

T. C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CaO-Al₂O₃-2SiO₂ (ANORTİT) SİSTEMİNDE
CAM-SERAMİK OLUŞUMUNDA
KRİSTALLEŞME MİKTARININ NİCEL X-IŞINI
METODU İLE TESPİT EDİLMESİ**

Hakan AVŞAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU

GEBZE
2001

T. C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CaO-Al₂O₃-2SiO₂ (ANORTİT) SİSTEMİNDE
CAM-SERAMİK OLUŞUMUNDA
KRİSTALLEŞME MİKTARININ NİCEL X-IŞINI
METODU İLE TESPİT EDİLMESİ**

Hakan AVŞAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU

GEBZE
2001

ÖZET

Cam seramikler; uygulama alanının talep ettiği özellikleri bünyesinde taşıyacak şekilde tasarımı yapılarak geliştirilebilecek türde mikrokristal olan bir malzeme sınıfıdır. Cam-seramikler arzu edilen kristal fazların gelişimini sağlayacak şekilde mol oranlarında hazırlanmış camların kontrollü ısı işlemlerden geçirilmesi ile üretilirler. Geniş bir kompozisyon aralığında üretilebilme imkanı gösteren camlardan farklı özellikleri bünyesinde taşıyacak kompozisyonlar seçilerek amaca uygun malzeme geliştirilmesi sağlanabilir. Ayrıca cam seramikler diğer özellikleri bünyesinde taşıyan seramik malzemeler ile birleştirilerek kompozit malzeme halinde de üretilebilirler.

Sahip oldukları düşük ısı genleşme katsayısı ve dolayısıyla yüksek ısı şok direnci ve düşük dielektrik sabiti değerlerine sahip olma özelliği ile anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) bazlı cam-seramik sistemleri motorlardaki ve gaz türbinlerindeki endüstriyel ısı dönüştürücülerde yanma gazlarının dönüşümünde kataliz destekleyicileri gibi geniş uygulama alanlarında kullanım potansiyeline sahiptirler. Bu cam seramik sistemi ayrıca ısı genleşme katsayılarının birbirleri ile uyumu açısından SiC ile iyi bir uyum gösterirler. Bu uyumda bu iki malzemenin oluşturulabilecek kompozit bir malzemenin olasılığını ortaya çıkarmaktadır ki buda bizim çalışmamızın konusuna taban oluşturmaktadır.

Anortit bazlı cam seramik-SiC kompoziti üretimine geçilmeden önce anortit bazlı cam seramiğin sinterleme ve kristalleşme davranışını belirlemek üzere bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla üç adet cam kompozisyonu ergitilmiş ve bu üç kompozisyondaki Al_2O_3 ün miktarının artırılmasının özellikler üzerine etkisi araştırılmıştır. Sinterleme davranışlarının tesbiti için; toz haline getirilen camların preslenerek pelet şekline getirilen numuneler üzerinden deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler neticesinde farklı miktarlarda Al_2O_3 içeren her üç camında 1000°C civarında %95 yoğunluk derecesine kadar rahatlıkla sinterlenebileceği gözlemlenmiştir. Ayrıca sinterlemenin başlangıç aşamasında daha yüksek Al_2O_3 içeren camalarda yoğunluk kazanımının yavaş olduğu fakat artan sinterleme

sıcaklığına bağılı olarak bu farkın ortadan kalktığı da tespit edilmiştir. Sinterleme ısıı işlemi sırasında her üç camında anorit kristal fazını geliştirdiğı de gözlemlenmiştir.

Kristalleşme çalışmaları; hem kütle cam üzerinden hemde cam tozlarının oluşturduğu pelet numuneler üzerinden gerçekleştirilmiştir. Yine Al_2O_3 miktarının artması ile kristalleşme hızının yavaşladığı ama bunun çok aşırı düzeyde olmadığı da saptanmıştır. Ayrıca diğeri bir gözlemlerde kütle camın kristalleşme davranışı ile pelet numunenin kristalleşme davranışının farklılık göstermesi. Anortit kristal fazı hegzagonal kristal kafes sistemine sahiptir ve kütle camın kristalleşmesinde anortit kristalinin bir yönde tercihli şekilde daha fazla geliştiğı düşünölmüştür. Bu düşünce; x-ışını radyasyonu çalışmalarıında belirli açıdaki pikin diğeri piklere oranla çok aşırı şiddette olması gözlemine dayandırılmıştır. Pelet numunelerin kristalleşmesinde böyle bir gelişme gözlemlenmemiştir. Pelet numune ve kütle numunenin kristalleşmesi arasındaki fark ayrıca taramalı elektron mikroskobu ile yapılan mikroyapı çalışmalarıında da gözlemlenmiştir.

SUMMARY

Glass-ceramics are a type of polycrystalline solids which properties can be tailored according to the requirements of application field. The process of manufacturing a glass-ceramic involves the preparation first of a glass which is shaped in its molten or plastic state to produce articles of the required form. The glass-ware is next subjected to a controlled heat treatment cycle which brings about nucleation and crystallisation of various phases so that the final product is a polycrystalline ceramic. An important feature of the glass-ceramic process is that it is applicable to a wide range of compositions and this, together with the variations which can be applied in the heat-treatment process, means that various crystal types can be developed in controlled proportions. As a result, the physical characteristics of glass-ceramics can be varied in a controlled manner and this fact has an important bearing upon the practical applications of glass-ceramics.

Owing to their low thermal expansion coefficient, high thermal shock resistance and low dielectric constant, anorthite ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) based glass-ceramics may be used in a wide range of applications such as supports of catalyses for the conversion of combustion gases from engines and industrial heat exchangers for gas turbines. By having the thermal expansion coefficient close to the SiC, anorthite glass-ceramic system can be used in making SiC-glass-ceramic composites which has a potential of being used as heat exchangers. At present SiC are being used as heat exchangers but it has a corrosion problem. It was thought that corrosion problem can be overcome by using glass-ceramic coatings on SiC tubes. Before going in detail study on this subject it was thought that it would be useful to understand the sintering and crystallisation behaviour of anorthite glass-ceramic system which is the aim of this project.

For this purpose three glasses in which some excess alumina were added were melted. The sintering studies have shown that it was possible to densify up to 95% densification level of all melted glasses. Glasses containing higher excess alumina level were late in gaining densification at the initial stage of sintering. However, at high sintering temperatures there was no difference in densification level in all

melted glasses. It was also observed that it was possible to develop some crystallisation during the sintering heat treatments.

Crystallisation studies have been carried out on two kind of specimen one being bulk glass sample and the other was pellets of glass powders. There was some difference in crystallisation behaviour between bulk sample and pellet. However, all the samples being crystallised have developed only anorthite crystall phases. When the excess alumina level was increased in glass composition it was observed that the crystallisation behaviour of glass being suppressed for some level. The crystallisation behaviour difference between glasses were also being observed in microstructural examinations. These results have shown some similarities with x-ray diffraction studies result of crystallised glasses.

TEŞEKKÜR

Hazırlanan bu tez çalışmasında, bu konuyu almamda beni yönlendiren, bilgi ve tecrübelerini hiç esirgemedi aktaran ve bana bu alanda ışık tutan Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı öğretim üyesi Danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU'na ve deneysel çalışmalarda bana yardımcı olan malzeme laboratuvarı teknisyeni Adem ŞEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu tez çalışmam sırasında manevi desteklerini esirgemeyen ailemede gönülden teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	IV
SUMMARY	VI
TEŞEKKÜR	VIII
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
TABLOLAR DİZİNİ	XIV
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR TARAMASI	3
3. TEORİK BİLGİ	10
3.1. Cam Seramikler	10
3.1.1. Camların Tanımı ve Oluşumu	11
3.1.2. Cam Seramik Oluşumu	16
3.1.3. Aşırı Soğutulmuş Sıvıdaki Çekirdekleşme ve Kristalleşme Prosesi	19
3.1.3.1. Sıvılaştırma Sıcaklığı	19
3.1.3.2. Çekirdekleşme ve Kristal Büyümesi	21
3.1.3.3. Çekirdekleşme Mekanizmaları	22
3.1.3.4. Kristal Büyümesinin Kinetiği	26
3.1.3.5. Cam Kompozisyonunun Devitrifikasyon Oranı Üzerine Etkisi	28
3.1.4. Önemli Cam Seramik Sistemleri	30
3.1.5. Cam Seramik Malzemelerin Özellikleri	31
3.1.5.1. Genel Fiziksel ve Kimyasal Özellikler	31
3.1.5.2. Mekanik Özellikler	33
3.1.6. Cam Seramiklerin Endüstriyel Kullanım Alanları	34
3.2. Cam Seramiklerin Sinterlenmesi	36
3.2.1. Camın Vizkoz Sinterlenmesi	38
3.2.2. Vizkoz Sinterlemenin Teorisi	39
3.2.2.1. Frenkel Modeli	39

3.2.2.2. Mackenzie ve Shuttleworth Modeli	40
3.2.2.3. Scherer Modeli	44
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	46
4.1. Cam Bileşenleri	46
4.2. Cam Harman Karışımının Hazırlanması	47
4.3. Camın Ergitilmesi	47
4.4. Camın Öğütülmesi	48
4.5. Diferansiyel Termal Analiz (D.T.A.)	49
4.6. Camların Isısal Genleşme Katsayısının Ölçülmesi	50
4.7. Pelletlerin Hazırlanması	53
4.8. Sinterleme	53
4.9. X-Işını Kırınım İndeksi Analizi	54
4.10. Taramalı Elektron Mikroskobu Çalışması	56
5. DENEYSEL BULGULAR	58
5.1. Isısal Genleşme Katsayısı Ölçüm Sonuçları	58
5.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Sonuçları	59
5.3. Sinterleme Çalışmaları Sonuçları	63
5.4. Kristalleşme Çalışmaları Sonuçları	64
6. TARTIŞMALAR	82
7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	85
KAYNAKLAR	86
ÖZGEÇMİŞ	92

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

T_f	Ergime Noktası
T_g	Cam Geçiş Sıcaklığı
ΔG	Serbest Enerji
μm	Mikrometre
$\text{\AA}$	Angstrom
V_m	Molar Hacim
W	Serbest Enerjideki Net Değişim
σ	Arayüzey Enerjisi
r	Yarıçap
R	Gaz Sabiti
ΔH_f	Fizyon Isısı
I	Çekirdekleşme Oranı
T	Sıcaklık
ΔG_D	Aktivasyon Enerjisi
T_C	Kritik Çekirdekleşme Sıcaklığı
U	Büyüme Oranı
a_o	Atomlar Arası Mesafe
Mpa	Mega Pascal
DTA	Diferansiyel Isısal Analiz
γ	Yüzey Enerjisi
η	Vizkozite
L	Başlangıçtaki Uzunluk
ΔL	Uzunluk Değişimi
t	Zaman
n	Porozite Sayısı
ρ	Yoğunluk

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
3.1. Camsı-Sıvı Ve Katı Hal Durumları Arasındaki İlişki.	12
3.2. SiO ₂ Kafesinin Şematik Gösterimi	16
3.3. Cam Seramik Elde Etmek İçin Uygulanan Tipik Bir Isıl İşlem Çevrimi	18
3.4. Na ₂ O.SiO ₂ Sistemindeki Bir Kısımın Faz Diyagramı.	20
3.5. Çekirdek Oluşumundaki Serbest Enerjinin Değişimi	23
3.6. Sıcaklığın Çekirdekleşme ve Kristal Büyümesi Oranları Üzerine Etkisi	25
3.7. Sinterlemenin İlk Kademeleri Sırasında İki Küresel Partikülün Durumu	40
3.8. Küresel Şekli ve İzole Edilmiş Porozite İçeren Pelet	41
3.9. Vizkoz Bir Malzeme İçin İndirgenmiş Zamana Bağlı Olarak Peletin Göreceli Yoğunluk Değerindeki Artışı	43
4.1. Bir Camdan Elde Edilen Tipik Bir DTA Grafiği [Strnad, 1986]	49
4.2. Isısal Genleşme Katsayısının Ölçümünde Kullanılan Silika Dilatometresi	51
4.3. Ergitilen Camlara Ait Tipik Bir Isısal Genleşme Eğrisi.	52
4.4. Sinterleme Deneyleri Sırasında Kullanılan Fırın Kesiti.	54
5.1. I Nolu Camın Diferansiyel Termal Analiz Deneyinden (D.T.A) Elde Edilen Grafiği	60
5.2. II Nolu Camın Diferansiyel Termal Analiz Deneyinden (D.T.A) Elde Edilen Grafiği	61
5.3. III Nolu Camın Diferansiyel Termal Analiz Deneyinden (D.T.A) Elde Edilen Grafiği	62
5.4. Cam-Seramiklerin Sinterleme Sıcaklığına Göre Yoğunluk Kazanımları	63
5.5. 977°C de 60 Dakika Sinterlenmiş Pelette Kristalleşmenin Olduğunu Gösteren X-Işını Kırınım Deseni	65
5.6. Kütle Halde Isıl İşlem Gören Cam Numunelerin Kristalleşme Sıcaklığına Bağlı Olarak Gösterdiği Kristalleşme Davranışı	67
5.7. Pelet Şeklinde Isıl İşlem Gören Cam Numunelerin Kristalleşme Sıcaklığına Bağlı Olarak Gösterdiği Kristalleşme Davranışı	67
5.8. I Nolu Cam Kompozisyonunun Pelet Şeklindeki Numune İle Kütle Cam Numunesinin Kristalleşme Davranışları Arasındaki Fark	68

5.9. I Nolu Camın Kütle Numunesinin 1225°C de 48 Saat Isıl İşlem Gördükten Sonraki X-Işını Kırınım İndeksi Deseni	69
5.10. I Nolu Camın Pelet Numunesinin 1225°C de 48 Saat Isıl İşlem Gördükten Sonraki X-Işını Kırınım İndeksi Deseni	70
5.11. II Nolu Cam Kompozisyonunun Pelet Şeklindeki Numune İle Kütle Cam Numunesinin Kristalleşme Davranışları Arasındaki Fark	68
5.12. II Nolu Camın Kütle Numunesinin 1250°C de 48 Saat Isıl İşlem Gördükten Sonraki X-Işını Kırınım İndeksi Deseni	71
5.13. II Nolu Camın Pelet Numunesinin 1250°C de 48 Saat Isıl İşlem Gördükten Sonraki X-Işını Kırınım İndeksi Deseni	72
5.14. III Nolu Cam Kompozisyonunun Pelet Şeklindeki Numune İle Kütle Cam Numunesinin Kristalleşme Davranışları Arasındaki Fark	73
5.15. III Nolu Camın Kütle Numunesinin 1225°C de 48 Saat Isıl İşlem Gördükten Sonraki X-Işını Kırınım İndeksi Deseni	74
5.16. III Nolu Camın Pelet Numunesinin 1225°C de 48 Saat Isıl İşlem Gördükten Sonraki X-Işını Kırınım İndeksi Deseni	75
5.17. Kütle Cam Numunesinde Kristalleşme Sırasında Meydana Gelen Çatlak ve Kırılmalar	77
5.18. Kütle Cam Numunelerde Gelişen Anortit Kristalleri	77
5.19. Kütle Camlarda Gelişen Anortit Kristallerin Şekli ve Dizilimi	78
5.20. Pelet Numunelerde Gelişen Anortit Kristallerin Şekli Ve Dizilimi	78
5.21. %6 ilave Al_2O_3 İçeren Kütle Cam Numunesinde Gelişen Farklı Kristalleşme Davranış Gösteren Bölgeler	79
5.22. %6 ilave Al_2O_3 İçeren Kütle Cam Numunesinde Gelişen Farklı Kristalleşme Bölgelerin Sınırındaki Görünüm	79
5.23. %6 ilave Al_2O_3 İçeren Kütle Cam Numunesinde Yüzeyden İçeri Doğru Gelişen Kristallerin Görünümü	81
5.24. %6 ilave Al_2O_3 İçeren Kütle Cam Numunesinde Dahili Yapıdan Gelişen Kristallerin Görünümü	81

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
3.1. Na ₂ O-SiO ₂ Camların Kristal Büyümesi Oranları [Dietzel ve Wickert, 1956]	28
3.2. Malzemelerin Kırılma Mukavemetleri	33
3.3. Cam Seramiklerdeki Çeşitli Fazların Isıl Genleşme Katsayıları	34
4.1. Cam Bileşiminde Kullanılan Kimyasal Maddeler	46
4.2. Ergitilen Camların Ağırlık Yüzdesi Cinsinden Kompozisyonları	48
5.1. Camların Ölçülen ve Hesaplanan Isısal Genleşme Katsayıları	58

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Cam seramikler; arzu edilen uygulama alanına uygun özellikleri sağlayacak şekilde, kristal fazların gelişimini ve bu fazların arzu edilen kristalleşme düzeyinde oluşumunun sağlanabileceği, cam sistemlerin kontrollü kristalleştirme işlemine tabi tutulması ile geliştirilebilen bir mikrokristalin seramik malzeme grubudur.

Uygulama alanının talep ettiği fiziksel özelliklerin belirlenmesi ve bu özellikleri sağlayan kristal fazların tespit edilmesi yeni bir malzemenin geliştirilmesi için ilk işlem kademesidir. Örneğin bir malzemenin mukavemetli ve aynı zamanda elektriksel açıdan yalıtkan olması arzu ediliyor ise bu özellikleri bünyesinde sağlayan tek bir malzemenin bulunamaması durumunda bu özellikleri optimum düzeyde sağlayan birden fazla malzemenin yekvucud olarak davranacak bir malzeme gibi üretilmesi gerekir ki bu malzeme grubuna kompozit malzeme denir.

Kompozit malzemeleri oluşturan her bir malzeme kendine ait özelliği belirli oranda oluşturulan kompozit malzemeye sağlar. Kompozit malzemeyi oluşturan her bir malzeme kendi özelliğini kompozite taşırken bu malzemenin diğer bileşenleri ile de uyumlu olması gerekir ki üretim sırasında kompozit malzemenin özellikleri ve malzeme performansını olumsuz yönde etkileyecek ayrışmalar ve yapı bozuklukların oluşmaması sağlansın.

Yeni bir kompozit malzemeyi oluşturmak üzere seçilen her bir malzeme bileşenin bir araya getirilerek üretilmesi ve özelliklerinin test edilmesi üzerine yapılan çalışmalar malzeme biliminin temel araştırma konularıdır. Bu çalışmamız; enerji santrallerinde ısı dönüşürücü tüpler olarak kullanılan SiC borular 1200°C gibi yüksek kullanım sıcaklıklarında oksidasyon nedeniyle aşırı derecede korozyona uğrarlar. Sistemin verimli olarak çalışabilmesi için pahalı olan bu malzemelerin sıklıkla değiştirilme gereksinimi yüksek bir maliyet olarak karşımıza çıkmaktadır. 1994 rakamlarına göre sadece İngiltere’de bu korozyonun engellenmesi durumunda yıllık 20 milyar sterlin gibi çok

yüksek rakamların tasarruf edilebileceği gerçeği ortaya konmuştur. Bu gerçekten hareket ederek yüksek sıcaklık korozyonun engellenmesi yönündeki çalışmalara bizde bu tez çalışmamızla ortak olduk. Bu çalışmada; SiC ile uyumlu olabilecek ve onun yüksek sıcaklıkta korozyonunu azaltacağı düşünülen bir kompozit malzemede yer alması tasarlanan anortit bazlı cam seramik malzemenin kristalleşme davranışının belirlenmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Üretilecek malzemenin SiC-Anortit cam seramik matrisli bir kompozit olması düşünülmüştür. Bu kompozitte yer alan SiC'ün ısısal iletkenliğinden faydalanmak ve anortit kristallerinde de SiC'ün etrafını belirli oranda sıvıyarak oksidasyon özelliğinde faydalanılacaktır. Fakat bu iki malzeme bir araya getirilip tek bir ürün halinde üretilebilmesi için bu iki malzemenin ısısal genleşme davranışlarının, birbiri ile uyumlu olması gerekmektedir. Anortit, SiC'ün sahip olduğu ısısal genleşme katsayısına yakın bir genleşme katsayısına sahip olduğundan bir diğer seçilme nedenidir.

Bu çalışmanın spesifik konusunda Anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) cam seramiğinin sinterleme ve kristalleşme davranışının ortaya konmasıdır. Bu amaçla; üç adet cam kompozisyonu hazırlanmıştır. İlk kompozisyon sitokiyometrik oranda anortit kristal fazını sağlayacak şekilde tasarlanmış, diğer ikisinde de camın Al_2O_3 miktarı kademeli olarak extra %6 kadar daha arttırılmıştır. Çalışmanın bir yönü de ilave olarak katılan %3 ve %6 lık Al_2O_3 'ün özellikler üzerine bir etkisinin olup olmadığını görmektir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

Bu bölümde sahip oldukları farklı fiziksel özellikleri ile farklı uygulama alanları bulan ve bizim tez çalışma konusuna yakın cam seramik sistemler üzerine yapılan çalışmalar hakkında bilgi verilecektir.

Cam seramikler, genel tanımı ile, cam yapıcı sistemlerin sıvı haldeki termodinamik özelliklerinin kullanılarak kontrollü kristalizasyon adı verilen yöntemle ısıtılma işlemine tabi tutulması sonucu elde edilen yeni ve üstün özelliklere sahip bir mikrokristalin malzeme grubudur. Ticari örnekleri 1960'lı yıllarda görülmeye başlanılan bu malzemelerin gelişen analitik teknikler ile birlikte daha iyi kavranılan kimyaları, cam oluşturuvcu sistemlerin hemen hemen tümünde kristallenme elde edilmesine, çok çeşitli uygulama alanlarında mevcut malzemelere rakip olacak üstün nitelikli yeni malzemelerin ortaya çıkmasına yol açmıştır. Düşük ısısal genleşme, yüksek mukavemet, termal şok ve yüksek korozyon dayanımları nedeniyle cam seramikler bugün mutfak malzemesinden yer döşemesine günlük kullanım alanlarında olduğu kadar füze başlığından teleskop aynasına ve vücut protezlerine sayısız yüksek teknoloji alanında da uygulama sahası bulabilmişlerdir [Lewis, 1989, Strnad, 1989, Anatolii, 1970, McMillan, 1979, Hlavac, 1983].

Elektronik devrelerin üretiminde; değişik elektronik bileşenlerini bir taşıyıcı-altlık malzemesine monte etmek standart bir uygulamadır. Bu amaçla; taşıyıcı-altlık malzemesi olarak kullanılmak üzere değişik malzemeler ileri sürülmüştür [Filby, 1972, Tummala, 1988, Wirth, 1991]. Bunlardan bazıları; organik plastik lamineler, porselen kaplı metaller ve Al_2O_3 , BeO, AlN gibi seramik malzemelerdir. Fakat ileri sürülen bu malzemeler sahip oldukları avantajların yanında bazı dezavantajlara da sahiptirler. Tüm bu dezavantajları ortadan kaldıracak potansiyeline sahip malzeme de, metallerin uygun bir cam-seramik kaplama ile kaplanarak elde edilecek bir kompozit malzemedir. Metallerin yüzeyine kaplanabilecek nitelikte cam-seramik oluşturacak değişik oksit-

silikat sistemleri ileri sürülmüş ve bunlar üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır [Partridge ve ark. 1989, Jones & Pickering, 1989, Çapoğlu & Messer, 1994].

Yüksek mukavemet, düşük yoğunluk değeri, kimyasal kararlılık, düşük ısı genleşme ve düşük dielektrik özelliklerine sahip olması ile bir grup cam seramik malzemeler yüksek sıcaklık yapı elemanı uygulamalarında kullanılmıştır [Beall & Duke, 1983, Sung & Park, 1999]. Cam tozlarının sinterlemesini takiben kristalleşme işlemine tabi tutulması cam seramik üretimine çok büyük faydalar sağlar. Çünkü bu metot üretim sıcaklığını düşürdüğü gibi karmaşık şekilli ürünlerin yaygın seramik şekillendirme teknikleri ile şekillendirilmeleri imkanı da sağlar [Knickerbocker ve ark. 1989, Sung ve ark. 1994].

$\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (SA2S) StronsiyumAlümina-Silikat kompozisyonu birincil kristal faz olarak monoclinic selsiyen fazını oluşturur ve bu kompozisyonuna sahip cam seramikler yüksek sıcaklık seramik kompozitleri için matris malzemesi olarak kullanımı üzerine çalışmalar devam etmektedir [Bansal, 1997]. Bu sistemin çalışılmasının ana nedeni; kristal fazın $\sim 1700^\circ\text{C}$ gibi yüksek ergime noktasına $\sim 2.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ gibi düşük ısısal genleşme katsayısına, oksidasyon direncine ve ergime noktasına kadar faz kararlılığını koruma kabiliyetine sahip olmasıdır [Bansal & Hyatt, 1991, Bansal & Drummond, 1993, Hyatt & Bansal 1996]. Bansal ve Hyatt [1993] stokiyometrik (Sr, Ba)O. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ cam seramiğini sinterleme ve sıcak izostatik presleme işlemleri ile üretmişlerdir. Ürettikleri bu cam seramiklerin hegzasensiyal ve monosensiyal fazlarını içerdiğini tespit etmişlerdir. Bansal ve Hyatt [1996] aynı zamanda diğer bir çalışmalarında SA2S stokiyometrik camın kristalleşme kinetiğini çalışmışlar ve kristal büyümesi için 534 kJ/mol aktivasyon enerji değerini ve 4.2 değerindeki Avrami parametresini tesbit etmişlerdir. X-ışını difraksiyon tekniğini kullanarak SA2S sisteminde hegzaselsiyandan monoselsiyana olan faz dönüşümünün 1100°C da bir saat ısısal işlemden sonra meydana geldiğini bulmuşlardır. Sung ve Park [1999] $(\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2)$ - $(\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ sistemindeki camlara B_2O_3 ve TiO_2 ilavesinin cam seramiklerin sinterleme ve kristalleşme davranışları üzerine etkilerini çalışmışlardır. Sung ve Park [1999] bu camların kristal büyümesi için aktivasyon enerjisinin 196-255 kJ/mol değer

aralığında ve Avrami parametre değerinin 3.69 ile 3.95 arasında olduğunu saptamışlardır. Bu sistem üzerinde yapılan x-ışını difraksiyonu çalışmaları cam seramiklerin; $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ ve $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (monoselsiyan) denge kristal fazlarının oluşumunu göstermişlerdir.

Diğer bir cam sistemi olan ve stokiyometrik olarak kordiyerit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) kristal fazının gelişimini sağlayacak cam seramik sistemleri; iyi mekanik özelliklere sahip olmanın yanında, sahip oldukları düşük dielektrik sabiti (1 MHz de 5.0) ve ısı genleşme katsayısı ile elektronik devre elemanı olma açısından Al_2O_3 ve müllite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) göre gelecek vadede malzeme durumundadır [Knickerbocker ve ark. 1992, İsmail, ve ark. 1990]. Miller [1975] kordiyerit bazlı cam seramiklerin sinterlenmesini çalışmış ve stokiyometrik oranlarda hazırlanmış kordiyerit cam seramiğin sinterlenmesinin, sinterlemeyi kolaylaştırıcı ilavelerin yapılmaması durumunda çok zor olduğu sonucuna varmıştır. Eğer katkı maddeleri ilavesi yapılmaz ise sinterleme sıcaklığının çok dar olmasından dolayı sinterlemenin ancak cam kompozisyonun stokiyometrik oranın gerektirdiğinden daha fazla MgO ve daha az Al_2O_3 içermesi şeklinde sapması ile mümkün olacaktır. Sitokiyometrik oranda hazırlanmış kordiyerit bazlı cam tozlarının sinterlenebilme kabiliyetlerini geliştirmenin diğer bir metodu da cama sinterlemeyi kolaylaştırıcı veya çekirdekletirici ajanların kullanılmasıdır. Geçmişte bu amaçla Cr_2O_3 , P_2O_5 , ZrO_2 ve B_2O_3 bu amaçla sitokiyometrik oranda hazırlanmış bu cama ilave edilmiştir [Miller, 1975, Zdaniewski, 1975, Chen & Fu, 1992, Mussler & Shafer, 1985]. Son yıllarda ise çalışmalar daha çok $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ üçlü sisteminde ve $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (MCAS sistemi) dördü sistemdeki kordiyerit cam seramiklerin sentezlenmesi üzerine yoğunlaşmıştır [Tummala, 1992, Hayashi ve ark. 1990]. Bu çalışmalardan birinde Lo ve Yang [1998] Bi_2O_3 'i düşük ergime sıcaklığına sahip olduğundan MCAS sistemindeki cama sinterlemeye katkı yapıcı malzeme olarak farklı oranlarda ilave etmişlerdir ve bu hazırladıkları camların kristalleşme prosesine ve sinterleme karakteristiği üzerinde çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları x-ışını difraksiyon çalışmaları Bi_2O_3 içeren bu camlarda kordiyerit ve anortit kristal fazlarının geliştiğini tesbit etmişlerdir. Ayrıca kordiyerit ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) ve anortitin ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) kristalleşme oranlarının hem

sinterleme sıcaklığına ve hemde camın Bi_2O_3 içeriğine bağlıdır. Yine MCAS cam seramiklerin dielektrik sabitleride sinterleme sıcaklığına ve ilave edilen Bi_2O_3 'ün miktarına bağlı olarak değişmektedir. MCAS cam seramiklerine yoğunluk kazandırmak için gerekli olan sinterleme sıcaklığıda Bi_2O_3 ilavesinin artması ile birlikte düşmektedir. Fakat yoğunlaştırılmış MCAS cam seramiklerinin dielektrik sabitleri ve ısısal ısı genleşme katsayılarıda ilave edilen Bi_2O_3 miktarı ile birlikte artmaktadır. Cheng, Yang ve Lo [1999] sol-gel metodu ile hazırladıkları MCAS kompozisyonuna sahip camlarından geliştirdikleri cam seramiklerde kristalleşmenin kırılma mukavemeti üzerine etkisini çalışmışlardır. Sinterlenmiş MCAS cam seramiklerinde x-ışını difraksiyonu çalışmasıyla tesbit ettikleri gelişen kordiyerit ve anortit kristal fazlarının kristalleşme oranlarını ve ortalama kırılma mukavemetlerini sinterleme sıcaklığına ve zamanına bağlı olarak arttığını tesbit etmişlerdir. Ayrıca porozite içeren MCAS cam seramiklerinin ortalama kırılma mukavemetlerinin porozite miktarı ile exponansiyel olarak azaldığını tesbit etmişlerdir. Yang ve Cheng [1999] yaptıkları diğer bir çalışmada MCAS camına sinterleme işlemi ile yoğunluk kazandırmayı sağlamak üzere B_2O_3 ilavesinin etkisini çalışmışlardır. MCAS camını tamamen yoğunlaştırmak için gerekli olan sinterleme sıcaklığını artan B_2O_3 ilavesi ile birlikte düştüğünü gözlemlemişlerdir. Ayrıca artan B_2O_3 ilavesi ile MCAS camının yumuşama sıcaklığının düştüğünü saptamışlardır. Ayrıca aynı sinterleme sıcaklığı için ilave edilen B_2O_3 miktarının artması ile birlikte anortit ve kordiyeritin kristalleşme oranının ilk önce arttığını ve bir maksimuma ulaştıktan sonra azaldığını rapor etmişlerdir. Sonuç olarak; kordiyerit ve anortit kristalleşmesini engellediği için çok fazla B_2O_3 ilavesinin gerekmediği sonucuna varmışlardır.

Sung [1996] yaptığı bir çalışmada sitokiyometriden sapmış B_2O_3 , P_2O_5 ve/veya TiO_2 içeren kordiyerit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) cam seramiklerini hazırlamış ve bu cam seramiklerin yüksek sinterlenebilme kabiliyetine ve iyi mekanik özelliklere sahip olduğunu tesbit etmiştir. Sung [1996] sitokiyometriden sapmış B_2O_3 , P_2O_5 ve/veya TiO_2 ilaveler içeren kordiyerit cam seramiklerin; cam ergime ve kristalleşme sıcaklığı gibi çok daha düşük proses sıcaklıklarına sahip olduğunu ileri sürmektedir.

Ren-Guan Duan ve ark., [1999] MCAS cam sistemine Na_2O , TiO_2 ve CaF_2 ilavesinin kristalleşme üzerine etkisini çalışmışlardır. Hazırladıkları camlar üzerinden elde ettikleri diferansiyel termal analiz sonuçları bu camların iki adet egzotermik pik sergilediğini ve bununda ısıtım işlem sırasında en az iki farklı ana kristal fazın gelişeceğine işaret ettiğini ileri sürmüşlerdir. Hazırladıkları farklı ilaveler içeren camlara uyguladıkları ısıtım işlemler neticesinde elde ettikleri numuneler üzerinde gerçekleştirdikleri taramalı elektronmikroskobu (SEM) ve x-ışını difraksiyonu çalışmaları neticesinde önemli sonuçlar elde etmişlerdir. Bu sonuçlara göre D.T.A. dan elde ettikleri ilk egzotermik pik sıcaklığına fassit ($\text{Ca}(\text{Ti},\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$) kristal fazının ve ikinci egzotermik pik sıcaklığında anortit kristal fazının karşılık geldiğini tesbit etmişlerdir. MCAS cam sistemine Na_2O ve CaF_2 ilavelerinin fassit kristal fazının çekirdekleşme ve kristal büyümesini azaltma yönünde önemli rol oynadığı, fakat Na_2O ilavesinin anortit kristal fazının çekirdekleşme ve kristal büyüme üzerine herhangi bir net etkisinin olmadığı ancak CaF_2 ilavesinin anortit kristal fazının çekirdekleşmesi ve kristal büyümesini baskı altına aldığı ve kendisinin bir cam fazı olarak açığa çıktığı gözlemlenmiştir.

Lederer ve ark., [1998] ağırlıkça %8 'e kadar ZrO_2 içeren Mg-Ca-Si-Al-O-N camlarının kristalleşmesine çalışmışlardır. Kristalleşmenin $900-1000^\circ\text{C}$ sıcaklığın üzerinde gerçekleştiğini ve ana oksit fazlar olarak anortit ve spinel fazlarının geliştiğini ve zirkonya , azot içeriği kadar kristalleşme sıcaklığına bağlı olarak diopsit , gehlenit , ZrO_2 ve ZrN fazlarının, oksit-nitrit faz olarak sadece Mg-petalit fazının geliştiğini gözlemlemişlerdir. Azotun, zirkonyanın tetragonal formunu kararlı kıldığı ve elde edilen mikroyapının çok aşırı derecede ince taneli olduğunu rapor etmişlerdir. Sertlik ve kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerinin artan azot içeriği ile arttığı ve eş güdümlü olarak gelişen cam seramiğin mikroyapısından dolayısı ile camın ZrO_2 içeriğinden etkilendiği sonucuna varmışlardır.

Kuban, [1993] CMAS sisteminde hacim kristalleşmesi gösterecek bir kompozisyon seçerek bu kompozisyona kromit ve manyetit gibi çekirdeklendirici bileşenler ilave ederek verimliliklerini sınamış koyu yeşil renkte elde ettiği diopsit

kristal fazlı cam seramik malzemenin kimyasal dayanıklılık, sertlik ve mekanik mukavemet dğerleri açısından olumlu özellikler saptadığını göstermiştir.

Cam seramik malzemelerin potansiyel olarak uygulama alanı olduğu diğer bir bölümde biomalzemeler grubudur. Farklı türdeki silikat bazlı biyoaktif camlar [Hench, 1991, Hench & Anderson 1993] ve cam seramikler [Nakamura ve ark. 1985, Höland ve ark., 1985] arzu edilen bileşimlerde ve yapısal olarak uygun kristalleri ve miktarları cam içerisinde kontrol edilecek şekilde tasarlanabilecek tarzda geliştirilmiştir. Aynı zamanda silika-içermeyen kalsiyum fosfat bazlı camlar ve cam seramikler geliştirecekleri kristal fazları doğal kemiğe uyum gösterebildiğinden dolayı biyomalzeme olarak kullanım potansiyeline sahip malzeme olarak geliştirilmiştir. Zhang ve Santos [2001], $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ molar oranı 1.25 olan kalsiyum fosfat cam seramikleri üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmalarında cam karışımına az miktarlarda Na_2O , MgO ve TiO_2 ilave ederek bu ilavelerin apatit kristal fazı gelişimi üzerine etkisini mikroyapısal olarak karakterize etmişlerdir. X-ışını difraksiyon tekniğini kullanarak biyo uygunluk sağlayan $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ve çözünürlüğü daha yüksek olan Na- ve Ca içeren fazları mikroyapı içerisinde tespit etmişlerdir. Geliştirdikleri cam seramiklerin kemik tedavilerinde kemik yerine kullanılabilecek türde malzemeler olduklarını iddia etmektedirler.

Düşük ısısal genleşme katsayısı, yüksek ısısal şok direnci ve düşük dielektrik sabiti değerine sahip olmalarından dolayı kordiyerit ($2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$) ve anortit ($\text{CaO}. \text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) ve bu fazların karışımları; motorlardaki ve gaz türbinlerindeki endüstriyel ısı dönüşürücülerdeki yanma gazlarının dönüşümünde kataliz destekleyicileri gibi geniş uygulama alanlarında kullanım potansiyeline sahiptirler. Bu yönüyle anortit bazlı cam seramik sistemi bizim bu tez çalışmamızın konusu olmuştur. Anortit bazlı seramik ve cam seramik malzemeler üzerine çalışmalar özellikle son yıllarda ivme kazanmıştır. Boudchicha, Achour ve Harabi [Boudchicha ve ark. 2001] çalışmalarını kaolonit ve doloma başlangıç hammaddelerini kullanarak kristalleşmiş anortit bazlı seramik elde etmek üzere yoğunlaştırmışlardır ve yüksek yoğunluk

değerindeki anortit bazlı seramiğin 1350°C nin üzerinde sinterleme ile elde edilebileceğini savunmuşlardır.

Wittman ve Zanutto [2000] ise anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) camlarındaki yüzey kristalleşmesinin araştırmasını klasik çekirdekleşme teorilerinden faydalanarak nicel ve nitel sonuçlar elde edecek şekilde gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında anortit camında heterojen çekirdeklenmenin baskın çekirdeklenme mekanizması olduğunu gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak yüzeyler arası yeniden yapılanmanın hem cam yüzeyindeki ve cam dahilindeki kristal büyümesini kontrol eden mekanizma olduğunu ve bu sonuçların daha önce kordiyerit bazlı camlar üzerine yapılan çalışmaların sonuçları ile benzeştiğini ileri sürmüşlerdir.

Liu ve ark., [1999] ise anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) camlarındaki faz ayrışmasını elektrik alan uygulanması tekniği ile detaylı olarak çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar; harici olarak uygulanan elektrik alanının camdaki faz ayrışmasını hızlandırdığını ve bunun da damlacık fazların farklı boyutlarda oluşmasını sağladığını göstermiştir.

3. TEORİK BİLGİ

Bu bölümde; tezimizin çalışma konusu itibarıyla yaptığımız deneysel çalışmaların hangi teorik temellere dayandırıldığının ve konunun daha iyi anlaşılması açısından camlar, cam-seramikler ve cam seramik elde edilmesindeki proseslerden olan kristalleştirme ve camların sinterlenmesi hakkında açıklayıcı teorik bilgilere yer verilecektir.

3.1. Cam Seramikler

Camlarda çekirdekleşme ve büyüme kinetiğini incelemenin bir amacı cam seramik malzemelerin oluşumunu ve bu oluşuma etki eden kinetik faktörleri anlamaktır. Cam seramik malzemeler, kristalleşmeye uygun camların kontrollü yöntemlerle kristalleştirilmesi sonucu üretilen malzemelerdir. Kontrollü kristalleştirme camların ısıtılma işlemi tabi tutulmasıdır ve iki kademedir oluşur. İlk kademede camlar çekirdeklenir ve ikinci kademede bu çekirdekler kristal olarak büyütülürler. Camlar ergitildikten, istenilen şekil verildikten ve temperleme işlemi ile kalıntı gerilimleri giderildikten sonra ısıtılma işlemlerden geçirilerek mikrokristaller içeren cam seramik haline dönüştürülür. Elde edilen nihai ürünün kristal boyutları çok küçük olup μm civarındadır. Kontrollü kristalleştirmede dikkat edilmesi gereken en önemli nokta; iç yapının çok etkili ve bütün numune boyutunca homojen bir şekilde çekirdeklenmesi ve bunun devamında çok küçük boyutlarda ve çok sayıda kristallerin oluşturulmasıdır. Cam seramikler gelişigüzel yönlendirilmiş kristallerden oluşur ve az miktarda kalıntı cam fazı içerirler. İç yapılarında boşluklar, mikroçatlaklar ve porozite ihtiva etmezler. Dolayısıyla üstün özelliklere sahip bir mikroyapıya sahiptirler. Çok homojen mikroyapıda olup değişik kimyasal aşındırıcı ortamlara karşı dayanıklılığı yüksek olup, arzu edilen durumlara göre sıfırın altında (negatif) ısısal genleşme katsayısına sahip olabilecek şekilde dahi özellik kazandırılması mümkündür. Çok düşük ısısal genleşme katsayısına sahip olabilmeye özelliği ile çok yüksek derecede ısısal şoklara dayanıklı olabilmemesinin yanında bu malzemelere aynı zamanda yüksek ısısal genleşme katsayısına sahip metallerle kombine edilebilecek kadar yüksek ısısal genleşme katsayısı sağlama davranışı da

kazandırılabilir. Cam seramikler geleneksel metodlar ile üretilen seramiklere göre çok daha kolay şekil verilebilir ve camların saydamlığından dolayı ısıtılma işleminden önce ihtiva edebileceği hasarlar önceden tespit edilip giderilebilir. Ayrıca ısıtılma işlemleri sırasında boyutlarında gözle farkedilemeyecek kadar az sapmalar olur. Dolayısıyla şekilleri bozulup deforme olmazlar.

3.1.1. Camların Tanımı ve Oluşumu

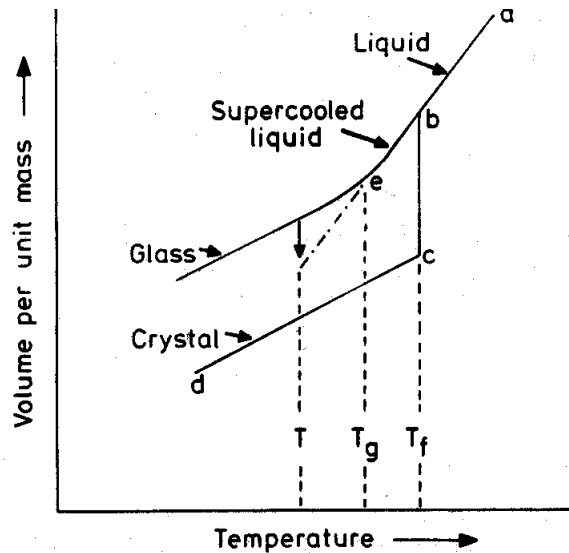
Cam sözcüğünün anlamı son yüzyılda yapılan çalışmalara paralel olarak çok değişmiştir. Değişik bakış açılarına dayanarak camın tanımı bilimsel yayınlarda değişik olarak verilir. Bizde camın özelliklerini gözönüne alarak şöyle bir tanım yapabiliriz: ***Cam, sıvı halden soğumaya başlarken kesinlikle herhangi bir sıcaklıkta kristalleşme veya birden fazla faza ayrışma gibi bir süreksizlik göstermeyen ve aynı zamanda soğuma ile birlikte viskozitesinde sürekli bir artış olan amorf katı haldir.***

Elementlerin ve bileşiklerin çoğunluğu ergitildikleri halde suyun sahip olduğu viskozite değerine yakın veya eşit viskozite değerlerine sahiptirler (10^{-2} Pa s). Ergimiş maddenin soğutulması sırasında, donma noktasında veya az altındaki noktada kristalleşme hızlı bir şekilde meydana gelir. Fakat bir kaç malzeme vardır ki bunlar ergitilip sıvı eriyik oluşturdıkları zaman biraz daha fazla viskoz olurlar (viskoziteleri yüksek olur). Yüksek viskozite değeri; atomların yada moleküllerin ergimiş sıvı eriyik içerisinde, uygulanan stres altında birbirlerine göre nispi hareket etmelerinin kolay olmadığı anlamını taşır. Donma noktasının altına soğutma sırasında kristalleşme meydana gelir fakat bu kristalleşmenin oranı yukarıda bahsedilen birinci grup malzemelere oranla daha düşüktür. Kristalleşme prosesi yapısal değişiklikleri ihtiva eder. Örneğin; atomların birbirine olan nispi konumları yeniden düzenlenir. Basit bir ifade ile, ergimiş sıvının nispeten yüksek viskozite değeri ve düşük oranlı kristalleşme olayının her ikisinde bu malzemeler içindeki atomların yeniden düzenlenmesine olan karşı direncin de çok yüksek olması sonucunu doğurur.

Eğer kristalleşme oranı yeterince düşük ise, kristalleşme meydana gelmeden, ergimiş sıvıyı donma (katılaşma) noktasının altına kadar soğutmak mümkündür. Ergimiş sıvı soğudukça viskozite de artmaya devam edecektir. Katılaşma noktasının altındaki bu viskoz sıvı **süper soğutulmuş-sıvı** olarak adlandırılır. Bunu cam olarak isimlendirmek doğru olmayacaktır. Daha fazla soğutma ile viskozite değeri daha yüksek değerlere ulaşır. Bu yüksek viskozite değerinde malzemenin mekanik özellikleri ideal bir elastik katı malzemenin mekanik özelliklerine çok yakın değerlere yaklaşması şeklinde sonuçlanır. Bu durumdaki viskozite değeri en azından 10^{12} - 10^{13} Pa s değer seviyelerinde olur. Bu katı malzemede bir camdır.

Cam üretiminde teknolojik proses takip edildiğinde fiziksel ve kimyasal açıdan belirli özelliklerin davranışları izlenir. Yüksek sıcaklıktaki cam eriyiğinden yani sıvı bir fazdan yola çıkarak hacimsel davranışların izlenimi Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

Bir eriyiğin soğutulmasında genelde hacimsel azalma görülür. Şekil.3.1’de gösterilen hacim-sıcaklık diyagramı, aşırı soğutulmuş bir sıvıdan bir cama olan dönüşüm tartışılırken faydalıdır.



Şekil. 3.1. Camı - Sıvı ve Katı Hal Durumları Arasındaki İlişki.

Eğer ergimiş bir sıvı soğuma sırasında kristalleşirse, bu genellikle ergime noktasındaki T_f , yoğunluk değerinde farkedilebilir belirli bir artışta beraberinde getirir. Eğer ergiyik aşırı-soğutulur ise (kristalleşme olmaksızın) yoğunluk değerinde böyle bir değişim olmaz. Hacim Şekil 1'deki be doğru çizgisi boyunca azalır. Soğuma sırasında hacimdeki azalmanın sebeplerinden biri atomik vibrasyon hareketinin genliğinin azalması ve diğeride sıcaklığın azalması ile eriyiğin yapısında meydana gelen değişimdir. Bu değişim, sıcaklığın düşmesi ile yapının daha sıkı, kompakt hale gelmesi ile sonuçlanır. Ergime noktası T_f , sıcaklığına yakın sıcaklıklardaki yapısal değişimler çok hızlı bir şekilde meydana gelebilir ve malzemenin sıcaklığında meydana gelen herhangi bir değişimi takip edersine olaylar anında meydana gelmesi şeklinde ortaya çıkar. Sıcaklığın düşmesi ile beraber viskozitedeki artış nedeni ile yapısal değişimler çok yavaşlayan hızlarda meydana gelir ve sonuçta viskozite öyle yüksek bir değere ulaşır ki bu noktadan itibaren daha fazla herhangi bir yapısal değişim mümkün olmaz. Şekil 1'deki hacim-sıcaklık diyagramındaki eğrinin eğiminde bir azalma ortaya çıkar (e noktası). Sıcaklığın daha fazla düşürülmesi ile açığa çıkacak hacimdeki azalma miktarı hemen hemen tamamıyla atomik vibrasyon hareketinin genliğinin düşmesinden kaynaklanır.

Eğrinin eğimindeki değişimin meydana geldiği sıcaklık **dönüşüm sıcaklığı** veya **cam geçiş sıcaklığı** T_g , olarak adlandırılır. Sade bu T_g , sıcaklığının altındaki malzemeyi cam olarak tanımlamak doğru olacaktır. Bu T_g , sıcaklığında meydana geldiği düşünülebilen aşırı-soğutulmuş sıvıdan cama olan değişim ani bir değişim değildir ve aynı zamanda herhangi belirli bir cam için bu T_g , sıcaklığı tam olarak kesinlikle çok iyi tanımlanmış bir sıcaklık değildir. Gerçekte "**dönüşüm aralığı**" terimi "**dönüşüm sıcaklığı**" terimine nazaran daha sıklıkla kullanılır. Eğrinin eğimindeki değişimin meydana geldiği sıcaklığın, soğuma hızı oranının azalması ile birlikte azaldığı bulunmuştur. Ve hatta eğer bir cam T_g , sıcaklığının çok az altındaki bir sıcaklıkta tutulursa camın hacmindeki azalma yavaşlar taki Şekil 2. 1'de noktalı şekilde gösterilen çizgideki bir noktaya ulaşana kadar. Bu noktalı çizgi; aşırı soğutulmuş sıvının büzülme eğrisinin extrapolasyonudur.

Noktalı çizgiye yaklaşıldıkça hacimdeki değişim oranı azalır. Örneğin, camın yapısının dengeye ulaşması gibi "**konfigürasyon**" ki buda T sıcaklığındaki aşırı-soğutulmuş ergiyeğin karakteristik özelliğidir. Bu denge konfigürasyonu diğer sıvı-benzeri yapılara ve konfigürasyonlara nazaran daha düşük bir serbest enerjiye sahiptir. Fakat, şüphesizki bu malzeme içindeki atomların veya moleküllerin T sıcaklığındaki mümkün olan en düşük serbest enerjiye sahip olacak şekildeki düzenlenmeleri anlamına gelmez. T_f , ergime noktası altındaki herhangi bir sıcaklıktaki mümkün olan en düşük serbest enerjiye sahip düzenlenme kristal malzemelerdeki atomsal veya moleköl düzenlenmeleridir. Fakat T_g 'nin belirli miktarda altındaki sıcaklıklarda; sıvı benzeri camın atomik yapısı, kristalin malzemelerin bir karakteristik özelliği olan düzenli atomik yapısı haline değişebilme oranı son derecede yavaştır. Dört yada beş bin yıl önce üretilen ilk cam ürünlerinin üretildikleri ilk güne göre şimdi daha fazla kristalin olduklarına inanmak için herhangi bir sebep yoktur. Belirli bir T sıcaklığında denge şartlarındaki konfigürasyona sahip bir cam söylenildiği üzere *metastable-denge* hal-durumunda bulunur.

Camın ne çeşit bir yapıya sahip olduğunu açıklamak için bu noktada katı ile sıvı hal arasındaki ilişkinin incelenmesinde fayda vardır. Sıvılarda yapılan x -ışını difraktometresi ölçümleri bir derecede düzenlilik göstermektedir. Bu yüzden sıvıların yapısız olduğu söylenemez ve moleküllerin herhangi bir şekilde gruplaşması söz konusudur. Sıvıdaki yapı üniteleri, aynı katı-kristal halindeki gibidir. Fakat düzenli şekilde tertipli değildirler. Lokal bölgeler, komşularına nazaran yapılarında daha az serbest enerji soğururlar. Bu lokal bölgeler tüm uzay kafesine yayılmadıklarından malzeme içerisindeki serbest enerjileri (ΔG), en küçük bölgeler halinde metastabl fazlar oluştururlar. Bu yüzden sıvı kısa mesafeli düzen gösterir uzun boyutlarda düzenli değildir. Kristal katılar ise hem kısa mesafede hemde uzun mesafede düzene sahiptir ve katının tüm uzay kafesi boyutunca bir düzenlilik vardır.

Sıvı halin, cam ve kristal halin arasındaki ilişkinin açıklanmasında eriyiğin soğutma esnasında neye maruz kaldığı esas alınır. Kristalleşen bir malzemenin sertleşmesinin belirli bir sıcaklıkta ve eşgüdümlü bir hacim değişimiyle meydana

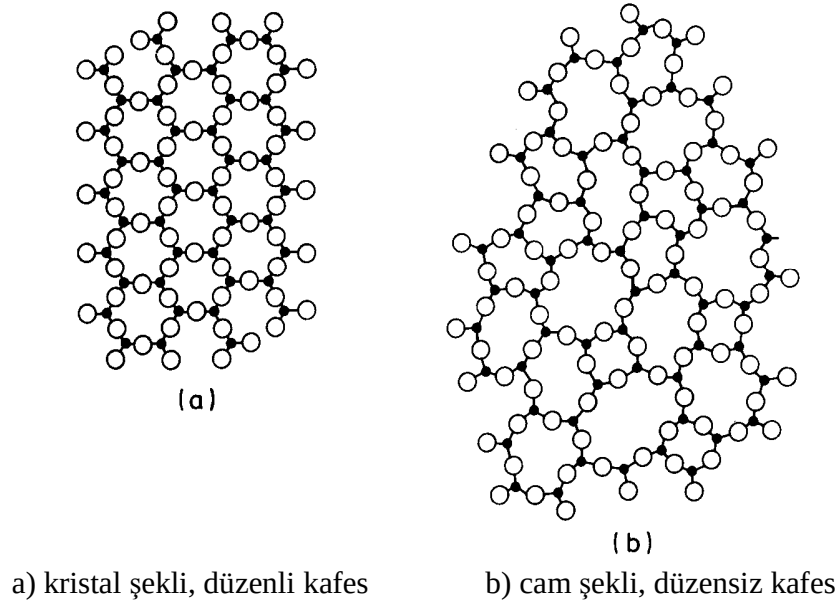
geldiği, cam haline soğutulabilen bir malzemede ise sürekli bir hacim değişiminin izlenimi görülür. Böylece cam hali sıvı halinin devamıdır ve normal sıvı halinden yüksek viskozite değeri ile ayırt edilir. Bu esasta camın aşırı soğutulmuş sıvı olarak yorumlanabilmesi açıktır, zira eriyik, kristalleşmenin olabileceği sıcaklık bölgesi boyunca soğutulmuştur ve sıvıya benzeyen yapısını korumuştur. Camın sıvıya benzeyen yapısını tasdikleyen bir çok özelliği vardır; örneğin saydamlığı, x -ışını difraktometresinin sıvı hali ile benzerliği, izotropik özellikleri ve elektrolit iletken olarak davranışları gibi.

Camların yapısı ve cam oluşumunun/oluşturmanın şartları hakkında bir çok hipotezler geliştirilmiştir. Bunların en önemlisi Zachariansen'in ileri sürdüğü fikirlerdir. Zachariansen kendi başına cam oluşturabilen oksitlerin karakteristiğini incelemiş ve cam yapının gelişigüzel kafes teorisini geliştirmiştir. Konumuzun dışına fazla çıkmamak için bu hususlara burada yer verilmemiştir. Hangi şartlar altında camın oluşabileceğine genelde şu cevap verilebilir. Eğer kristal ve çekirdek oluşum hızı sıfır veya çok düşük ise veya bunların maksimumları birbirinden uzak ise cam oluşumu mümkündür. Yeterli soğutma hızı temin edilebildikçe genelde her malzeme cam olarak elde edilebilir, örneğin metalik camlar. Şekil 3.2'de SiO_2 'in düzenli bir kristal kafesinin yapısı ile düzensiz gelişigüzel cam kafesin yapısı gösterilmiştir.

Kendi başına cam kafesi oluşturabilen en önemli oksitler; SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_5 , Ge_2O_3 olup kafesi modifiye edebilen oksitler de Na_2O , K_2O , Li_2O , MgO , CaO , BaO tir. Ara oksitler ise Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 ve BeO dir.

Camların diğer bir üretim yöntemi ise sol-jel tekniğidir. Bu yöntemin geleneksel cam üretimine karşın farkı yüksek sıcaklıklarda eriyikten değilde oda sıcaklığında çözeltilerden yola çıkmasıdır. Bu yüzden bu yöntem soğuk metod olarakda tanımlanabilir. Başlangıç malzemeleri olarak genelde alkoksitlerin alkolik çözeltileri ve metal tuzlar kullanılır. Su, asit veya alkol ile karıştırılarak hazırlanan çözeltiler hidrolize ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu jel haline dönüşür ve jeller ısıtma işlemine tabi

tutularak cam haline dönüştürülür. Bu metod ile kompakt camların elde edilmesinde zorluklar vardır.



Şekil.3.2. SiO₂ Kafesinin Şematik Gösterimi

Hidrolize ürünlerin ve organik kalıntıların kurutma esnasında uzaklaştırılmasında numunede çatlaklar oluşur. Soljel yöntemi ile elde edilen amorf tozların preslenip sinterlenerek cam seramik üretilmesi mümkündür. Sol-jel tekniğinin geleneksel cam üretimine avantajları; başlangıç malzemeleri çok temiz olup molekül bazında karıştırma olduğundan çok saf ve homojen camların elde edilmesi ve çok daha düşük sıcaklıklarda camların üretilmesidir. Ayrıca normal yollarla elde edilemeyen özel yeni camlar elde edilebilir.

3.1.2. Cam Seramik Oluşumu

Giriş bölümünde cam seramik malzemelerin camların kontrollü kristallendirme yolu ile elde edilen çok kristalli malzemeler olduğundan bahsetmiştik. Bu malzemelerde genellikle 1(μm'den daha küçük kristaller (tane boyutları) tüm malzeme hacminin

yaklaşık %96 ile %98'ini kapsamaktadır. Bu küçük kristallerin yanı sıra artık kalan cam fazlarda bulunmaktadır. Bu malzemelerin üretiminde geleneksel cam şekillendirme yöntemleri kullanılır. Ürünlerde bir çok sebepten ötürü küçük taneli kristallerin oluşması arzu edilir. Bu tür istenen büyüklüklerde ve düzenlerde kristal oluşumunu sağlamak için bir santimetreüp hacimde yaklaşık 10^{12} - 10^{15} çekirdek oluşumu gerekir. Bu yoğunlukta ve çoklukta çekirdek sıklığı elde etmek için cam seramik ergitme ve şekillendirme süreci sırasında çeşitli katışıklar kullanılır. Çekirdeklendirici katışık malzemelerin içerisinde en önemlileri TiO_2 , ZrO_2 ve P_2O_5 'dir. Yine Pt grubu ile bazı fluoritler de kullanılmaktadır. Bu malzemelerin faz çökelmeleri sırasında kristal, bir veya birden fazla faz oluşturur. Cam seramik malzemeler için genelde kullanılan katışık miktarları ağırlıkça yaklaşık olarak şöyledir: TiO_2 :%3-11, ZrO_2 :%4-5, P_2O_5 :%2-5, Cr_2O_3 :%2-5. Bazı durumlarda ZrO_2 ile TiO_2 ve Cr_2O_3 ile TiO_2 birlikte kullanılır. Yine Pt grubu malzemeler ile fluorir gibi çekirdeklendiriciler çökelme prosesi sırasında kristal bir çekirdek fazı oluştururlar.

Değişik ortamlarda kullanılan çekirdeklendirici, malzemelerle birlikte ana kristal fazı veya fazları çekirdeklenen fazın üzerinde veya etrafında büyürler. Bu büyümenin morfolojisi çeşitli biçimlerde örneğin dendritik, spiral ve lameller biçiminde olur.

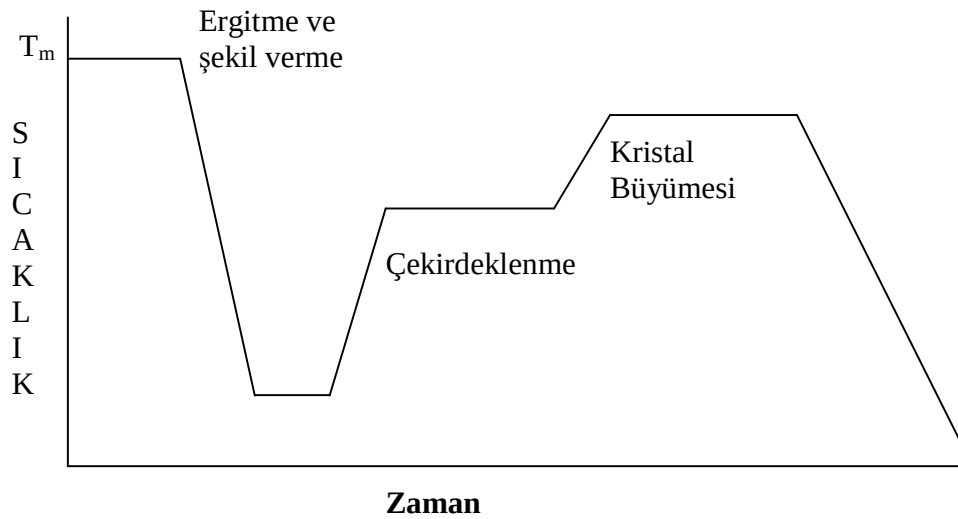
Çekirdeklenme prosesi esnasındaki faz ayrışması çeşitli faktörlerle ilişkilidir. Bunların arasında :

- 1) Yüksek hareketliliği olan ve bundan ötürü kristalleşme için itici gücün fazla olduğu amorf faz ve bu fazın empirik olarak belirlenen çekirdeklenme kristalleşme sıcaklık aralığında hızla çekirdeklenmesi.
- 2) Faz ayrışması olan bölgelerde ikinci faz sınırlarının ortaya çıkışı
- 3) Heterojen çekirdeklenme için gereken yeni çekirdeklenme yüzeylerinin belirlenmesi gibi faktörler vardır.

Deneysel anlamda oksit türü çekirdeklendiricilerin cam seramiklerde oynadığı rolü kantatif olarak tespit etmek oldukça güçtür. Örnek vermek gerekirse TiO_2

çekirdeklendirici katılmış $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ cam seramik malzemelerde çekirdeklenme ile birlikte faz ayrışması da olur ama çekirdeklenmenin etkili olduğu bölge 50 Å mesafesini aşmaz. Yine buna benzer sistemler için geçirimli elektron mikroskobu (TEM) veya taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları sonucu çekirdeklendirici ve etrafında oluşan fazlar ve bunların morfolojileri belirlenir.

Cam seramik malzemeleri üretmek için kullanılan en klasik yöntem sıcaklık zaman ilişkisini kullanarak cam ana fazını kontrollü bir şekilde kristalleştirmektir. Aşağıdaki Şekil.3.3. bu sıcaklık–zaman ilişkisini göstermektedir.



Bu şekilden de görüldüğü gibi malzeme çok yüksek sıcaklıklarda ergitilir ve şekillendirilir. Daha sonra düşük sıcaklıklara belirli bir hızla soğutulunca malzeme homojen bir hale gelir. Bundan sonra numune termal şok özelliği göz önüne alınarak yavaşça ısıtılır ve belirli bir çekirdeklenme sıcaklığında tutulur. Bu sıcaklıkta tipik vizkozite değerleri yaklaşık 10^{11} ile 10^{12} Poise dolayındadır. İlk oluşan çekirdek boyutu 30-70 Å arasında değişir.

Çekirdeklenme sürecini takiben malzeme ana kristal fazların büyümesine etki etmek amacı ile daha yüksek sıcaklığa ısıtılır. Büyüme için seçilen en yüksek sıcaklık ve büyüme teorisine göre bunun böyle olmasını belirtmekle birlikte, çekirdeklenme ve büyüme etki eden faktörlerin sadece zaman ve sıcaklık olmadığını, çekirdeklenme ve büyüme için seçilen sıcaklıkların yakınlarında gerçekleştirilen ısıl çevrim sürecinin de büyük rol oynadığını söylemeliyiz. Bu ısıl çevrimin adedi ve eşit olmayan aralıklarda gerçekleştirilmesi cam seramik malzemelerdeki iç gerilmelerin giderilmesi ve tanecik sınırlarına taşınarak sünek deformasyonlara yol açması son yıllarda araştırmacılar tarafından keşfedilen çok önemli bir bulgudur. Bu ısıl çevrim olayını Şekil.3.3’de çekirdeklenme ve büyüme sıcaklığı dolayında şematik olarak görebiliriz. Bir çok ticari cam seramik malzemenin üretiminde uygulanan sıcaklık–zaman süreçleri ile malzemede yaklaşık %90-%98’lere varan kristalleşme ve 0.1 ile 1 µm arasında değişen kristal boyutu elde edilir.

3.1.3. Aşırı Soğutulmuş Sıvıdaki Çekirdekleşme ve Kristalleşme Prosesi

3.1.3.1. Sıvılaşma Sıcaklığı

Cam oluşturan ergiyiklerin çoğu; eğer sıvılaşma sıcaklığının hemen altındaki bir sıcaklıkta, dakikalar ile saatler arasında değişen bir zaman periyodunda ısıtıldıkları zaman bir miktar kristalleşme belirtileri gösterirler. Sıvılaşma sıcaklığı; bu sıcaklığın altında tek bir sıvı fazın termodinamik olarak daha fazla dengede olmadığı bir sıcaklıktır. Eğer iki veya daha fazla bileşenlerden meydana gelen bir ergiyik sıvılaşma sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa kadar soğutulursa, genelde tümünden kristalleşmez. Denge durumuna ulaşıldığı zaman; genellikle bir sıvı ve katı bir kristal faz karışımını içerir. Sıvılaşma sıcaklığı; sıcaklık ile birlikte karmaşık bir şekilde değişim gösterir. $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2$ sisteminin bir kısmını içeren Şekil.3.4. bunu gösterir.

Bu; sadece sıvılaşma sıcaklığının kompozisyon ile değişimini değil fakat aynı zamanda oluşan kristal fazlarının da gösteren bir faz diyagramıdır. Cam oluşum bölgesi

sıcaklığını ve aynı zamanda ergiyeğin viskozitesini arttırırlar. Bu sebeple; düz cam veya şişe gibi değişik kapların üretimi için kullanılan, ticari amaçlı bir soda-kireç-silika camı yaklaşık 950°C gibi bir sıvılaşma sıcaklığına sahip olacak ve bu camı yeteri derecede homojen ve gaz kabarcıklarından arınmış şekilde, kabul edilebilir bir zaman sürecinde üretmek için de 1400-1500°C aralığındaki sıcaklıklara çıkmak gerekecektir.

Cam teknolojistlerin ilgilendiği bir çok sistemlerin faz diyagramları belirlenmiştir ve bu faz diyagramları Amerika Seramik Derneği tarafından çok değerli derlemeler haline getirilen yayınlanlardan kolaylıkla temin edilebilir (Levin ve ark. 1964, 1969, 1975).

3.1.3.2. Çekirdekleşme ve Kristal Büyümesi

Sıvılaşma sıcaklığının altındaki bir ergiyik içinde optiksel olarak görülebilir boyuttaki kristallerin oluşum prosesi; üzerlerinde daha büyük kristallerin büyüyebileceği merkezler gibi davranan çekirdeklerin var olmasını gerektirir. Bu çekirdekler; genelde mikroskobik boyuttan daha küçük boyuttaki kristal olan bölgelerdir. Bunlar; eğer ergiyeğin sıcaklığı sıvılaşma sıcaklığının yeteri kadar altında ise ergiyik içerisinde kendiliğinden oluşurlar. Bu durumda biz homojen çekirdekleşmeden bahsetmiş oluruz. İleride biraz daha detaylı olarak tanımlanacak nedenlerden ötürü; bazı durumlarda belirli maddeler küçük yüzde miktarlarında cam harmanına ilave edilirler. Bu maddeler; soğutulduğu zaman, ergiyikten kolayca çökerler ve çok yüksek bir yoğunlukta çekirdek oluştururlar. Daha sonra ergiyikten büyüyen kristaller; çekirdekten tamamıyla farklı bir kompozisyona sahip olurlar. Sonuç olarak; ergiyik içerisinde istem dışı olarak var olan; refrakter parçacıkları, tamamıyla ergimemiş madde parçacıkları ve ergiyik yüzeyi üzerindeki toz parçacıkları gibi yabancı maddelerden kristallerin gelişerek büyüdüğü durumlar vardır. Çekirdeklerin; kendiliğinden ergiyeğin ana bileşenlerinden oluşmadığı ancak ya kazara yada dizayn gereği yapıda mevcut olan bir yabancı madde gibi algılanması durumlarında biz heterojen çekirdekleşmeden bahsederiz. Bir cam parçası; hava ortamında, geçiş-aralığı sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklığa ısıtıldığı zaman, kristallerin cam yüzeyindeki çekirdeklerden büyümesi heterojen çekirdekleşmenin

sıklıkla karşılaşılan bir biçimdir. Daha sonra kristalleşme; sıklıkla iğnesel şekilli kristaller ile yüzeyden içeriye doğru büyüyerek devam eder. Genellikle; kristaller o kadar çok sayıdadırlar ki sonuçta; bunlar yüzeyi kaplayan ve saydam olmayan beyaz bir tabaka oluştururlar. Bu; camın görüntü kalitesini düşürür ve aynı zamanda mukavemetini de düşürür. Böyle bir devitrifikasyon bir kusur gibi görülür. Buna rağmen; cam ergiyiklerinde kasten teşvik edilen kontrollü çekirdekleşme ve kristal büyümesi; yüzyıllardır bilinen altın-yakut camlarından, geçen son yirmi kırk yıl içerisinde geliştirilmiş ve cam-seramik olarak adlandırılmış olan yeni bir sınıf malzemeye kadar değişen aralıktaki çok farklı faydalı malzemeleri üretmek için şimdi yaygın olarak kullanılır.

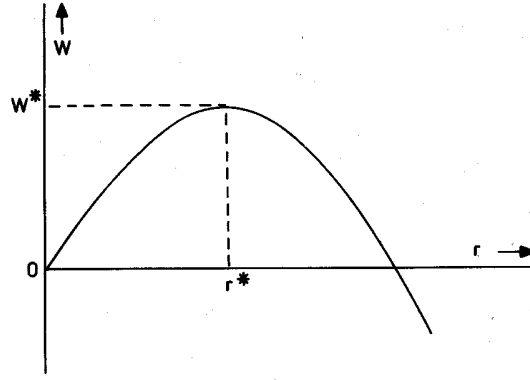
3.1.3.3. Çekirdekleşme Mekanizmaları

Burada çekirdekleşme mekanizmaları hakkında sadece özet bilgi verilmekle yetinilecektir. Burada verilecek bilgiler; tamamıyla tek-bileşenli bir sistemdeki homojen çekirdekleşme ile sınırlandırılmıştır.

Sıvı kristalleştiği zaman ΔG 'nin her bir molünün serbest enerjisinde bir azalma meydana gelir. Eğer malzemenin sadece bu hacim özelliğinin etkisi düşünülürse, r yarıçapındaki küresel şekilli kristal olan bir bölgenin oluşumunda serbest enerjideki azalma $4\pi r^3 \cdot \Delta G / 3V_m$ kadardır. Buradaki V_m molar hacimdir. Ancak; aynı zamanda kristal ve onu çevreleyen sıvı arasındaki arayüzeyin, yüzey enerjisinin katkısında hesaba katılmalıdır. Eğer bu; her bir birim alan için σ ise; kristal oluşumunda serbest enerjideki net değişim;

$$W = 4\pi \cdot r^3 \cdot \frac{\Delta G}{3V_m} + 4\pi \cdot r^2 \sigma \quad (2.1)$$

Şekil.3.5. W 'nin r ile değişimini gösterir.



Şekil.3.5. Çekirdek Oluşumundaki Serbest Enerjinin Değişimi

r 'nin r^* den daha küçük olduğu zamanlarda; W , r ile birlikte artar. Sonuç olarak; eğer kristal olan bölge tekrardan erirse sistemin serbest enerjisi azalacaktır. Termodinamik olarak kararsız olan bu çok küçük kristalin bölgeler "*embiriyolar*" olarak adlandırılırlar. Bunlar; sıvı yapısı içerisindeki rasgele dalgalanma hareketlerinin bir sonucu olarak anbean meydana gelirler fakat bunlar oluştukları gibi hızlıca da yokolurlar. Eğer meydana gelen bir dalgalanma hareketi, r^* den daha büyük yarıçaplı bir kristal olan bölge üretirse bir *embiryo* kararlı bir *çekirdek* olacaktır. W 'nun geçtiği bir maximum değerine karşılık gelen r^* ın değeri alışlagelmiş bir yolla yani (3.1) nolu eşitliğin, r^* ye bağlı olarak türevinin alınması ve sonucun sıfıra eşitlenmesi ile belirlenir. Buda şunu verir:

$$r^* = -2\sigma.V_m / \Delta G \quad (3.2)$$

Bu kritik boyuttaki bir çekirdeğin oluşumu ile birlikte açığa çıkan serbest enerjideki, W^* , artış; r^* ın bu değerinin (3.2 eşitlik) eşitlik (3.1) deki yerine konulması ile elde edilir. Buradan:

$$W^* = 16.\pi.\sigma^3.V_m^2 / 3.\Delta G^2 \quad (3.3)$$

En azından sezgisel olarak şu aşikar olmalıdır ki; serbest enerjideki bir artışı içerdiğinden dolayı, kararlı bir çekirdeğin oluşumu hem zaman içinde ve hemde sıvı tarafından doldurulmuş alan içinde nispeten nadiren gelişen bir olaydır. Buna rağmen; kritik boyuta ulaşmış bir çekirdek bir kez oluştuğunda; onun daha fazla büyümesi serbest enerjideki bir azalma ile sonuçlanacaktır. İstatistiksel termodinamik üzerine temellendirilen düşünceler; serbest enerjide bir artışa neden olacak termik dalgalanmaların olasılığının Boltzmann eşitliği ile verilen W^* 'a eşit veya ondan daha büyük olduğunu gösterir.

$$p(W^*) = \exp\left(-W^*/R.T\right) \quad (3.4)$$

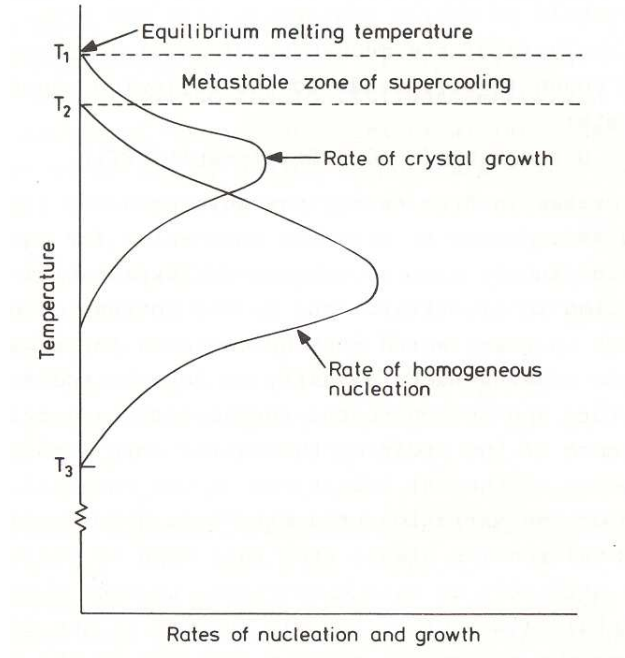
bu eşitlikteki R , gaz sabitidir. Bu yüzden; çekirdeğin oluştuğu oran $p(W^*)$ 'a orantılı olacaktır. Ergime noktasında, T_m , ΔG sıfırdır. Bundan dolayı (W^*) sonsuz büyüklükte olacağından (3.3) nolu eşitlik; $p(W^*)$ ve çekirdekleşme oranının sıfır olacağını gösterir. Belirli basitleştirilmiş varsayımlar altında; $\Delta G = -\Delta H_f(T_m - T)/T_m$ olacağı gösterilebilir. Burada ΔH_f fizyon ısısıdır. Eğer bu terim (3.3) nolu eşitlikteki yerine konulursa ve buradan W^* için elde edilen sonuçta (3.4) nolu eşitlikteki yerine yerleştirilirse; $p(W^*)$ için, ergime noktasının, T_m , altında, sıcaklığın azalması ile $p(W^*)$ 'nın çok hızlı arttığını gösteren bir eşitlik elde edilir. Bununla birlikte; kristal olan bir çekirdeğin oluşumu; ergiyik içerisinde bazı yapısal yeniden-düzenlenmeleri içerir, ve bu yeniden-düzenlenmeleri zorlaştıran, enerji engelini aşabilmeleri için de atomlar ve moleküllerin yeteri miktarda termik enerjiye sahip olmalarını gerektirir. Yapısal yeniden-düzenlenme oranı; bir Arrhenius oran faktörü, $\exp(-\Delta G_D/RT)$, ile orantılıdır. Burada ΔG_D yeniden-düzenlenme prosesinin aktivasyon enerjisidir. Aktivasyon enerjisi genelde sıcaklık ile sadece nispeten yavaşça değişmesinden dolayı oran faktörü; sıcaklığın düşmesi ile birlikte azalır.

Kısaca özetler isek; çekirdeğin oluştuğu oran; bir termodinamik faktör ve bir de

kinetik faktör olmak üzere iki faktöre bağlıdır. Sıcaklık düşürüldükçe; termodinamik faktör artar, kinetik faktör azalır. Çekirdekleşme oranı için nihai eşitlik, I ,

$$I = A \cdot \exp\left(-\frac{W^*}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right) \quad (3.5)$$

dir. Burada A bir sabittir. I 'nın T 'ye göre çizilmiş bir grafiği Şekil 3.6'da gösterilen şekle sahiptir.



Şekil.2.6.Sıcaklığın Çekirdekleşme ve Kristal Büyümesi Oranları Üzerine Etkisi

I 'nın T ile değişiminin deneysel ölçümleri bu şekildeki gibi bir eğri verir, fakat çekirdekleşme yoğunluğunun teorik ve deneysel değerlerinin detaylı karşılaştırılmaları genelde mümkün değildir. Çünkü; I 'yı belirleyen bazı fiziksel parametrelerin, örneğin; arayüzey enerjisi değeri, σ , ve aktivasyon enerjisi, ΔG_D , değerlerini elde etmek zordur. Eğer deneysel olarak gözlemlenebilecek en düşük çekirdekleşme oranının $1\text{cm}^{-3} \text{sn}^{-1}$

olduğu kabul edilir ise, ergiyik T_f 'in ölçülebilir bir miktar altındaki sıcaklıklara soğutulana kadar herhangi bir çekirdekleşme gözlemlenmeyecektir.

Bu çeşit davranış deneysel olarak gözlemlenir. Ergiyik T_C sıcaklığına aşırı derecede soğutulana kadar herhangi bir çekirdekleşme tespit edilmez, bunun altında ise; çekirdekleşme oranı sıcaklığın düşmesi ile hızlıca artar. T_C ; kritik çekirdekleşme sıcaklığı olarak adlandırılır. Fiziksel parametreler için uygun değerlerin (3.5) nolu Eşitliğe yerleştirilmesi ile; T_C 'nin hem σ , ve hemde ΔG_D 'deki değişikliklere karşı hassas olduğu ve T_C 'nin azalması ile birlikte bu iki değerin arttığı bulunur. r^* 'ın değerleri genelde mikroskobik-boyut altı büyüklüktedir ve çok yüksek seviyelerde gerçekleştirilen aşırı soğutmadaki I 'nın değerleri genelde; ergiyeğin çekirdekleşme sıcaklığında belirli bir süre tutulduktan ve daha sonra, çekirdeklerin tesbit edilebilir bir boyuta kadar büyümesine izin verecek şekilde daha yüksek bir sıcaklıkta malzemeye ikinci bir ısıtım işlemi vererek ölçülmüştür.

3.1.3. 4. Kristal Büyümesinin Kinetiği

Bir çekirdek; homojen çekirdekleşme mekanizması ile bir kez şekillendiğinde veya eğer ergiyik yabancı madde çekirdeği içeriyor ise, kolaylıkla ölçülebilir boyutta olacak kristaller büyüyebilirler. Kristal büyüme mekanizmasının, Turnbull ve Cohen (1958) tarafından geliştirilen basit bir teorik analizi; büyüme oranı için şu aşağıdaki eşitliği verir:

$$u = a_o v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G'}{RT}\right) \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right) \quad (3.6)$$

ΔG ; sıvı kristalleştiği zaman her bir mol için serbest enerjideki azalma miktarıdır ve bunun makroskopik boyuttaki kristaller için mikroskobik-boyut altı büyüklükteki embriyonların sahip oldukları değerin aynısına sahip olmaları beklenir. (Pratikte yerine getirilemeyen bir beklenti). $\Delta G'$ aktivasyon enerjisi veya bir atom, molekül veya diğer

bazı yapısal birimlerin sıvı yapılardan kendilerini soyutlamaları ve büyüyen bir kristal yüzeyine dahil olmaları için aşmaları gereken bir kinetik enerji bariyeri değeridir. a_0 ise atomlar arası mesafe büyüklüğünde bir uzaklık mesafesidir ve v 'de malzeme içindeki termal titreşimlerin frekansıdır. U 'nun T ile değişiminin genel şekli aynı zamanda Şekil.3.7'de gösterilir ve deneysel sonuçlar her zaman bu tür değişim gösterirler. Yine U 'nun teorik ve deneysel değerleri arasında karşılaştırmalar yapmak; çoğunlukla kristal büyüme prosesi çerçevesinde gelişen yapısal değişimlerin tespit edilmesindeki güçlükten dolayı zordur. Eğer pratik açıdan öneme sahip, bir çok bileşenleri içeren camlar söz konusu ise bu özellikle bu şekildedir. Turnbull ve Cohen'in de vurguladığı gibi; (3.6) nolu eşitlikteki $\Delta G'$ nün (3.5) nolu eşitlikteki ΔG_D ile aynı değerde olmasının beklentisi için herhangi bir sebep yoktur. Kritik bir çekirdeğin oluşumunda içerilen yapısal mekanizmalar; makroskopik kristal büyümesini belirleyen mekanizmalardan belirgin şekilde farklı olabilirler.

Eğer ölçülebilir en düşük büyüme oranının yaklaşık $1\mu\text{m saat}^{-1}$ olduğu kabul edilir ve ΔG ve $\Delta G'$ için makul değerler 6 nolu Eşitlikte yerine konulursa; çekirdekleşme için, kristal büyüme oranının ölçülebilir hale gelmesinden önce ergiğin T_m sıcaklığının belirli miktarda altına kadar soğutulmasının gerekli olduğu bulunur. Ancak, maksimum büyüme oranı; çekirdekleşme oranının maksimum olduğu bir aşırı-soğutma derecesinin çok daha küçük bir değerinde meydana gelir. Sadece cam-oluşumu düşünüldüğünde; bu avantajlı bir durumdur. Eğer büyüme oranının maksimum değeri; ısının malzemedan uzaklaştırılabileceği orana nispetle daha düşük ise bir cam oluşturmak daha kolay olacaktır. Basit maddeler için fiziksel parametrelerden bazıları; ergiğin diğer özelliklerinden tahmini değer olarak hesaplanabilirken ne yazık ki şu anda; sadece ergiğin kimyasal kompozisyonundan U ve I' yı belirleyen fiziksel parametrelerin değerlerini önceden kestirmek mümkün değildir.

Kristal büyüme oranlarının deneysel ölçümü; cam oluşturan silikat ergiyiklerinde nispeten kolaydır ve çoğunlukla U 'nun sıcaklık ile değişimi üzerine verilere sahip olmak belirli bir pratik öneme sahiptir. Kristal büyümesinin en hızlı olduğu sıcaklıklarda dahi

kristaller yavaşça gelişerek büyürler. Çoğunlukla kristaller iğnesel-şekillidir, bu yüzden; belirli bir sıcaklıktaki değişik sürelerde yapılan ısı işlemlerden sonra kristallerin uzunluğu basitçe ölçülebilir. Literatür; teknolojik olarak önemli sistemlerdeki kristal büyümesi oranı üzerine kimyasal kompozisyonun etkileri hakkında çok miktardaki bilgi kaynağını içerir. Deneysel teknikler üzerine iyi hazırlanmış bilgi kaynakları Graver ve Hamilton (1950) ve Milne (1952) tarafından hazırlanmışlardır.

3.1.3.5. Cam Kompozisyonunun Devitrifikasyon Oranı Üzerine Etkisi

Kristal büyümesi oranının maksimum değeri; cam kompozisyonundaki çok küçük değişikliklerle bile önemli miktarda değişebilir. Aynı zamanda, diğer başka bileşenlerin ilavesi bir camın kolaylıkla üretilebilmesinde çok daha fazla etkili olabilir.

Tablo.3.1 Na₂O-SiO₂ sisteminde maksimum kristal büyüme oranının kompozisyon ile nasıl değiştiğini gösterir.

Tablo.3.1. Na₂O-SiO₂ camların kristal büyümesi oranları (Dietzel ve Wickert, 1956)

Na ₂ O % mol	Maksimum büyüme oranı $\mu\text{m dakika}^{-1}$
0	10
1	620
4	710
8	700
12	640
16	140
20	30
24	1.45
28	10
32	65
36.5	42
39	29
40	115
42	270

Küçük bir yüzde miktarındaki Na_2O 'ın SiO_2 'e ilavesi ile büyüme oranındaki çok büyük artışa dikkat edin. Diğer alkali veya toprak alkali oksitlerin az miktarlarda ki ilaveside benzer bir etkiye sahiptir. Buda; çıplak parmaklarla dokunulan bir silika cam parçası çok kuvvetlice ısıtıldığında zaman; niçin bir parmak izi şeklinde yüzey kristalleşmesi geliştirdiğinin nedenidir. Cam yüzeyi parmaklardaki mineral tuzlarından kirlenmiştir. Sonuçların dikkat çeken ikinci bir özelliği de; % 24 mol Na_2O içeriğinde elde edilen çok düşük büyüme oranıdır. Bu değer; SiO_2 - Na_2O . 2SiO_2 bileşeni arasındaki ötektik kompozisyonuna çok yakındır. Kolaylıkla cam oluşması üzerine kompozisyonun etkisi çalışılırken; ötektik kompozisyonların özellikle kararlı oldukları ve sıvılaşma sıcaklığını düşüren bileşenlerin ilavesinde camın kararlılığını arttırdığı sıklıkla bulunur. Bu etkinin bir çok örnekleri Rawson (1967) tarafından verilmiştir.

Önemli bir denge diyagramı olan Na_2O - CaO - SiO_2 üçlü sisteminde ağırlıkça %75 SiO_2 , %5 CaO , %22 Na_2O noktasındaki üçlü ötektiğe (sıvılaşma 725°C) yaklaşıldıkça maksimum büyüme oranı azalır. Böyle yüksek bir alkali içerikli bir camın kimyasal direncinin zayıf olmasından dolayı pratik açıdan çok az bir değeri vardır. Ticari şişe-kap camı ve pencere camı kompozisyonları; ağırlıkça %74 SiO_2 , %10 CaO , %16 Na_2O içerikli üçlü kompozisyona yakındır. Bu üçlü kompozisyon; yaklaşık 1000°C olan bir sıvılaşma sıcaklığına ve $5\mu\text{m}$ dakika⁻¹ olan bir maksimum kristal büyüme oranına sahiptir. Bir fırındaki ergimiş cam yüzeyinden sürekli şerit çekilmesiyle yapılan düz cam üretiminde sıvılaşmaya yakın sıcaklıklardaki yavaş hareket eden cam çukurlarının varlığından dolayı devitrifikasyon problemleri ile sıklıkla karşılaşılır. Bu sebepten dolayı; düz cam kompozisyonları normalde; kompozisyondaki CaO 'ın bir miktarının yerine geçecek miktarda MgO içerirler. Bu ilave; MgO -içermeyen kompozisyon ile karşılaştırıldığında, sıvılaşma sıcaklığını çok az düşürür; ve maksimum kristal büyüme oranını en fazla ellide birine kadar ulaşabilen bir katsayı kadar azaltır (Swift, 1947). Ticari düz cam kompozisyonları; aynı zamanda bir miktar, atmosferik nemin neden olduğu korozyona karşı direnci artırıcı etkiye sahip olan Al_2O_3 içerirler. Tipik bir düz cam kompozisyonu; 930 - 950°C arasındaki bir sıvılaşma sıcaklığına ve 1 - $1.5\mu\text{m}$ dakika⁻¹ arasındaki bir maksimum kristal büyüme oranına sahiptir.

3.1.4. Önemli Cam Seramik Sistemleri

Ticari ve teknolojik anlamda önemli cam seramik malzemeler belli başlı beş gruba ayırabiliriz.

1. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: Bu sistem ticari anlamda en önemli sistemdir. Düşük ısı genleşme katsayılarına sahip cam seramik malzemelerin üretiminde kullanılır. Düşük ısı genleşme katsayısının anlamı termal şoka karşı direncin fazla olmasıdır. Bu sistemdeki malzemelerin ticari adları Coning Ware A.B.D. şirketinin öncülüğünde Owens-Minois, Cer-Vit ve PPG Hercuvit gibi şirketler tarafından patentlenmiştir. Bu sistemdeki düşük genleşme katsayıları kristal β -spodumen ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$) ve β -ökrütit fazının genleşme katsayısı hem eksi değerlikli hem de büyüktür. Bu sistemdeki ticari kompozisyonlar çeşitli aralıklarda bulunur. Ağırlık yüzdesi olarak bu kompozisyonları şu şekilde belirleyebiliriz: Li_2O (2.6), Al_2O_3 (18), SiO_2 (70) ve TiO_2 (4.5). Çekirdekleştirici olarak TiO_2 ile birlikte veya bunun haricinde ZrO_2 , çekirdekleştirici ve toklaştırıcı olarak kullanılır.

2. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: Bu sistemdeki cam seramiklerin elektrik dirençliliği ve mekanik mukavemeti oldukça yüksektir. Yüksek mekanik mukavemet kristal β -kordierit ($2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$) fazının varlığından ötürüdür. Bu sistemde kullanılan kompozisyon aralıkları şu şekildedir: MgO (13), Al_2O_3 (30), SiO_2 (47) ve TiO_2 (10).

3. $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: Bu sistemdeki ticari cam seramik malzemelerin $80 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ dolayında yani oldukça düşük ısı genleşme katsayıları vardır. Bu sistemi şu kompozisyon aralığında bulabiliriz: Na_2O (13), BaO (9), Al_2O_3 (29), SiO_2 (41) ve TiO_2 (7). Önemli kristal fazları şunlardır: nefelin ($\text{Na}_2\text{O}. \text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) ve selsiyandır ($\text{BaO}. \text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$). Bu sistemdeki ticari ürünler Corning Centura Ware tarafından patentlenmiştir. Bu patentler içerisinde en ilginç oldukça yüksek mekanik mukavemete sahip sır malzemelerini belirtebiliriz.

4. $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: Bu sistemdeki cam seramik malzemeler değişken ve bazı durumlarda oldukça düşük veya eksi değerlikli ısı genleşme katsayısı, şeffaflık ve kimyasal olarak sertleştirilebilme kolaylığı açısından önemlidir. En önemli faz β -kuvarz katı çözeltisidir.

5. $\text{K}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$: Bu sistemdeki cam seramik malzemeler oldukça düşük florür konsantrasyonları ile eritilebilmekte ve işlenebilme özelliklerle yüksek olmaktadır. Bu özellik mika fazlarının kristalleşen malzemelerde oldukça yüksek olmasından ötürüdür.

3.1.5. Cam Seramik Malzemelerin Özellikleri

Camların kontrollü kristalleşmesi sonucu üretilen cam seramik malzemeler oldukça üstün mekanik, termal ve elektrik özelliklere sahiptir.

3.1.5.1. Genel Fiziksel ve Kimyasal Özellikler

A-) Mikroyapı ve Gözeneklilik: Cam seramik malzemeler son derece küçük tane boyutuna sahiptirler ve tane boyutu malzemenin nihai özelliklerine etki eder. Bu yüzden cam seramik bir malzemenin gerçek anlamda bir polikristal mikroyapısına sahip olduğunu ve kristallerin gelişi güzel tüm mikroyapıda dağıldığını söylemek doğrudur. Genel olarak bir kaç mikron büyüklüğünde tanelere sahip cam seramik malzemelerin arzu edilen uygulamalar için yeterli olmayacağını belirtmeliyiz. Gerçek anlamda yapısal uygulamalar için kullanılabilir cam seramik malzemelerdeki ortalama kristal boyutunun mikron altı yani 500-600 Å dolayında olması arzu edilir. Polikristal matriksin yanı sıra ayrıca artık cam fazı da bulunur. Bu cam fazının kimyasal kompozisyonu ısı çevrim sırasındaki kristal fazlardan farklı yayınma olayından dolayı farklıdır. Cam seramik malzemelerdeki bu çok küçük tane boyutunun aksine sinter alümina bazlı seramiklerde 10 ile 20 mikron ve mineral bazlı seramiklerde örneğin elektrik porselenlerinde ise 40 mikron dolayındadır. Geleneksel seramiklere kıyasla cam seramik malzemelerde kesinlikle her türlü boşluk ve gözenek gibi yapı hataları yoktur. Basit olarak bunun anlamı ise cam seramiklerin yapıldığı camlarda herhangi bir gaz kabarcığının

oluşmamasından ötürü olup cam kristalleşip cam seramik haline dönüşürken kesinlikle herhangi bir boşluk veya gözenek oluşmaz. Bununla birlikte camdan cam seramiğe geçiş sırasında oluşan hacim büzülmesi en alt seviyede kalır. Hatta bazı cam seramik malzemelerde bu geçiş sırasında belirli bir hacim artışıda gözlenir. Bunun sebebi kristalleşen fazların özgül ağırlıklarının camlara nazaran daha az olmasıdır.

B-) Özgül Ağırlık: Cam seramiklerin özgül ağırlıkları camlarla aynı seviyededir. Aşağıdaki tabloda çeşitli cam seramik ,cam ve geleneksel seramik malzemelerin özgül ağırlıkları verilmiştir.

Malzeme	Özgül Ağırlık Aralığı (gr/cm ³)
<i>Cam Seramikler</i>	
Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,42 ile 2,57
MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,49 ile 2,68
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,48 ile 2,80
ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,99 ile 3,13
<i>Camlar</i>	
Ergitilmiş Silika	2,20
Soda-kireç-silika	2,40 ile 2,55
Borsilikat	2,23
Potasyum-soda-kurşun-silika	2,85 ile 4,00
<i>Seramikler</i>	
Yüksek dirençli porselen	2,3 ile 2,5
Steatit seramiker	2,5 ile 2,7
Yüksek alüminalı seramikler	3,4 ile 4,0

Cam fazından cam seramik dönüşümünde hacim değişikliği son derece az olduğundan cam seramik malzemelerin özgül ağırlığına olan oksitlerin varlığının etkisi camlardaki oksit etkisi ile hemen hemen aynıdır.

C-) Kimyasal Dayanıklılık: Cam seramik malzemeler kimyasal korozyona karşı oldukça dayanıklıdır. Yani cam seramik numune asidik ortamlarda tutulduğunda mikron altı tane büyüklüğüne sahip kristalitlerin kararlı olduğu gözlenmiştir.

3.1.5.2. Mekanik Özellikler

A-) Mekanik Mukavemet: Cam seramik malzemeler oda sıcaklığında ve daha düşük sıcaklıklarda gevrek ve kırılgandırlar. Fakat son yıllarda yapılan çalışmalarla malzeme içine konan katkılarla (fiberler gibi) bu kırılganlık giderilmeye çalışılmıştır.

Aşağıdaki tabloda üç nokta eğme deneyi ile yapılmış cam, cam seramik ve seramiklerin kırılma mukavemetleri gösterilmiştir.

Tablo.3.2. Malzemelerin Kırılma Mukavemetleri

Malzeme	Kırılma mukavemeti (MPa)
Camlar	55-70
Sırlanmamış elektrik porseleni	70-350
Sırlanmış elektrik porseleni	80-140
Yüksek alümanalı seramik	200-350
Cam seramik sistemleri	
Li_2O-SiO_2	30-50
Li_2O-SiO_2-ZnO	176-340
$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$	112-122
$MgO-Al_2O_3-SiO_2$	119-259
$CaO-Al_2O_3-SiO_2$	120

B-) Isıl Genleşme: Malzemeler için düşük ısı genleşme istenen özelliklerden biridir. Cam seramiklerde düşük ısı genleşme katsayısına sahiptir.

Aşağıdaki tabloda cam seramiklerdeki çeşitli fazların ısı genleşme katsayıları verilmiştir.

Tablo.3.3. Cam Seramiklerdeki Çeşitli Fazların Isıl Genleşme Katsayıları

Kristal Faz	Isıl Genleşme Katsatısı($\times 10^{-7}/C$)	
CaO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ (anortit)	45	(100-200°C)
Al ₂ O ₃ .Ti ₂ O (alüminyum titanat)	-19	(25-1000°C)
SiO ₂ (kuvarz)	132	(20-300°C)
CaO.SiO ₂ (volastonit)	94	(100-200°C)

3.1.6. Cam Seramiklerin Endüstriyel Kullanım Alanları

Cam seramikleri yukarıda anlatılan iyi bir mekanik özelliğine sahip olmaları, kimyasal ve boyutsal kararlılığı özellikle makina mühendisliğinin kullanıldığı teknolojik alanlarda uygulama alanı görmektedir. Buna istinaden kullanım yerlerini şu şekilde açıklayabiliriz.

Sürtünmeye Maruz Yataklar:

Cam seramik malzemeler işlenebilme ve mekaniksel özelliklerinden dolayı sürtünmeye maruz olan yataklarda kullanılabilir.

Pompa ve Boru Hatları :

Cam seramik malzemeler üstün sertlik özelliklerinden dolayı pompa, valf ve boru hatlarında kullanım alanları sağlamaktadır.

Isı Değiştiricileri:

Açıklandığı gibi cam seramik malzemelerin ısı genleşme katsayısı sıfıra yakın veya eksi değerliktir. Bu özellik ısı değiştiriciler için istenen bir özellik olduğundan dolayı bu alanda kullanım alanları mevcuttur. Çünkü bir ısı değiştirici için yanma odasından açığa çıkan ısıнын tekrar kazanılması, çalışan motorun ekonomik randımanı açısından çok önemlidir.

Isıya Dayanıklı Sofra Gereçleri:

Cam seramiklerin yüksek termal şok direnci ve düşük ısı genleşme özellikleri bu malzemelerin ısıya dayanıklı sofa gereçleri uygulamalarında kullanılmalarını sağlamaktadır.

Yalıtım Malzemeleri ve Elektrik Kovanları:

Cam seramiklerin elektriği yalıtma özelliklerinden dolayı bu alanda kullanımları mevcuttur. Cam seramiklerin bu tür uygulamaları için uygulama sırasında metale bağlanacak malzemenin ısı genleşme katsayılarının hemen hemen aynı olması gerekir. Özellikle transformatör kovanlarında arzu edilen metal malzemeyi yalıtma uygulaması için ısı genleşme katsayısı metale yakın olan cam seramik malzemeler kullanılır.

Elektronik Mühendisliği Uygulamaları:

Işığa duyarlı cam seramik devre alt yüzeyleri günümüzde elektronik endüstrilerinde kullanılmaktadır. Bunun sebebi yüksek sıcaklıklarda elektrik özelliklerin ve boyutsal kararlılığının cam seramik malzemeler için iyi olmasındandır. Yine özellikle cam seramiklerin geleneksel seramiklere nazaran ısı iletme katsayılarının çok düşük olması bu malzemelerin alüminaya nazaran elektronik patenler için mükemmel alt yüzey malzemeleri olarak tercih edilmesine yol açmıştır.

3.2. Cam Seramiklerin Sinterlenmesi

Kompak hale getirilmiş toz bileşenlerin; ergime noktasının altındaki sıcaklıklarda ısısal olarak aktive edilmiş proses ile yoğunluk kazandırma işlemi sinterleme terimiyle tanımlanır. Cam seramikler; ya şekillendirilmiş cam ürünlerin kütle kristalleşme işlemiyle yada preslenmiş cam tozların sinterlenme ve kristalleşmesini içeren bir ısı işlemi ile üretilebilirler.

Bir cam seramiğin sinterlenmesi; camın ya kristalleşme öncesi vizkos sinterlenmesiyle [Knickerbocker ve ark. 1989] yada kristalleşme sonrası, kristalleşmiş cam seramik tozların difüzyon sinterlemesiyle yapılabilir [Semar ve ark. 1989]. Camın diferansiyel ısısal analiz (DTA) deneyi sonuç çıkışında elde edilen ve maksimum kristalleşme sıcaklığını T_c gösteren pik bu iki prosesi birbirinden ayırır. Sinterleme sıcaklığı T_c den düşük olan viskoz sinterlemeyi, sinterleme sıcaklığı T_c den yüksek olan ise difüzyon sinterlemesine işaret eder. Nispeten daha düşük sinterleme sıcaklığına ve daha yüksek yoğunluk kazanım oranına sahip olmasından dolayı camın sinterlenmesi için viskoz sinterleme [Kuczynski, 1949] yani camın kristalizasyon öncesi sinterlenmesi tercih edilir [Rabinovich, 1985, Helgesson, 1976 ve Giess ve ark. 1984]. Kristalleşmenin çok yavaş olduğu sıcaklıklarda sinterlemenin daha iyi geliştiği ileri sürülmüştür [Rabinovich, 1985]. Eğer kristalleşme; sinterlenme işleminin hemen tamamlanmasından önce meydana gelirse, vizkozite aşırı derecede artar ve sinterleme durur [Knickerbocker ve ark. 1989]. Yüksek yoğunluk değerleri elde etmek için, kristalleşmenin toz yüzeylerinden başladığı camların, sinterlemeyle cam seramik oluşumu için çok daha uygun olduğu bulunmuştur [Rabinovich, 1985]. Bu durumda, Rabinovich sinterlemenin kristalleşme ile beraber meydana geldiğini göstermiştir. Yüzey kristalizasyonuna rağmen homojen hacim kristalleşmesi, küçük taneli her bir bireysel partikül tarafından sağlanır. Bu yolla da pratik olarak herhangi bir cam, cam seramiğe dönüştürülebilir.

Literatürden gözlemlendiğine göre sinterlenmiş cam seramikler alanı üzerine yapılan çalışmaların çoğunun kordiyerit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) bölgesindeki kompozisyonlara sahip camlar ile yapılmıştır [Rabinovich, 1985]. Bununla beraber

Schiller ve Wiegmann [1978] $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde gerçekleştirilen sinterlenmiş cam seramikleri, Knickerbocker ve arkadaşlarının [1989] lityum-alümina-silika sistemindeki sinterlenebilen beta-spodumen cam seramiklerini rapor etmişlerdir. $\text{MgO-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ cam tozlarının eşgüdümsel olarak sinterlenmesi ve kristalizasyonu Coon [1988] tarafından çalışılmıştır. Coon $\text{MgO-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ cam kompozisyonlarının maksimum yoğunluk değeri elde edilebilecek gibi hızlı bir şekilde sinterlenebileceğini ve aynı zamanda eşgüdümsel olarak kristalleşebileceğini göstermiştir.

Sridharan ve Tomozawa [1992] değişik oksit ilavelerinin BaO-SiO_2 sistemindeki cam seramiklerin sinterlenmesi üzerine etkisini çalıştılar ve onların sonuçları; BaO-SiO_2 camına Al_2O_3 ve ZrO_2 ilavelerinin camın sinterlenebilirliğini arttırdığı ancak Na_2O ilavesinin sinterlenebilirliği düşürdüğü, TiO_2 , BaO , B_2O_3 , K_2O , SiO_2 gibi oksitlerin ilavesinin marjinal bir etki yaptığını ve yaklaşık %0.8 mol oranına kadar az miktardaki P_2O_5 ilavesinin sinterlenebilirliği artırırken P_2O_5 'in daha yüksek miktarlarda bu cam sistemine ilave edilmesinin olası faz ayrışmasından dolayı sinterlenebilirliği önemli ölçüde düşürdüğünü göstermiştir. Sridharan ve Tomozawa [1992] aynı zamanda, camların kristalleşme sıcaklığındaki viskozitelerini belirlemişler ve ulaşılan sinterlenmiş göreceli yoğunluk değerinin kristalleşme sıcaklığındaki viskozite ile zıt bir ilişkiye sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Yani Kristalleşme sıcaklığındaki viskozite değeri ne kadar düşük ise ulaşılabilir sinterlenmiş yoğunluk değeri de o denli yüksektir. Onlar aynı zamanda kristalleşmenin belirgin iki sıcaklığı ve bunların ismen kristalleşme başlangıç sıcaklığı ve kristalleşmenin maksimum sıcaklığı olduğunu vurgulamışlar. Kristalleşme başlangıç sıcaklığının sinterlenebilirliğin belirlenebilmesinde çok daha uygun, yani; kristalleşme başlangıç sıcaklığındaki viskozite değeri ile, kristalleşebilen cam sistemlerin viskoz sinterlenebilirliği arasında çok daha iyi bir ilişki olduğu bulunmuştur.

Kristalleşebilen camların metallere kaplama olarak kullanımı sinterlenebilen cam seramiklerin özel bir uygulamasıdır. Normal cam seramik ürünlerde şekil bozumu oluşumundan kaçınılırken cam-seramik metal kaplamalar durumunda ise şekil bozumunun meydana gelmesinin kolaylaştırılması gerekir [Rabinovich, 1971].

Bu durum sinterleme ile kristalleşme arasında çok hassas bir ilişki olduğunu gösterir. Kristalleşmenin, iyi bir kaplamanın oluşabilmesi ve serbest akışa izin vermesi için çok erken meydana gelmemesi gerekir. Diğer yanda ise; bu camlar için kristalleşmenin yüzey karakteri; kristalleşmenin partiküller arası bütün sınırların yok olmasından önce meydana gelmesini gerekli kılar. Bu camların yayılma kabiliyeti; kaplamalar için kristalleşmeyen camların durumunda olduğu gibi yüzey enerjisinin ve ıslatma çısının ölçümü ile değilde temel olarak vizkozite ve kristalleşme oranıyla saptanan karmaşık bir karakteristik gösterir. Birleşmeler için kristalize olmayan camlar olduğu durumda ıslatma açısı ve yüzey enerjileri tercih edilir [Rabinovich, 1971 ve Kumar & Tummala, 1978].

3.2.1. Camın Vizkos Sinterlenmesi

Camın sinterlenmesi konusunun da literatürü tarayıcı nitelikte bir makale Rabinovich [1978] tarafından hazırlanmıştır. Bir camın vizkos sinterlenmesi ya izotermal olarak [McCoy & Heuer, 1988] veya sabit bir ısıtma hızında [Knickerbocker ve ark. 1989, Panda, 1989 ve Sridharan & Tomozawa 1992] gerçekleştirilebilir. Sinterlenme davranışını önemli derecede etkileyen cam özellikleri; yüzey gerilimi, vizkozite, viskoz akış ve kristalleşme oranı için aktivasyon enerjisidir [Kuczynski, 1949].

Bir camın viskoz sinterlenmesi; mikroyapısal olarak birbirinden ayırt edilebilen ve başlangıç, orta ve final olarak adlandırılan üç ayrı kademe şeklinde düşünülebilir. Bu üç kademedeki mikroyapısal prosesler sırasıyla; partiküller arası negatif eğriliklerin giderilmesi, aşık porozite hacminin azalması sonuçta bunların kapalı porozite haline dönüşmesi ve daha sonrada bu kapalı porozitelerin hacimlerinin azalmasıdır. Viskoz sinterlenmesinin farklı kademelerini ilgilendiren bir kaç model geliştirilmiştir. Bu modeller hakkında burada özet bilgi verilecektir.

Genel isotermal yoğunluk kazanımın kinetik eşitlikleri; başlangıç kademesi için (iki küresel partikül geometrisi) Frenkel [1945] tarafından, başlangıç ve orta kademeleri için (farklı hücre geometrilerinde silindirik partiküller) Scherer, [1977 a+b+c, 1991] ve Scherer & Bachman [1977] tarafından final kademesi için (küresel

kapalı porozite geometrisi) Mackenzie ve Shuttleworth [1949] tarafından türetilmişlerdir.

3.2.2. Vizkos Sinterlemenin Teorisi

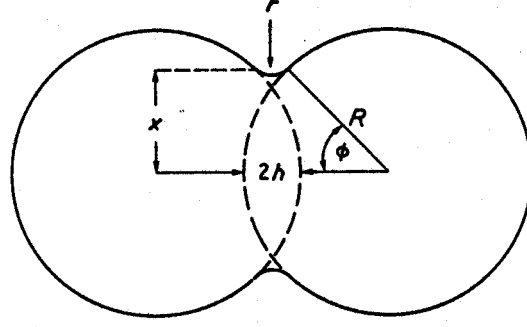
3.2.2.1. Frenkel Modeli

Bir Newtonyan sıvının (herhangi bir akma noktası göstermeden yani gerinim oranının gerilim ile orantılı oluşan viskoz akış) sahip olduğu karakteristiğe sahip camsı malzemelerin sinterlenmesi için bir model Frenkel [1945] tarafından ileri sürülmüştür. Frenkel, [1945] cam kürelerinden oluşan sıkıştırılmış bir pelet için zamana göre boyutlarda beklenen azalmanın belirlenebilmesi için bir eşitlik türetmiştir. Frenkel [1945] yoğunluk kazanımının; yüzey gerilim kuvvetlerinin bir sonucu olarak oluştuğunu varsaymıştır. O katı partiküllerin; sinterleme sırasında katı/gaz ara yüzeylerinin ortadan kaldırılmasına bağlı olarak toplam yüzey alanının azaltılmasıyla azalan, gereğinden daha fazla yüzey serbest enerjisine (yüzey gerilimi) sahip olduğunu ileri sürmüştür. Frenkel [1945] vizkoz akış sırasında yayılan enerjinin, yüzey alanındaki düşüşün bir sonucu olan enerjideki değişime eşitlenebileceğini kabul etti. Vizkos akışın sinterleme için baskın mekanizma olduğu varsayımının doğru olduğu daha sonra farklı otoriteler tarafından ispat edilmiştir [Kuczynski, 1949, Kingery & Berg, 1955, Kuczynski & Zaplatynskyj, 1956, Cutler & Henricksen, 1968 ve Cutler, 1969 a+b]. Sinterlemenin ilk kademeleri süresince, bireysel partiküller arasında boyunlar oluşur, bu boyunların kontak alanı ile zaman arasındaki ilişki Frenkel [1945] tarafından aşağıdaki eşitlik şeklinde kurulmuştur.

$$\frac{x^2}{R^2} = \frac{3\gamma t}{2\eta r} \quad (3.7)$$

bu eşitlikte;

γ yüzey enerjisi, η viskozite değeridir. R , r ve x , Şekil 3.7.' de gösterilmektedir.



Şekil.3.7. Sinterlemenin İlk Kademeleri Sırasında İki Küresel Partikülün Durumu.

Sinterlemenin başlangıç kademesinde boyutta çok az bir azalma meydana gelir. Yoğunluk kazanımı; başlangıçta çevresi ile yüksek derecede temaslılık gösteren porozitelerin çok daha izole hale gelerek kapanmaya başlaması ile başlar. Bu kademe sırasında partikül merkezleri arasındaki yaklaşım ve dolayısıyla toplam yoğunluk kazanımı,

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\gamma \cdot t}{2 \cdot R \cdot \eta} \quad (2.8)$$

bu eşitlikte, L , başlangıçtaki uzunluk ve ΔL , t zaman sonra uzunluktaki değişimdir (3.7 nolu eşitlik Frenkel'in [1945] orjinal makalesinde verdiği ve küçük bir nümerik hata içeren ve Eshelby [1949] tarafından bu hatanın düzeltildiği halidir). Fakat belirli bir zaman aralığından sonra basit Frenkel modeli deneysel sonuçlardan sapma gösterir. Buda modelin prensipte kapalı porozitelerin etkisinin hesaba katılmamasından dolayıdır.

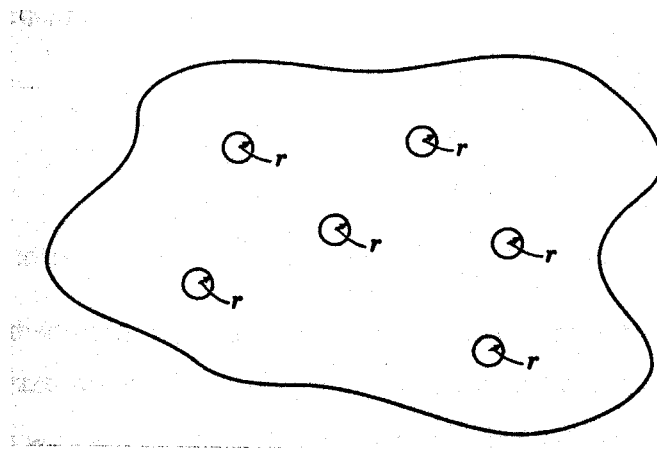
3.2.2.2. Mackenzie ve Shuttleworth Modeli

Küresel şekilli kapalı poroziteler içeren bir malzemenin sinterlenmesi Mackenzie ve Shuttleworth [1949] tarafından incelenmiştir. Genel anlamda bir malzemenin akışının; porozitelerin etrafında bölgesel olarak oluşan akış yerine homojen ve süreklilik gösteren şekilde meydana geldiği düşünüldüğünde, numunenin hacmi uygulanan dahili basınç ile azalacaktır. Katı malzemenin hacmi; poroziteleri doldurmak üzere şekil değiştirmesine rağmen sabit kalacaktır. Dahili basıncın (hidrostatik) homojen olduğu düşünülür, dolayısıyla numunenin şekil veya boyutundan bağımsız homojen viskoz akış meydana gelecektir ve sonuç olarak;

porozitelerin birbirine yaklaştığı gözlemlenecektir. Eğer poroziteler farklı boyutlarda ise daha küçük boyutlu poroziteler büyük boyutlu porozitelere göre büzülme eğilimi göstererek daha hızlı ortadan kaybolacaktır ve dolayısıyla porozitelerin sayısı zamanla azalacaktır.

r yarıçapında ve sıkıştırılamayan gerçek bir malzeme ile çevrelenen (Şekil.3.8) bir porozite düşünelim. Eğer uygulanan gerilimler yeterince büyük ise malzeme; numunenin hacmi azalacak şekilde kabuğun dışından başlayarak akacaktır. Eğer hacimdeki bu azalma tepit edilebilir ise malzemenin yoğunluğundaki artış oranı elde edilebilir. Bu oran; porozite ve onu çevreleyen kabuğun yoğunluk artışına eşittir. Fakat poroziteler birlikte kapandığından dolayı, poroziteler birbirleriyle etkileşecektir ve porozite kapanmasından dolayı kazanılan enerji oranı akış ile yayılan enerjiye eşit olacaktır.

Malzemenin çevresel akış ve çevresel gerilimlere tabi olduğu kabul edilir. Enerjinin dengelenmesi kuramını kullanarak, Mackenzie ve Shuttleworth [1949] viskoz bir yapıda yeralan eşit boyutlardaki izole olmuş porozitelerin varlığından kaynaklanan çekilme oranı için eşitlikler türetmişlerdir. Yüzey geriliminin etkisi bütün poroziteler içindeki $-2\gamma/r$ değerindeki bir basınca veya sıkıştırılamaz bir malzeme için bir pelete $+2\gamma/r$ değerindeki bir hidrostatik basınç uygulanmasına eşittir.



Şekil.3.8. Küresel Şekilli ve İzole Edilmiş Porozite İçeren Pelet

Gerçek problem; poröz bir malzemenin özelliklerinin yoğun malzemenin vizkozite ve porozitesinden çıkarılmasıdır. Yaklaşık değer bulmak için kullanılan metod aşağıdaki eşitliği verir.

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{2}{3} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \times (n)^{\frac{1}{3}} \times \frac{\gamma}{\eta} (1-\rho)^{\frac{2}{3}} \times \rho^{\frac{1}{3}} \quad (3.9)$$

bu eşitlikte; ρ , göreceli yoğunluk değeri (kütle yoğunluk değerinin o malzemenin gerçek yoğunluk değerine bölünmesi ile elde edilir, yani sinterleme sırasında o malzemenin gerçek yoğunluk değerinin ne kadarına ulaşıldığını gösterir) ve n , de gerçek malzemenin her bir birim hacmindeki porozite sayısıdır. Porozitelerin sayısı; porozitenin boyutuna ve göreceli yoğunluk değerine bağlıdır ve aşağıdaki eşitlik ile saptanabilir.

$$n \frac{4\pi}{3} r^3 = \frac{\text{Porozite.hacmi}}{\text{Katı.madde.hacmi}} = \frac{1-\rho}{\rho} \quad (3.10)$$

$$n^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{1-\rho}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \times \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \times \frac{1}{r} \quad (3.11)$$

3.9 ve 3.11 nolu eşitliklerin birleştirilmesiyle

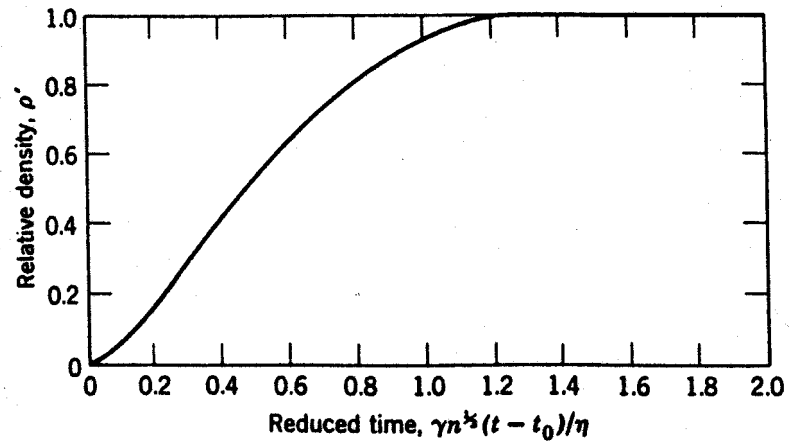
$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{2}{3} \times \frac{\gamma}{r.\eta} \times (1-\rho) \quad (3.12)$$

bu eşitlikte; r , partiküllerin başlangıçtaki yarıçaplarıdır.

Her iki teorik yaklaşımda da yoğunluk kazanım hızı; γ/η oranına ve bir boyut parametresine bağlıdır. Bu parametre; ya partikülün yarıçapı yada porozitenin çapıdır. Çok daha hızlı gelişen sinterlemeler; daha yüksek yüzey geriliminden ve daha düşük vizkozite değerinden ve daha küçük boyutlu partikül veya porozitelerden dolayı açığa çıkar.

Yoğunluk kazanım prosesinin genel bir ifadesi; en iyi şekilde Eşitlik 2.8'nin kullanılması ile elde edilen verilerin göreceli yoğunluk değerinin boyutsuz zaman değerine göre çizilen ve Şekil 3.9'da gösterilen bir grafiği ile temsil edilir. Küresel şekilli poroziteler yaklaşık 0,6 civarı bir göreceli yoğunluk değerine ulaşmak üzere çok hızlı oluşurlar. Bu noktadan, sinterleme prosesinin tamamlanmasına kadar yaklaşık bir birimlik boyutsuz bir zaman dilimi gereklidir. Tamamlanmış bir yoğunluk kazanımı için

$$t_{saniye} \approx \frac{1.5 \cdot r_o \cdot \eta}{\gamma} \quad (3.13)$$



Şekil.3.9. Viskoz Bir Malzeme İçin İndirgenmiş Zamana Bağlı Olarak Peletin Göreceli Yoğunluk Değerindeki Artışı.

Exner Petzow ve Wellner [1973] cam kürelerin rasgele olarak tek tabakalı halde ve üç boyutlu halde düzenli dizilimlerini içeren model deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Bu deneyler sonucunda onlar Frenkel ve Mackenzie Shuttleworth modellerinin yetersiz olduğunu ileri sürmüşlerdir. Dolayısıyla aşağıdaki varsayımların kabulünün yanlış olacağına dikkat çekmişlerdir.

1. Boyun oluşumunun geometrisi teğet-daire modelini doğrulamıştır, yani, r yarıçaplı boyun dairesi R yarıçaplı küreyle teğetsel olarak temas eder.

2. Gerçek malzemelerdeki gelişigüzel paketlenmiş tabakaların çekilmesi belirli sayıdaki kürelerin çevrelemesi ve herbir kürenin birbiri ile temasta olacak şekilde düzenli paketlenmiş kürelerinki ile aynı olacaktır.

3.2.2.3. Scherer Modeli

Frenkel [1945] tarafından ileri sürülen temel temel teoriyi geliştirmek üzere bir girişimde bulunan Scherer [1977+a] düşük yoğunluk değerine sahip camlar için, aşık porozite içeren kürelerin sinterlenmesi için kübik bir yapıya sahip olacak şekilde dizilime sahip birbiri ile kesişen silindirlerin büzülmesini düşünerek bir model ileri sürmüştür. Bu silindirler homojen uzunlukta ve yarıçapta idiler ve malzeme içindeki oksit partiküllerinin dizilimlerini temsil ediyorlardı. Silindir yarıçapı ortalama partikül yarıçapını temsil ediyordu. Bu silindirler, komşuların birbirlerine dokunmasını sağlayacak miktarda çekildiği zaman dahili (kapalı) porozite olarak kabul edildi ve Mackenzie-Shuttleworth [1949] analizi geçerli hale geldi. Model; ince partiküller için elde edilen deneysel eğriler ile çok iyi uyum sağladı Scherer ve Bachman [1977] ve porozite boyut dağılımlarını da hesaba katılacak şekilde geliştirdi [Scherer, 1977+b].

Tanımlanan sinterleme modelleri, yoğunluk kazanırken kristalleşen bir cam gibi gerçek bir sistemin sinterlenme davranışına uygulandığı zaman değişik nedenlerden ötürü yeterli değildirler.

- Poroziteler farklı boyutlarda olacaktır.
- Poroziteler oksijen ve azotun bir karışımını içerirler. Oksijen yüksek sıcaklıklarda oksit camlarında kolaylıkla çözünebilirken azot yalnızca çok az çözünebilirdir. Gazların, özellikle azotun mevcudiyeti; porozitelerin çekilmesi ile beraber porozite kapanması için olan itici gücü durdurmak üzere gaz basıncı artışını meydana getirebilir.
- Oksijen; basıncının daha yüksek olduğu küçük porozitelerden daha büyük boyutlu porozitelere doğru yayılır. Bunun bir sonucu olarak; büyük boyutlu porozitelerdeki gaz basıncı camın yüzey geriliminden

kaynaklanan porozite kapanımı için olan itici gücü aşabilir. Bu olduğu zaman, büyük boyutlu poroziteler daha da büyür ve hacimde net bir artış meydana gelir. Yani; büyük boyutlu porozitelerin hacmindeki artış, çekilen küçük boyutlu porozitelerin hacmindeki düşüşten daha fazla olur. Bu; malzemenin sinterlenmesine devam edilirken kütle yoğunluk değerinde giderek artan bir azalmaya neden olan hacimsel bir şişme mekanizmadır.

- Yoğunluk kazanımının devam etmesi sırasında cam içinde kristallerin gelişmesi akış davranışını değiştirecektir. Bir cam Newtonyan sıvısı gibi hareket ederken bir cam/kristal karışımı Bingham davranışı sergileyebilecektir. Bir cam/kristal karışımının aşık vizkozitesi kristalin malzemenin miktarının artması ile birlikte artacaktır ve sonuç olarak sinterleme oranı azalacak ve belkide yoğunluk kazanımı efektif olarak sona erecektir.

5. DENEYSEL BULGULAR

Bu bölümde; deneysel çalışmalar sırasında elde edilen bulgular ait oldukları konu başlıklarına göre ayrıntılı olarak sunulmuştur.

5.1. Isısal Genleşme Katsayısı Ölçüm Sonuçları

Kütle halde dökülmüş ve normalize ısıtılmasından geçmiş cam numuneler üzerinden yapılan ölçümler sonucu elde edilen ısısal genleşme katsayısı sonuçları Tablo 5.1.'de listelenmiştir. Bu tabloda aynı zamanda Çapoğlu [1994] tarafından geliştirilen ve camın kimyasal kompozisyonundan matematiksel modelleme yardımı ile hesaplanmış camın ısısal genleşme katsayısı değerleri de verilmiştir. Tablo 5.1. den de görüldüğü üzere camın ölçülen ısısal genleşme katsayısı değerleri ile ölçülen değerler arasında iyi bir uyum olduğu da saptanmıştır. Hesaplanan değerler ile ölçülen değerler arasındaki fark % 5 civarındadır. Deneysel hatalar ve cam ergitilmesi sırasında elde edilen cam kompozisyonu ile hesaplanan kompozisyon arasındaki olası farklılık miktarı tespit edilemediği için bu değerler arasındaki %5 civarındaki fark makul kabul edilebilir. Ayrıca cama ilave edilen ekstra Al_2O_3 miktarı ile camın ısısal genleşme katsayısı değerinin de düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüş çok aşırı derecede değildir. Ancak ısısal genleşme katsayısı değerindeki bu düşüş ısıtılma işlemleri sırasında açığa çıkabilecek ısısal gerilmelerin düşük düzeylerde kalması açısından da önemlidir.

Tablo 5.1 Camların Ölçülen ve Hesaplanan Isısal Genleşme Katsayıları

CAM KOMPOZİSYON NO	ISIAL GENLEŞME KATSAYISI	
	ÖLÇÜLEN	HESAPLANAN
I	5.74	5.25
II	5.38	5.09
III	5.19	4.92

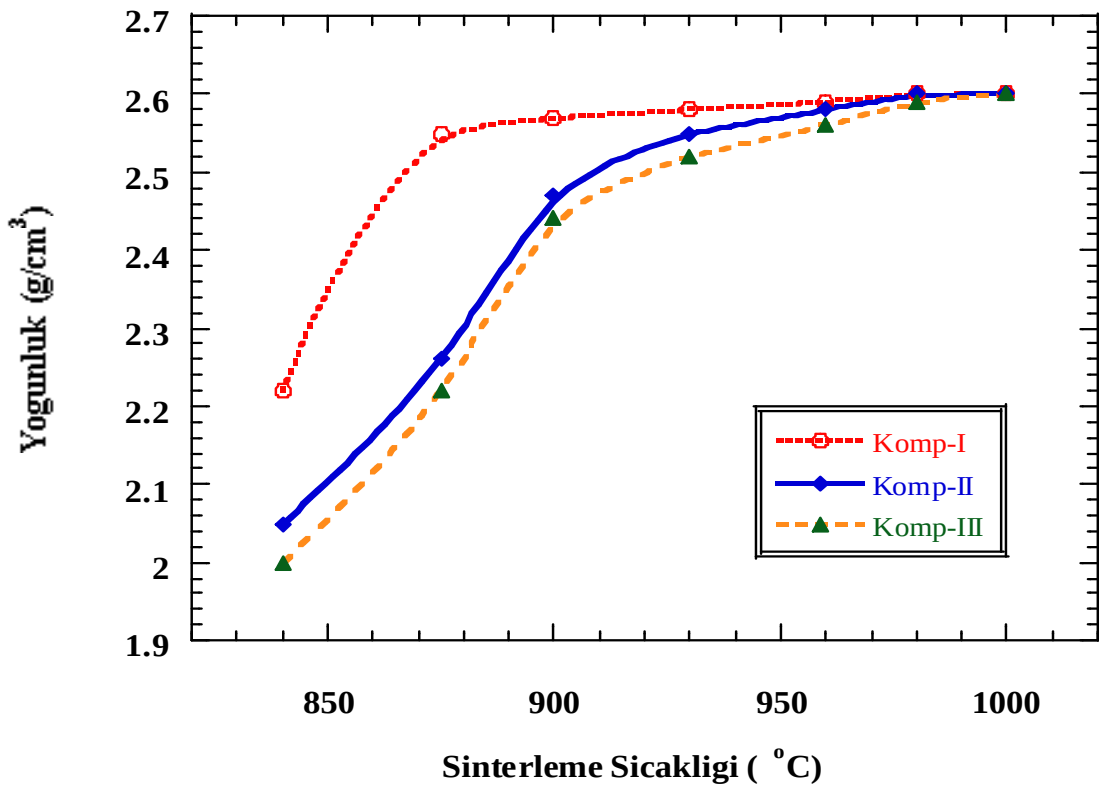
5.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Sonuçları

Eritilen anortit bazlı, farklı miktarda Al_2O_3 içeren, üç adet cama ait diferansiyel termal analiz (DTA) sonuçları sırasıyla Şekil 5.1-5.3'te verilmiştir. Şekillerden görüldüğü üzere bu üç cam da birbirine benzer DTA grafikleri vermiştir. Bu grafiklerde yaklaşık olarak $920^{\circ}C$ civarında merkezlenen zayıf şiddette bir endotermik pik ile yine yaklaşık olarak $1020^{\circ}C$ de merkezlenen çok şiddetli ekzotermik pikler gözlemlenmiştir. Endotermik ve ekzotermik piklerin sıcaklıkları değişen cam kompozisyonu ile çok fazla değişmediğide bu grafiklerden anlaşılmaktadır. Ancak grafiklerdeki ısı akışı (reaksiyon şiddeti) ekseninin ölçeği dikkatlice analiz edildiğinde camdaki ekstra Al_2O_3 miktarı arttıkça, I nolu kompozisyonundan III nolu kompozisyona doğru gidildikçe, pik şiddetinin azaldığı da rahatlıkla gözlemlenebilir. Bu gözlem; artan Al_2O_3 miktarının camdaki kristalleşmeyi baskı altına aldığı şeklinde yorumlanabilir. Grafiklerde gözlemlenen endotermik pikin eğime başladığı sıcaklık; daha önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi söz konusu camın cam geçiş sıcaklığını, endotermik pikin maksimum noktası da camın kendi ağırlığı altında şekil değişimine uğrayacağı sıcaklığı ve ekzotermik pikin maksimum noktası da camın kristalleşme sıcaklığına işaret etmektedir. Ayrıca ekzotermik pikin aşırı derecede keskin yükselişte olan bir şekle sahip olması literatürde o camın hacimsel kristalleşme ile kristallerinin gelişeceğini bir göstergesi olarak kabul edilmiştir [Strnad, 1989].

DTA sonuçları bize sinterleme ve kristalleşme çalışmalarının hangi sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilebileceği yönünde ışık tutar. Örneğin, sinterleme işleminin endotermik pik sıcaklığı çevresinde yapılacağını, bu takdirde camda kristalleşme işlemi başlamadan yüksek yoğunluk değerine ulaşılabileceğini yani sinterleme sıcaklığının $850-950^{\circ}C$ derece arasında seçilebileceğini gösterir. Ekzotermik pik sıcaklıkları da camdan cam seramiğe dönüşümde maksimum miktardaki kristal fazın $1000^{\circ}C$ civarındaki ısı işlemler neticesinde gelişeceğini gösterir. Fakat grafiklerin bu haliyle nitel olarak incelenmesi kristalleşme ve sinterleme reaksiyonlarının ne kadar sürede gerçekleşeceğini, yani reaksiyon kinetiği hakkında fazla bilgi vermez. Reaksiyon kinetiği için bu grafiklerin nicel olarak irdelenmesi gerekir. Bunlar için değişik modeller geliştirilmiştir. Fakat bu çalışmamızda bu tür nicel irdeleme imkanına sahip olamadığımız için bu işlem gerçekleştirilememiştir.

5.3. Sinterleme Çalışmaları Sonuçları

Farklı miktarlarda ilave Al_2O_3 içeren anortit bazlı cam seramiklerin farklı sinterleme sıcaklıklarında gösterdikleri yoğunluk kazanım davranışları şekil 5.4'te gösterilmektedir. Ekstra %3 ve %6 Al_2O_3 içeren (*II ve III nolu kompozisyonlar*) anortit bazlı cam tozlarının oluşturduğu kompakt bünyelerin yoğunluk kazanımı ekstra Al_2O_3 içermeyen (*I nolu kompozisyon*) cam tozların kompakt bünyelerine göre sinterlemenin başlangıç kademesi sıcaklıklarında daha zayıftır. Bu farklılık ekstra %6 düzeyine kadar ilave edilen ve refrakter nitelikte olan ve camın viskozitesini arttırma yönünde davranış sergileyen Al_2O_3 tozunun camdaki viskoz akış reaksiyonlarını yavaşlattığından dolayı ileri gelebilir. Fakat yüksek sinterleme sıcaklıklarında yoğunluk kazanımındaki bu fark gözlemlenmemiştir. Buda sıcaklığın artması ile birlikte camın viskozite değerinin düşmesinden kaynaklanabilir. Yüksek sinterleme sıcaklıklarında ulaşılan yoğunluk değeri anortit kristalinin 2.76 g/cm^3 olan teorik yoğunluk değeri ile karşılaştırıldığında camların yoğunluk kazanım oranlarının %95 ler düzeyinde olduğu rahatlıkla hesaplanabilir.



Şekil 5.4. Cam-Seramiklerin Sinterleme Sıcaklığına Göre Yoğunluk Kazanımları

Sinterlemenin başlangıç kademesi sıcaklıklarında yoğunluk kazanımı ekstra Al_2O_3 içermeyen I nolu kompozisyona ait cam tozlarından oluşan peletlerde 870°C de yüksek değerlere ulaşırken %3 ve %6 ekstra Al_2O_3 içeren cam tozlarının oluşturduğu peletlerde bu düzeydeki yoğunluk kazanımı ancak 930°C gibi daha yüksek sinterleme sıcaklıklarında gerçekleşmiştir. Her üç cam için 950°C ve daha üstü gibi nispeten yüksek sıcaklıklarda yapılan sinterlemelerde yoğunluk değeri belirli bir doyum noktasına ulaştığından daha fazla artmamıştır.

Sinterleme çalışmaları bize farklı miktarlarda ekstra Al_2O_3 içermelerine rağmen anortit bazlı camların yüksek yoğunluklar elde edilebilecek şekilde sinterlenebileceğini göstermiştir. Ayrıca sinterlenen peletlerden alınan x-ışını kırınım indeksi çalışmaları bu camlarda sinterleme sırasında da bir miktar kristalleşmenin oluştuğunu göstermiştir. Sinterlenen cam-seramiklere ait bir x-ışını kırınım indeksi deseni Şekil 5.5'te verilmiştir.

5.4. Kristalleşme Çalışmaları Sonuçları

Eritilen camların kristalleşme çalışmaları; kütle cam ve cam tozlarından preslenerek oluşturulan pelet numuneler üzerinden gerçekleştirilmiştir. Her iki tipte hazırlanan numuneler birlikte 1100°C den 1325°C ye kadar varan değişik sıcaklıklarda 48 saat süreyle ısıtılma tabi tutulmuşlardır. Kristalleşme ısıtılma işlemi; numunelerin oda sıcaklığından kristalleşme sıcaklığına $5^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızı ile izotermal olarak çıkarılıp bu sıcaklıkta 48 saat süreyle tutulmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Bu işlemde önce numuneler herhangi bir çekirdekleştirme ısıtılma işlemine maruz bırakılmamıştır. Isıtılma tabi tutulan numunelerin kristalleşme dereceleri x-ışını radyasyonu deneyiyle tespit edilmiştir. Bu işlem için x-ışını kırınım indeksi desenlerinde yaklaşık olarak 27.8° 2θ açısı değerinde açığa çıkan anortit kristal fazının en kuvvetli piki baz alınmıştır. Kristalleşme derecesine bağlı olarak bu pikin şiddeti artmakta ve azalmaktadır. Dahili referans numunesi kullanılarak yapılan nicel x-ışını metodlarında da böylesi seçilen pikin altındaki alan hesaplanmaktadır. Bu çalışmada biz pik yüksekliğini baz alarak kristalleşme derecesini tespit etmeye çalıştık.

Çalışmaların sonuçları; farklı miktarla ilave Al_2O_3 içeren camların kristalleşme davranışının benzer olduğunu ancak cam kompozisyonu değişimine paralel olarak kristalleşme derecesinin değiştiğini göstermiştir. Ayrıca kütle cam numune ile pelet numunenin kristalleşme davranışı arasında fark olduğu gözlemlenmiştir. Yaklaşık 27.8° de açığa çıkan pikin şiddeti baz alınarak yapılan kristalleşme sonuçlarının grafiksel dökümü kütle cam numuneler için Şekil 5.6'da pelet numuneler içinde Şekil 5.7'de verilmiştir. Şekil 5.6'dan görüldüğü üzere camın ilave Al_2O_3 içeriği %3 düzeyine (II nolu kompozisyon) çıkarıldığında kristalleşme derecesinde önemli miktarda bir azalma görülmüştür. Ancak maksimum kristalleşmenin meydana geldiği sıcaklıkta önemli bir değişim yoktur. Camın Al_2O_3 içeriği %6 düzeyine (III nolu kompozisyon) çıkarıldığında kristalleşme miktarında %3 Al_2O_3 içeren cama göre belirgin bir artış olmuştur, fakat bu artış ilave Al_2O_3 içermeyen (I nolu kompozisyon) camın kristalleşme düzeyi kadar değildir. Bu arada camın ilave Al_2O_3 içeriği %6 düzeyine çıkarıldığında maksimum kristalleşmenin gerçekleştiği sıcaklığın yaklaşık olarak $50^\circ C$ daha yükseldiği de gözlemlenmiştir. Kristalleşme sıcaklığı $1300^\circ C$ civarına çıkarıldığında her üç camda da kristalleşme miktarı tekrar azalma eğilimi göstermektedir.

Pelet numunelerin cam kompozisyonu değişimine paralel olarak kristalleşme davranışlarındaki değişim kütle cam numunelerinkine benzerdir. Şekil 5.7'den görüldüğü üzere sadece pik şiddeti değeri daha düşüktür. Kütle cam numune ile pelet numune kristalleşme davranışı arasındaki fark; kristalleşme sonuçlarının her bir cam için karşılaştırmalı olarak verildiği Şekil 5.8 (I nolu kompozisyon), 5.11 (II nolu kompozisyon) ve Şekil 5.14 (III nolu kompozisyon) de açıkça görülmektedir. Ayrıca kütle cam numunesi ile pelet numunesinin farklı x-ışını kırınım indeksi desenleri I nolu cam kompozisyonu için Şekil 5.9, 5.10'da, II nolu kompozisyon için 5.12, 5.13'te ve III nolu kompozisyon için 4.15 ve 4.16'da verilmiştir. Bu grafiklerden de görüldüğü gibi kütle cam numunesi x-ışını kırınım indeksi desenlerinde yaklaşık olarak 27.8° 2θ değerindeki pikin şiddeti diğer piklerin şiddetine göre aşırı derecede artmıştır. Pelet numunelerin x-ışını kırınım indeksi desenlerinde piklerin şiddetleri arasındaki artış farkı bu denli yüksek değildir.

Bu sonuçlar; ilk bakışta, kütle cam numunesinin pelet numunesine göre daha fazla kristalleşme derecesine sahip olduğu şeklinde yorumlanabilir. Fakat sonuçların; kütle cam ile pelet numunede ki kristalleşme davranışının farklı olabileceği şeklinde yorumlanması çok daha doğru olacaktır. Bu şekilde yorumlamayı taramalı elektron mikroskobu çalışmaları da desteklemektedir.

Taramalı elektron mikroskobu çalışmaları; kristalleşme ısı işlemine tabi tutulan kütle cam numunelerinde Şekil 5.17’de görüldüğü gibi çatlak ve kırılmaların meydana geldiğini göstermiştir. Bu kırılmaların nedeni camdan gelişen anortit kristal fazının ısısal genleşme katsayısı $4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ile camın ısısal genleşme $5.74 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ katsayıları arasındaki farktan doğan ısıl şoklardan meydana gelmiş olabilir.

Kütle cam numunelerden gelişen anortit kristalleri Şekil 5.18’den görüldüğü gibi yaklaşık 30 μm uzunluğunda ve 3 μm kalınlığında tabular şekilli olduğu gözlemlenmiştir. Bu kristaller; birbiri üzerinde tuğla dizimi şeklinde gelişmişlerdir. Pelet numunelerdeki anortit kristallerin gelişimi kütle cam numunelerine göre farklılık göstermektedir. Şekil 5.19 ve 5.20’de bu farklılık açıkça görülmektedir. Kütle cam numunelerdeki kristaller ince uzun iken, pelet numunelerdeki kristaller uzunluk/ kalınlık oranı daha düşük olan dikdörtgenler halindedir. Bu gözlem; yukarıdaki paragraflarda bahsedilen, kütle cam numunesi ile pelet numunenin x-ışını kırınım indeksi desenleri arasındaki farkı da açıklamış olmaktadır.

Taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı çalışmaları; %6 ilave Al_2O_3 içeren camda (III nolu kompozisyon) kütle cam numuneden gelişen kristalleşmede kristallerin hem yüzeyden içeri doğru gelişen ve hem de bünyeden gelişen kristalleri içeren bir kristalleşmenin olduğunu göstermektedir. Bu gözlem; bu camda yüzey kristalleşmesinin ve dahili kristalleşmenin birlikte geliştiği yorumunu yapmamızı gerektirir. Şekil 5.21’den görüldüğü gibi yüzeyden gelişen kristaller ile bünyeden gelişen kristaller arasında bir sınır oluşmuştur. Yüzeyden kristalleşme ile gelişen kristallerin bölgesi yaklaşık olarak 600 μm kalınlığında çevresel olarak yayılan bir alanı kapsamaktadır. Bu bölgelerdeki kristal dizilmeleri ve sınır bölgesi daha yüksek büyütme fotoğrafta (Şekil 5.22) daha net bir şekilde görülmektedir.

Farklı kristalleşme bölgelerindeki kristaller mikroyapısal olarak daha detaylı olarak incelendiğinde yüzeyden gelişen kristallerin ağaç dalına dizilmiş yapraklar gibi iğnesel şekilli olarak (Şekil 5.23) dizildiği görünümündedir. Dahili yapıdan gelişen kristaller ise birbiri üzerine dizilmiş tuğlalar görünümü (Şekil 5.24) vermektedir. Bu sonuçlar daha önceki x-ışını sonuçlarına getirdiğimiz yorumları doğrular niteliktedir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmamız; enerji santrallerinde ısıl dönüştürücü tüpler olarak kullanılan ve 1200°C gibi yüksek kullanım sıcaklıklarında oksidasyon nedeniyle aşırı derecede korozyona uğrayan SiC boruların, kompozit bir malzeme haline dönüştürülerek korozyona karşı direncinin artması yönünde olumlu etki yapması düşünülen ve davranış özellikleri açısından SiC ile uyumlu olabilecek, kompozit malzemede yer alması tasarlanan anortit bazlı cam seramik malzemenin sinterleme ve kristalleşme davranışının belirlenmesi üzerine yoğunlaşmıştır.

Elde edilen sonuçlar; anortit bazlı cam seramiklerin 1000°C civarında %95 gibi yüksek yoğunluklar verecek şekilde sinterlenebileceğini ve 1200°C civarında da 48 saat gibi uzun süre tutulduklarında kristalleşebileceklerini ve dolayısıyla SiC ile birleştirilip bir kompozit yapıldığında yüksek oranda kristalleşme gösterebileceği ve kompozitin korozyon direncini arttırabileceği olasılığını göstermiştir.

Bundan sonra yapılabilecek bir çalışmada; bu cam seramikler ile SiC den oluşan bir cam-seramik-seramik kompoziti üzerine çalışmalar yoğunlaştırılabilir. Üretilecek malzemenin SiC-Anortit cam seramik matrisli bir kompozit olması düşünülebilir.

Ayrıca blok halde elde edilebilecek SiC parçalar üzerine anortit bazlı kaplamalar gerçekleştirilerek SiC ün anortit kristalleri ile sarılabileceği çalışmalar gerçekleştirilebilir. Gerçekleştirilecek bu çalışmadan elde edilen anortit bazlı cam seramik kaplı SiC blokların ısıl dönüştürücülerdekine benzer koşulların sağlandığı ortamlarda test edilerek korozyon direnci hakkında çalışmalar da yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. **Anatolii I. Bereznoi**, Glass ceramics and Photo-Sitalls. Plenum, New York [1970].
2. **Bansal, N. P., and Drummond C.H III**, J. Amer. Ceram. Soc. 76 [1993] 1321.
3. **Bansal, N. P., Hyatt N.P. ve Drummond C.H., III**, Ceram. Eng. Sci. Proc. 12 [1991]
4. **Bansal, N.P.**, J. Mater. Res 12 [1997] 745
5. **Bansal, N.P.**, Mater. Sci. & Eng. A231 [1997] 117
6. **Beall, G. H, ve Duke D. A.** "Glass Science and Technology" Vol.1, (Glass Ceramic Technology" Edited by D.R.Uhlmann and N.J.Kreidl (Academic Press, 1983) p.403.
7. **Boudchicha, M. R., Achour, S., Harabi, A. J.** of Mat. Sci. Lett. 20, [2001], 215-217
8. **Chen, L. S. & Fu, S. L.** Jpn J. Appl. Phys., 31 [1992] 1-1188.
9. **Cheng, C. M., & Yang, C. F. ,** Ceram. International 25 [1999] 383-387
10. **Cheng, C. M., Yang, C. F., Lo, S. H.,** Ceram. International 25 [1999] 581-586
11. **Coon, D. N.**, "Simultaneous sintering and crystallisation of a $\text{MgO-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass powder, " J. Mat. Sci. Lett., [7] pp. 1181-1183, [1988]
12. **Cutler, I. B., and Henricksen, R.E.**, J. Amer. Soc., [51], p 604, [1968]
13. **Cutler, I. B.**, J. Amer. Soc., [52], p 14, [1969+a]

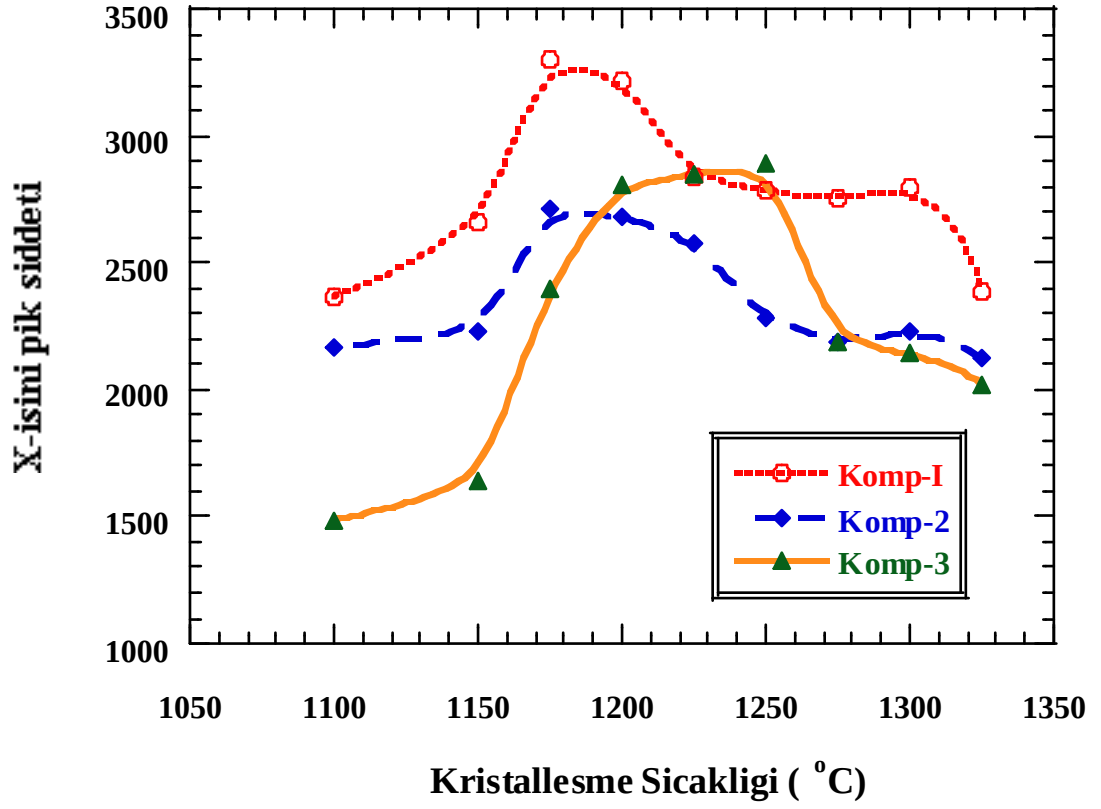
14. **Cutler, I. B.**, Phys. of Sintering, Ser., 1, [1], D1, [1969+b]
15. **Çapoğlu, A. and Messer, P. F.** "Glass-ceramic coatings on stainless steel", Brit. Ceram. Proc., [52], pp. 301-309, [1994].
16. **Dietzel, A. and Wickert, H.** [1956] Glastech. Ber. 29, 1-4
17. **Duan, R: G. , Liang, K. M. , Gu, S. R.** J. of Mat. Processing Tech. 87 [1999] 192-197
18. **Exner, H. E., Petzow, G., and Wellner, P.**, in "Sintering and related phenomena" p 351, Edt. Kuczynski, G. C., Plenum Press, New York, [1973]
19. **Filby, J. D.**, "Oxides as Substrates in Microelectronics", in Modern Oxide Materials, pp. 203-234, Academic Press, London, [1972].
20. **Frenkel, J.**, J. Phys. (U.S.S.R), 9, [5], p 385, [1945]
21. **Giess, E. A., Fletcher, J. P. and Herron, L. W.**, "Isothermal sintering of cordierite-type glass powders, "J. Amer. Ceram. Soc., 67, [8], pp. 549-552 [1984]
22. **Grauer, O. H. and Hamilton, E. H.** J. Res. Natn. Bur. Stand. 44, [1950] 495-502
23. **Hayashi, K. Okuno, M. ,Okamoto, Y. & Nishikawa , T.**, J. Ceram. .Soc. Jpn., 98 (1990) 1070.
24. **Helgesson, C. I.**, "Properties of cordierite glass ceramics produced by sintering and crystallisation of glass powder," in Science of Ceramics, Vol. 8, pp. 347-361, British Ceramic Society, Stoke-on –Trent, UK, [1976]

25. **Hench, L. L.**, Bioceramics: from concept to clinic. J. Am. Ceram. Soc. [1991], 74, 1487-1510
26. **Hench, L. & Anderson, O.**, in An Intoduction to Bioceramics, ed. L. L. Hench ve J. Wilson. World Scientific, Singapore, [1993], pp. 41
27. **Hlavac, J.**, The technology of glass and ceramics, An Introduction.to glass science and technology Series #4. Elsevier, Amsterdam 1983.
28. **Höland, W., Vogel, W., Nauman, K. & Gummel, J.**, Interface reactions between machinable bioactive glass-ceramics and bone. J. Biomed. Mater. Res., [1985], 19, 305-312.
29. **Hyatt, M. J. and Bansal N.P.**, J. Mater. Sci. 31 [1996] 172
30. **İsmail, M. G. M. U., Tsunatori, H. & Nakai, Z.**, J. Am. Ceram. Soc., 73 [1990] 537
31. **Jones, R. W., and Pickering, C. R.**, "Glass-ceramic coated metal substrate for thick film hybrid microelectronic applications", Brit. Ceram. Proc., [41], pp. 79-83, [1989].
32. **Kingery, W. D., and Berg, M. J.**, Appl. Phys. 26, [10], p 1205, [1955]
33. **Knickerbocker, S. H., Kumar A. H. & Herron L. W.**, Am. Ceram. Soc. Bull. 72 (1992) 90
34. **Knickerbocker, S., Tuzzolo M.R. and Lawhorne S. J.** Amer. Ceram. Soc.72 (1989)
35. **Kuban, B.** 7.Metalurji ve Malzeme Kongresi (1993)
36. **Kuczynski, G. C.**, J. Appl. Phys., 20, [12], p 1160, [1949]

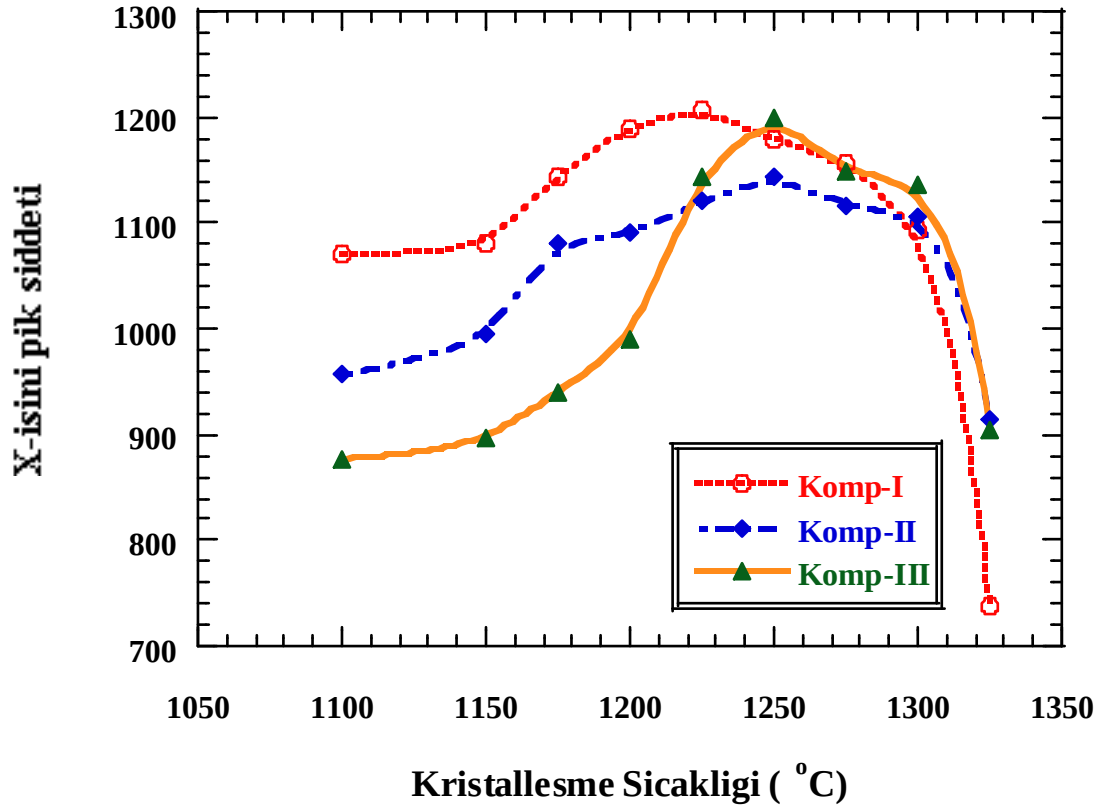
37. **Kuczynski, G. C., and Zaplatynskyj, I.**, J. Amer. Soc. [39], p 349 [1956]
38. **Kummar, A. H., and Tummala, R. R.**, Amer. Ceram. Soc. Bull. [57] , p 738, [1978]
39. **Lederer, K., Deckwerth, M. Rüssel, C.** J. of Non-Crystalline Solids 224 [1998] 109-121
40. **Levin, E. M., Robbins, C. R. And McMurdie, C. F.** [1964: supp 1; 1969: supp 2, 1975] "Phase Diagrams for Ceramic Society, Columbus, Ohio
41. **Lewis, M. H.**, Glasses and Glass Ceramics, Chapman and Hall, London [1989].
42. **Liu , W., Liang, K. M., Gu, X. M., Zheng, Y. K., Gu, S. R.** Journal Of Materials Science 34 [1999] 3455-3459.
43. **Lo S: H. & Yang C. F.** Ceramics International 24 [1998] 139-144.
44. **Mackenzie, J. K., and Shuttleworth, R.**, Proc. Phys. Soc. (London), [62], (12-B), p 833, [1949]
45. **McCoy, M. A., and Heuer, A. H.**, J. Amer. Ceram. Soc., [71], p 673, [1988]
46. **McMillan, P.W.**, Glass ceramics. Academic Press, London [1979].
47. **Miller, D. M.** US Patent 3926648 [1975].
48. **Mussler, H. B. & Shafer, M. W.**, Am. Ceram. Soc. Bull. 64 [1985] 1459
49. **Nakamura, T., Yamamuro, T. ,Higashi, S. Kokubo, T. ve Ito, S.**, A new glass-ceramic for bone replacement: evaluation of its bonding to bone tissue. J. Biomed. Mater. Res., [1985], 19, 685-698.

50. **Panda, P. C.**, "Sintering and crystallisation of glass at constant heating rates," J. Amer. Ceram. Soc., 72, [8], pp. 1564-1566, [1989]
51. **Partridge, G., Elyard, C. A., and Budd, M. I.**, "Glass-ceramics in substrate applications", in Glasses and glass-ceramics, Edt. Lewis, M. H., Section 7, pp.226-271, Chapman and Hall, [1989].
52. **Rabinovich, E. M.**, Inorg. Mater. (translated from Russian), [7], p 479, [1971]
53. **Rabinovich, E. M.**, "Preparation of glass by sintering-review," J. Mater. Sci., [20], pp. 4259-4297, [1985]
54. **Rawson, H.** "Inorganic Glass-forming System" Academic Press, London, 317 pp. [1967]
55. **Scherer, G. W., and Bachman, D. L.**, J. Amer. Ceram. Soc., [60], p 239, [1977]
56. **Scherer, G. W.**, J. Amer. Ceram. Soc., [60], p 236, [1977+a]
57. **Scherer, G. W.**, J. Amer. Ceram. Soc., [60], p 243, [1977+b]
58. **Scherer, G. W.**, J. Amer. Ceram. Soc., [60], p 248, [1977+c]
59. **Scherer, G. W.**, J. Non-Cryst. Solids [74], p 1523, [1991]
60. **Schiller, W., and Wiegman, J.**, Silikattechnik, 29, [9], p 276, [1978]
61. **Semar, W., Pannhorst, W., Hare, T. M., and Palmour, H.**, Glasstech. Ber., [62], p 74, [1989]
62. **Sridharan, S. and Tomozzawa, M.**, "Effect of various oxide additives on sintering of BaO-SiO₂ system glass-ceramics," J. Mat. Sci. [27], pp. 6747-6754, [1992]

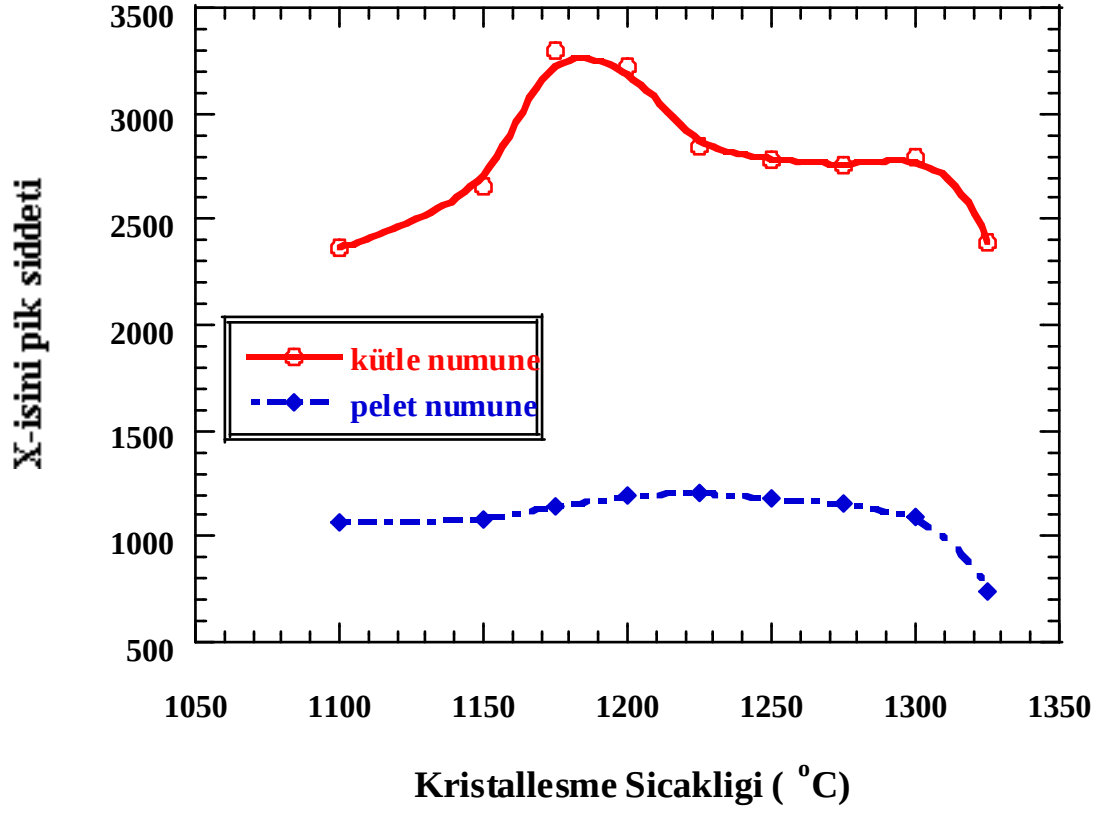
63. **Strnad, Z.**, Glass Ceramic Materials. Elsevier, Amsterdam [1989].
64. **Sung, Y. M. ve Park, J. S.** "Sintering and Crystallization of (SrO.SiO₂)-(SrO.Al₂O₃.2SiO₂) glass-ceramics", J. Mater. Sci. 34, pp. 5803-5809, [1999].
65. **Sung, Y. M., Dunn S.A. and Kouysky J.A.**, J. Eur. Ceram. Soc. 14 [1994] 455
66. **Sung, Y. M.**, J. Mater. Sci. 31 [1996] 5421.
67. **Swift, H. R.**, J. Am. Ceram. Soc. 30, 170-4 [1947]].
68. **Tummala, R. R.**, "Ceramics in Microelectronic Packaging in the 1990's", J. Amer. Ceram. Soc., 67, [4], pp. 752-758, [1988].
69. **Tummala, R. R.**, J. Am. Ceram. Soc., 74 [1992] 895-908
70. **Turnbull, D. and Cohen, M. H.**, [1958] J. Chem. Phys. 29, 1049-54
71. **Wirth, D. G.**, "Ceramic Substrates", Ceramics and Glasses, Engineered Materials Handbook, The Materials Information Society, ASM International Volume 4, pp. 1107-1111, [1991].
72. **Wittman, E., Zanolto, E. D.** Journal of Non-Crystalline Solids 271 [2000] 94-99
73. **Zdaniewski, W.**, J. Am. Ceram. Soc. 58 [1975] 163
74. **Zhang, Y., Santos, J. D.** J. European Ceram. Society 21 [2001] 169-175.



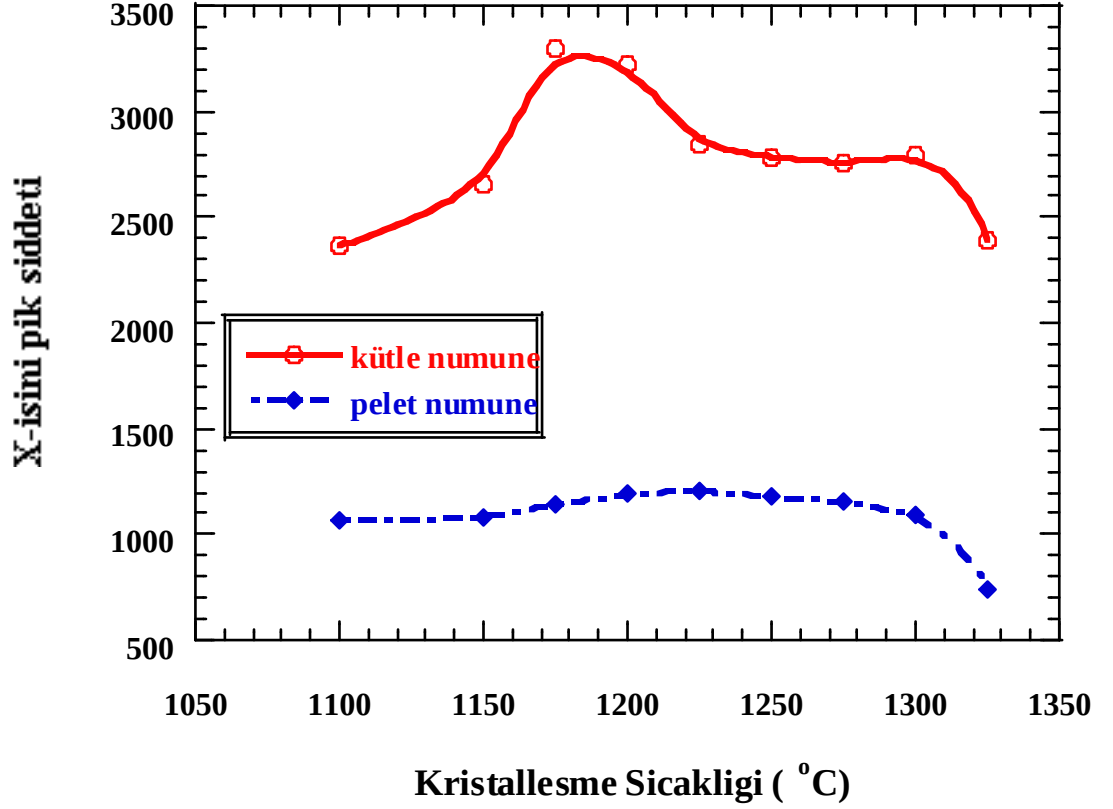
Şekil 4. 6. Kütle halde ısıtıl işlem gören cam numunelerin kristalleşme sıcaklığına bağlı olarak gösterdiği kristalleşme davranışı.



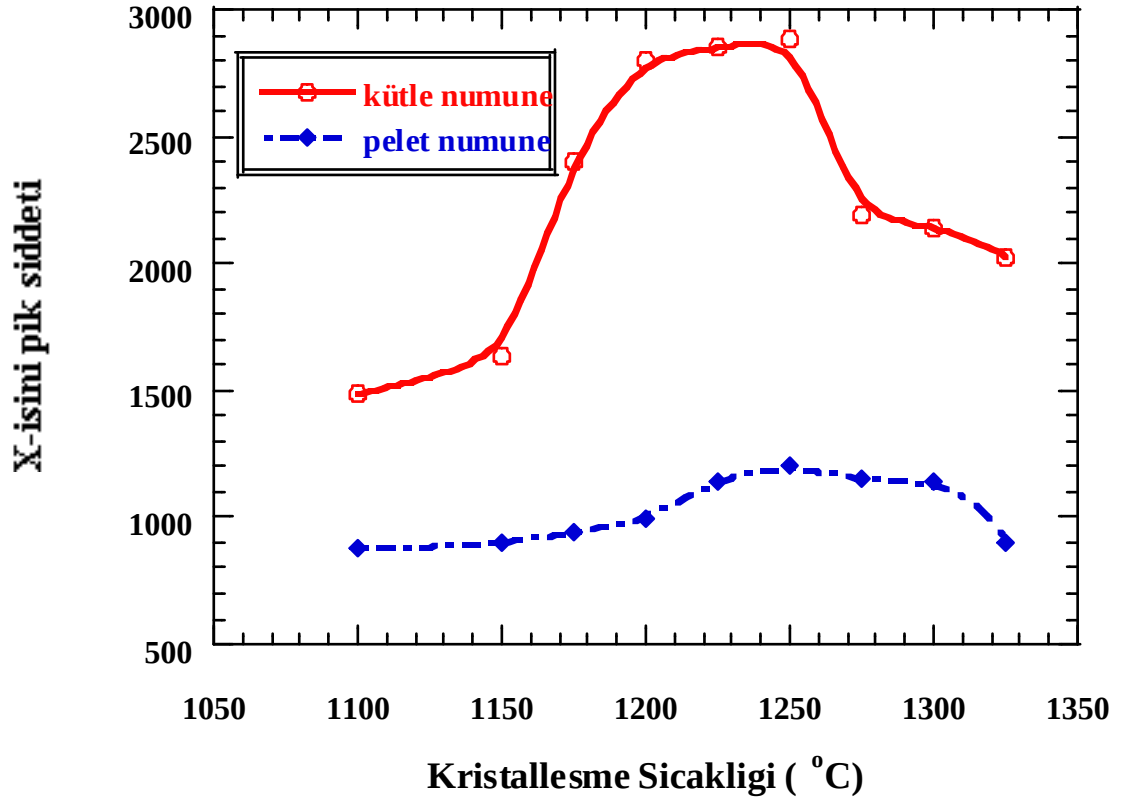
Şekil 4. 7. Pelet şeklinde ısıtıl işlem gören cam numunelerin kristalleşme sıcaklığına bağlı olarak gösterdiği kristalleşme davranışı.



Şekil 4. 8. I nolu cam kompozisyonunun pelet şeklindeki numune ile kütle cam numunesinin kristalleşme davranışları arasındaki fark.



Şekil 4. 11. II nolu cam kompozisyonunun pelet şeklindeki numune ile kütle cam numunesinin kristalleşme davranışları arasındaki fark.



Şekil 4. 14. III nolu cam kompozisyonunun pelet şeklindeki numune ile kütle cam numunesinin kristalleşme davranışları arasındaki fark.