

CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) Esaslı Cam-Seramiklerin Kristalizasyon Kinetiğine Farklı Hammaddelerin Etkisi

Bahadır AYDIN¹, Hüseyin Özkan TOPLAN², Nil TOPLAN³

^{1,2,3}Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Esentepe Kampüsü, 54187 Sakarya

e-posta: ¹bahadiraydin@sakarya.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3414-4224>

²toplano@sakarya.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-3928-2733>

³toplano@sakarya.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4130-0002>

Geliş Tarihi: 26.08.2019; Kabul Tarihi: 12.09.2019

Öz

Anahtar kelimeler

Kristalizasyon kinetiği
CAS cam-seramik
Termal Analiz
Aktivasyon enerjisi

Mevcut çalışmada CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) esaslı cam-seramikler; mermer tozu, zeolit ve pomza hammaddeleri kullanılarak üretilmiştir. CAS cam-seramiklerinin kristalizasyon kinetiği, faz analizleri ve mikroyapısı sırasıyla diferansiyel ısı analiz (DTA), X-ışını kırınım (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. XRD sonuçları üretilen cam-seramiklerin yapısındaki ana fazların anortit (CaAl₂Si₂O₈) ve wollastonit (CaSiO₃) olduğunu ortaya koyarken, gerçekleştirilen SEM analizleri cam-seramiklerin poroz ve homojen bir mikroyapı sergilediğini göstermektedir. Üretilen CAS1 ve CAS2 kodlu camlar için kristalizasyon aktivasyon enerjileri (E_a) Kissinger metodu kullanılarak sırasıyla 307,80 ve 300,401 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

The Effect of Different Raw Materials on Crystallization Kinetics of CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) Based Glass-Ceramics

Abstract

Keywords

Crystallization kinetics
CAS glass-ceramic
Thermal analysis
Activation energy

In the present study, CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) based glass-ceramics were fabricated using marble powder, zeolite and pumice, as raw materials. The crystallization kinetics, microstructure and phase analysis of CAS glass-ceramics were studied using differential thermal analysis (DTA), scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) techniques, respectively. XRD results showed that anorthite (CaAl₂Si₂O₈) and wollastonite (CaSiO₃) phases are main crystalline phases of produced glass-ceramics and, SEM investigations indicated that glass-ceramics exhibited porous and homogenous microstructure. The crystallization activation energies (E_a) of CAS1 and CAS2 coded glasses were calculated as 307,80 and 300,401 kJ mol⁻¹ using Kissinger method, respectively.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Cam-seramik malzemeler, kristallenmeye uygun bileşime sahip camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen çok kristalli malzemelerdir (Höland and Beall 2012, Günay ve Yılmaz 2010). Bununla birlikte üretilen cam-seramiklerin özellikleri, kristallendirilen camın bileşimi, çökelen kristal fazların türü, kalıntı cam miktarı ve kristallerin dağılımı başta olmak üzere pek çok faktöre bağlı

olarak değişmektedir (Buchner et al. 2011). Cam-seramikler bilimsel ve ticari olarak, kimyasal dayanım ve mekanik mukavemetle birlikte düşük ısı genleşme katsayısı ve dielektrik sabiti özellikleri sayesinde birçok teknolojik alanda ilgi uyandırmaktadır. Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ (LAS), MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS), Li₂O-MgO-SiO₂, Li₂O-ZnO-SiO₂, BaO-Al₂O₃-SiO₂ ve CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) sistemleri temel cam-seramik sistemleri olup; hem ticari hem de

araştırma amaçlı sentezlenmişlerdir (Ozabaci et al. 2016).

Cam-seramik sistemleri arasında CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) esaslı cam-seramikler sahip oldukları yüksek dayanım, kimyasal direnç ve dekoratif özellikleriyle çok geniş uygulama alanlarına sahiptirler (Shi et al. 2017). Anortit (CaAl₂Si₂O₈) ve wollastonit (CaSiO₃) fazları CAS cam-seramik sisteminin en iyi bilinen fazlarıdır (Akatsuka et al., 2019).

CAS cam-seramiklerin üretilmesi için gerekli olan saf hammadde fiyatları yüksek olmakla birlikte bu sistem cam-seramiklerinin pomza, zeolit gibi doğal hammaddelerin yanı sıra farklı atık hammaddelerden de üretilebilmesi bahsedilen hammaddelerin kimyasal bileşimlerinin SiO₂, Al₂O₃ ve CaO bileşenlerini içermesi sebebiyle mümkün olabilmektedir (Merkit vd. 2017). Bu bağlamda, yakma fırınları uçucu külleri, çelik uçucu külleri, termik santral uçucu külleri vb. endüstriyel atık malzemeler cam ve cam-seramiklerin üretilmesi için kullanılabilir (Erol et al. 2007).

Diferansiyel ısı analiz (DTA), camların kristallenme kinetiğinin incelenmesi hususunda çok etkili bir araçtır. Cam numunelerin diferansiyel ısı analizi için izotermal ve izotermal olmayan (non-izotermal) iki yöntem kullanılmaktadır. İzotermal olmayan yöntemde, cam numuneleri belirli bir ısıtma hızında ısıtılmakta ve ısı analiz taraması sırasında kristallendirilmektedir (Ghasemzadeh et al. 2011). Aktivasyon enerjisi (E_a) ve Avrami sabiti (n) cam-seramiklerin kristallenme mekanizmasının belirlenmesinde en önemli kinetik parametrelerden olup, izotermal olmayan verileri yorumlamak için kullanılan uygun denklemler vasıtasıyla DTA sonuçlarından elde edilebilmektedir. Aktivasyon enerjisi (E_a), camsı fazın kristalin faz ya da fazlara dönüşümü için belirli bir enerji bariyeri olduğundan, eğer E_a düşük olursa camın kristallenmesi daha kolay kolaylaşmaktadır (Wu et al. 2013, Matusita and Sakka 1980, Yılmaz et al. 2018).

Bu çalışmada, farklı hammaddelerden üretilen CAS esaslı camların izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği, diferansiyel ısı analiz (DTA) kullanılarak

incelenmiştir. Augis-Bennett ve Kissinger eşitlikleri sırasıyla CAS esaslı cam-seramiklerin kristallenme mekanizmasının ve kristallenme için aktivasyon enerjilerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

2. Deneysel Çalışmalar

Mevcut çalışmada, mermer bloklarının işlenmesi sırasında atık olarak açığa çıkan mermer tozu CAS kodlu camların üretilmesinde ortak CaO kaynağı olarak kullanılırken; doğal hammaddelerden zeolit (Manisa, Gördes) ve pomza (Nevşehir) sırasıyla CAS1 ve CAS2 kodlu camların üretiminde SiO₂ ve Al₂O₃ kaynağı olarak kullanılmıştır. Doğal ve atık hammaddelerden karşılanamayan Al₂O₃ miktarı ise %99,9 saflıkta alümina kullanılarak tamamlanmış olup; kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimi Çizelge 1' de verilmiştir.

Başlangıç bileşimi, CAS üçlü denge diyagramına göre düşük ergime sıcaklığına sahip anortit+wollastonit oluşum bölgesinde olacak şekilde stokiyometrik olarak ağırlıkça %57,5 SiO₂, %27,5 CaO, %15 Al₂O₃ oranında, her iki cam bileşimi için ortak olarak hazırlanmıştır. Belirlenen bileşime göre hassas olarak tartımı gerçekleştirilen karışımlar 250 dev/dk hızda 24 saat süreyle yaş olarak bilyeli değirmende homojenizasyona tabi tutulmuş, karıştırma işleminin tamamlanmasının ardından etüvde 48 saat süreyle kurutulmuştur. Öğütülen tozlar sonrasında alümina potalar içerisinde karbonatların parçalanması için 10°C/dk ısıtma hızında 900°C'ye ısıtılıp 1 saat süreyle kalsinasyona tabi tutulmuştur. Kalsinasyon işleminin sonrasında CAS karışımları aynı ısıtma hızında 1450°C sıcaklığa ısıtılarak bu sıcaklıkta 2 saat süreyle ergitilmiştir. Ergiyikler grafit kalıplara dökülerek katılaştırılmış, sonrasında sırasıyla kırma, öğütme ve eleme işlemleriyle 45 µm tane boyutunun altında CAS esaslı cam tozları elde edilmiştir. Üretilen CAS esaslı tozlar tek eksenli hidrolik pres yardımıyla 115 MPa basınç altında 15 mm çapa sahip silindirik paslanmaz çelik bir kalıp içerisinde tabletler halinde şekillendirilmiştir.

DTA (Netzsch STA 449) analizi, CAS1 ve CAS2 kodlu camların cam geçiş (T_g) ve kristallenme sıcaklıklarının (T_p) belirlenmesi ve kinetik çalışmalar

için referans malzeme olarak alümina tozu kullanılarak 25°C'den 1300°C'ye kadar 10, 15 ve 20°C/dk ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimi

Bileşim (ağ. %)	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	K.K.
Mermer tozu	71.62	0.111	0.176	-	-	0.067	0.427	-	27.59
Zeolit	2.0	13.2	71.9	3.5	0.3	1.4	1.1	0.1	6.5
Pomza	3.24	13.21	72.45	5.07	3.17	1.94	0.65	0.14	-
Al ₂ O ₃	-	99.9	-	-	-	-	-	-	-

K.K: Kızdırma kaybı

Üretilen CAS esaslı kompaktlar DTA sonuçlarından yola çıkılarak, 10°C/dk ısıtma hızında 1000, 1100 ve 1200°C'ye çıkılarak 1 saat süreyle sinterlenmiş ve CAS esaslı cam-seramikler elde edilmiştir.

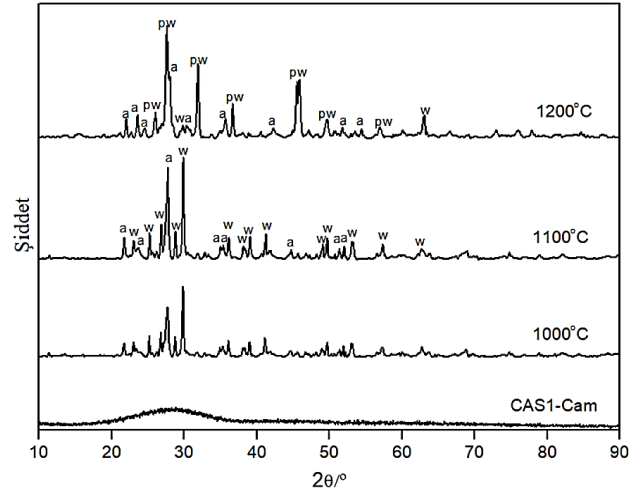
Üretilen CAS esaslı camların ve sonrasında CAS kompaktların sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin faz analizleri X-ışınları kırınım analizi (XRD, RIGAKU D/Max/2200/PC) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskopu (SEM, Jeol 6060LV), üretilen cam-seramiklerin morfolojisini, oluşan kristalleri ve kristallerin kalıntı cam matris içerisinde dağılımının incelenmesi için kullanılmıştır. Mikroyapı incelemeleri cam-seramiklerin parlatılmış yüzeylerinden gerçekleştirilmiş ve bu nedenle cam-seramikler hacimce %5'lik HF çözeltisinde 15 s süreyle dağlanmış, sonrasında saf su ile yıkanmıştır.

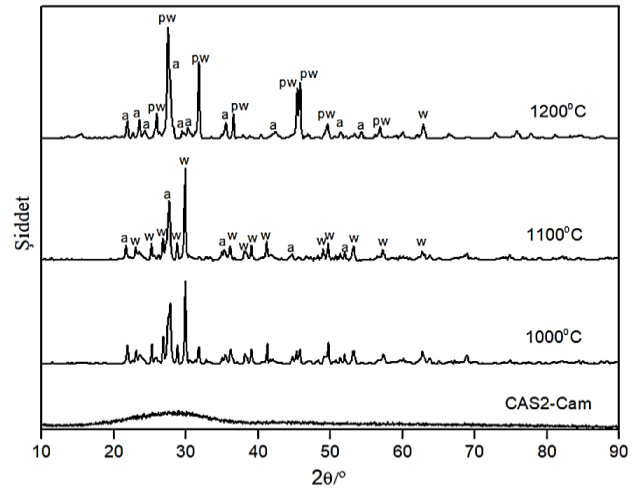
3. Deneysel Sonuçlar ve İrdeleme

3.1. XRD analizleri

Şekil 1 ve 2 CAS kodlu camların ve 1000-1200°C'de 1 saat süreyle sinterlemesi ile üretilen CAS kodlu cam-seramiklerin XRD paternlerini göstermektedir. XRD analizlerinde, üretilen CAS kodlu camların, yaklaşık 2θ=28°'de malzemenin amorf olduğunun göstergesi olan geniş bir pik sergilediği görülmektedir. Bununla birlikte 1000 ve 1100°C'lerde 1 saat süreyle gerçekleştirilen sinterlemeler sonrasında XRD analizlerinde her iki cam-seramik için de sadece anortit (CaAl₂Si₂O₈) ve wollastonit (CaSiO₃) fazları tespit edilirken, artan sinterleme sıcaklığı sonrasında anortit ve wollastonit fazlarına ait piklerin şiddetinde artış gözlemlenmiştir. Bu durum CAS camlarının 1100°C'deki 1 saatlik sinterlemeler sonucunda daha iyi bir şekilde kristallendiğini göstermektedir.



Şekil 1. CAS1 kodlu camın ve farklı sıcaklıklarda 1 saat süreyle sinterlenerek elde edilen CAS1 cam-seramiklerinin XRD grafiği (a:anortit, w: wollastonit, pw: pseudowollastonit)



Şekil 2. CAS2 kodlu camın ve farklı sıcaklıklarda 1 saat süreyle sinterlenerek elde edilen CAS 2 cam-seramiklerinin XRD grafiği (a:anortit, w: wollastonit, pw: pseudowollastonit)

Sinterleme sıcaklığı 1200°C'ye çıkartıldığında ise her iki cam-seramik için de wollastonit piklerinden birçoğunun kaybolduğu ve pseudowollastonit (Ca₃Si₃O₉) piklerinin anortit pikleriyle beraber görülmeye başladığı tespit edilmiştir. Pseudowollastonit fazı wollastonit fazının yüksek sıcaklık formudur ve literatüre göre wollastonit-pseudowollastonit polimorfik dönüşümü yaklaşık

olarak 1125°C'de gerçekleşmektedir (Piva et al. 2013).

3.2. SEM analizleri

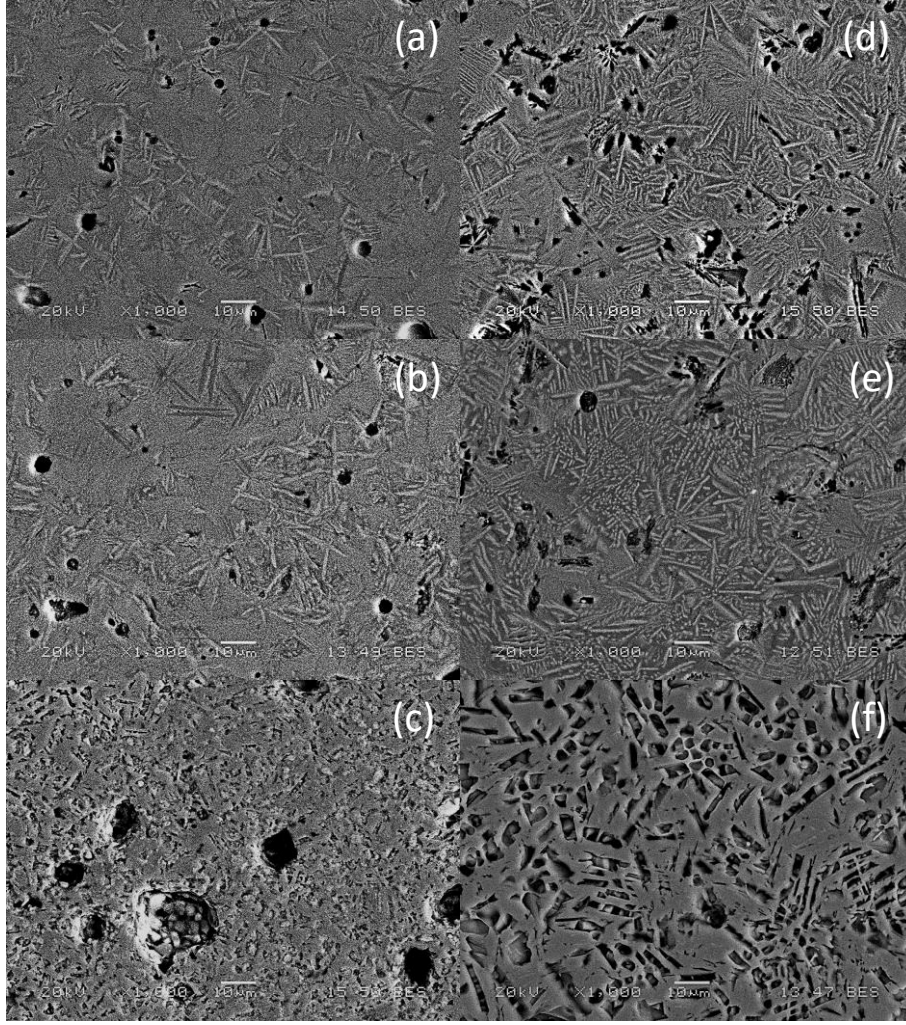
Şekil 3 (a-f) farklı sıcaklıklarda 1 saat süreyle sinterlenerek üretilen CAS1 ve CAS2 kodlu cam-seramiklerin geri saçılım elektron (BSE) SEM görüntülerini göstermektedir. Bunlardan görülebileceği üzere üretilen her iki kodlu cam-seramik poroz bir mikroyapıya sahiptir ve artan sinterleme sıcaklıkları yapıdaki porozite miktarını arttırmıştır. Bu durum literatürde yer alan "artan sinterleme sıcaklıklarıyla beraber daha yoğun mikroyapılar elde edilir" (Boccaccini et al. 2000) fikri ile ters düşmekle birlikte, hacim-sıcaklık ilişkisi bakımından incelendiğinde açıklığa kavuşturulabilir. Şöyle ki, amorf yapı kristalin yapıdan daha fazla bir spesifik hacim kaplamaktadır. Cam belirli bir sıcaklığa ısıtıldığı zaman öncelikle hacminde bir artış gerçekleşirken, sonrasında kristallenme meydana gelir ve bu da spesifik hacimde bir düşüşe neden olur. Dolayısıyla yapıdaki kalıntı gözenek boyutunun sıcaklığa bağımlı olduğunu söylemek yanlış olmaz.

CAS1 ve CAS2 kodlu cam-seramiklerin 1000 ve 1100°C'de gerçekleştirilen sinterleme sonrası çekilen SEM görüntülerinde, cam matriste beyaz renkli olarak seçilebilen iğnemi wollastonit kristalleri ve küresel anortit kristalleri gözlemlenmiştir. CAS1 kodlu cam-seramiklerin yapısında CAS2 kodlu cam-seramiklerle karşılaştırıldığında, yine aynı sıcaklıktaki sinterlemelerde tespit edilen iki kristal formunun haricinde koyu renkli çubuksu kristaller gözlemlenirken, bu kristallerin hangi faza ait olduğunun anlaşılabilmesi için 1000°C'de 1 saat süreyle sinterlenen CAS1 kodlu numunenin EDS analizi yapılmıştır. Şekil 4'te 1 numara ile gösterilen beyaz renkli iğne formundaki kristalde baskın olarak Ca, Si ve O elementleri tespit edilmiş olup, yüksek Ca elementi yüzdesi, bu yapının teorik

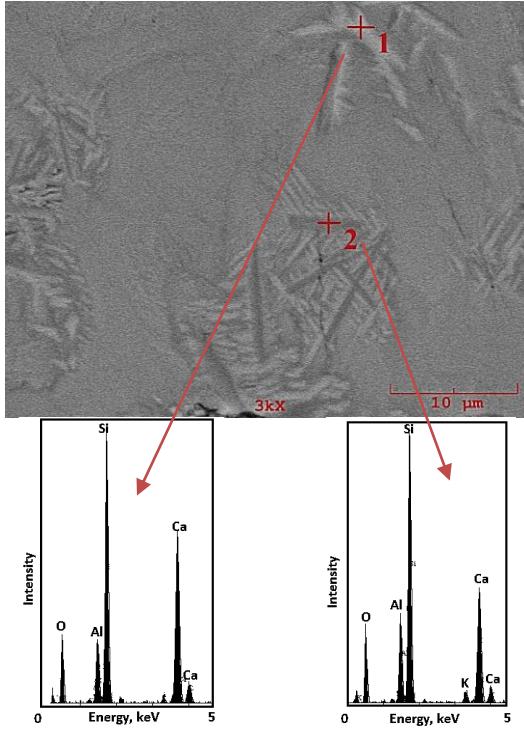
bileşimi 1:1 mol oranında CaO/SiO₂ içeren wollastonit fazına ait olduğunu ortaya koyarken, 2 numaralı koyu renkli çubuksu yapının EDS analizlerinde ise Ca, Si, Al ve O elementleri baskın olarak tespit edilmiş olup, Ca elementinin yüzdesinin azalması ve Al, Si ve O elementlerin yüksek yüzdesinin anortit fazının oluşumu ile alakalı olduğu düşünülmektedir. 1200°C'de gerçekleştirilen sinterlemelerde ise cam-seramik yapıların yüksek porozitelere sahip olduğu, bu porozitlerin ise cam-cam seramik dönüşümü sırasında anortit, wollastonit ve pseudowollastonit kristallerinin oluşumu nedeniyle meydana geldiği söylenebilir.

3.3. Kristalizasyon kinetiği

CAS1 ve CAS2 kodlu cam tozlarının 10, 15 ve 20°C/dk ısıtma hızlarında elde edilen DTA eğrileri sırasıyla Şekil 5 ve 6'da verilmiştir. Şekil 5 ve 6'dan görülebileceği üzere, tüm eğriler cam geçiş sıcaklığının (T_g) göstergesi olan bir endotermik pik ve kristalizasyon sıcaklığına (T_p) karşılık gelen bir ekzotermik pik sergilerken, DTA eğrilerinde görülen ekzotermik pikler anortit ve wollastonit fazlarının oluşumu ile ilgilidir. Isıtma hızına bağlı olarak, CAS1 için cam geçiş sıcaklıkları (T_g) 754-768°C arasında belirlenirken, CAS2 camları için bu değerler 728-742°C aralığındadır. Kristallenme sıcaklıkları (T_p) ise CAS1 kodlu camlar için 1065-1097°C olarak ölçülürken, CAS2 kodlu camlar için 1048-1080°C aralığında yer almaktadır. DTA eğrilerinden faydalanılarak belirlenen cam geçiş (T_g) ve kristallenme sıcaklıkları (T_p) Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge 2'den de görülebileceği üzere ısıtma hızı arttıkça hem cam geçiş sıcaklıkları hem de kristallenme sıcaklıkları daha yüksek derecelere kaymaktadır. Kristalizasyon piklerindeki bu değişim, çeşitli kinetik modellerin yardımıyla kristallenme için gerekli aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında kullanılmaktadır.



Şekil 3. CAS kodlu camların farklı sıcaklıklarda 1 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin SEM görüntüleri (a. CAS1-1000°C, b. CAS1-1100°C, c. CAS1-1200°C, d. CAS2-1000°C, e. CAS2-1100°C, f. CAS2-1200°C)



Şekil 4. 1000°C'de 1 saat süreyle sinterlenen CAS1 kodlu cam-seramiğin SEM görüntüsü ile birlikte 1 ve 2 numaralı noktaların EDS analizleri

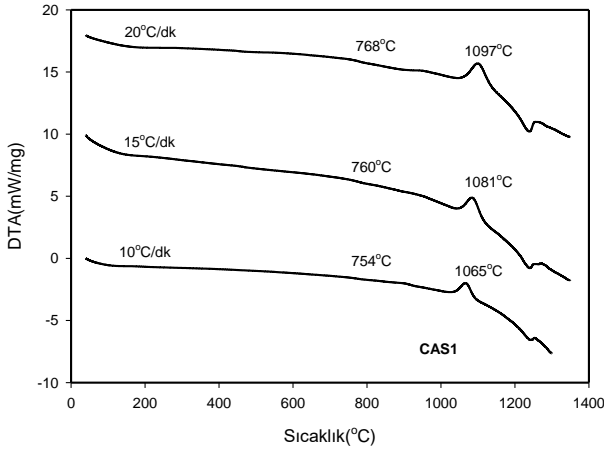
Kristalizasyon aktivasyon enerjisi (E_a) Kissinger metodu (Başaran et al. 2016) ile ısıtma hızı (β) ve kristallenme sıcaklığı (T_p) arasındaki ilişkidir Eşitlik (1)'e göre hesaplanabilir:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT_p} + \text{sabit} \quad (1)$$

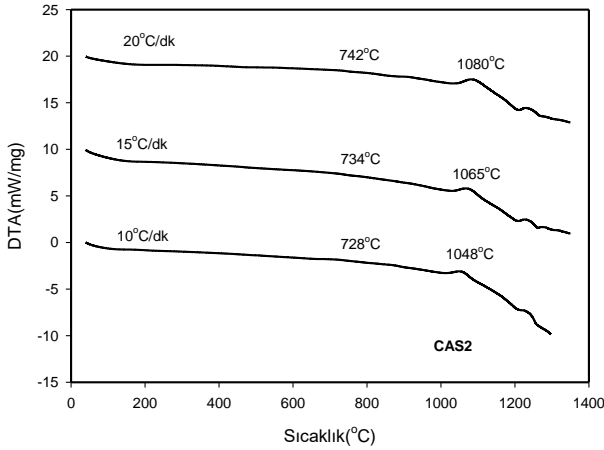
Burada, "R" gaz sabitidir. Benzer şekilde viskoz akış aktivasyon enerjisi (E_c) Mahadevan vd. tarafından tanımlanan (Merkit vd. 2017) Eşitlik (2) ile hesaplanabilir:

$$\ln\left(\frac{T_g^2}{\beta}\right) = \frac{E_c}{RT_g} + \text{sabit} \quad (2)$$

Burada " T_g " cam geçiş sıcaklığıdır. Şekil 7 ve 8 sırasıyla CAS1 ve CAS2 camları için farklı ısıtma hızlarında elde edilen $\ln(T_p^2/\beta)$ 'ya karşı $1/T_p$ ve $\ln(T_g^2/\beta)$ 'ya karşı $1/T_g$ çizimlerini göstermektedir.



Şekil 5. CAS1 kodlu cam tozunun farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri



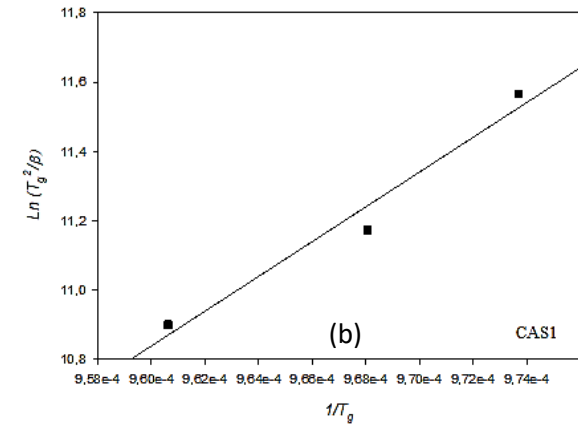
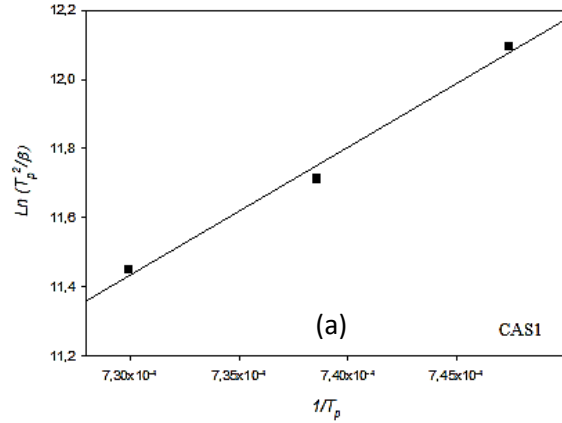
Şekil 6. CAS2 kodlu cam tozunun farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri

Kristalizasyon (E_a) ve viskoz akış aktivasyon (E_c) enerjileri, bu eğrilerin lineer doğrultudaki eğimlerinden hesaplanmıştır. Avrami parametresi (n), Augis-Bennett denklemi (Ercenk 2014) yardımıyla kristalizasyon aktivasyon enerjisi (E_a) kullanılarak hesaplanabilir:

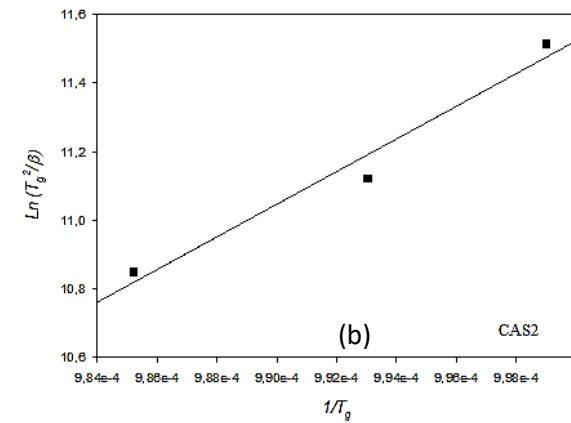
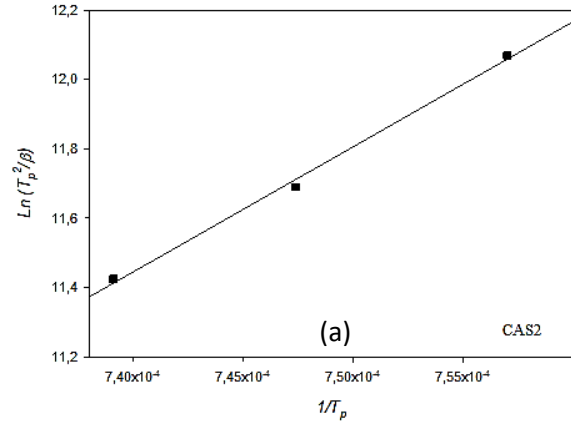
$$n = \frac{2.5}{\Delta T} \chi \frac{RT_p^2}{E_a} \quad (3)$$

Bu eşitlikte " ΔT " ekzotermik pikin yarı yüksekliğindeki genişlik iken, " T_p " kristallenme pik sıcaklığıdır. Eğer " n " değeri 3'den büyükse kristalizasyon hacim kristalizasyonu şeklinde meydana gelirken, " n " değeri 0-3 aralığında ise kristalizasyon yüzey kristalizasyonu şeklinde gerçekleşmektedir (Bai et al. 2016). Çizelge 3, hesaplanan Avrami parametreleri (n), kristalizasyon

(E_a) ve viskoz akış aktivasyon (E_c) enerjilerini göstermektedir.



Şekil 7. CAS1 kodlu cama ait a) $\ln T_p^2/\beta$ 'ya karşı $1/T_p$ ve b) $\ln T_g^2/\beta$ 'ya karşı $1/T_g$ grafikleri



Şekil 8. CAS2 kodlu cama ait a) $\ln T_p^2/\beta'$ 'ya karşı $1/T_p$ ve b) $\ln T_g^2/\beta'$ 'ya karşı $1/T_g$ grafikleri

Çizelge 2. DTA eğrilerinden elde edilen camsı geçiş (T_g) ve kristalizasyon pik (T_p) sıcaklıkları

Isıtma hızı (°C dk ⁻¹)	CAS1		CAS2	
	T_g (°C)	T_p (°C)	T_g (°C)	T_p (°C)
10	754	1065	728	1048
15	760	1081	734	1065
20	768	1097	742	1080

Çizelge 3. CAS kodlu camlara ait DTA analizlerinden belirlenen, aktivasyon enerjisi, viskoz akış aktivasyon enerjisi ve Avrami parametreleri

Numune	Isıtma hızı °C min ⁻¹	Kristalizasyon aktivasyon enerjisi, E_a kJ mol ⁻¹	Viskoz akış aktivasyon enerjisi, E_c kJ mol ⁻¹	Avrami parametresi, n	
				ΔT	n
CAS1	10			25	
	15	307.80	416.79	28	4.25
	20			36	
CAS2	10			28	
	15	300.401	395.69	33	3.76
	20			39	

CAS1 ve CAS2 kodlu camlar için kristalizasyon aktivasyon enerjileri (E_a) sırasıyla, 307.80 ve 300.401 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanırken, viskoz akış aktivasyon enerjileri (E_c) sırasıyla 416.79 ve 395.69 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonrasında CAS2 camının kristalizasyon aktivasyon enerjisinin CAS1 camına kıyasla çok az miktarda daha düşük olduğu görülmektedir. Gözlemlenen bu davranış, CAS bileşimlerinin hazırlanmasında kullanılan hammaddelerin (CAS1 için zeolit CAS2 için pomza) farklı oranlarda şebeke modifiye edici oksitleri (K₂O ve Na₂O) içermesi ve CAS2 kodlu cam bileşiminin bu modifiye edici oksitleri CAS1 cam bileşimine kıyasla daha fazla barındırmasından dolayı beklenmektedir. Çünkü bu oksitler şebeke yapısındaki köprü yapıcı oksijenleri çıkartarak köprü yapamayan oksijenleri sokmakta ve böylece şebeke yapısını zayıflatmaktadırlar. Köprü yapmayan oksijenlerin miktarı arttıkça zayıflamış şebeke yapısında atomik yeniden düzenlemelerle kristalizasyon kolaylaşmaktadır (Günay ve Yılmaz 2010, Ercenk and Yılmaz 2015).

Ortalama Avrami parametresi (n) değerleri CAS1 için 4.25 ve CAS2 için 3.76 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler her iki CAS camı için de kristallenme

mekanizmasının hacim kristalizasyonu olduğunu göstermektedir.

Daha önceden gerçekleştirilen çalışmalarda Banijamali vd.'nin (2007) flor içeriğinin CAS cam-seramik sisteminin sinterleme ve kristalizasyon davranışı üzerine etkisini inceledikleri çalışmalarında kristallenme aktivasyon enerjisini 625.7 kJ mol⁻¹ olarak hesaplarken, Merkit vd. (2017) çalışmalarında yine CAS cam-seramik sistemi için viskoz akış ve kristalizasyon aktivasyon enerjilerini sırasıyla 430 ± 8 kJ mol⁻¹ ve 373 ± 5 kJ mol⁻¹ olarak hesaplamışlardır. Ağırlıkça %6 B₂O₃ içeren düşük ergime sıcaklığına sahip bir CAS kompozisyonu için Khedim vd. (2012) çalışmalarında kristalizasyon aktivasyon enerjisini 360 kJ mol⁻¹ olarak hesapladıklarını rapor etmişlerdir.

4. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada, mermer tozu ile birlikte farklı doğal hammaddelerden üretilen CAS esaslı cam-seramiklerin kristalizasyon kinetiği incelenmiş olup; aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Kristalizasyon pik sıcaklıkları, viskoz akış ve kristalizasyon aktivasyon enerjileri cam bileşiminde bulunan şebeke modifiye edici oksitlerin mevcudiyeti arttıkça, azalış göstermektedir.
2. Avrami parametresi (n) değerleri CAS1 için 4.25 ve CAS2 için 3.76 olarak hesaplanırken, bu değerler CAS camları için kristallenme mekanizmasının hacim kristalizasyonu olduğunu göstermektedir.
3. CAS kompaktlarının 1000 ve 1100°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucunda XRD analizlerinde anortit (CaAl₂Si₂O₈) ve wollastonit (CaSiO₃) fazları tespit edilirken, sinterleme sıcaklığı 1200°C'ye çıkartıldığında bu fazlara ek olarak pseudowollastonit (Ca₃Si₃O₉) fazı tespit edilmiştir.
4. SEM incelemelerinde, cam-seramiklerin porozitelere sahip olduğu ve artan sinterleme sıcaklıkları ile beraber porozite miktarında görünür bir biçimde artışın meydana geldiği gözlemlenmiştir. Cam matris içerisinde wollastonit kristallerinin iğnemi formda,

anortit kristallerinin ise küresel ve çubuksu formda dağıldığı gözlemlenmiştir.

5. Kaynaklar

- Akatsuka, K., Yasumori, A., and Maeda, K., 2019. Structure of crystalline CaAl₂Si₂O₈ precipitated in a CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramic, *Materials Letters*, **242**, 163-165.
- Bai, Z., Qiu, G., Yue, C., Guo, M., 2016. Crystallization kinetics of glass-ceramics prepared from high-carbon ferrochromium slag, *Ceramics International*, **42**(16), 19329-19335.
- Banijamali, S., Yekta, B.E., Rezaie, H.R., and Marghussian V.K., 2008. Effect of fluorine content on sintering and crystallisation behaviour of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramic system, *Advances in Applied Ceramics*, **107**(2), 101-105.
- Başaran, C., Canikoğlu, N., Toplan, H.Ö., and Toplan, N., 2016. The crystallization kinetics of the MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass ceramics system produced from industrial waste, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **125**(2), 695-701.
- Boccaccini, A.R., Schawohl, J., Kern, H., and Schunck B., 2000. Sintered glass-ceramics from municipal incinerator fly ash, *European Journal of Glass Science and Technology Part a Glass Technology*, **41**(3), 99-105.
- Buchner, S., Mikowski, A., Lepienski, C.M., Ferreira, E.B., Zanotto, E.D., Torres, R.D and Soares, P., 2011. Mechanical and tribological properties of a sintered glass-ceramic compared to granite and porcelainized stoneware. *Wear*, **271**(5-6): p. 875-880.
- Ercenk, E., 2014. The crystallization kinetics of the CaO-SiO₂-P₂O₅-MgO-Al₂O₃ base glass system, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **387**, 101-106.
- Ercenk, E., and Yılmaz, Ş., 2015. Crystallization kinetics of mica glass-ceramic in the SiO₂-Al₂O₃-MgO-K₂O-B₂O₃-F₂ system, *Journal of Ceramic Processing Research*. **16**, **1**, 169-175.
- Erol, M., Küçükbaşrak, S., and Meriçboyu, A.E., 2007. Production of glass-ceramics obtained from industrial wastes by means of controlled nucleation and crystallization, *Chemical Engineering Journal*, **132**, 335-343.
- Ghasemzadeh, M., Nemat, A., Nozad, A., 2011. Crystallization kinetics of glass-ceramics by differential thermal analysis, *Ceramics Silikaty*, **55**(2), 188-194.
- Günay, V. ve Yılmaz, Ş., 2010. Cam-Seramikler Bilim ve Teknolojisi, Tübitak MAM, Gebze.
- Höland, W. and Beall, G.H., 2012. Glass-Ceramic Technology, Second Edition, Wiley.
- Khedim H., Nonnet H., and Me'ar F.O., 2012. Development and characterization of glass-ceramic sealants in the (CaO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃) system for solid oxide electrolyzer cells. *J Power Sources*, **216**, 227-36.
- Matusita, K., Sakka, S., 1980. Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis-criterion on application of Kissinger plot, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **38-39**, 741-746.
- Merkit, Z.Y., Toplan, H.Ö., Toplan, N., 2018. The crystallization kinetics of CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) glass-ceramics system produced from pumice and marble dust, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **134**, 807-811.
- Özabacı, M., Aksan, M.A., Kirat, K., Kizilaslan, O., and Yakinci, M.E., 2016. Preparation and characterization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **454**, 8-12.
- Piva, J.H., Wanderlind, A., Just, J., Montedo, O.R.K., and Noni Junior, A., 2013. Sintering and crystallization of plates prepared from coarse glass ceramic frits. *Ceramics International*, **39**(8), 9137-9144.
- Shi, J., He, F., Ye, C., Hu, L., Xie, J., Yang, H., and Liu, X., 2017. Preparation and characterization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics from molybdenum tailings, *Materials Chemistry and Physics*, **197**, 57-64.
- Wu, J., Li, Z., Huang, Y., and Li, F., 2013. Crystallization behaviour and properties of K₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics, *Ceramics International*, **39**(7), 7743-50.
- Yılmaz, Ş., Ateş, A. and Ercenk, E., 2018. Crystallization kinetics of basalt-based glass-ceramics for solid oxide fuel cell application, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **134**, 291-295.