

Kromit Cevherinin Bazalt Esaslı İşlenebilir Cam-Seramiklere Etkileri

Turhan BAŞARAN, Ediz ERCENK, Şenol YILMAZ

Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya.

e-posta: turhanbasaran5@gmail.com

Geliş Tarihi: 27.08.2019; Kabul Tarihi: 12.09.2019

Öz

Anahtar kelimeler

Bazalt, Cam-seramik,
İşlenebilirlik, XRD.

Bu çalışmada, bazalt ve kromit cevherinden üretilecek işlenebilir cam-seramik malzemelerin özellikleri araştırılmıştır. Çalışmada bazalt ve MgF_2 den üretilen ana bileşime, farklı oranlarda kromit cevheri katılarak üç ayrı bileşim hazırlanmıştır. Bu şekilde, kromit cevheri içerisindeki krom ve demir oksitlerin işlenebilir cam-seramik üzerindeki etkileri incelenmiştir. Numuneler işlenebilirlik için delinme testine tabi tutulmuştur. Ayrıca karakterizasyonu amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını difraksiyon analizi (XRD) kullanılmıştır. Sonuçlar kromit katkısının kristallenme ve işlenebilirlik üzerinde olumlu etkileri olduğunu göstermektedir.

The Effects Of Chromite Ore On Basalt Based Machinable Glass-Ceramics

Abstract

Keywords

Basalt, Glass-ceramic,
Machinability, XRD.

In this study, properties of machinable glass-ceramic materials to be produced from basalt and chromite ore were investigated. In this study, three different compositions by adding chromite ore in different ratios to the main composition produced from basalt and MgF_2 were prepared. In this way, the effects on machinable glass-ceramic of chromium and iron oxides in the chromite ore were investigated. Samples were subjected to puncture testing for workability. In addition, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction analysis (XRD) were used for characterization. The results show that chromite additive has positive effects on crystallization and workability.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Cam seramikler kontrollü çekirdeklenme ve cam kristalizasyonu ile oluşan seramik malzemelerdir (Deubener *et al.* 2018). Hem cam hem de seramik malzemelerin karakteristiği olan özellikleri gösterir (Apel *et al.* 2008). Genellikle çeşitli çekirdeklenme katkıları kristallenmeyi sağlamak için cama eklenir. Kristalizasyon, termodinamik açıdan uygun ve kinetik olarak kontrol edilen bir işlemdir (Mukherjee and Das 2016). Cam seramiklerdeki kristalizasyon mekanizması, homojen ve heterojen çekirdeklenme olduğu için, katkı maddeleri camda meydana gelen mikro işlemlerin etkisini

belirleyebilir. Bu nedenle yeni özellikler sağlayabilir (Sambasiva Rao *et al.* 2015). Cam seramiklerin gelişmesinde kontrollü kristallenme önemli bir ön koşuldur. Kontrollü kristalizasyon oluşumu genellikle iki aşama da gerçekleşir. Çekirdeklerin oluşumu ve bunların makroskopik kristallere büyümesi olayıdır. Bu iki aşama çekirdeklenme ve kristal büyümesi olarak adlandırılır (Höland and Beall 2002). Cam seramik malzeme üretiminde elde edilen ince taneli mikroyapı, cam-seramikleri normal seramiklerden ayıran özelliğidir. Cam içerisinde küçük boyutlu kristallerin çökmesi ile elde edilen mikroyapı cam seramiklerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerini

iyileştiren en önemli etkidir (Yılmaz ve Günay 1998).

Cam seramik malzemeler, kompozisyonunda üstün özellikler içerdiği için, ileri teknolojide olduğu kadar elektronik ve tıp alanında aşınmaya ve korozyona dayanıklı uygulamalara elverişli hale getirir. Ancak, bazı hammaddelerin yüksek maliyeti, yüksek ergime sıcaklığı ve özel erime koşulları nedeniyle (örneğin Li_2O , B_2O_3 çekirdeklendiriciler) cam seramik malzemeler nispeten pahalıdır. Bazalt, uçucu kül ve metalurjik cüruf ile üretilen cam seramikler temel olarak, teknik sınıf oksit tozlarından üretilen cam seramiklerden daha ucuzdur. Üstün aşınma ve kimyasallara dayanıklı cam seramikler bazalttan üretilebilir (Khater *et al.* 2012). Bazalt, koyu renkli, ince taneli, volkanik bir kayadır. Lav akışı ile kaya olarak ortaya çıkar. Potansiyel önemi olan bir malzemedir. Çünkü son zamanlarda birçok önemli endüstriyel uygulama için kullanılmıştır. Örneğin katı oksit yakıt hücrelerinin endüstriyel üretimi bazaltik malzemeler içermiştir. Diğer önemli endüstrilerde çeşitli uygulamalara sahiptir (Abu Safiah and Hamzawy 2019). Bazalt bazlı cam seramikler, bileşimlerinde birçok farklı oksite sahip oldukları için çok çeşitli cam seramik fazlar üretilebilir. Bileşiminde bazı modifikasyonlar ve ilaveler ile işlenebilir cam seramik ana fazlarından olan Phlogopite oluşturulabilir. Ayrıca Phlogopite fazının kimyasal formülü K, Mg, Al, F ve Si elementlerinden oluşur; F hariç, diğer oksitler bazalt bileşimindedir (Ercek *et al.* 2018).

İşlenebilir cam seramikler, metaller gibi delinebilen, işlenebilen veya dışlenebilen cam seramikler olarak tanımlanır. Bu tür camların gelişimi, mika fazlarının belirli baz camlarda kontrollü olarak çökmesine dayanır (Vogel 1994). Mika cam-seramikler, benzersiz işlenebilirlikleri ve iyi elektriksel özellikleri nedeniyle mekanik, elektriksel ve biyomedikal malzemeler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ne yazık ki, nispeten zayıf mekanik performansları işlenebilir cam seramikleri sınırlandırmaktadır. Bu nedenle, mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi çok fazla ilgi çekmiştir. Mika cam seramiklerin

kristallenmesini geliştirmek için bazı çekirdeklendiriciler tanıtılması gerekir. Çok sayıda merkezden kristallerin verimli bir şekilde çekirdeklenmesi ince taneli mikroyapılara ve dolayısıyla yüksek mukavemete neden olur (Wang *et al.* 2009). İşlenebilirlik nitel olarak basit bir şekilde değerlendirilse de belirli bir malzemenin kesilme olayının, doğru ölçümü zordur. Takım aşınması, yüzey pürüzlülüğü, kesme kuvveti, kesme enerjisi, delme oranları vb. test koşullarına bağlı olarak, işlenebilirliğin ölçümü için çeşitli parametreler önerilmiştir. Bu parametreler, mikroyapıya ve özelliklerine güçlü bir şekilde bağlı olacaktır. Özellikle cam seramiklerin işlenebilirliğinin tahmini için kırılma mukavemeti, sertlik ve kırılma tokluğu dikkate alınmıştır (Boccaccini 1997).

Yüksek performanslı cam seramikleri hazırlamada önemli olan, çekirdeklenme hızı ve hedef fazın kristalleşmesini sağlayan etkili çekirdeklendiricileri eklemektir. Tipik olarak Cr_2O_3 , TiO_2 ve Fe_2O_3 çekirdeklendirici olarak kullanılır (Zhang *et al.* 2018). Cr_2O_3 , Fe_2O_3 ve TiO_2 'nin SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - MgO sistemindeki cam bileşimlerinin kristalleşme davranışları üzerindeki etkileri DTA, XRD ve SEM ile araştırılmıştır. Aynı anda Cr_2O_3 , Fe_2O_3 ve TiO_2 ilavesinin bu camlarda toplu kristalleşmenin uyarılmasında daha etkili olduğu gösterilmiştir (Rezvani *et al.* 2005). Başka bir çalışmada, çekirdeklendirici olarak Cr_2O_3 , LiF , CaF_2 ve TiO_2 , kristallenme, faz birleşmelerini ve mikroyapı üzerindeki etkilerini incelemek için çalışma yaptı. Cam seramikler tek ve çift ısıl işlem programları ile elde edildi ve DTA, XRD ve polarize mikroskop ile incelendi. Sonuç olarak Cr_2O_3 , TiO_2 , CaF_2 ve LiF 'nin camın kristalleşebilirliğini arttırdığı bulunmuştur (Khater 2011). Diğer araştırmacılar da Cr_2O_3 'ü bir katkı maddesi olarak benimsemiş ve Cr_2O_3 'ün camın toplu kristalleşmesini etkin bir şekilde destekleyebileceğini bulmuşlardır. Bir yandan, krom iyonları büyük bir alan direncine sahiptir. Soğutma koşullarında cam sisteminin faz ayrılması için elverişlidir. Öte yandan, Cr_2O_3 'ün heterojen çekirdeklenmeyi teşvik etmek için krom içeren bir spinel oluşturabileceği ve böylece cam sisteminin

çok sayıda kristal çekirdek üretmesine neden olduğu düşünülmektedir (Zhang *et al.* 2019).

Bu çalışmada; bazalt esaslı işlenebilir cam seramiklerin üretiminde katkı olarak kromit cevherinin etkileri araştırılmıştır. Kromit cevherinin bünyesindeki oksitlerden özellikle krom oksitinin cam seramik kristallenmesinde etkin çekirdeklendirici ajan olarak katkı yapması düşünülerek çalışma karakterize edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada; doğal hammaddeler kullanılarak işlenebilir cam-seramik üretimi yapılmış olup bileşim değişikliklerinin işlenebilirlik, faz gelişimi ve mikroyapıya etkileri incelenmiştir. Eskişehir yöresinden temin edilen kromit cevheri ile Konya yöresinden temin edilen bazalt cevheri öğütülmüş ve elenerek -100 µm olacak şekilde toz hale getirilmiştir. MgF₂ ise ticari toz olarak (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Bazalt ve MgF₂ tozları sırayla ağırlıkça %90 ve %10 olacak şekilde karıştırılmıştır. Bu ana karışıma 1-3-5 gr oranlarında kromit cevheri ilave edilmiştir. Numunelere ait bileşim ve kodlarla ilgili bilgiler Çizelge 1’de verilmiştir. Hazırlanan üç ayrı karışım alümina bilyeli değirmende 1 saat süre ile kuru ortamda karıştırılmıştır. Elde edilen karışımlar cam üretimi amacıyla alumina kroze ile elektrik ısıtmalı fırında 10°C/dakika ısıtma hızında ısıtılmış, 1500°C’de 1 saat süre ile bekletilerek ergitme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ergitme sonrası grafit kalıba dökülerek bulk şekilde cam üretimi sağlanmıştır.

Çizelge 1. Numunelere ait bileşim ve kodlar.

| Numune kodları | Bazalt (gr) | MgF ₂ (gr) | Kromit (gr) |
|----------------|-------------|-----------------------|-------------|
| 1K | 90 | 10 | 1 |
| 3K | 90 | 10 | 3 |
| 5K | 90 | 10 | 5 |

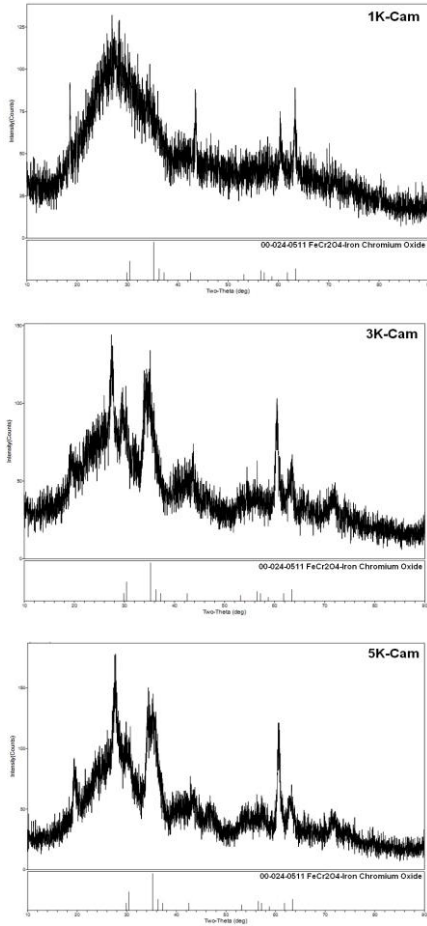
Camların kristallenme işlemi için uygulanacak işlem prosedürünün tespit edilmesi amacıyla termal analiz uygulanmıştır. Üretilen camlardan parça alınarak kırılıp öğütülerek toz hale getirilmiş ve

10°C/dakika ısıtma hızında termal analize tabi tutulmuştur. Elde edilen analiz sonucunda ekzotermik pikler 800°C civarında tespit edilmiş olup kristalizasyon işlemleri bu sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyon sonrası cam-seramik dönüşümü ile elde edilen numunelere işlenebilirlik performanslarının ölçülmesi amacıyla delinme testleri uygulanmıştır. Bu testler 20 N yük altında, 440 rpm dönme hızında, 30 saniye süreler ile tüm cam ve cam-seramik numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Test sonrası numune üzerinde açılan deliklerin derinlikleri ölçülerek test tamamlanmış olup üç testin ardından elde edilen derinliklerin ortalamaları alınarak kullanılmıştır. Ayrıca, numunelere X ışınları difraksiyonu (XRD) ile faz analizleri yapılmış ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL 6060 LV) ile de mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD çalışmalarında, dalga boyu $\lambda=1.54056$ olan CuK α ışın demeti kullanılarak tarama açısı ile (2 θ , 0-90°), 2 °C/dakika tarama hızında RIGAKU XRD D/MAX/2200/PC marka X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır.

3. Bulgular

Cam numunelere ait XRD analiz sonuçları Şekil 1’de verilmiştir. Sonuçlarda ilk dikkat çeken husus yoğun amorf fazın yanında kristal piklerinin bulunmasıdır. Yapılan incelemede bu piklerin demir krom oksit fazına (FeCr₂O₄) ait olduğu tespit edilmiş olup bu faz kromit cevherinin ana faz yapısıdır. Bu durum kromitin ergitme işlemi süresince tamamen bozulmadığını göstermektedir. Artan kromit içeriği ile birlikte piklerin şiddetlerinde artış olduğu gözlenmekte olup amorf fazın varlığını kanıtlayan görüntünün de (gürültüler) artan kromit katkısı ile bir miktar azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum kromit katkısının kristallenme üzerinde olumlu etkiye sahip olduğunu kanıtlar nitelikte olup kromit yapısının kısmen de olsa bozulduğu fikrini desteklemektedir. Bu çalışmanın çıkış noktası kromitin bazalt esaslı camın ergimesi esnasında kısmen bozunması ve Cr₂O₃ ve Fe₂O₃ gibi kromit yapısında bulunan oksitlerden camın kristallenmesinde çekirdeklendirici ajan olarak faydalanmak şeklinde özetlenebilir. Söz konusu bu

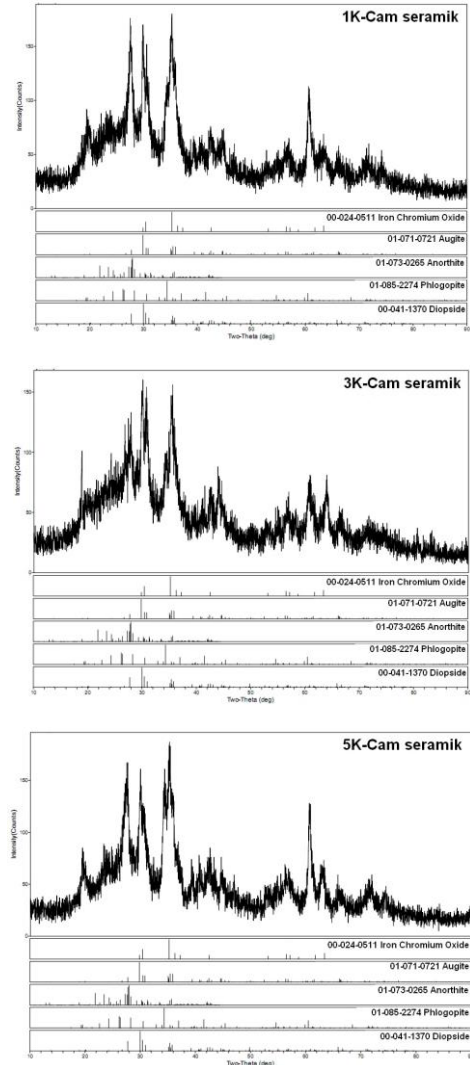
oksitler cam seramik sistemlerde çekirdekendirici olarak yaygın kullanımı olan yapılardır (He *et al.* 2018, Liu and Xiao 2016). Bazalt camının ergimesi esnasında kullanılan sıcaklıklar kromit cevherinin termal olarak parçalanması için yeterince yüksek olmamakla birlikte kullanılan sıcaklıklarda bazalt bünyesindeki alkalilerde Cr_2O_3 in çözeltilmeye alınarak kromit yapısının kısmen bozulduğu düşünülmektedir.



Şekil 1. Cam numunelere ait XRD analizleri

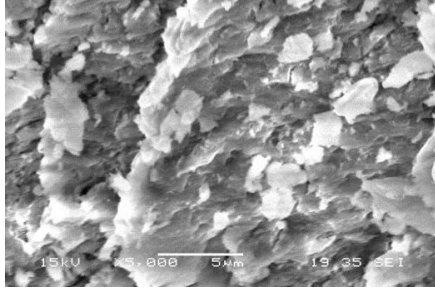
Cam seramik numunelere ait XRD analiz sonuçları Şekil 2’de görülmektedir. Analiz sonuçlarında tespit edilen ana fazlar; Augite ($Ca_{.818}Mg_{.792}Fe_{.183}Fe_{.086}Al_{.151}Al_{.269}Si_{1.751}O_6$), Diopside ($Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$), Anorthite ($Ca(Al_2Si_2O_8)$), Phlogopite ($KMg_3Si_3AlO_{10}(F,OH)_2$) ve demir krom oksit ($FeCr_2O_4$) fazlarıdır. Görüntüler cam seramik dönüşümü sonrası bünyede hala ciddi şekilde cam fazın kaldığını göstermekte olup kristallenme sıcaklığının bir miktar düşük kaldığı düşünülebilir.

Tespit edilen fazlardan Augite, Anorthite ve Diopside fazları bazalt cam-seramiklerinde sıkça rastlanan fazlar olup yazarların daha önceki çalışmalarında da tespit edilmiştir (Ercenk *et al.* 2012, Ercenk *et al.* 2011, Yılmaz *et al.* 2006). Phlogopite fazı işlenebilir cam seramikler grubunda mika fazlarının ana üyesi olup yapıya işlenebilirlik özelliği katan ana yapıdır. Demir krom oksit fazı ise cam numunelerde benzer olarak cam seramik numunelerde de tespit edilmiş olup kromit yapısının kısmen bozulduğunu göstermektedir. Pik şiddetlerinin artan kromit katkısı ile artmış olması çalışmanın hipotezi ile örtüşmekte olup kromit cevherinin kristallenme üzerindeki olumlu etkileri gözlenmektedir.

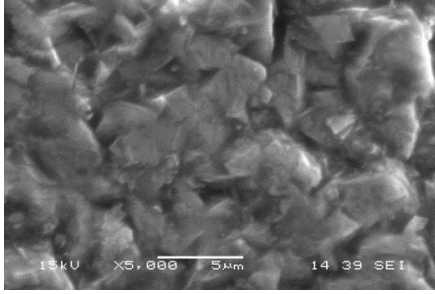


Şekil 2. Cam-seramik numunelere ait XRD analizleri

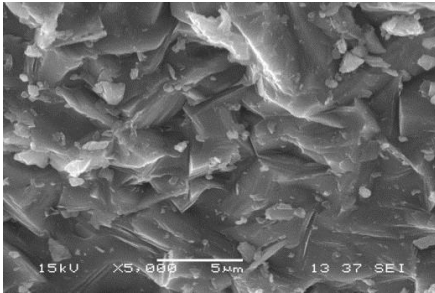
Cam numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 3'de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde oval ve keskin hatsız yapılar bünyedeki cam yapının yoğun şekilde varlığını göstermekte olup keskin köşeli taneler kristallenmenin de kendini gösterdiğini kanıtlamaktadır. Artan kromit katkısı ile daha köşeli tanelerin bünyede varlığının arttığı SEM mikroyapılarından net şekilde görülmektedir.



(a)



(b)

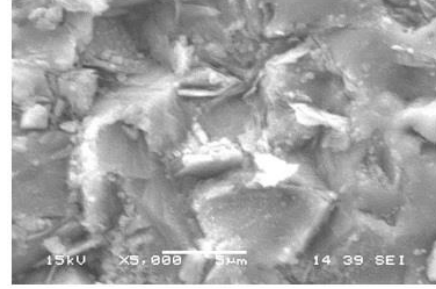


(c)

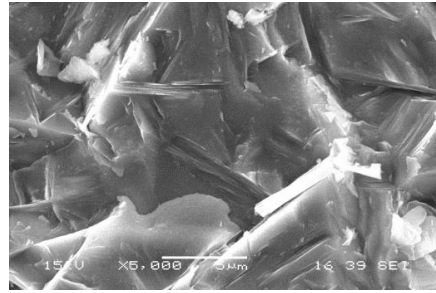
Şekil 3. Cam numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizi a)1K b)3K c)5K

Şekil 4'de cam seramik numunelere ait SEM görüntüleri paylaşılmıştır. Cam numunelere göre keskin hatlı ve köşeli tanelerin varlığının bünyede artmış olması kristallenmenin kendini gösterdiğini kanıtlamaktadır. Cam numunelerden alınan SEM görüntülerine benzer olarak artan kromit katkısı ile kristallenme etkisinin arttığı söylenebilir. 3K ve 5K kodlu numunelerin bünyesinde daha fazla kromit

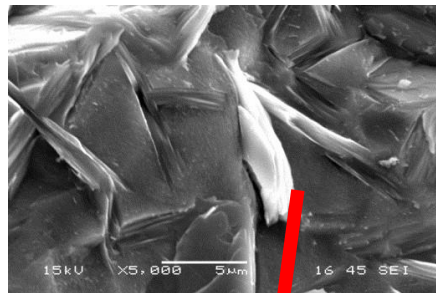
bulundurması neticesinde çubuksu yapılar dikkat çekmektedir. Bununla birlikte 5K kodlu numune üzerinde bu çubuksu yapıların birinden alınan noktasal EDS analizi Şekil 4'de görülmektedir. EDS analizinde tespit edilen elementler K, Mg, Al, Si, O ve F olup bu elementler Phlogopite fazının bileşenlerini oluşturmaktadır. 3K ve 5K kodlu numunelerde daha yoğun gözlenen bu çubuksu yapılarında bu faza ait kristaller olduğu düşünülmektedir.



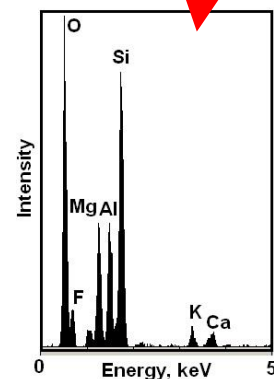
(a)



(b)



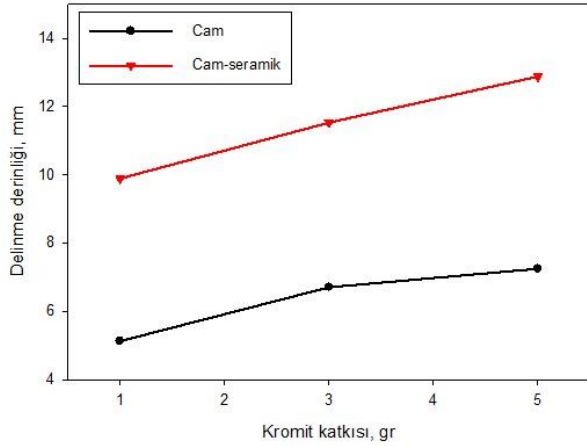
(c)



(d)

Şekil 4. Cam-seramik numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizi a)1K b)3K c)5K d)5K'nin EDS analizi

Numunelere ait delinme işlenebilirlik test sonuçları Şekil 5'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde cam seramik numunelerin işlenebilirlik performansının cam numunelere göre belirgin şekilde iyi olduğu gözlenmiş olup bu durum cam seramik dönüşümü sonrası yapıda kristallenen mika fazlarının getirdiği doğal bir sonuçtur. Sonuçlar araştırma grubunun kromit içermeyen bazalt esaslı işlenebilir cam seramik çalışmaları ile karşılaştırıldığında Ercenk vd. (2018)'e göre net şekilde daha iyi oldukları görülmektedir. Bu durum kromit katkısının bazalt esaslı işlenebilir cam seramik malzemelerde kristallenmeyi olumlu şekilde etkileyerek bünyede mika esaslı faz oluşumu için daha elverişli bir ortam hazırladığını göstermektedir.

**Şekil 5.** Numunelerin işlenebilirlik test sonuçları

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada; iki farklı doğal malzeme olan kromit ve bazalt kullanılarak işlenebilir cam seramik malzeme üretimi amaçlanmıştır. Bazalt ve MgF_2 içeren ana bileşime farklı miktarlarda katılan kromit katkısının yapıya etkileri incelenmiştir. XRD analizleri cam numuneler için yapıda yoğun amorf içeriğin yanında piklerle birlikte kristalin bir bileşimin bulunduğunu göstermiştir. Bu durum; cam oluşumu sonrası bünyede kristallenmeden

ziyade uygulanan döküm sıcaklığının kromit cevherinin termal bozunması için yetersiz olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Zaten cam numunelerde tespit edilen piklerde bu durumu kanıtlar niteliktedir. Cam seramik dönüşümü sonrası ise bünyede hala ciddi şekilde amorf yapının varlığı dikkat çekmektedir. Bu durum kristallenme sıcaklığının bir miktar artırılabilceğini göstermektedir. Kromit cevherinin termal davranışları incelendiğinde; Yarkadaş ve Yıldız (2009) yaptığı çalışmada, kromit cevherinin alkallerle kavrulması ile yapının alkali kromitler şeklinde dönüştüğünü bildirmiştir. Özellikle $1000^\circ C$ ve üzerinde yapılan kavurma işlemlerinde cevherin ciddi miktarda dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu çalışmada da döküm sıcaklığında bazalt içindeki alkallerin etkisi ile kromit cevherinin bir miktarının dönüşerek oluşan kromit bileşiklerinin kristallenme için çekirdeklenme etkisi yapıldığı düşünülmektedir. Cam seramik numuneler için tespit edilen fazlar; Augite, Diopside, Anorthite, Phlogopite ve demir krom oksit fazlarıdır. Augite, Diopside ve Anorthite fazları bazalt cam seramikleri için genel yapılar olup Khater ve Mahmoud (2017) bazalt esaslı cam-seramiklerin kristallenmesi ile ilgili yaptığı çalışmada benzer fazları tespit etmiş, kristallenme etkisinin krom katkısı ile arttığını rapor etmişlerdir. Bünyeye esas işlenebilirlik kazandıran mika cam seramik grubunun bir üyesi olan Phlogopite fazıdır. Henry vd. (2018)'e göre işlenebilir seramikler üzerine yaptığı çalışmada fluorophlogopite mika fazının $850^\circ C$ 'nin üzerinde kristalleneceğini rapor etmişlerdir. Bu çalışmada ise $800^\circ C$ 'de mika fazına ait tespit edilen pikler kromit cevherinin kristallenme üzerindeki olumlu etkisini destekler niteliktedir. Diğer yandan cam numunelerde tespit edilen kromit cevherinin ana fazı olan demir krom oksit fazı aynı şekilde cam seramik numunelerde de kendini göstermektedir. XRD sonuçları hem cam hem de cam seramik numunelerde artan kromit katkısı ile amorf fazda azalma olduğunu göstermektedir. SEM görüntüleri de XRD sonuçlarını desteklemekte olup artan kromit içeriği ile kristallenme görüntüsünü destekleyen köşeli, keskin tanelerin bünyedeki varlığının artışı göstermektedir. İşlenebilirlik performansını gösteren delinme testi hem cam hem de cam

seramik numunelerin başarılı şekilde delindiğini göstermekle birlikte bünyedeki artan mika Phlogopite fazı ile cam seramik numuneler daha iyi bir işlenebilirlik performansı sergilemiştir.

5. Kaynaklar

- Apel, E., Deubener, J., Bernard, A., Höland, M., Müller, R., Kappert, H., Rheinberger, V., Höland, W., 2008. Phenomena and mechanisms of crack propagation in glass-ceramics. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 313-325.
- Boccaccini A.R., 1997. Machinability and brittleness of glass –ceramics. *Journal of Materials Processing Technology*, **65**, 302 – 304.
- Deubener, J., Allix, M., Davis, M.J., Duran, A., Höche, T., Honma, T., Komatsu, T., Krüger, S., Mitra, I., Müller, R., Nakane, S., Pascual, M.J., Schmelzer, J.W.P., Zanotto, E.D., Zhou, S., 2018. Updated definition of glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **501**, 3–10.
- Ercenk, E., Güven, B., Yılmaz, Ş., 2018. Crystallization kinetics of machinable glass ceramics produced from volcanic basalt rock. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **498**, 262-271.
- Ercenk, E., Sen, U., Yılmaz, S., 2011. Structural characterization of plasma sprayed basalt-SiC glass-ceramic coatings. *Ceramics International*, **37**, 883-889.
- Ercenk, E., Sen, U., Yılmaz, S., 2012. The effect of SiC addition on the crystallization kinetics of atmospheric plasmasprayed basalt-based coatings. *Ceramics International*, **38**, 6549-6556.
- He, D., Gao, C., Pan, J., Xu, A., 2018. Preparation of glass-ceramics with diopside as the main crystalline phase from low and medium titanium-bearing blast furnace slag. *Ceramics International*, **44**, 1384-1393.
- Henry, J., Chen, X., Law, R.V., Hill, R.G., 2018. The investigation of the crystalline phases development in Macor glass-ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*, **38**, 245-251.
- Höland, W., Beall, G., 2002. Glass-Ceramic Technology. Published by The American Ceramic Society, 735 Ceramic Place, Westerville, OH 43081, 38-40.
- Khater G.A., 2011. Influence of Cr₂O₃, LiF, CaF₂ and TiO₂ nucleants on the crystallization behavior and microstructure of glass-ceramics based on blast-furnace slag. *Ceramics International*, **37**, 2193–2199.
- Khater, G.A., Abdel-Motelib, A., El Manawi, A.W., Abu Safiah M.O., 2012. Glass-ceramics materials from basaltic rocks and some industrial waste. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **358**, 1128-1134.
- Khater, G.A., Mahmoud, M.A., 2017. Preparation and characterization of nucleated glass-ceramics. *Journal of the Australian Ceramic Society*, **53**, 433-441.
- Liu, J., Xiao, H., 2016. Influence of nucleation agent on crystallization of blast furnace slag glass ceramics. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **44**, 878-883.
- Mukherjee, D.P., Das, S.K., 2016. Influence of TiO₂ content on the crystallization and microstructure of machinable glass-ceramics. *Journal of Asian Ceramic Societies*, **4**, 55–60.
- Sambasiva Rao, M.V., Rajyasree, C., Narendrudu, T., Suresh, S., Suneel Kumar, A., Veeraiah, N., Krishna Rao, D., 2015. Physical and spectroscopic properties of multi-component Na₂O–PbO–Bi₂O₃–SiO₂ glass ceramics with Cr₂O₃ as nucleating agent. *Optical Materials*, **47**, 315–322.
- Rezvani, M., Eftekhari-Yekta, B., Solati-Hashjin, M., Marghussian, V.K., 2005. Effect of Cr₂O₃, Fe₂O₃ and TiO₂ nucleants on the crystallization behaviour of SiO₂–Al₂O₃–CaO–MgO(R₂O) glass-ceramics. *Ceramics International*, **31**, 75–80.
- Abu Safiah, M.O., Hamzawy, E.M.A., 2019. Nanometre pyroxenic glass-ceramics prepared by crystallization of Saudi basalt glass. *Ceramics International*, **45**, 4482–4486.
- Vogel, W., 1994. Glass Chemistry. Second Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 300-302.
- Wang, P., Yu, L., Xiao, H., Cheng, Y., Lian, S., 2009. Influence of nucleation agents on crystallization and machinability of mica glass–ceramics. *Ceramics International*, **35**, 2633–2638.
- Yarkadaş, G., Yıldız, K., 2009. Effects of mechanical activation on the soda roasting of chromite. *The*

Canadian Journal Of Metallurgy And Materials Science, **48:1**, 69-72.

Yılmaz, S., Bayrak, G., Sen, S., Sen, U., 2006. Structural characterization of basalt-based glass-ceramic coatings. *Materials and Design*, **27**, 1092-1096.

Yılmaz, Ş., Günay, V., 1998. Bazalt Cam-Seramiklerinin Korozyon Davranışı. IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı. Türk Seramik Derneği Yayınları No 20, Eskişehir, 243-248.

Zhang, S., Zhang, Y., Qu, Z., 2019. Effect of soluble Cr₂O₃ on the silicate network, crystallization kinetics, mineral phase, microstructure of CaO-MgO-SiO₂-(Na₂O) glass ceramics with different CaO/MgO ratio. *Ceramics International*, **45**, 11216–11225.

Zhang, S., Zhang, Y., Wu, T., 2018. Effect of Cr₂O₃ on the crystallization behavior of synthetic diopside and characterization of Cr-doped diopside glass ceramics. *Ceramics International*, **44**, 10119–10129.