 3 saat uygulanan ısıl işlem sonucu elde edilen mikroyapı analizinde (Şekil 6.31) 3P20 cam seramiğine kıyasla çok daha ince taneli bir mikroyapı görülmektedir. Sıcaklık yükseldikçe LS₂ fazı ile birlikte β-spodumen katı çözültisi oluşmuştur. Buna dayanarak Şekil 6.32 de görülen küçük ve koyu taneler ana faz olan LS₂’yi, büyük parlak taneler ise minor faz olan Li₂O.Al₂O₃.4SiO₂’yi göstermektedir.



Şekil 6. 30:Çekirdeklenme Isıl İşlemi Uygulanmış 3P35 Camı



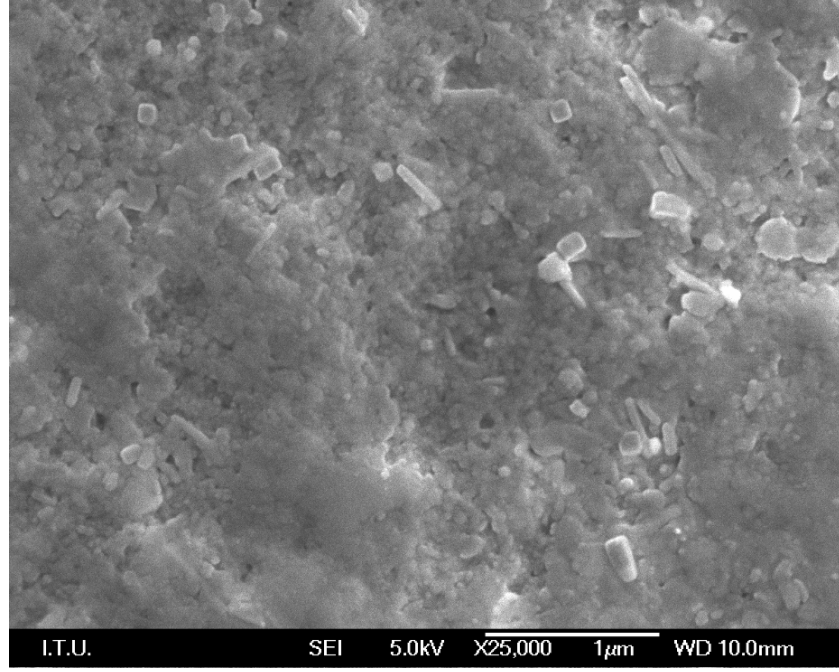
Şekil 6. 31: 680⁰C' de 3 Saat Isıl İşlem Uygulanmış 3P35 Cam-Seramiğinin 8000X' de Çekilmiş Mikroyapı Analizleri



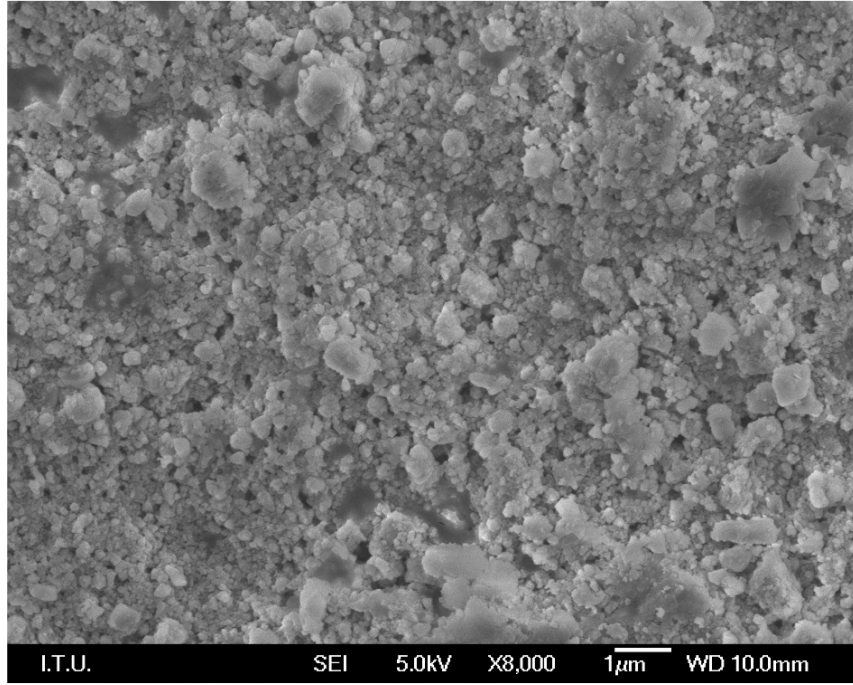
Şekil 6. 32: 850⁰C’de 3 Saat Isıl İşlem Uygulanmış 3P35 Cam-Seramiğin 8000X’de Çekilmiş Mikroyapı Analizleri

3P50 bileşiminde kristalizasyonun ilk aşamasında yapılan XRD analizleri sonucu virgilit ana faz olmak üzere LS₂ olduğu belirlenmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda uygulanan ısıl işlemler sonucunda ana faz olan virgilit yerini β-spodumen katı çözeltisine bırakmıştır. Ana faz olarak oluşan β-spodumen katı çözeltisi, ana faz olarak LS₂’nin olduğu 3P35 cam-seramiğine kıyasla daha büyük taneli bir mikroyapı oluşturmuştur (Şekil 6.34). Daha önceki yıllarda yapılan çalışmalarda alümina oranının %10’dan fazla olduğu durumlarda çekirdeklenme katalisti olarak TiO₂ kullanılmasının daha uygun olduğu, alümina oranının artması ile kararlı hale gelen P₂O₅’in çökmediği belirtilmiştir [1–10–17]. 3P50 cam bileşiminde %13,28 oranında alümina bulunmakta ve her ne kadar uygun çekirdeklenme katalistine karar verilirken TiO₂’ye göre daha yoğun bir çekirdeklenme gösterse de (Tablo 6.1), 3P50 cam-seramiğinin 3P35’e kıyasla mikroyapısının kaba taneli olduğu görülmektedir. 3P35’deki ince taneli mikroyapının bir diğer sebebi de Tablo 6.1’ de gösterildiği üzere 3P20 ve 3P50’ye kıyasla en düşük ΔT değerine sahip olması yani en yüksek çekirdeklenme yoğunluğunu göstermesidir.

Mikroyapı analizi sonucunda en ince taneli ve homojen mikroyapının 3P35 bileşimine ait olduğu görülmektedir.



Şekil 6. 33: Çekirdeklenme Isıl İşlemi Uygulanmış 3P50 Camı



Şekil 6. 34: 650⁰C'de 1,5 saat, 906⁰C'de 1,5 Saat Isıl İşlem Uygulanmış 3P50 Cam-Seramiğin 8000X'de Mikroyapı Analizleri

6.7.Cam ve Cam-Seramiklerin Sertlik Analizler

Hazırlanan cam bileşimlerin ve cam-seramiklerin sertlik sonuçlarına bakıldığında cam numunelerin cam-seramiklere göre çok daha düşük sertliğe sahip olduğu görülmüştür. Zaten hazırlanan tez çalışmamızın da amacı camın kontrollü kristalizasyonu sonucu daha yüksek mukavemete sahip cam-seramiğin elde edilmesi olup, Tablo 6.6 'da gösterilen sertlik sonuçları da cam-seramiğin daha yüksek mukavemete sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Cam-seramiklerin sertliklerini kıyasladığımızda mikroyapı analizlerinden de anlaşılacağı üzere en etkili faktör tane boyutu ve tane dağılımıdır.

3P20 bileşimi için yapılan mikroyapı analizlerine bakıldığında 906⁰C'de 3 saat uygulanan ısı işlem sonucunda mikroyapıda daha küçük taneli bir yapı gözlenmekte olup, sertliği de ona oranla daha yüksektir.

3P20, 3P35, 3P50 bileşimleri kıyaslandığında, iki fazın birlikte olduğu 3P50'nin en yüksek sertliğe sahip olduğu, bunu yine iki fazlı yapının gözlendiği 3P35'in takip ettiği görülmektedir.

Tablo 6. 6:Cam ve Cam-Seramiklerin Sertlik Sonuçları

Bileşim	Isıl İşlem (⁰ C/saat)	Ortalama sertlik (Hv)	Standart sapma
3P20	490/4	511,96	2,98
	490/4+680/3	750,94	12,50
	490/4+680/1,5+906/1,5	731,11	12,85
	490/4+906/3	752,67	11,01
3P35	490/4	539,10	4,74
	490/4+680/3	747,83	14,43
	490/4+680/1,5+850/1,5	769	10,02
3P50	550/2	604,34	13,54
	550/2+650/1,5+906/1,5	791,8	9,33

6.8.Cam-Seramiklerin Termal Genleşme Analizleri

%20–35–50 LAS₄ içeren LS₂-LAS₄ camlarının kontrollü kristalizasyon aşamalarında, bileşimde kullanılan bu iki fazın sahip olduğu zıt karakterdeki termal genleşme özellikleri nedeniyle malzemede termal kaynaklı iç gerilmeler doğmuş ve bu gerilmeler malzeme mukavemetini düşürerek kırılmalara neden olmuştur.

Tablo 3.10.'da, termal genleşme katsayıları LS₂ fazı için 20-600⁰C arasında $110 \times 10^{-7} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$, β -spodumen fazı içinse $9 \times 10^{-7} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ verilmiştir. Bu değerler esas alınarak, LS₂

fazının termal genleşme katsayısının yüksek olup, termal şok direnci düşük olduğu, buna karşın β -spodumen fazının düşük termal genleşme katsayısına sahip olup, yüksek termal şok direnci gösterdiği belirlenmiştir [1].

Bir malzeme üretilirken dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardan biri olan termal genleşme katsayılarının yakın olma gerekliliği göz önünde bulundurulduğunda bu sistemde hazırlanan cam-seramiklerin ısı işlemler sırasında neden deformasyona uğradığı açıklanmaktadır.

Her üç bileşim için de yapılan ısı işlemler sonucunda, kristalizasyon sıcaklığında kırılmalar sebebiyle dilatometre numunesi elde edilememiş, yani termal genleşme özellikler belirlenememiştir.

7. GENEL SONUÇLAR

Hazırlanan tez çalışması için elde edilen genel sonuçlar 7 maddede özetlenmiştir.

1. Öncelikle TiO_2 ve P_2O_5 'in çekirdeklenme katalisti olarak kullanıldığı cam bileşimlerinin yapılan diferansiyel termal analizler sonucunda yüksek çekirdeklenme yoğunluğunun görüldüğü ağırlıkça %3 oranında P_2O_5 'in çekirdeklenme katalisti olarak kullanılmasının uygun olduğu belirlenmiştir.
2. 3P20, 3P35 ve 3P50 bileşimlerinde hazırlanan bileşimlerden saydam, renksiz, homojen camlar elde edilmiştir. Döküm ve tavlama sırasında camlarda devitrifikasyon yani kontrolsüz bir kristalizasyon eğilimi meydana gelmemektedir.
3. Hazırlanan cam bileşimlerin dökümleri farklı sıcaklıklarda yapılmıştır. Alümina oranının artışına bağlı olarak camların viskoziteleri de artış göstermiştir. 3P50 cam bileşimde en yüksek viskozite gözlenmiştir.
4. Uygun çekirdeklenme sıcaklığı ve süresi bileşimlerin cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıklarına bağlı olarak yapılan diferansiyel termal analizler sonucunda belirlenmiş olup, 3P20 için $490^{\circ}C$ 'de 4 saat; 3P35 için $490^{\circ}C$ 'de 4 saat, 3P50 için $550^{\circ}C$ 'de 2 saat çekirdeklenme ısıl işlemleri uygulanmıştır.
5. Camlara uygulanan kontrollü kristalizasyon ısıl işlemleri ile beklenen LS_2 ve LAS_4 fazları oluşmuştur. 3P20 de ilk olarak LS_2 fazı oluşurken, 3P35 ana faz olarak LS_2 ile birlikte minor faz olarak β -kuvars katı çözeltisi oluşmakta, 3P50'de ise öncelikle ana faz olarak virgilit fazı oluşmakta, minor faz olarak LS_2 oluşmaktadır. LS_2 'nin pikleri kristalizasyon sıcaklığında tam oluşmamakla birlikte sıcaklık yükseldikçe oluşumu tamamlanmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda da kararsız yapıdaki β -kuvars katı çözeltisi β -spodumen katı çözeltisine dönüşmektedir.

6. Mikroyapı analizlerinde en ince teali ve homojen mikroyapının 3P35 bileşiminde görüldüğü, 3P50 de alümina oranının artışına bağlı olarak kaba taneli bir mikroyapı görülmektedir.
7. Sertlik analizlerinde cam numunelerin sertlikleri, cam-seramiklerin sertliklerinden çok daha düşüktür. Mikroyapı analizlerine ve XRD sonuçlarına bakıldığında ana faz olarak $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ olduğu 3P50 bileşiminde sertlik değerleri daha yüksektir.
8. Cam bileşimlerin dökümleri sırasında herhangi bir çatlama ya da kırılma görülme de, çekirdeklenme ısıl işleminden sonra kristalizasyon sıcaklığına ısıtılırken numunelerde β -spodumen ve lityum disilikat fazlarından ileri gelen farklı termal genleşme özelliklerinden dolayı iç gerilmeler oluşur ve bu iç gerilmeler sonucu mukavemet düşer, malzemede deformasyon meydana gelir.
9. Elde edilen sonuçlar neticesinde %20–35–50 LAS_4 içeren $\text{LAS}_4\text{-LS}_2$ esaslı camlardan üretilebilecek en uygun cam-seramiğin 3P35 bileşimine ait olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] **Mc Millan, P. W.**, “*Glass-Ceramics*”, Second Edition, Academic Press, 1979
- [2] **Demirkesen, E.**, 2004, “*Cam ve cam-seramikler ders notları*”
- [3] **Vogel, E.**, “*Glass Chemistry*”, Berlin, Springer-Verlag, 1994
- [4] **Paul, A.**, “*Chemistry of Glasses*”, London New York, Chapman and Hall (1990), 16–45
- [5] **Höland, W., Rheinberger, V., Schweiger, M.**, “*Control of Nucleation in Glass-Ceramics*”, The Royal Society, 2003
- [6] **Çınar, A.**, “*Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ Camlarının Kontrollü Kristalizasyonu ve Kimyasal Kararlılıkları*”, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Temmuz 2003
- [7] **Fishwick, J. H.**,”*Applications of Lithium in Glass Ceramics*”, Boston, Cahners Book, 1974
- [8] **Donald, I. W.**,”*Crystallization Kinetics of a Lithium Zinc Silicate Glass Studied by DTA and DSC*”, Journal of Non-Crystalline Solids, 345&346, (2004), 120–126
- [9] **Guo, X., Yang, H., Han C., Song F.**, “*Crystallization and Microstructure of Li₂O- Al₂O₃-SiO₂ Glass Containing Complex Nucleating Agent*”, Journal of Non-Crystalline Solids, 2006
- [10] **Lewis, M. H. (eds)**,”*Glasses and Glass-Ceramics*”, London, New York, 1989
- [11] **James, P. F.**, “*Advanced ceramics*”, Vol. 4 (eds: J. H. Simmons, D. R. Uhlmann and G. H. Beall), American Ceramic Society, Columbus, Ohio, (1982), pp. 1–48
- [12] **James, P. F.**, J. Non-Cryst. Solids, (1985), 73, 517–40
- [13] **Matusita, K., Sakka., Matsui, Y.**, “*Determination of the Activation Energy for Crystal Growth by Differential Thermal Analysis*” Journal of Materials Science, 10, (1975), 961–966
- [14] **Yamane M., Asahara, Y.**, “*Glass Properties*”, Cambridge University Pres
- [15] **Grossman, D. G.**, “*Glass-Ceramics*”, Corning Glass Works, Corning, New York, USA

[16] **Anmin, H., Ming, L., Dali M.**, “*Preparation of Whisker β -Spodumene Glass-Ceramics*”, J. Am. Ceram. Soc., 89 [1] 358-360, 2006

[17] **Scheidler H., Rodek E.** “ *$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ Glass-Ceramics*”, Ceramic Bulletin, Vol 68, No. 11, 1989

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında İstanbul'da doğdu. Ümraniye Anadolu Lisesi'nden mezun olduktan sonra 2000 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği'ni bitirdi. 2004 yılında bölüm üçüncüsü olarak mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü Seramik Mühendisliği yüksek lisans programına başladı. Yüksek lisans eğitimi için 2005–2006 güz döneminde Erasmus Değişim Programı çerçevesinde Belçika'da Katholieke Universiteit Leuven'de bulundu. Halen İ.T.Ü Seramik Mühendisliği'nde yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.