T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİTANYUM DİOKSİT İÇEREN SERAMİK KAPLAMALARIN ANATAZ-RUTİL DÖNÜŞÜMÜ VE KRİSTAL BOYUTU DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ: Al_2O_3, B_2O_3 VE SICAKLIĞIN ETKİSİ

Fahriye ALTINDAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI

Şubat, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİTANYUM DİOKSİT İÇEREN SERAMİK KAPLAMALARIN ANATAZ-RUTİL DÖNÜŞÜMÜ VE KRİSTAL BOYUTU DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ: Al_2O_3, B_2O_3 VE SICAKLIĞIN ETKİSİ

Fahriye ALTINDAL tarafından hazırlanan tez çalışması 19.02.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yasemen KAPAKLI
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Emek DERUN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Suat YILMAZ, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Danışmanım Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Titanyum Dioksit İçeren Seramik Kaplamaların Anataz-Rutil Dönüşümü ve Kristal Boyutu Değişiminin İncelenmesi: Al_2O_3, B_2O_3 ve Sıcaklığın Etkisi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Fahriye ALTINDAL

İmza

Aileme

ve

Biricik eşime

TEŞEKKÜR

Bilgi ve tecrübeleriyle çalışmalarım süresince yoluma ışık tutan, desteğini hep üzerimde hissettiğim, danışmanlığımı üstlenen, değerli hocam Sn. Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında maddi ve manevi desteğini hep hissettiğim, sonsuz özveri ve fedakârlıkla beni bu günlere getiren annem Ayşe RESULOĞLU'na, babam Kadir RESULOĞLU'na ve kardeşim Arda RESULOĞLU'na tüm kalbimle teşekkür ederim, saygılarımı sunarım. Ayrıca, varlığı ile hayatıma anlam katan ve süreç boyunca desteğini esirgemeyen biricik eşim Halil ALTINDAL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, çalışmam süresince desteklerini daima üzerimde hissettiğim, motivasyonunun öğrenmek ve öğretmek olduğu değerli çalışma arkadaşlarım ve Akcoat Ar-Ge Merkezi çalışanlarına en içten teşekkürlerimi sunarım.

Fahriye ALTINDAL

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ x
TABLO LİSTESİ xiii
ÖZET xiv
ABSTRACT xvi
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 4
1.3 Hipotez 4
2 GENEL BİLGİLER 6
2.1 Cam-Seramikler 6
2.2 Cam-Seramiklerin Özellikleri 7
2.2.1 Mikroyapı ve porozite 7
2.2.2 Kimyasal Kararlılık 8
2.2.3 Özgül Ağırlık 8
2.2.4 Termal Özellikler 8
2.2.5 Mekanik Özellikler 8
2.2.6 Yoğunluk 8
2.2.7 Sertlik 9
2.3 Cam-Seramik Sırlar 10
2.3.1 Mullit Bazlı Sırlar 11
2.3.2 Oksit Bazlı Sırlar 16
3 MALZEME VE YÖNTEMLER 24
3.1 Deneysel Prosedür 24
3.2 Hammaddeler 25
3.3 Numune Hazırlama 25
3.3.1 Kaplama Kompozisyonlarının Hazırlanması 25
3.4 Karakterizasyon Çalışmaları ve Ölçümler 26
3.4.1 Tane Boyut Ölçümleri 26
3.4.2 X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF) Analizi 26
3.4.3 X-Işınları Difraktometresi (XRD) Analizi 27

3.4.4 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 27
3.4.5 Isı Mikroskobu Ölçümleri 28
3.4.6 Fiziksel Özelliklerin Ölçülmesi 29
3.4.7 Mekanik Özelliklerin Ölçülmesi 30
3.4.8 Mikroyapı Görüntülemeleri 31
3.4.9 Optik Özelliklerin Ölçülmesi 32
4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR **34**
4.1 Hammadde Karakterizasyonu 34
4.2 Kaplama Karakterizasyonu 35
4.2.1 X-Işınları Karakterizasyonu 35
4.2.2 FTIR Analizi ile Yapısal Evrimin Belirlenmesi 50
4.2.3 Isıl Davranışların Belirlenmesi 64
4.2.4 Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi 66
4.2.5 Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi 72
4.2.6 Mikroyapı İncelemeleri 76
4.2.7 Optik Özelliklerin İncelenmesi 85
5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER **89**
KAYNAKÇA **92**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **106**

SİMGE LİSTESİ

Å	Angstrom
θ	Bragg Açısı
λ	Dalga Boyu
eV	Elektronvolt
GHz	Gigahertz
g	Gram
$mWcm^{-2}$	Güç Yoğunluğu
+a*	Kırmızılık Rengi
kbar	Kilobar
kg	Kilogram
kgf	Kilogram-kuvvet
D	Kristal Boyutu
k	Kristal Şekline Sahip Sabit
F	Kuvvet
β	Maksimum Yarısı Tam Genişlik
-b*	Mavilik Rengi
MHz	Megahertz
#	Mesh
mm	Milimetre
μm	Mikrometre
$kgmm^{-2}$	Milimetre Kare Başına Kilogram-kuvvet
nm	Nanometre
d	Ortalama Köşegen Uzunluğu
L*	Renk Açıklığı-beyazlığı
s	Saniye
°C	Santigrat
cm^3	Santimetre Küp
+b*	Sarılık Rengi
T	Sıcaklık
HV	Vickers Sertlik Değeri (kg/mm^2)
-a*	Yeşillik Rengi
gcm^{-3}	Yoğunluk

KISALTMA LİSTESİ

ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Derneği
ATR	Zayıflatılmış Toplam Yansıma
CIE	Uluslararası Aydınlatma Komisyonu
DIN	Alman Standardizasyon Enstitüsü
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EDS	Enerji Dağılımlı Spektroskop
EN	Avrupa Normu
FESEM	Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre
FWHM	Tam Genişlik Yarım Maksimum
HF	Hidroflorik Asit
HM	Isı Mikroskobu
ISO	Uluslararası Standardizasyon Örgütü
PDF	Toz Kırınım Dosyası
PSD	Tane Boyut Dağılımı
R_2O	Asidik Oksit
R_2O_3	Amfoterik Oksit
RO	Bazik Oksit
SE	İkincil Elektron
TG	Termogravimetri
UV	Ultraviyole
XRD	X-Işınları Difraktometresi
XRF	X-Işınları Floresans Spektrometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Hacim kristalizasyonu veya kompakt cam tozundan sinter-kristalizasyon yoluyla mikro yapının camdan cam-seramiğe evrimi 6

Şekil 2.2 Boromullit stabilitesinde veya yakın kimyasal bileşimlere sahip fazları gösteren grafik 15

Şekil 2.3 Anataz, rutil ve brokitin kristal yapısı 22

Şekil 3.1 Deneysel çalışmaların akım şeması olarak gösterimi 24

Şekil 3.2 Malvern Mastersizer 3000 26

Şekil 3.3 Bruker marka S8 Tiger model XRF cihazı 26

Şekil 3.4 Bruker marka D8 Eco model X-ışınları difraktometresi 27

Şekil 3.5 PerkinElmer marka Two UATR model FTIR cihazı 28

Şekil 3.6 TA Instruments marka HM 867 model ısı mikroskobu 28

Şekil 3.7 Isı mikroskobundan elde edilen karakteristik sıcaklık noktaları 28

Şekil 3.8 Leica marka VMHT MOT model mikrosertlik cihazı 31

Şekil 3.9 FEI Quanta marka FEG 450 model Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu 32

Şekil 3.10 Konica Minolta marka CM-700d model portatif renk ölçüm cihazı 32

Şekil 3.11 CIELAB renk uzayı 33

Şekil 4.1 S1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucunda oluşan kristal yapılar 36

Şekil 4.2 Numune S1 sinterlenme işlemi sonrasında 26°-27°'de genişleyen boromullit kristallerine ait kırınım deseni 37

Şekil 4.3 S2 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucunda oluşan kristal yapılar 38

Şekil 4.4 Numune S3 için farklı sıcaklıklarda sinterleme sonucu oluşan kristal yapılar 40

Şekil 4.5 S4 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucunda oluşan kristal yapılar 41

Şekil 4.6 S5 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucunda oluşan kristal yapılar 43

Şekil 4.7 S6 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucunda oluşan kristal yapılar 44

Şekil 4.8 Kronos 1002 TiO_2'nin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak (a) kristal yapısı ve (b) kristal boyutunun değişimi 48

Şekil 4.9 Kronos 1002 TiO_2 içeren numunelerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristal boyutu değişiminin gösterimi 49

Şekil 4.10 S1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonrasında meydana gelen yapılara ait fonksiyonel grup eğrileri **a)** 700°C **b)** 800°C **c)** 900°C **d)** 1000°C ve **e)** 1100°C 51

Şekil 4.11 S2 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonrasında meydana gelen yapılara ait fonksiyonel grup eğrileri **a)** 700°C **b)** 800°C **c)** 900°C **d)** 1000°C ve **e)** 1100°C 54

Şekil 4.12 S3 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonrasında meydana gelen yapılara ait fonksiyonel grup eğrileri **a)** 700°C **b)** 800°C **c)** 900°C **d)** 1000°C ve **e)** 1100°C 56

Şekil 4.13 S4 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonrasında meydana gelen yapılara ait fonksiyonel grup eğrileri **a)** 700°C **b)** 800°C **c)** 900°C **d)** 1000°C ve **e)** 1100°C 58

Şekil 4.14 S5 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonrasında meydana gelen yapılara ait fonksiyonel grup eğrileri **a)** 700°C **b)** 800°C **c)** 900°C **d)** 1000°C ve **e)** 1100°C 60

Şekil 4.15 S6 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonrasında meydana gelen yapılara ait fonksiyonel grup eğrileri **a)** 700°C **b)** 800°C **c)** 900°C **d)** 1000°C ve **e)** 1100°C 63

Şekil 4.16 TiO_2 ilavesiz numunelerin ısı mikroskobu analizi ile elde edilen karakteristik noktalarına ait görüntüler 64

Şekil 4.17 TiO_2 ilave edilen numunelerin ısı mikroskobu analizi ile elde edilen karakteristik noktalarına ait görüntüler 65

Şekil 4.18 TiO_2 ilave edilmeyen numunelerin farklı sıcaklıklara ait su emme ve kütle yoğunluğu eğrileri 67

Şekil 4.19 TiO_2 ilave edilmeyen numunelerin farklı sıcaklıklara ait görünür gözeneklilik ve kütle yoğunluğu eğrileri 68

Şekil 4.20 TiO_2 ilave edilen numunelerin farklı sıcaklıklara ait su emme ve kütle yoğunluğu eğrileri 70

Şekil 4.21 TiO_2 ilave edilen numunelerin farklı sıcaklıklara ait görünür gözeneklilik ve kütle yoğunluğu eğrileri 71

Şekil 4.22 TiO_2 ilave edilmeyen numunelerin farklı sıcaklıklara ait mikrosertlik ve kütle yoğunluğu eğrileri 73

Şekil 4.23 TiO_2 ilave edilen numunelerin farklı sıcaklıklara ait mikrosertlik ve kütle yoğunluğu eğrileri 75

Şekil 4.24 S1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi ile elde edilen mikroyapıların FESEM-SE görüntüleri ve EDS analizleri **a)**700°C **b)**800°C **c)**900°C **d)**1000°C **e)**1100°C (**B:** Boromullit, **C:** Korund, **K:** Kuvars) 78

Şekil 4.25 S4 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi ile elde edilen mikroyapıların FESEM-SE görüntüleri ve EDS analizleri **a)**700°C **b)**800°C **c)**900°C **d)**1000°C **e)**1100°C (**B:** Boromullit, **A:** Anataz, **R:** Rutil) 79

Şekil 4.26 S1 numunesinin FESEM-SE görüntüleri **a-b)**900°C **c-d)**1000°C **e-f)**1100°C sıcaklıklarda sinterlenmesi ile elde edilen Boromullit kristallerinin mikroyapısal değişimi (**B:** Boromullit, **G:** Camsı matris, **C:** Korund, **K:** Kuvars) 80

Şekil 4.27 S4 numunesinin FESEM-SE görüntüleri a-b) 900°C c-d) 1000°C e-f) 1100°C sıcaklıklarda sinterlenmesi ile elde edilen Boromullit kristallerinin mikroyapısal değişimi (**B:** Boromullit, **G:** Camsı matris, **A:** Anataz) 81

Şekil 4.28 S1 numunesinin 1000°C'de sinterlenmesi ile mikroyapısal değişime ait FESEM-SEM görüntüleri ve EDS analizine ait element haritası ve elementel kompozisyonu **a)**30 000X büyütme **b)**100 000X büyütme .. 84

Şekil 4.29 S4 numunesinin 1000°C'de sinterlenmesi ile mikroyapısal değişime ait FESEM-SEM görüntüleri ve EDS analizine ait element haritası ve elementel kompozisyonu **a)**30 000X büyütme **b)**100 000X büyütme .. 84

Şekil 4.30 Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin renk değişimleri 86

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Cam-seramiklerde mikroyapı ve özellik ilişkileri 7

Tablo 2.2 Cam, cam-seramik ve konvansiyonel seramiklerin yoğunlukları..... 9

Tablo 2.3 Cam-seramik sırlarında en yaygın gözlemlenen kristal fazların fiziksel özelliklerinin özeti..... 13

Tablo 2.4 TiO_2 yapısının polimorflarına ait kristal yapı bilgileri 21

Tablo 4.1 Hammaddelere ait tane boyut analizleri 34

Tablo 4.2 Hammaddelere ait kimyasal kompozisyonlar (kütlece %) 34

Tablo 4.3 Hammaddelerin minerolojik analizleri sonucunda elde edilen yapılar 35

Tablo 4.4 Numunelere ait XRF analizi sonuçları (kütlece %) 36

Tablo 4.5 Kronos 1002 anataz pigmentin ısıl işlem sonucunda elde edilen faz dağılımı ve kristal boyutları 47

Tablo 4.6 Vickers ölçüm sonuçlarından elde edilen sertlik değerleri..... 72

Tablo 4.7 Vickers ölçüm sonuçlarından elde edilen sertlik değerleri..... 75

Tablo 4.8 TiO_2 ilave edilmeyen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen renk ölçümlerinin L*, a*, b* renk koordinatlarında sayısal ifadeleri..... 88

Tablo 4.9 TiO_2 ilave edilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen renk ölçümlerinin L*, a*, b* renk koordinatlarında sayısal ifadeleri..... 88

ÖZET

Titanyum Dioksit İçeren Seramik Kaplamaların Anataz-Rutil Dönüşümü ve Kristal Boyutu Değişiminin İncelenmesi: Al_2O_3, B_2O_3 ve Sıcaklığın Etkisi

Fahriye ALTINDAL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI

Bu tez kapsamında düşük sıcaklıklarda boromullit sisteminde kristallenebilen, değişen Al_2O_3 ve B_2O_3 oranlarına sahip sır kompozisyonlarına TiO_2 ilave edilerek anataz-rutil dönüşümü ve kristal boyutu değişimi 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C ve 1100°C'de ısıl işlem uygulanarak incelenmiştir. TiO_2 ilave edilen ve edilmeyen kompozisyonların faz değişimi, fonsiyonel yapı ve mikroyapı evrimi, su emme, kütle yoğunluğu, görünür porozite, mikrosertlik ve optik davranışı, ısıl davranışı 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C ve 1100°C'de detaylı bir şekilde incelenmiştir. XRD analizi ile faz değişimi incelenmiş en yüksek Al_2O_3 oranına sahip numunelerde sıcaklığın artması ile boromullit kristallerinin pik şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. TiO_2 ilave edilen numunelerde sıcaklığın artması ve B_2O_3 oranının artması ile anataz kristallerinin rutil kristallerine devitrifiye olduğu gözlemlenmiştir. Korund kristallerinin varlığı anataz kristal boyutu büyümesini geciktirdiği gözlemlenirken B_2O_3 oranının artması ile rutil oluşumu hızlanmıştır. Ayrıca B_2O_3 oranındaki artış

albit kristallerine ait pikleri keskinleştirirken, sıcaklığın artması ile rutil kristallerinin oluşumu hızlanarak ve albit oluşumunun engellenmesine neden olmuştur. Tüm numunelerde albit kristallerinin gözlemlendiği sıcaklıklarda en düşük su emme ve görünür gözeneklilik değerleri ile en yüksek kütle yoğunluğu değerlerine ulaşılmıştır. En iyi mikrosertlik değerleri ise en yüksek kütle yoğunluğunun gözlemlendiği sinterleme sıcaklıklarında sergilenirken katkısız numunelerde S1 1000°C'de 645 HV ve TiO_2 ilave edilen numunelerde ise S4 1000°C'de 550 HV değerlerine ulaşmıştır. Mikroyapı değişimi FESEM analizi ile incelenmiş ve iğnemsi boromullit kristallerinin yanında küresel anataz tanecikleri ve çubuksu rutil kristallerinin varlığı mikrosertlik değerlerinin düşmesine neden olmuştur. Mikroyapıda tamamen rutil kristallerinin bulunduğu ve rutil kristallerinin maksimum boyuta ulaştığı sıcaklıklarda numunelerin sarılık (+b*) değerlerinin en yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Nunumelerin ısı karşısındaki davranışı ısı mikrokobu ile belirlenmiş ve B_2O_3 oranının artması ve TiO_2 ilave edilmesi numunelerin sinterlenme sıcaklığını düşürmüştür. Bunula birlikte, fonksiyonel grup değişimleri FTIR ile incelenmiş sıcaklığın artması ile absorbans bantlarının genişliklerinin arttığı ve yoğunlukları azaldığı gözlemlenirken TiO_2 ilave edilmesinin sinterlenme sıcaklıklarında düşüşe neden olduğu eğrilerin davranışı ile desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Boromullit, Anataz, Kristal boyutu, Albit, Debye Scherrer

ABSTRACT

Investigation of Anatase-Rutile Transformation and Crystal Size Change of Ceramic Coatings Containing Titanium Dioxide: Effect of Al_2O_3, B_2O_3 and Temperature

Fahriye ALTINDAL

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yasemen KALPAKLI

Within the scope of this thesis, anatase-rutile transformation and crystal size change were examined at 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C and 1100°C by adding TiO_2 to glaze compositions with varying Al_2O_3 and B_2O_3 ratios, which can crystallize in the boromullite system at low temperatures. The phase change, functional structure and microstructure evolution, water absorption, bulk density, apparent porosity, microhardness and optical behavior, thermal behavior of compositions with and without TiO_2 added at 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C and 1100°C has been examined in detail. Phase change was examined by XRD analysis and it was observed that the peak intensity of boromullite crystals increased with increasing temperature in the samples with the highest Al_2O_3 ratio. It was observed that anatase crystals devitrified into rutile crystals as the temperature increased and the B_2O_3 ratio increased in the samples to which TiO_2 was added. While it was observed that the presence of corundum crystals delayed the anatase crystal size growth, rutile formation accelerated with the increase in B_2O_3 ratio. In addition, while the increase in B_2O_3 ratio sharpened the peaks of albite crystals, the formation of rutile crystals

accelerated with the increase in temperature and prevented the formation of albite. The lowest water absorption and apparent porosity values and the highest bulk density values were reached at the temperatures where albite crystals were observed in all samples. While the best microhardness values were exhibited at the sintering temperatures where the highest bulk density was observed, S1 reached 645 HV at 1000°C in the samples without TiO_2 added and S4 reached 550 HV at 1000°C in the samples with TiO_2 added. The microstructural evolution was examined by FESEM analysis, and the presence of spherical anatase grains and rod-like rutile crystals, as well as needle-like boromullite crystals, caused the microhardness values to decrease. It was observed that the yellowness (+b*) values of the samples were highest at temperatures where rutile crystals were completely present in the microstructure and rutile crystals reached their maximum size. The behavior of the samples against heat was determined by a heat microscope, and increasing the B_2O_3 ratio and adding TiO_2 decreased the sintering temperature of the samples. Additionally, the functional group changes were examined by FTIR, and it was observed that the widths of the absorbance bands increased and their intensities decreased with the increase in temperature, while the addition of TiO_2 caused a decrease in the sintering temperatures, which was supported by the behavior of the curves.

Keywords: Boromullite, Anatase, Crystal size, Albite, Debye Scherrer

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Cam-seramikler ana camın kontrollü kristalizasyonu yoluyla elde edilen polikristalin katılardır. Cam-seramik malzemeler tamamen kristal yapıda olmamakla birlikte mikro yapısı hacimce %50-95 kristal olup geri kalanı artık camdan oluşmaktadır [1]. Isıl işlem ile yapısında bir veya daha fazla kristal yapı oluşabilirken malzemenin özelliklerini ısıl işlem sonrasında elde edilen kristalin yapılar belirlemektedir. Sonuç olarak ana camın mekanik özelliklerinden daha üstün özelliklere sahip cam-seramikler elde edilir. Spesifik teknolojilere sahip özel tasarlanmış mikroyapıların geliştirilebilmesi ve kompozisyonların çeşitli olması bu malzemelerin birçok alanda kullanılabilmesine olanak sağlamıştır.

Son yıllarda cam-seramiklerin uygulandığı alanlardan biri de seramik karo sırlarıdır. 1990'lı yıllarda sırlı karolarda yüksek mekanik ve kimyasal dayanım özelliklerinin elde edilmesi amaçlanmış ve sır kompozisyonları içerisinde karo pişirimi sırasında kristalleşebilen fritler geliştirilmiştir. Seramik sektöründe sır içerisinde kullanılan ve cam-seramik malzeme olan ana cam, frit olarak adlandırılır. Fritlerin kullanım alanı sadece seramik sektörü ile kısıtlı olmayıp yukarıda değinildiği üzere kullanım amacına göre kompozisyon tasarlanarak emaye, cam, seramik vb. sektörlerde kullanılabilmektedir.

Seramik sırlar RO (bazik oksit), R_2O (asidik oksitler) ve R_2O_3 amfoterik oksitlerden oluşan camsı bir filmdir [2], [3]. Camsı yapıya sahip seramik sırlar yüksek sıcaklıkta erime ve kristalleşme gibi farklı fizikokimyasal reaksiyonlardan meydana gelmektedir [4]. Genel olarak sır kaplandıkları ürünleri fiziksel, kimyasal, mekanik dış etkilere karşı korur ve onlara estetik görünüm kazandırırlar [5], [6]. Dışarıdan gelen olumsuz etkilere karşı sır yapısının açık gözenekliliğinin olmaması ve kapalı gözenekliliğinin oldukça düşük olması gerekmektedir [7], [8].

Sır bileşimi ve ısıtma döngüsünün yanında kristalleşme ve sinterleme işleminin aynı anda veya önce başlaması durumunda ortaya istenmeyen gözenekliliği yüksek

malzemeler ortaya çıkmaktadır [9]. Bu nedenle düşük gözeneklilik ve kristalce zengin malzemeler, ideal koşullar altında kristallenme başlamadan önce parçacıkların sinterlenmesi bittiğinde elde edilirler.

Cam-seramikler ısıl işlem ile camsı kütle içerisinde bir veya birden fazla kristallerin kontrollü bir şekilde kristallendirilmesi ile sentezlenen malzemelerdir [10]. Cam-seramikler, düzensiz olan camsı yapının ısıl işlem ile düzenli kristal yapılara dönüştürüldüğü kinetik bir süreç olan çekirdeklenme ve kristallendirme olarak iki basamaktan oluşmaktadır [11]. Bu nedenle cam-seramikler çok iyi mekanik, termal, kimyasal ve optik özelliklere sahiptirler. Onun mükemmel özelliklere sahip olması geleneksel seramik sırların aşınma, sertlik, çizilme, genleşme gibi özelliklerinin iyileştirilmesine olanak sağlamıştır [12]. Cam-seramik sırlar endüstriyel üretim süreçleri ile uyumlu olarak tasarlanmalı ve sır tabakasının yoğunlaşması kristalleşmenin başlamasıyla bitmelidir [10]. Fakat bu süreç çoğu zaman sinterlenme öncesi veya sonrasında kristallenme meydana gelebileceği için ideal sıra ile gözlemlenmeyebilir. Cam-seramik sır sistemleri içerisinde sinterlenme sonrası mullit, anortit, zirkon, kordiyerit, rutile (TiO_2 içerikli) vb. gibi kristal yapılar oluşmaktadır. Mullit kristalleri ihtiva eden cam-seramik sistemleri mükemmel mekanik, ısıl ve sürünme dayanımı gibi özellikleri nedeniyle çok fazla tercih edilmektedirler [13], [14]. Mullit ve alümina borat yapılarının beraber kullanımı yüksek performansa sahip ürünler elde edilmesinde büyük rol oynamaktadır. Borca zengin içerikte sentezlenerek elde edilen mullitlere "Boromullit" adı verilmektedir. Bu yapılar, Werding ve Schreyer tarafından köşeleri 3:2 ve 2:1 mullit yapısına sahip Al_5BO_9'un oluşturduğu Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3 üçlü sistemdeki bileşikleri için tanıtılmıştır [15], [16]. Boromullite kristalleri de camsı yapının termal genleşme, kimyasal dayanım özelliklerini geliştirmektedir [17], [18], [19]. Lührs ve diğerleri tek-fazlı jel ile bor katkılı mullit (B-mullit) hazırladıkları çalışmasında Boromullitin termal genleşmesinin katkısız mullite kıyasla büyük oranda azaldığını ve mullitin ısı karşısındaki şok dayanımını daha da geliştirdiğini ifade etmişlerdir [18].

Çevre, konutlar, ofisler ve sosyal alanlar gibi insan faaliyetlerinin sürdürüldüğü ortamlarda çevreyi iyileştiren ve çevre ile uyumlu bir yaşam sürmeyi hedefleyen yapı malzemelerinin geliştirilmesi teşvik edilmektedir. Seramik malzemeler de bu kapsamda asıl amacının estetik algı ve su yalıtımını sağlaması gibi özelliklerinin

ilerisinde işlevsellik kazanmaya başlamıştır. Titanyum dioksit geleneksel seramik sırlarda ve cam-seramik sırlar içerisinde opaklaştırıcı, çekirdeklendirici, antimikrobiyal, antibakteriyel vb. birçok özellikler verdiği için tercih edilir [20-24]. Fotokatalitik aktivite kazandırılan cam-seramik malzemelerin hava temizleme ve atık su arıtımı gibi özelliklerinin yanında antimikrobiyal, antibakteriyel özellik kazandırılmasında titanyum dioksitin anataz fazı etkin rol oynamaktadır [25].

Anataz fazının sır içerisinde ve sıcaklık karşısında kararlılığı birçok çalışma tarafından ele alınarak geliştirilmeye çalışılmaktadır [26], [27]. Anatazın rutile dönüştürülmesi anlık değil yeniden yapılandırmacı bir işlem olduğundan, sentez yöntemi, ham madde safsızlıkları, parçacık boyutu, yüzey alanı ve ısıtma hızı gibi çeşitli faktörler faz dönüşüm kinetiğini etkiler. Literatür incelendiğinde anatazdan rutile geçişin 600°C-700°C'de tamamlandığı kabul edilirken, 400°C-1200°C arasında gerçekleşen çalışmalar da mevcuttur [28-31].

Lirong Yang ve diğerlerinin yaptığı çalışmada karbon katkılı mezoporoz TiO_2 sentezinde kalsinasyon sıcaklığının düşük olması anataz kristal tanesinin büyümesini engellediğini ve anatazın rutile geçişini geciktirdiğini belirtmiştir. Aynı araştırmacılar tarafından, kalsinasyon sıcaklığı artmasıyla kristal boyutlarının toplam enerjiyi azaltmak için hızla büyüdüğünü ve artan sıcaklığın anatazdan rutile dönüşümünü artırdığını ifade etmiştir [32].

Huazhi Su ve diğerleri fotokatalitik seramiklerde TiO_2 nanoparçacıklarının sır içerisindeki faz dönüşümü mekanizmasını incelediklerinde, dönüşümün kristal boyuttan ziyade sır bileşimine büyük oranda bağlı olduğunu ifade etmişlerdir [26].

Okada ve arkadaşları ise, artan kalsinasyon sıcaklığı ve artan SiO_2 oranı ile amorf tabaka oluşmuş ve bu oluşum temas halinde bulunan anataz kristallerinin arasındaki teması sınırlamış, rutil çekirdeklenme bölgelerinin azaltmış ve anatazdan rutile dönüşümü geciktirdiğini belirtmişlerdir [33].

Bu çalışma, düşük sıcaklıkta uzun pişirim gerektiren seramik kaplamaların kompozisyon tasarımında ve geliştirilmesinde yeni perspektifler sunmayı amaçlamaktadır. Çalışmanın metodolojisi, deneysel tasarım, analiz yöntemleri ve elde edilen verilerin sistematik bir şekilde açıklanması şeklinde planlanmıştır. Bulgular, mühendislik alanında yeni perspektifler sunarak, endüstriyel süreçlerde

malzeme performansını iyileştirmeye yönelik potansiyel uygulamalara ışık tutacaktır.

1.2 Tezin Amacı

Endüstriyel uygulamalarda kullanılmak üzere tasarlanan seramik kaplamaların geliştirilmesi ve performansının anlaşılmasına malzeme bilimi ışık tutmaktadır. Bu nedenle titanyum içeren seramik kaplamalar sahip olduğu polimorfları ve yeniden yapılanma süreçlerinde meydana gelen değişimler ile büyük ilgi görmektedir. Titanyum dioksit mekanik, optik ve fotokatalitik özelliklere sahip olması nedeniyle kaplama tasarımlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat inorganik yapılar içerisinde farklı sinterleme sıcaklıklarında gösterdiği davranış ve malzeme üzerine etkileri detaylı bir şekilde anlaşılamamıştır. Bu doğrultuda, titanyum dioksit ilave edilen farklı Al_2O_3 ve B_2O_3 oranlarına sahip kaplama kompozisyonları ile ilave edilmeyen kaplama kompozisyonlarında, sıcaklığında sürücü güç olduğu bu çalışmada kaplama özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Kaplama özelliklerindeki değişim termal, yapısal, mikroyapısal, fiziksel, optik ve mekanik davranışları ile ele alınmış olup bununla birlikte titanyum dioksit ihtiva eden kaplamaların anataz-rutil yeniden yapılanma süreci ve bu süreçteki kristal boyutlarının değişimi sistematik bir şekilde incelenmiştir. Özellikle, anataz ve rutil dönüşümü veya yeniden yapılanma süreci, malzeme bilimi açısından önemli bir fenomen olup, seramik kaplamaların dayanıklılığı ve performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

1.3 Hipotez

Titanyum dioksit içeren ve içermeyen seramik kaplamaların yapısal, mikroyapısal, termal, fiziksel, mekanik, optik özelliklerindeki değişimini sistematik bir şekilde incelemeyi amaçlamaktadır.

Bu çalışma, farklı oranlarda Al_2O_3 ve B_2O_3 miktarlarına sahip seramik kaplamaların anataz-rutil dönüşümü ve kristal boyutu üzerindeki etkilerini sistemli bir şekilde inceleyerek belirli hipotezleri test etmeyi amaçlamaktadır.

- **Anataz-Rutil Dönüşümü ve Sıcaklık İlişkisi:**

Titanyum dioksit içeren seramik kaplamalarda, yüksek sıcaklık koşullarının anataz-rutil dönüşümü üzerinde belirgin bir etkiye sahip olup olmadığı hipotezi test edilmiştir. Bu bağlamda, belirlenen beş sıcaklıkta, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C ve 1100°C, kaplamaların faz dönüşümleri, fonksiyonel grup değişimleri, fiziksel özellikleri (su emme, kütle yoğunluğu, görünür porozite, küçülme yüzdesi), mekanik özellikleri (mikro sertlik) ve optik özellikleri (renk) incelenmiştir.

- **Kristal Boyutu ve Sıcaklık İlişkisi:**

Titanyum dioksit içeren kaplamaların polimorflar arasında ısıl işlem sonrası meydana gelen yeniden yapılanma sürecinde kristal boyutlarında meydana gelen değişimleri üzerindeki etkileri test edilmiştir. Bu değişimin malzeme üzerindeki etkileri incelenmiştir. Farklı sıcaklık seviyelerinde kaplamaların kristal boyutları X-ışınları kırınım modelinden elde edilen bilgiler ışığında *Debye Scherrer* eşitliği kullanılarak hesaplanmış, sıcaklık değişimlerinin kristal büyüme üzerindeki potansiyel etkisi analiz edilmiştir.

- **Al_2O_3 ve B_2O_3 Etkisi:**

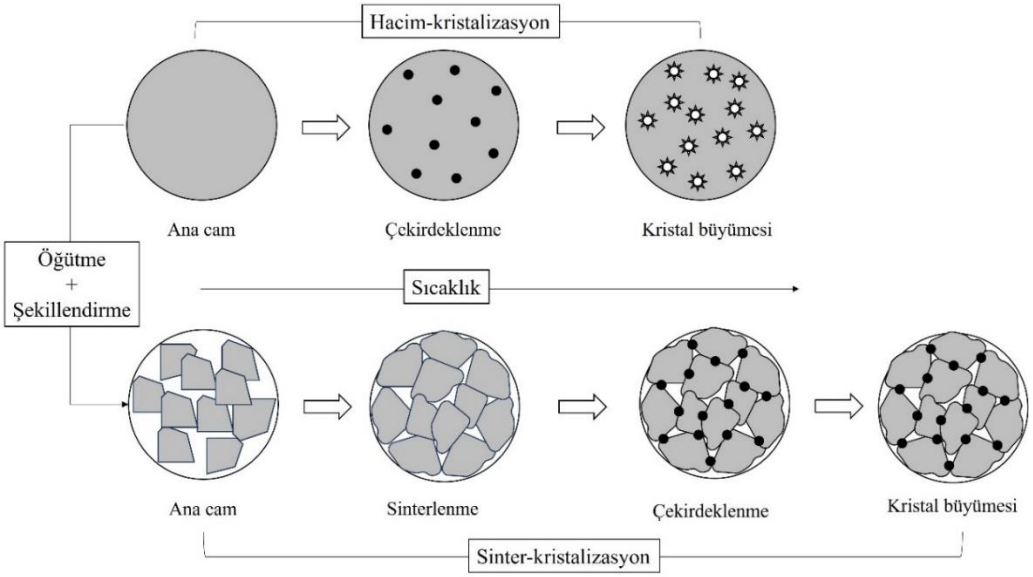
Değişen Al_2O_3 ve B_2O_3 miktarlarının ısıl işlem sonrasında malzeme yapısında meydana gelen değişimleri incelenerek titanyum dioksit içeren kaplamaların anataz-rutil dönüşümü ve kristal boyutu değişimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Bu hipotezlerin test edilmesi ve kuramsal temellere dayandırılarak incelenmesi, titanyum dioksit içeren inorganik seramik kaplamaların yapısal ve mikroyapısal evrimi, termal ve fiziksel davranışlarına dair mevcut bilgiyi artırmak, endüstriyel uygulamalarda bu kaplamaların optimize edilmesinde farklı bir bakış açısı ile katkıda bulunmak ve malzeme tasarımında yeni yöntemlere ışık tutmak için önemli bir adım olacaktır.

2
GENEL BİLGİLER

2.1 Cam-Seramikler

Cam-seramikler eşsiz özelliklerini cam matrisin kimyasal bileşiminden, oluşturulan kristallerin boyutlarından ve camsı matris içerisinde gömülü kristal fazların miktarından almaktadır [34], [35]. Cam-seramik malzemeler ana camın kontrollü bir kristalizasyonu ile elde edilen seramik malzemelerdir [10].



Şekil 2.1 Hacim kristalizasyonu veya kompakt cam tozundan sinter-kristalizasyon yoluyla mikro yapının camdan cam-seramiğe evrimi

Cam-seramik üretim yöntemi klasik yöntem (hacim kristalizasyon), toz metodu (sinter kristalizasyon) ve sol-gel (soğuk metot) metodu olarak üçe ayrılmaktadır. Klasik cam-seramik üretim yönteminde homojen bir camın oluşturulması, şekillendirilmesi ve kontrollü ısıl işlem yoluyla cam-seramiğe dönüştürülmesi şeklindedir. Toz metodu (sinter kristalizasyon) ise tozların preslenerek sinterlenmesi ile elde edilir. Bu yöntemi geleneksel seramiklerden ayıran fark başlangıç tozlarının amorf yapıda olmasıdır. Ayrıca bu yöntemde ergitilerek sıvı hale getirilen cam su içerisine dökülerek hızlı bir şekilde soğutulur ve endüstriyel olarak elde edilen ürüne frit denilmektedir. Küçük taneler halinde elde edilen fritler

öğütülerek toz formuna getirilir ve 1-30 µm arasında tane dağılımına sahip olurlar [10]. Cam-seramiklerin üretimi için en etkili yöntem toz camın sinterlenmesi ve kristalleştirilmesidir. Sinter kristalleştirme yöntemi seramik malzemeler üzerindeki cam-seramik sırların elde edilmesinde kullanılan yöntemdir. Seramik sır tabakasının seramik altlıklar üzerine uygulanmasının yöntemidir. Çünkü sır tabakasının seramik bünyeler üzerine uygulanmasının tek mümkün yolu, astar olarak toz süspansiyonu şeklindedir [10]. Sol-gel metodunun geleneksel cam üretiminden farkı ise yüksek sıcaklıklarda ergitme işleminin yapılarak değil oda sıcaklığında çözeltilerden elde edilerek yapılmasıdır.

Cam-seramiklerde çekirdeklenme sürecini geliştirmek, ince kristallerin oluşmasını ve homojen bir dağılım elde etmek amacıyla stok cam bileşimine TiO_2, ZrO_2, Cr_2O_3, Fe_2O_3, soy metaller, florürler vb. gibi uygun çekirdeklendirici ajanların eklenmektedir [36].

2.2 Cam-Seramiklerin Özellikleri

2.2.1 Mikroyapı ve porozite

Cam-seramik malzemelerin en belirgin özelliği mikroyapıda küçük tane boyutlarına sahip olması ile malzemenin son özelliğini etkilemesidir. Bu nedenle cam-seramik malzemelerin mikro yapılarında boşluk veya gözenek gibi hatalar bulunmamaktadır.

Tablo 2.1 Cam-seramiklerde mikroyapı ve özellik ilişkileri [37]

Mikroyapı	**Özellik**
Porozite	Mukavemet
Tane Boyutu	Optik Özellikler
Kristal Konsantrasyonu	Elektriksel Özellikler
Kristal Bileşimi	Termal Özellikler
Kristal Yapısı Kristal Yönlenmesi Malzemenin Uniformluğu	Kimyasal Özellikler

2.2.2 Kimyasal Kararlılık

Cam-seramik malzemelerin su veya kimyasal sıvılara karşı dayanıklı olması gerekmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda mikroyapısında bulunan mikron altı tanelerin asidik ortamlarda dayanımı yüksek olurken tanelerin büyümesi ile ve artık camsı faz ile asitlerin aşındırdığı gözlemlenmiştir [37]. Kalıntı camsı fazların kimyasal sıvılardan etkilenme nedeninin ise iyon değişimine yatkın olmaları şeklinde ifade edilmiştir [38], [39].

2.2.3 Özgül Ağırlık

Cam ile geleneksel seramiklerin özgül ağırlıkları 2.42 g/cm^3 ile 5.88 g/cm^3 arasında değişirken cam-seramiklerin özgül ağırlıkları da benzer şekildedir [37]. Bileşiminde yer alan ve sinterlenme prosesi sonrasında kristal yapıda meydana gelen değişimler ile farklılık göstermektedir. Yapılarında BaO veya PbO içeren cam-seramikler yüksek özgül ağırlıklara sahipken Li_2O içeren cam-seramikler düşük özgül ağırlığına sahiplerdir.

2.2.4 Termal Özellikler

Cam-seramik malzemelerde yüksek mekanik dayanıklılık ve kararlılık yüksek termal şok dayanımına sahip olması ile sağlanmaktadır. Yüksek termal şok dayanıma sahip olması ile ısıl genleşme katsayısının düşük olması ile mümkün olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda kullanımının tercih edilmesinin nedeni bu özelliğidir.

2.2.5 Mekanik Özellikler

Cam-seramik malzemeler de camlar ve geleneksel seramikler gibi düşük sıcaklık veya oda sıcaklığında kırılgan veya gevrek davranış sergilemektedir. Fakat bu malzemelerin mekanik mukavemetleri camlara göre kıyaslandığında daha yüksektir.

2.2.6 Yoğunluk

Cam-seramiklerin yoğunluğu ihtiva ettikleri kristalin yapılar ve kalıntı camsı fazın sahip olduğu yoğunluklarının bir fonksiyonudur. Klasik camlarda gözlemlenenlere benzer şekilde yoğunluk üzerinde farklı oksitlerin etkileri görülebilmektedir. Ana

bileşeni Li_2O olan camlar düşük yoğunluğa sahipken Al_2O_3 veya SiO_2 yerine MgO, CaO, ZnO, BaO veya PbO eklendiğinde daha yüksek yoğunlukların elde edilmektedir. Örneğin, kuvarsın yoğunluğu 2.65 g/cm^3 iken polimorfu olan kristobalit ise 2.32 g/cm^3 yoğunluğa sahiptir. Kuvarsın daha yüksek yoğunluğa sahip olması ve miktarlarındaki değişim cam-seramiğin yoğunluğu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

Tablo 2.2 Cam, cam-seramik ve konvansiyonel seramiklerin yoğunlukları [37]

Cam-seramikler	
Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2	2.42-2.57 g/cm^3
PbO- Al_2O_3- SiO_2-TiO_2	3.50-5.76 g/cm^3
ZnO- Al_2O_3- SiO_2-TiO_2	2.99-3.13 g/cm^3
CaO- Al_2O_3- SiO_2-TiO_2	2.48-2.80 g/cm^3
Camlar	
Soda-kireç silika	2.40-2.55 g/cm^3
Düşük genleşmeli bor silikat	2.23 g/cm^3
Yüksek kurşun ve alkalisiz	5.40-6.20 g/cm^3
Seramikler	
Yüksek dirençli porselen	2.30-2.50 g/cm^3
Steatit seramikler	2.50-2.70 g/cm^3
Yüksek alüminalı seramikler	3.40-4.00 g/cm^3

2.2.7 Sertlik

Sertlik malzemenin fiziksel özelliği olmasının yanında test yöntemine göre malzemelerin farklı derecelendirmesinde kullanılır. Malzemenin sertliği aşınmaya karşı gösterdiği bir direnç olarak da kabul edilmektedir. Malzemelerin sertlik değerleri, sertlik çukurları karşılaştırıldığında test sırasında uygulanan yüke bağlıdır [40], [41].

2.3 Cam-Seramik Sırlar

Sırlar, seramik kaplara ve seramik nesnelerin yüzeylerine oksitlerin veya minerallerin uygulanarak eritilmesi ve soğutulması ile elde edilen camsı kaplamalardır. Aynı zamanda toprak kaplarda sıvının buharlaşmasını önlemek için gözenekli yüzeyleri kapatırken farklı dekorasyonlar elde edilmesine de olanak sağlamıştır.

Seramik sırlar silika (cam oluşturucu), ergitici (alkali, toprak alkali, bor vb.), opaklaştıcı (zirkonyum veya titanyum) veya boya (demir, krom, kobalt vb.) inorganik hammaddelerden oluşur. Bununla birlikte sır bileşiminde yaygın olarak kullanılan ve camsı bir yapıya sahip olan fritlerdir. Frit çoğunlukla sır içeriğinde kullanılan hammaddelerden oluşur ve 1500°C'de ergitilerek su veya hava ile hızlı bir şekilde soğutulur. Bu şekilde hazırlanarak camsı forma getirilen fritler su içerisinde çözünmez hale getirilirler [10]. Endüstriyel üretim ile üretilen sırların çoğunun bileşiminde frit hammadde olarak kullanılmaktadır.

Cam-seramik malzemelerin son yirmi yıldır kullanıldığı bir diğer sektör seramik karo sırlarıdır. Seramik karolar duvar veya zemin kaplamasında yaygın olarak kullanılan yapı malzemeleridir. 1990'lı yıllarda sırlı karoların yüksek kimyasal ve mekanik özelliklere sahip olması ihtiyacı sebebi ile pişirildiğinde kristalleşebilen fritler geliştirilmiştir [42]. İhtiyaç ve talebin fazla olması nedeniyle cam-seramik sırların kullanımı araştırılmış ve o zamana kadar titanyum dioksit veya zirkon içerek opak cam-seramik kaplamalar geliştirilmiştir.

Bir cam-seramik sırın tasarımı, öncü fritin teknik ve ticari olarak endüstriyel üretimde normal olarak kullanılan üretim koşullarıyla uyumlu olmasını sağlamalıdır. Yoğunlaştırma sırın cam geçiş sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda viskoz bir akış, sinterleme yoluyla elde edilir. Yoğunlaşma işleminde neredeyse gözeneksiz ve yoğun bir katman elde edilir. Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde viskozite azalma göstererek camsı taneler küresel form alır. Taneler arasında sıvı faz oluşarak sıcaklık belirli bir viskozite derecesini koruyacak kadar yüksek ise boyun oluşumu ile sonuçlanır. Hızlı ısıl işlem döngüsü sırasında, yüksek kristal faz oranına sahip bir sır elde etmek için yeterli kristalleşmenin oluşması gerekmektedir. Rasteiro ve ark., sinterleme işlemi ve devitrifikasyon arasındaki

ilişkide sinterleme işleminin camsı geçiş sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda meydana geldiğini ve kristalleşme işlemi başladığında sinterlemenin durduğunu ifade etmiştir [42]. Bununla birlikte her zaman kristalleşme başladıktan sonra yumuşama sıcaklığına ulaşıldığını da belirtmiştir. Bu durumda sır tabakasının yoğunlaşmasının kristalleşme işleminin başlaması ile tamamlanmış olması gerekmektedir. Böylelikle düşük gözeneklilik ve yüksek kristalliğe sahip malzemenin elde edilmektedir. Fakat bu basamaklar ideal sırada ilerlemeyebilirken kristalleşme sinterleme öncesinde veya sırasında da meydana gelebilir. Bununla birlikte cam-seramik sırların geliştirilmesinde endüstriyel şartlarda 40-50 dakika arasında fırınlama döngüsüne sahip olmaları nedeniyle kısıtlamalar bulunmaktadır [43].

Sırın kristalleşme eğilimi ve hızı, aynı zamanda camın kimyasal bileşimine bağlıdır. Cam-seramik sırlarında en yaygın elde edilen kristal fazları zirkon ($ZrSiO_4$), anortit ($CaAl_2Si_2O_8$), wollastonit ($CaSiO_3$), selsian ($BaAl_2Si_2O_8$), lösit ($KAlSi_2O_6$), kordiyerit ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) ve mullittir ($Al_6Si_2O_{13}$). Ayrıca, eriyikte yüksek sıcaklıklarda çözünen bazı oksitlerin yüksek konsantrasyonlarda kullanılması, soğuma esnasında camsı matriste çökelebilmektedir. Sır bileşiminin içeriği ne kadar basit olursa, devitrifikasyonu da o kadar kolay olacaktır. Kristal fazların ayrılması ile yapıda bulanıklık ve opaklığın meydana gelmesine neden olabilirken, mat ve pürüzlü yüzeyler elde edilebilmektedir. Cam-seramik sır içerisinde gözlemlenen kristallere ve fiziksel özelliklerine ait bilgiler Tablo 2.3'te görülmektedir.

2.3.1 Mullit Bazlı Sırlar

Mullit, alümina-silika sisteminde yer alan atmosferik basınçta kararlı halde bulunan tek ara fazdır. Mullit insan yapımı seramiklerde çoğunlukla gözlemlenmesine rağmen doğada nadir bulunan bir mineraldir. Ancak alüminosilikat seramiklerin önemli bir bileşeni ve binlerce yıl önce bile kullanılan refrakterler ve çömleklerde bulunmuştur [44]. Mullit bazlı cam-seramik malzemeler son yıllarda mullitin mükemmel mekanik, termal ve kimyasal özelliklere sahip olması nedeniyle büyük ilgi gördü [43], [45].

Torres ve ark. ZnO–MgO–B_2O_3– Al_2O_3–SiO_2 sisteminde B_2O_3 ilavesinin sırdaki ana faz olan mullitin kristalleşmesi üzerine etkisini incelemişlerdir [43], [46]. Ergitici olarak eklenen B_2O_3 ilavesi ile mullit kristalleşmesini desteklediğini Kristalizasyon işleminin başlangıcında mullit tanelerinin yüzeyde küçük iğne benzeri şekilde kristaller oluşturduğunu ifade etmişlerdir. Aynı zamanda sıcaklığın artmasıyla mullit kristallerinin sayısı artmış ve mikroyapı içerisinde dağılmış iyi şekilli, uzun iğnemsi mullit kristallerinin oluşumunu gözlemlemişlerdir.

Mullit katkılı transparan sırların incelendiği çalışmada frit ve mullit karışımı ile sır elde edilmiş ve mullit katkısının sırların optik ve mekanik özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Mullit kristalleri kısmen camsı yapı içerisinde çözündüğü yüksek sıcaklıkta ise mullit kristallerinin çökeldiği ifade edilmiştir. Mullit katkısının sırın mekanik özelliğini önemli ölçüde artarken optik özellikleri neredeyse hiç etkilenmemiştir [13].

Tablo 2.3 Cam-seramik sırlarında en yaygın gözlemlenen kristal fazların fiziksel özelliklerinin özeti [10]

Sınıflandırma	Faz	Ampirik formül	Sertlik (Mohs)	Yoğunluk (g/cm^3)	Kristal Şekli
Nezosilikat	Zirkon Willemit	$ZrSiO_4$ $2ZnO.SiO_2$	7.5 5.5	4.65 4.05	İnce prizmalar-tabular Prizmalar-İnce prizmalar
Sorosilikat	Mullit Akermanit	$3Al_2O_3.2SiO_2$	6-7 5-6	3.05 2.94	İnce prizmalar masif granüler
Silkosilikat	Kordiyerit	$2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$	7	2.65	İnce prizmalar
İnosilikat	Wollastonit Spodümen Diopsit	$CaO.SiO_2$ $Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$ $CaO.MgO.SiO_2$	5 6.5-7 6	2.84 3.15 3.40	Lifli radyal Prizmatik İnce prizmalar
Filosilikat	Biotit	$K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$	2.5-3	3.09	Lamel-mikalı
Tektosilikat	Kristobalit Anortit Lösit	SiO_2 $CaO.Al_2O_3.SiO_2$ $KAl(Si_2O_6)$	6.5 6 6	2.27 2.73 2.47	Küresel, yuvarlak agregalar Öz şekilli kristaller-çizgili Öz şekilli psödokübik kristaller
Basit oksitler	Zirkonya Anataz Rutil Hematit	ZrO_2 TiO_2 TiO_2 Fe_2O_3	6.5 5.5-6 6-6.5 6.5	5.75 3.89 4.25 5.30	Piramidal-tabular Asiküler-ince prizmalar Tabular
Karmaşık oksitler	Spinel Gahnit Franklinit	$MgO.Al_2O_3$ $ZnO.Al_2O_3$ $ZnO.Fe_2O_3$	8 8 5.5-6	3.64 5.14	Öz şekilli kristaller Öz şekilli kristaller-çizgili Öz şekilli kristaller-büyük kütleler

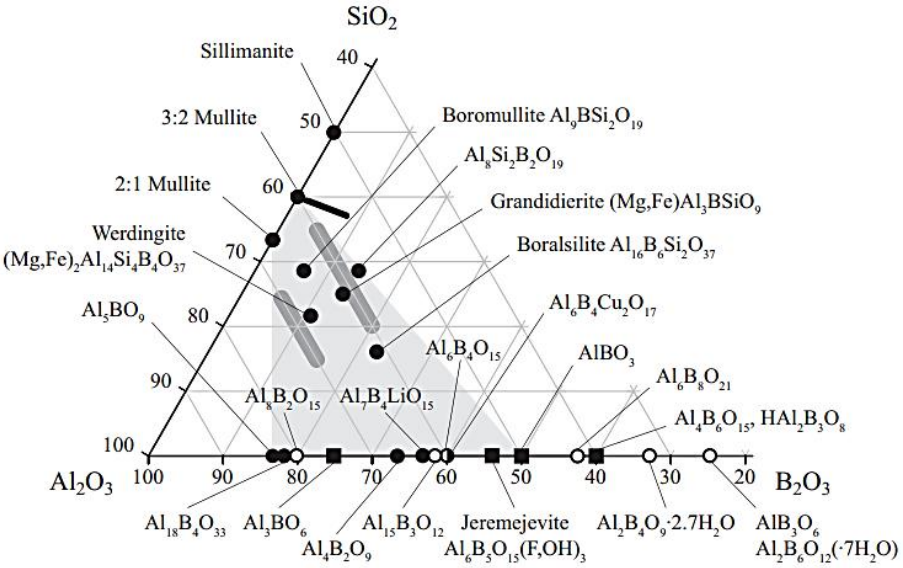
2.3.1.1 Boromullit

Orta Çağ'da Avrupa'da '' Hessian Porselenleri'' olarak bilinen seramik potalar üstün kalite ve özellikleriyle ön plana çıkarken ''Hessian seramiklerin gizemi'' olarak bilinen üretim sürecine atfedilmiştir [47]. Bu ürünler kaolinitik kil, kuvars kumu karışımından yapılıp yüksek sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmaktaydı. Böylelikle hammaddelerin yüksek sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulması seramik malzemelerin güçlendirici özelliğini öne çıkaran mullit kristallerinin oluşumunu sağlamıştır.

Mullitin mineralinin X-ışını kırınım modeli sillimanit mineraline çok benzemektedir. Sillimanit, silikanın alüminaya 1:1 oranı olan $Al_4Si_2O_{10}$ kimyasal formülüne sahip, yüksek basınçlarda stabil, yaygın olarak oluşan bir alümina silikat mineralidir. Kısaca, sillimanit ve mullit mineralleri köşelerde ve her birim hücrenin merkezinde, c eksenine paralel uzanan, kenar paylaşan çarpık Al-O oktahedra zincirlerinden oluşmaktadır. Zincirler Si−O ve Al−O köşe paylaşan tetrahedra ile çapraz bağlanmıştır. Mullit, nispeten silika bakımından zengin $3Al_2O_3.2SiO_2$'den (3:2 mullit) alümina bakımından zengin $2Al_2O_3.2SiO_2$'ye (2:1 mullit) kadar değişen stokiyometrilere sahip katı bir çözelti bileşiğidir. Boromullitler ($Al_9BSi_2O_{19}$) ise, mullit benzeri X-ışını kırınım çizgilerine sahip ve değişken bor içeriğine sahip kristalli bileşikler için tanımlanmıştır [16], [48]. Fischer ve Schneider mullit tipi yapıya sahip bor içeren bileşiğe ''mullit tipi bor bileşiği '' terimini ortaya atmıştır. Boromullit veya B-mullit terimi kimyasal olarak da saf alüminoboratlar ve mullit tipi yapıya sahip alüminyum borosilikatlar için kullanılmaktadır.

Boromullitlerin uygulama alanları ise mullit benzeri olmaları ve üretim maliyetlerinin düşük olması nedeniyle yüksek mukavemet düşük termal genleşme, düşük termal iletkenlik özelliklerine sahip olması nedeniyle seramik, cam-seramik veya seramik-metal matrisli kompozitlerde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca Düşük ağırlığa sahip olmaları ile gemilerde yangın yalıtımlarında güçlendirici olarak, nötron absorbe etme özelliği ile nükleer reaktörlerde yapı bileşeni olarak ve borosilika erimelerine karşı yüksek direncinden dolayı refrakter astarlarda önerilmiştir [15].

Boromullit çoğunlukla sillimanit ile yalnızca geri saçılmış elektron mikroskobu görüntülerinde çözülebilen çok ince iç içe büyümeler oluşturmaktadır. Grew ve diğerlerinin incelediği elektron mikroskobu görüntülerinde 0.4 mm uzunluğunda prizma veya prizma demeti oluşturan boromullit kristallerini gözlemlemişlerdir [49], [50]. Ampirik formülle hesaplanan yoğunluk değeri 3.081 g/cm^3'tür. Fakat diğer fiziksel özellikleri belirlenememiştir [50].



Şekil 2.2 Boromullit stabilitesinde veya yakın kimyasal bileşimlere sahip fazları gösteren grafik

Bir dizi bor katkılı mullit (B-mullit), 3:2 mullit bileşiminden ($Al_{4.5}Si_{1.5}O_{9.75}$) başlayarak Si'nin B ile 1:1 izomorfik yer değiştirmesine dayanan başlangıç bileşimlerine sahip tek fazlı jellerden elde edilmiştir. Boromullitin yerinde faz oluşumunu X-ışını kırınımı ve termal analiz inceledikleri çalışmada bor içeriğinin artması ile kafes parametreleri a'da sistematik bir değişim gözlemlenmez iken b, c önemli ölçüde azalmıştır. Bor eklenmesi ile termal genleşme katsayısında %15 azalma gözlemlenirken bu malzemeyi teknolojik açıdan ilginç kıldığı ifade edilmiştir [18].

Mullit düşük dielektrik sabiti, kızılötesi, mikrodalga aralığında yüksek şeffaflığı olan ve iletişim endüstrisinde potansiyel uygulamalarına sahip bir malzemedir. Bu özelliklerini iyileştirmek için yapılan bir çalışmada sabit Al/Si = 3/1 molar oranına ve çeşitli B/Al oranlarına (B/Al = 0–0.4/3) sahip, bor katkılı mullit (tek fazlı) jeller

hazırlanmıştır. Termal analizinde borun mullitin oluşum sıcaklığını düşürdüğü gözlemlenmiştir. Yukarıdaki çalışmada da gözlemlendiği gibi bor katkılı mullitlerde hücre birimi kafes parametreleri ve hücre hacmi bor miktarının artmasıyla azalmıştır. SEM mikroyapı incelemelerinde ise yüksek miktarda borun uzun mullit kristallerini ve camsı fazın oluşumunu kolaylaştırdığı belirtilmiştir. Bununla birlikte, Bor mullit seramiğin geçirgenliğini azaltmış ve 1 MHz-1 GHz frekans aralığında dielektrik sabitlerini azaltmıştır.

2.3.2 Oksit Bazlı Sırlar

2.3.2.1 Anataz-Rutil (TiO_2) Bazlı Sırlar

Geleneksel olarak, endüstriyel sırlar ve kaplamalara yönelik geliştirilen formülasyonlar içerisinde opaklaştırıcı ajan olarak zirkon veya zirkonyayı kullanılmaktadır. Bununla birlikte, zirkon içeren hammaddelerin fiyatı sürekli olarak artmakta, bu da yeni bileşimlerde zirkon içermeyen yeni alternatiflerin aranmasını teşvik etmektedir. Zirkonun yerine kullanılabilecek alternatif aday farklı polimorflarda kristallenebilen titanyum dioksittir. Rutil tek kararlı fazdır, iki yarı kararlı faz, anataz ve brokit ise ısıtıldığında geri dönülemez bir şekilde rutile dönüşür. Yüksek kırılma indislerine sahip rutil (2.76) ve anatazın (2.52) sırlarda zirkon yerine kullanımı onları mükemmel adaylar haline getirmektedir. Anataz formundaki titanyum dioksit, yüksek opaklığa ve mükemmel kaplama gücüne, kimyasal ve fiziksel dirence sahip parlak beyaz bir tozdur. Bu mükemmel optik özellikler, yüksek kırılma indeksi ile birleştiğinde onu değerli bir pigment ve opaklaştırıcı yapmaktadır [51]. Bununla birlikte, ısıl işlem uygulanan kaplama malzemelerinde rutil/anataz oranına bağlı olarak renk maviden sarıya doğru değişmektedir ve renk parametresi üzerinde etkilidir. Sarı renk büyük rutil kristalleri ile ilişkilendirilirken, mavi renk küçük yuvarlak anataz kristalleri ile ilişkilendirilmiştir [10]. Biffi ve diğerleri ağırlıkça %4.5-7.5 arasında titanyum dioksit içeriğine sahip frit ile opak sır geliştirme çalışmalarında zirkon ile geliştirilen opak sır sonuçlarına benzer beyaz parlak sırlar elde etmişlerdir [52]. Dikkat çeken nokta ise opaklığın rutil veya anataz kristallerinden değil de eriyikten kristalleşen kalsiyum titanyum silikat $CaTiSiO_5$'in (sfen) varlığından kaynaklandığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca $CaTiSiO_5$'in kırılma indislerini,

yoğunluklarını ve moleküler ağırlıklarını TiO_2 (hem anataz hem de rutil olarak) ile karşılaştırarak, sırın opaklaştırılması için $CaTiSiO_5$ olarak gereken TiO_2 miktarının, bu etki için kullanılan anataz veya rutilin yarısına eşit olması gerektiğini ortaya çıkarmışlardır.

İçerisinde TiO_2'ninde bulunduğu SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-CaO-K_2O-TiO_2 sistemine dayalı bir frit kullanılarak opak sır elde etmişlerdir. Geliştirdikleri bu sırlarda opaklaşma ve beyazlık, seramik bünye üzerine sır bileşimi şeklinde uygulanan fritin sinterlenmesi sırasında devitrifikasyonu sonucu oluşan titanit (sfen) ($CaTiSiO_6$) kristallerinin varlığından kaynaklandığı belirtilmiştir [53]. Sonuçlar, P_2O_5 varlığı ile sır içerisinde wollastonit devitrifikasyonunu engellediğini ve sır mikroyapısını değiştirerek titanit (sfen) kristal morfolojisinde değişikliklere yol açmıştır.

Literatürde yapılan bazı çalışmalar TiO_2 kristalit boyutu ve şekli ile sonuçta ortaya çıkan yansıma ve renk arasındaki ilişkiyi, rutil ve anataz fazlarını tanımlayarak, iğnemsi rutil parçacıklarının daha yüksek sıcaklıklarda veya daha uzun pişirme sürelerinde iğne şeklinde oluştuğunu ve yuvarlak anataz parçacıklarının pişirme sürecinde daha erken oluştuğunu bildirmiştir [54]. Mavi renk, daha küçük yuvarlak anataz parçacıklarıyla ilişkilendirilirken, pişirmenin sonraki aşamalarında oluşan sarı renk, daha büyük rutil parçacıkları pahasına anataz parçacıklarının çözünmesiyle ilişkilendirilmiştir.

Titanyum dioksit ile seramik yüzeylerde sol-jel yöntemi ile geliştirilen ve ısıl işlemle fotokatalitik bir TiO_2/$ZnTiO_3$ kaplamanın sentezlenmiştir. Fotokatalitik kaplamanın elde edilmesinde anataz TiO_2 ve altıgen $ZnTiO_3$ kristallerinin varlığının etkili olduğu ortaya koyulmuştur. Anataz TiO_2/$ZnTiO_3$'ün ortalama parçacık boyutu yaklaşık 50 nm olduğu ifade edilmiştir. Kristalit boyutlarının ısıl işlem sıcaklığına duyarlı olduğunu, sıcaklık artması ile kristalit boyutunda artış meydana geldiğini ve tane büyümesini kolaylaştırdığını ifade etmişlerdir [55], [56].

Titanyum dioksit cam kristalizasyonu sırasında çekirdeklenme etkisi gösterirken, titanyuma kimyasal ve termodinamik yakınlık gösteren ZnO ve MgO gibi bazı özel oksitlerin eklendiği karmaşık bir camsı sistemde incelenmiştir. Alüminosilikat ve cam-seramik sistemlerde TiO_2 ilavesinin etkisinin incelenmesi üzerine yapılan bir çalışmada titanyum dioksit mevcut olduğunda, önce faz ayrımı gözlemlenmiştir.

ZnO veya MgO ve TiO_2'nin eş zamanlı varlığı, özellikle stabil spinel titanatların oluşumuna izin verdiği ve bazı kompozisyonlarda bu, sadece en yüksek sıcaklıkta rutil haline dönüştüğünü ifade etmişlerdir. Ayrıca sıcaklıkla birlikte evrimleşen kristalin fazların karmaşık olduğu; ancak, değişen TiO_2 içeriği ile tane boyutunu kontrol etmenin mümkün olduğu belirtilmiştir [57].

R_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 cam-seramiklerin içerisinde çekirdeklendirici ajan TiO_2 eklenerek kristalizasyonu, fazları ve mikro yapısı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. TiO_2 içeriğinin artması ile camlar için ince taneli ve yoğun mikro yapı elde edilirken, bükülme mukavemeti ve Vickers sertliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca cam-seramiklerin ulusal standartlarını (JC/T872-2000 ve JC/T258-1993) karşılayan asit ve alkali çözeltilerine karşı iyi bir kimyasal direnç gösterdiği de ortaya koyulmuştur [58].

Bazı literatürlere göre, TiO_2'nin varlığı, hacim kristalizasyonunu indükleyen kristalizasyon merkezlerini başlatmak için katalizör olarak oldukça etkilidir [59].

Yüksek sıcaklıkta dayanıklı, kararlı anataz bazlı fotokatalitik etkiye sahip anataz bazlı cam-seramik sır üzerine yapılan bir çalışmada kristalizasyon yöntemi rapor edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 700 °C'de sinterleme ve ıslatma işleminden sonra nano boyuttaki anataz tanelerinin sır içinde kristalleştiğini göstermektedir. Aynı zamanda camsı matris belirli sürelerde HF ile dağlanarak matris içerisinde bulunan anataz tanelerinin yüzeye çıkmasını sağlanmıştır. En yüksek fotokatalitik aktivite 45 saniye süre boyunca dağlanan kaplama yüzeylerinde 35 saat boyunca yaklaşık %90 oranında ayrışma ile gözlemlenmiştir [27].

Bir başka çalışmada ise anataz bazlı seramik sır geliştirilerek sırlanan karoların fotokatalitik aktivitesi üzerindeki fırınlama sıcaklığı etkisi incelenmiştir. Anataz bazlı seramik sır ticari frit ve toz anataz ile katkılandırılmış ve seramik karolar üzerine uygulanmıştır. Kaplanan karolar 850°C ve 1000°C arasındaki sıcaklıklarda pişirilmiş ve seramik yüzeylerin pişirim sonrası rutil fazına sahip olması nedeniyle fotokatalitik etkisinin düşük olduğunu gözlemlemişlerdir [60].

TiO_2'nin çekirdeklendirici olarak kullanıldığı LAS (Lityum alüminyum silikat) çalışmasında TiO_2 konsantrasyonu değiştirilerek LAS camlarının ve cam-seramiklerin renginin evriminin kökenini araştırılmıştır. %0 ila %4 mol arasında

değişen TiO_2 ve %1 mol ZrO_2 ile TiO_2 içeren LAS camı hazırlanmış ve 925 °C ısıl işleme tabi tutulmuştur. Sonuçlara göre LAS camlarının ve cam-seramiklerin optik absorpsiyonu ve renklenmesinin gelişiminde Ti^{4+}–O^{2-} yük transferi (camlar) ve nanokristallerin (cam-seramikler) boşluk absorpsiyonu ve Rayleigh saçılımı ile açıklanmıştır [61].

Sırda opaklaştırıcı olarak zirkonya yerine titanyum dioksitin polimorfları olan anataz ve rutilin sırda opaklık sağlaması için yapılan bir çalışmada, kütlece %12 zirkonya içeren frit içerisinde, anataz ve rutil kütlece %5, %10 ve %15 oranlarında zirkonya ile değiştirilmiştir. Titanyum dioksit sıvı camda çöken ilk oksit sistemi olması nedeniyle seramik sırların içerisinde kristalleşmenin başlamasına neden olmaktadır. Titanyum dioksitin çekirdeklendirici olarak görev almasında ana neden saf formdayken rutil ve anataz ile kuvars ve titanit ($CaTiSiO_6$) gibi diğer fazlar oluşturarak çekirdeklendirici bir madde olarak davranmasıdır. Anataz ile hazırlanan fritin düşük sıcaklıklarda anataz kristallerini oluşturduğu fakat sıcaklığın artması ile rutil ve doğrudan titanat kristallerine dönüştüğü ifade edilmiştir. Rutil ile hazırlanan frit ise doğrudan titanat kristallerini oluşturmuş ve bu kristaller sırların sarı görünümüne neden olduğu ifade edilmiştir. Opak beyaz sır eldesinde anataz içerikli frit ile daha iyi opaklık değerlerinin elde edildiği vurgulanmıştır [62].

TiO_2 bazlı cam-seramiklerin antibakteriyel potansiyelinin araştırıldığı çalışmada BaO-TiO_2-B_2O_3 cam matrisine yerleştirilmiş TiO_2 mikro kristallerinden oluşan bir cam, 3 saat boyunca 650 °C'de kontrol edilen ısı işlemi sonrasında eriyik söndürme yöntemiyle elde edilmiştir. TiO_2 cam-seramiğin bant boşluğu 2.9 eV olarak bulunmuş ve kristalize cam her iki formda da (toz ve plaka) Escherichia coli'ye karşı mükemmel antibakteriyel özellik gösterdiği ifade edilmiştir. Fotokatalitik TiO_2 cam-seramik yüzey ile güneş ışığına maruz kaldıktan sonraki bir saat içinde %90'dan fazla dezenfeksiyon sağladığı ifade edilmiştir [63].

Ticari TiO_2'nin faz dönüşümü, yerinde yüksek sıcaklıkta X-ışını toz kırınımı ile dikkatlice araştırılmıştır. 25°C ile 800°C arasındaki kırınım grafikleri kullanılarak bileşimi, birim hücre parametreleri ve mikroyapı belirlenmiştir. Önceden varlığı bilinen rutilin çekirdeklenme etkisi nedeniyle faz dönüşümü 400°C'de yavaş yavaş başlamış ve 600°C'nin üzerinde hızlandığı gözlemlenmiştir. Anatazın hem kafes gerilimi hem de kristal boyutu faz geçişi öncesinde artmış ve faz geçişi sırasında

azaldığı ifade edilmiştir. Baskın anataz kafesinin kuvvetli kafes titreşimi, önceden var olan rutilin kristal şeklindeki küçük değişikliklerden muhtemelen sorumlu olduğu ve bu durumun da faz geçişinden önce nominal boyutta bir azalmaya neden olduğu belirtilmiştir. Böylece yeni oluşan rutil materyalizasyonu, azalan kafes gerilimi ve artan kristal boyutu altında meydana geldiği ifade edilmiştir.

Farklı bor oranlarının kullanılarak antibakteriyel ve fotokatalitik özelliğe sahip kaplama geliştirme çalışmasında TiO_2 kaplamaların anataz fazının sıcaklık karşısında kararlılığı incelenmiştir. Çalışmada anataz-rutil dönüşüm sıcaklığının 600°C üzerine çıkması hedeflenmiştir. Borik asit katkısının 750°C'de de yüksek sıcaklıklarda anataz fazını korumayı başardığı ve artan borik asit oranının anataz fazını olumlu etkilediği ifade edilmiştir.

2.3.2.2 Titanyum Dioksit

Dünyada kaplama malzemelerinde kullanım amacına göre farklı özelliklere sahip TiO_2 katkıları üretilmektedir. Örneğin; Kronos, Chemours, Tronox ve Titanos firmaları başta olmak üzere farklı boyutlarda anataz fazda TiO_2 parçaçıkları üretmektedirler. Ayrıca yine ülkemizde Nanokar, Nanotech gibi firmalar yine antimikrobiyal kaplamalarda ya da malzeme katkılandırmalarında kullanılmak üzere fotokatalitik özellik sağlayan TiO_2 tozları üretmektedirler. Ticari olarak üretilen anatazın düşük sıcaklıkta elde edilen kaplama malzemeleri içerisinde anataz formunda kararlılığını korurken seramik kaplamaların sinterlenme aşamasında yüksek sıcaklıklara çıkılması nedeniyle hem anataz formunu kaybetmeden ve hem de sıcaklık karşısında stabilitesini kaybetmeden, sıcaklığa dayanabilecek cinste TiO_2 kaplama malzemesi olarak mevcut değildir.

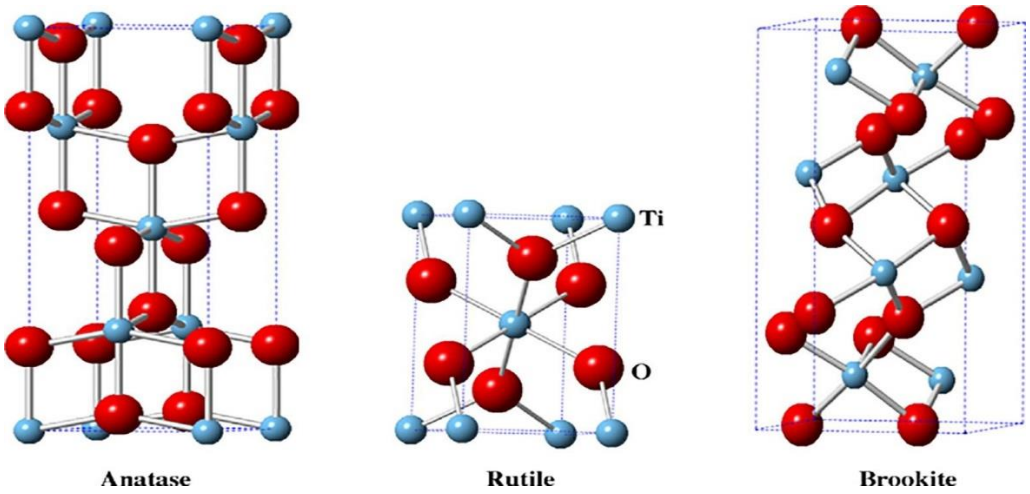
Titanyum dioksit sayısız uygulamaları nedeniyle büyüyen bir popülerliğe sahiptir. TiO_2 malzemesinin sağladığı farklı özellikler, sahip olduğu kristal yapı, tane boyutu ve kristal morfolojisi gibi yapısal özelliklerinin fonksiyonudur. Geniş bant aralığına sahip olması, toksik bir özelliği sahip olmaması, yüksek kararlılık ve düşük maliyete sahip olması nedeni ile dikkat çekici özelliklere sahip olan bir malzemedir [64], [65]. Fotokatalizörler, korozyon koruyucu kaplamalar, kendi kendini temizleyen malzemeler, buğu önleyici malzemeler, atık su arıtımı, seramiklerde

opaklaştırıcı veya çekirdeklendirme ajanı, beyaz pigmentler, UV emiciler titanyum dioksitin başlıca uygulamalarıdır [31], [66], [67].

TiO_2 geçiş metal oksitlerinden olup doğada anataz (düşük sıcaklıkta kararlı), rutil (yüksek sıcaklıkta kararlı) ve brokit üç ana polimorfik tipi vardır [68], [69], [70]. Isı, basınç, kirlilik veya diğer koşullar bu polimorflar arasındaki geçişi tetiklemektedir. Isı polimorfik formlar arasındaki geçişi en fazla etkileyen parametredir. TiO_2'in polimorflarına ait kristal yapı bilgileri aşağıda verilmiştir.

Tablo 2.4 TiO_2 yapısının polimorflarına ait kristal yapı bilgileri [70], [71]

Özellik	**Anataz**	**Rutil**	**Brokit**
Kristal yapı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Latis sabiti (Å)	a=3.784 c= 9.515	a=4.5936 c= 2.9587	a=9.184 b= 5.447 c= 5.154
Uzay grup	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$	Pbca
Molekül (hücre)	2	2	4
Hacim/Molekül ($Å^3$)	34.061	312.160	32.172
Yoğunluk (gcm^{-3})	3.79	4.13	3.99
Ti-O bağ uzunluğu (Å)	1.937 (4) 1.965 (2)	1.949 (4) 1.980 (2)	1.87-2.04
O-Ti-O bağ açısı	77.7° 92.6°	81.2° 90.0°	77.0°-105°



Şekil 2.3 Anataz, rutil ve brokitin kristal yapısı [72]

Rutil kristalinde birim hücre 6 adet atom içerir ve TiO_2 yapısı tetragonal kristal yapısına sahiptir. Yapı her bir Ti^{+4} iyonunun 6 adet O^{-2} oktahedronu ile çevrelendiği TiO_6 oktahedraları ile açıklanır. Rutil faza ait kristal yapısında TiO_6 oktahedronu hafif ortorombik distorsiyon göstermektedir. Rutil kristal yapısında titanyum ve oksijen atomları oldukça sıkı paketlenmiştir. Rutil kristal yapısında anataza kıyasla Ti-Ti mesafesi daha kısayken Ti-O mesafesi daha uzundur. Rutil kristal yapısında her bir oktahedron komşu 10 adet oktahedron ile etkileşim halindedir, bunlardan ikisi kenar oksijen çiftlerini diğer sekizi ise köşe oksijen atomlarını paylaşmaktadır [71].

Rutil kristalleri yüksek sıcaklıkta ve yaklaşık 60 kbar basınç altında kararlıdır. Rutil kristalleri ortaya çıktığında, bu fazın gelişimi anataz kristallerine kıyasla daha hızlıdır. Ayrıca, rutil gibi malzemeler bulunduğu kompozisyon içerisinde kristallerin büyümesini sağlayan malzemelerdir. Kristallerin büyüklüğünü; uygulandığı bünye, sır kalınlığı, sırın akışkanlığı, pişirim sıcaklığı, renklendirmede kullanılan oksitler ve boyalar gibi faktörler etkilemektedir [73].

- **Antibakteriyel Özelliği -Fotokatalitik Özelliği**

Önemli bir reaksiyon olan moleküler oksijenin (O_2) süperoksite ($O_2^{\bullet-}$) redüksiyonunun gerçekleştirilmesi kendi kendini temizleme özelliği açısından önemli bir özelliktir. Bu özelliği sayesinde TiO_2 bulunduğu yere göre su moleküllerini UV ışık altında iyonlarına ayrıştırarak süperoksitler oluşturur ve mikroorganizmaların hücre zarındaki iyonik dengeyi bozarak hücrenin

parçalanmasına sebep olmaktadır. Bu sayede hem antibakteriyel özellik hem de kendi kendini temizleme özelliği göstermektedir.

Titanyum dioksit aynı zamanda ışık altında bırakıldığında yüzeye süper hidrofilik bir özellik kazandırması ile bilinmektedir. Bu özelliği ile hem buğulanmayan yüzeyler hem de kendi kendisini temizleyebilen yüzeyler elde edilmesini sağlamaktadır [74]. Wang ve arkadaşları, TiO_2 yüzeyinin UV ışımasına maruz bırakılması ile hem hidrofilik hem de oleofilik özellik gösterdiğini gözlemlemişlerdir [75]. UV ışımasına maruz kalması ile oluşan Ti^{+3} konumlarının (site) hidrofilik olduğunu, yüzeyin kalan kısmının ise oleofilik olduğunu belirtmişlerdir. Ti^{+3} konumlarının birbirlerine çok yakın olması nedeniyle suyun yüzeyde tamamen yayıldığını ve hidrofilik özellik elde edildiğini ileri sürmüşlerdir.

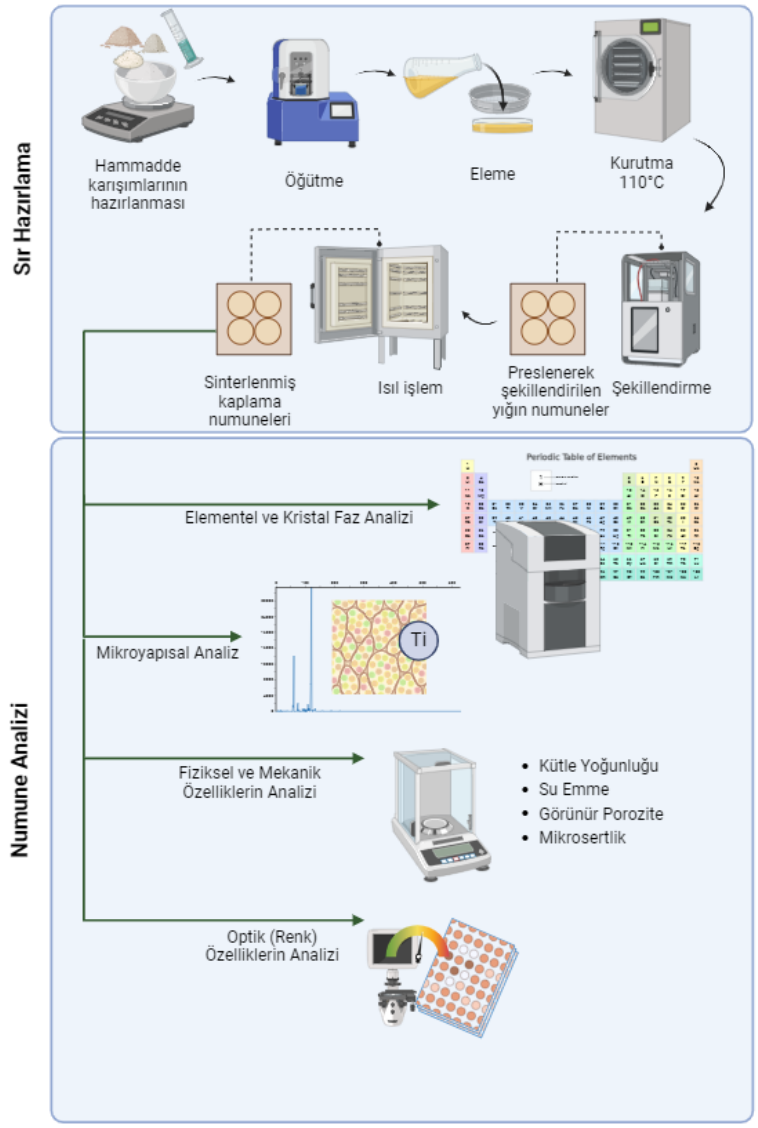
Titanyum dioksitin fotokatalitik aktivite özelliği 1970'lerde Honda ve Fjishima tarafından keşfedilmiştir [76]. Honda ve Fujishima, platin ve TiO_2 elektrotlar kullanarak su molekülünü fotokatalitik olarak oksijen ve hidrojene ayrıştırmışlardır. "Işıkla temizleme devrimi" olarak nitelendirilen bu teknoloji bu buluşla beraber ciddi bir sorun olmaya başlayan çevre kirliliği sorunlarına karşı çözüm üretmek amacıyla birçok çalışma yapılmaya başlanmıştır.

Titanyum dioksitin bir başka özelliği bakterileri öldürebilme mekanizmasına sahip olmasıdır. Bu konu ile ilgili ilk çalışmalar *Koli Basili* hücreleri ile yapılmıştır. Kikuchi ve arkadaşları TiO_2 filmlerinin yüzeylerine ektikleri *Koli Basili* süspansiyonlarını, dalga boyu 360 nm ve ışık şiddeti 1.0 $mWcm^{-2}$ olan bir UV lamba kullanarak ve *Koli basili* hücrelerinin 1 saat içerisinde öldüklerini ifade etmişlerdir [77].

3
MALZEME VE YÖNTEMLER

3.1 Deneysel Prosedür

Bu çalışmada anataz titanyum dioksit içeren seramik kaplamaların anataz-rutil dönüşümü ve kristal boyutu değişimleri üzerine sıcaklık, Al_2O_3 ve B_2O_3 etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalara ait proses akım şeması Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Deneysel çalışmaların akım şeması olarak gösterimi

Çalışmada öncelikle seramik kaplama kompozisyonu içerisinde kullanılan hammaddelerin elementel (XRF) ve minerolojik (XRD) kompozisyonları, sıcaklık karşısındaki kütle değişimleri (TG-DTA) ve tane boyut (PSD) analizleri yapılarak karakteristik özellikleri belirlenmiştir. Kompozisyonu oluşturan hammaddelerin karakteristik özellikleri belirlendikten sonra literatür çalışmaları ışığında deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Kompozisyonların karakterizasyon çalışmaları sinter kristalizasyon yöntemi ile elde edilen numunelerin ısıl işlemi sonrası yapılmıştır.

3.2 Hammaddeler

Kaplama kompozisyonu içerisinde Kaolen B0 (Kaolin, Almanya), Kil SK101 (Etiler Madencilik, Türkiye), transparan frit (Akcoat, Türkiye), Kronos 1002 (% 99.9 TiO_2, Kronos International Inc.) hammaddeleri kullanılmış ve hammaddeler Akcoat İleri Kimyasal Kaplama Malzemeleri San. ve Tic. A.Ş.'den tedarik edilmiştir.

3.3 Numune Hazırlama

3.3.1 Kaplama Kompozisyonlarının Hazırlanması

Bu çalışmada kaplama kompozisyonlarının hazırlanmasında aşağıda verilen basamaklar takip edilmiş ve ısıl işlem sonrasında elde edilen numune üzerinden tüm analiz ve ölçümler gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.2'de verilen içeriklere sahip hammaddeler ile Tablo 4.4'te verilen içeriğe sahip kompozisyonlar hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozisyonlar alümina bilyalı değirmenler kullanılarak iyi sinterlenebilirliği için ortalama tanecik boyutu 45 μm altında olacak şekilde sulu bir şekilde öğütmüştür. Öğütülen kompozisyonlardaki suyun uzaklaştırılması için etüvde 110°C'de kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işleminden sonra 15 g toz malzeme %5 su ile nemlendirilerek 40 mm çapında 20 bar basınçta tek eksenli pres kullanılarak preslenmiştir. Preslenerek pelet haline getirilen numuneler 700 °C, 800°C, 900°C, 1000°C ve 1100°C'de laboratuvar tipi fırın kullanılarak 24 saat boyunca sinterlenmiştir.

Isıl işlem öncesinde numunelerin ısı karşısındaki davranışı ısı mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Isıl işlem sonrasında numunelerin yapısal değişimleri

(XRD), fonksiyonel grup değişimleri (FTIR), fiziksel, optik ve mekanik özellikleri, mikroyapı ve elementel (FESEM-EDS) incelemeleri yapılmıştır.

3.4 Karakterizasyon Çalışmaları ve Ölçümler

3.4.1 Tane Boyut Ölçümleri

Kaplama malzemesi içerisinde kullanılan hammaddeler ve öğütme işlem sonrası kaplama kompozisyonun tane boyut ölçümü Malvern Mastersizer 3000 cihazında lazer difraksiyon yöntemine göre yapılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Malvern Mastersizer 3000

3.4.2 X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF) Analizi

Kaplama kompozisyonu ve içerisinde kullanılan hammaddelerin analizleri yarı kantitatif element analizleri Bruker marka S8 Tiger model X-ışını floresans spektrometre ile analiz edilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Bruker marka S8 Tiger model XRF cihazı

3.4.3 X-Işınları Difraktometresi (XRD) Analizi

Kaplama kompozisyonlarının içerisinde kullanılan hammaddelerin ve kaplama malzemelerinin ısıl işlem sonrası amorf veya kristal fazlarının belirlenmesi için X-ışınları difraksiyon (XRD) analizleri yapılmıştır. Bu analizde dalga boyu λ=1.54056 olan CuKα ışın demeti kullanılarak tarama açısı (2θ) 5° ile 70° arasında Bruker marka D8 Eco model X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan XRD Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Bruker marka D8 Eco model X-ışınları difraktometresi

3.4.3.1 Kristal Boyutu Hesaplama

TiO_2 ilave edilen numunelerde ısıl işlem sonrasında kantitatif faz analizlerinden elde edilen veriler ile anataz ve rutil kristallerine ait değişim Debye Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. D kristal boyutu, k kristal şekline sahip sabit (0.89), λ X-ışını dalga boyu, β pikin yarısındaki maksimum genişlik (FWHM), θ ise Bragg açısını ifade etmektedir [78], [79].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \tag{3.1}$$

3.4.4 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Farklı sıcaklıklarda sinterleme işlemi yapılan kaplama kompozisyonlarının kızılötesi iletim veya absorpsiyon spektrumlarını elde etmek için kullanılmıştır. 400-4500 cm^{-1} kızılötesi absorpsiyon frekans aralığında numunede hâkim olan

spesifik gruplar belirlenmiştir. Ölçümler Şekil 3.5'te verilen PerkinElmer marka Two UATR model FTIR cihazı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.5 PerkinElmer marka Two UATR model FTIR cihazı

3.4.5 Isı Mikroskobu Ölçümleri

Kaplama kompozisyonlarının ısı karşısındaki davranışları TA Instruments marka HM 867 cihazında sinterleme, yumuşama, küre, yarı küre ve ergime sıcaklıkları belirlenmiştir. Şekil 3.7'de görselleri bulunan noktalara ait ayrıntılı açıklamalar aşağıda verilmiştir [80], [81].



Şekil 3.6 TA Instruments marka HM 867 model ısı mikroskobu



Şekil 3.7 Isı mikroskobundan elde edilen karakteristik sıcaklık noktaları

Sinterleme sıcaklığı: Bu sıcaklık numunenin yüksekliğindeki azalma ve toplam şeklin küçülmesi cihaz tarafından hesaplanarak verilmektedir. Numune boyutu camsı fazın oluşmaya başlaması nedeniyle azalır fakat şeklini korumaktadır. Sır taneleri aynı zamanda yüzey gerilimi ile birbirlerine yaklaşmaktadırlar.

Yumuşama sıcaklığı: Yumuşama noktası sıvı fazın numune yüzeyinde görüldüğü noktadır. Sinterleme noktasında numune boyutu küçülüp şekli bozulmaz iken bu noktada ise sıvı fazın varlığıyla yüzey gerilimi artarak numunenin şeklinde belirgin bir değişim gözlemlenir. Yumuşama noktasında köşelere sahip olan numune köşelerinden yuvarlak bir hal aldığı gözlemlenir. Isı mikroskobu ile belirlenen yumuşama noktası, sıvı fazın, katı faza üstün geldiği ve numune yüzeyi üzerine çıktığı sıcaklığı ifade eder. Bu sıcaklıkta numune gaz geçişine karşı tamamen geçirimsiz hal alır.

Küre sıcaklığı: Küre sıcaklığında numune tamamen sıvı fazdan oluşur ve numunenin şekli yüzey gerilimi tarafından kontrol edilmektedir. Yüzey gerilimi yüzeyi küresel hale getirmeye çalışırken, sıvı fazın yoğunluğuna bağlı olarak oluşan hidrostatik basınç şekli düzleştirmeye çalışır. Yüksek yoğunluğa ve düşük yüzey gerilimine sahip camlar asla küre noktasına ulaşamazlar.

Yarı küre sıcaklığı: Numunenin yüksekliği genişliğin yarısı olduğu durumdur ve numune şekli çan görünümünü alır.

Erime sıcaklığı: Numune ilk yüksekliğinin üçte birinin altına düştüğündeki noktadır.

3.4.6 Fiziksel Özelliklerin Ölçülmesi

3.4.6.1 Su Emme ve Yoğunluk Ölçümü

Bulk numune olarak hazırlanan kaplama malzemelerinin 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C ve 1100°C sıcaklıklarda pişirimi yapıldıktan ISO 18754:2020 İnce seramikler (ileri seramikler, ileri teknik seramikler)-Yoğunluk ve görünür porozite tayini standardı içerisinde yer alan Yöntem A: Yığın yoğunluğunun, görünür katı yoğunluğunun ve görünür gözenekliliğinin sıvı yer değiştirmesiyle belirlenmesi (Arşimet yöntemi) ile su emme, gözeneklilik ve yoğunluk ölçümleri yapılmıştır [82], [83]. 15 g kuru kompozisyonu %5 su ile nemlendirilmiştir. Nemlendirilen numuneler tek eksenli laboratuvar presi ile 20 bar basınçta preslenerek 40mm çapında 2mm kalınlığında numuneler elde edilmiştir. Bulk numune pişirimi yapılmış numunelerden 0.1 cm^3'ten az olmayacak şekilde kesilerek kaynatma yöntemi (Metot A1)'e göre su ile dolu bir beherde 3 saat kaynatılmıştır. Kaynama

işleminden sonra oda sıcaklığına kadar soğutularak numunenin su emme, gözeneklilik ve yoğunluk tayini aşağıda belirtilen denklemlere göre hesaplanmıştır.

$$Kütle\ Yoğunluğu = \frac{Wa}{(Wc - Wb).ds} \tag{3.2}$$

$$\%\ Açık\ Gözeneklilik = \frac{(Wc - Wa)}{(Wc - Wb)}100 \tag{3.3}$$

$$\%\ Su\ emme = \frac{(Wc - Wa)}{(Wa)}100 \tag{3.4}$$

Yukarıda verilen formüllerde kullanılan kısaltmalar aşağıda verilmiştir.

W_a: kuru ağırlık, g

W_b: Sıvı içerisindeki ağırlık, g

W_c: Su emdirilen numune ağırlığı, g

d_s: sıvının yoğunluğu, g/cm^3

3.4.7 Mekanik Özelliklerin Ölçülmesi

3.4.7.1 Mikrosertlik Testi

Metal veya seramik malzemelerin belirli bir süre aralığında 1g-1000 kg aralığında bir yüküne veya kuvveti uygulanan kare tabanlı piramit şekilli olup karşılıklı yüzeyleri arasında 136°'lik açılı bir elmas iz açıcı ile test malzemesinde iz oluşturma prensibine dayanan Vickers mikrosertlik ölçüm yöntemi ile ASTM C1327-08 Standardına göre ölçümler yapılmıştır [84].

Bu ölçümde test malzemesinde oluşturulan iz kalibre edilmiş bir mikroskop yardımı ile izin boyutu ölçülerek Vickers sertliği (HV) aşağıda verilen formüle (3.5) göre hesaplanmıştır. F, kgf cinsinden uygulanan kuvveti, d ortalama köşegen uzunluğunu, HV, Vickers sertlik değeri (kg/mm^2)'ni ifade etmektedir [85].

$$Hv = 1.854\frac{F}{d^2} \tag{3.5}$$

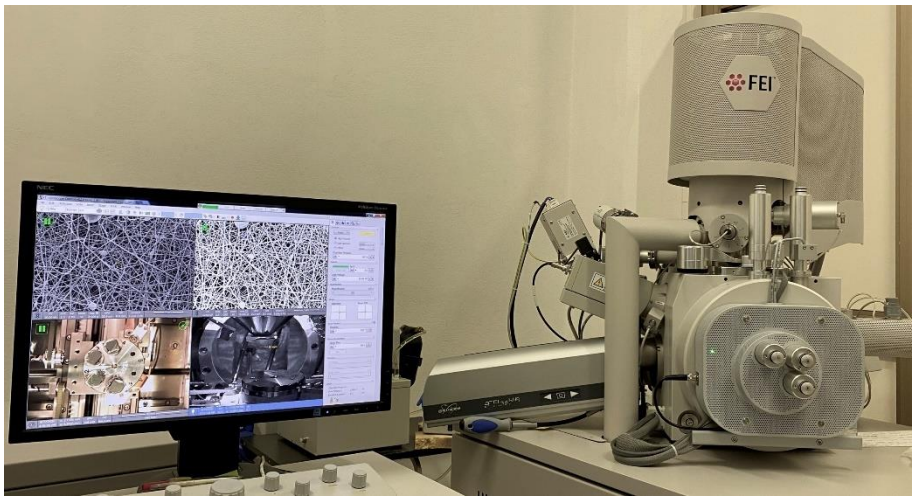


Şekil 3.8 Leica marka VMHT MOT model mikrosertlik cihazı

Sertlik ölçümleri öncesinde tüm numuneler epoksi reçine içerisine yerleştirilmiş 120#, 320# ve 500# SiC kağıtlarla taşlanmış ve sonrasında elmas macunla 0.25 μm'ye kadar parlatılmıştır. Parlatılan numuneler üzerinden 0.5 kgf kuvvet altıda 15 s süresince Leica marka VMHT MOT model mikrosertlik cihazı ile sertlik ölçümleri yapılmıştır (Şekil 3.8) [85], [86].

3.4.8 Mikroyapı Görüntülemeleri

Isıl işlem sonrasında meydana gelen mikroyapısal evrimleri Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ve kristallerin elementel analizi Enerji Dağılımlı Spektroskop (EDS) kullanılmıştır. Görüntüleme işlemleri FEI Quanta marka FEG 450 model ile yapılmıştır (Şekil 3.9). Epoksi reçine içerisine alınan ve parlatılan numunelerden camsı fazı ortadan kaldırmak için 2 dakika boyunca hacimce %10'luk HF asit çözeltisi ile dağlama yapılmıştır. Dağlama sonrası numune yüzeyinden HF kalıntılarını uzaklaştırmak amacıyla 5 dakika boyunca ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Ayrıca, yıkanmış ve kurutulmuş numunelerin görüntüleme esnasında yüksek kalitede görüntüler elde etmek için Au-Pd ile kaplanarak iletken hale getirilmiştir.



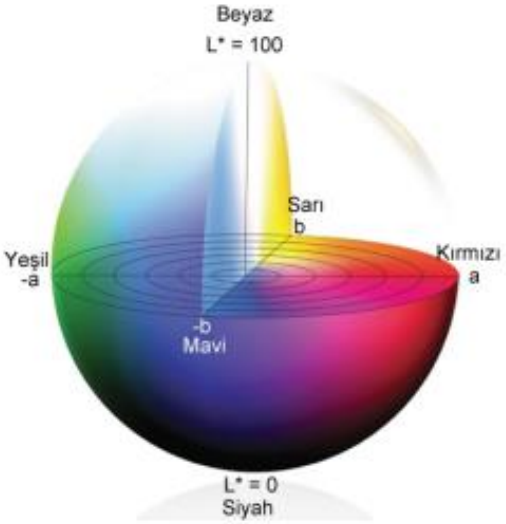
Şekil 3.9 FEI Quanta marka FEG 450 model Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu

3.4.9 Optik Özelliklerin Ölçülmesi

Isıl işlem sonrasında kaplama kompozisyonlarının renk ölçümleri ve değerlendirmeleri Konica Minolta marka CM-700d model renk ölçüm cihazı ile değerlendirilmiştir (Şekil 3.10). Ölçümlerde elde edilen sonuçlar CIELAB uzayını oluşturan üç değer (L*, a*, b*) ile ifade edilmiştir. Burada L* değeri açıklığı/beyazlığı (100 beyazı ve 0 siyahı), +a* kırmızıyı, -a* yeşili, +b* sarıyı, -b* maviyi ifade etmektedir (Şekil 3.11) [87].



Şekil 3.10 Konica Minolta marka CM-700d model portatif renk ölçüm cihazı



Şekil 3.11 CIELAB renk uzayı

4
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Hammadde Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin başlangıç tane boyutu Tablo 4.1'de verilmiştir. Tablo 4.2 XRF analizinden elde edilen, hammaddelere ait kimyasal kompozisyonu gösterirken Tablo 4.3 XRD analizinden elde edilen kristal yapıları ve yapısal formüllerini göstermektedir.

Kronos 1002 anataz TiO_2'de impürite gözlemlemiş ve anataz formunda olduğu görülmüştür. Kil ve kaolen minerallerinde kaolinit, kuvars ve muskovit kristal yapıları gözlemlenmiştir. Transparan frite ait herhangi bir kırınım piki gözlemlenmemiş olup yapısı tamamen cam yani amorftur.

Tablo 4.1 Hammaddelere ait tane boyut analizleri

Hammadde	**D_{10}, µm**	**D_{50}, µm**	**D_{90}, µm**
Kronos 1002	0.21	0.41	1.01
Kil SK101	0.86	4.00	19.00
Kaolen B0	1.08	3.95	11.10
Transparan frit	2.55	9.74	30.90

Tablo 4.2 Hammaddelere ait kimyasal kompozisyonlar (kütlece %)

Hammadde	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	MgO	CaO	TiO_2	LOI
Kronos 1002	-	-	-	-	-	-	-	-	99.9	0.1
Kil SK101	57.20	38.33	-	1.91	1.10	-	0.27	0.18	0.90	10.83
Kaolen B0	57.37	39.50	-	0.93	1.26	0.16	0.27	0.20	0.30	11.56
Transparan frit	58.27	10.37	18.37	-	2.81	2.73	-	7.36	-	-

Tablo 4.3 Hammaddelerin minerolojik analizleri sonucunda elde edilen yapılar

Hammadde	Fazlar	Yapısal Formül
Kronos 1002	Anataz	TiO_2
Kil SK101	Kuvars Kaolinit Muskovit	SiO_2 $Al_2Si_20_5(OH)_4$ $KAl_2(SiAl)_4O_{10}(OH)_2$
Kaolen B0	Kaolinit Dikit Muskovit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $KAl_2(SiAl)_4O_{10}(OH)_2$
Transparan frit	Amorf	-

4.2 Kaplama Karakterizasyonu

4.2.1 X-Işınları Karakterizasyonu

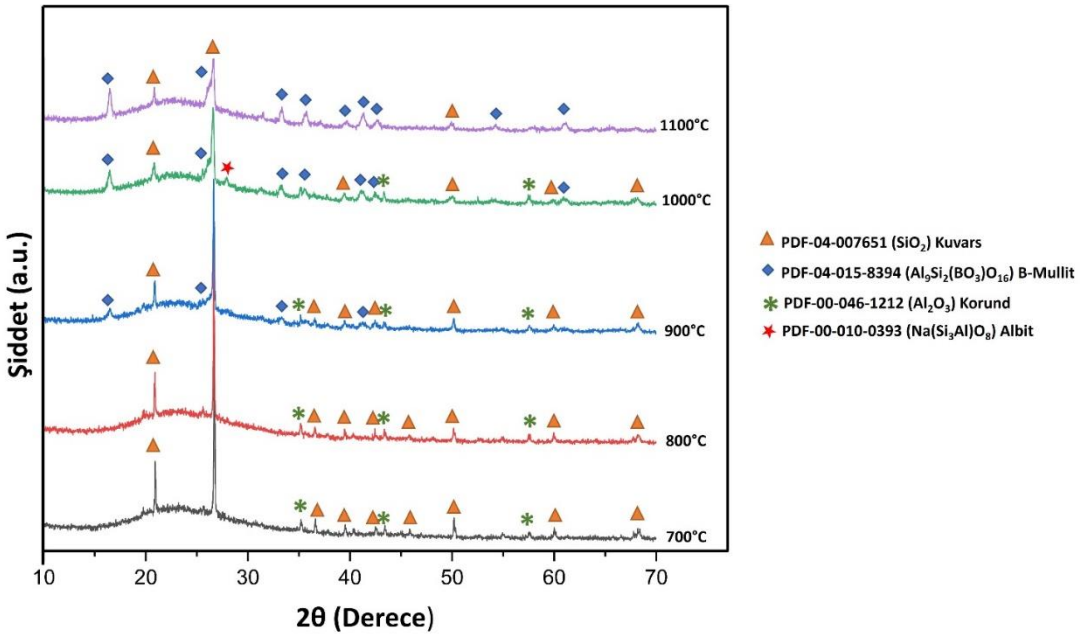
4.2.1.1 X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF) Analizi

Yukarıda içeriği ve analizleri verilen hammaddeler ile belirli oranlarda karıştırılarak elde edilen numunelerin kimyasal analizleri X-ışınları floresans spektrometresi ile analiz edilerek elde edilen değerler Tablo 4.4'de verilmiştir. Numune S1, S2 ve S3 katkısız iken numune S4, S5 ve S6 sırası ile S1, S2 ve S3 numnelerine %5 Kronos TiO_2 ilave edilen analizlerini göstermektedir. Kronos 1002 TiO_2, numunelerin içerisinde bulunan kil ve kaolen hammaddelerinden %2.5 azaltılarak ilave edilmiştir. En yüksek Al_2O_3 miktarı ve en düşük B_2O_3 miktarına sahip S1 numunesi iken en düşük Al_2O_3 miktarı ve en yüksek B_2O_3 miktarı S3 numunesidir. Numune S1 en yüksek kil ve kaolen içeriğine sahip iken numune S3 en yüksek frit içeriğine sahiptir. Kronos 1002 TiO_2 ilavesiyle birlikte kil ve kaolen miktarının azalmasıyla Al_2O_3 ve SiO_2 miktarı azalırken TiO_2 miktarının arttığı görülmektedir. Ayrıca, frit içerisinde bulunan Na_2O ve K_2O, artan frit miktarı ile katkılı ve katkısız numunelerde artış göstermiştir.

Tablo 4.4 Numunelere ait XRF analizi sonuçları (kütlece %)

Numune	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	TiO_2
S1	60.23	27.45	4.31	3.62	1.99	1.36	0.68	0.35
S2	60.93	24.23	5.88	4.24	2.16	1.66	0.58	0.32
S3	61.36	20.62	8.04	4.93	2.33	1.92	0.50	0.27
S4 (S1+ %5 TiO_2)	57.72	24.98	3.95	3.66	1.97	1.37	0.63	5.73
S5 (S2+ %5 TiO_2)	58.11	21.85	5.83	4.30	2.13	1.63	0.53	5.62
S6 (S3+ %5 TiO_2)	58.18	18.36	8.39	4.87	2.28	1.92	0.42	5.58

4.2.1.2 X-Işınları Kırınımı (XRD) Analizi



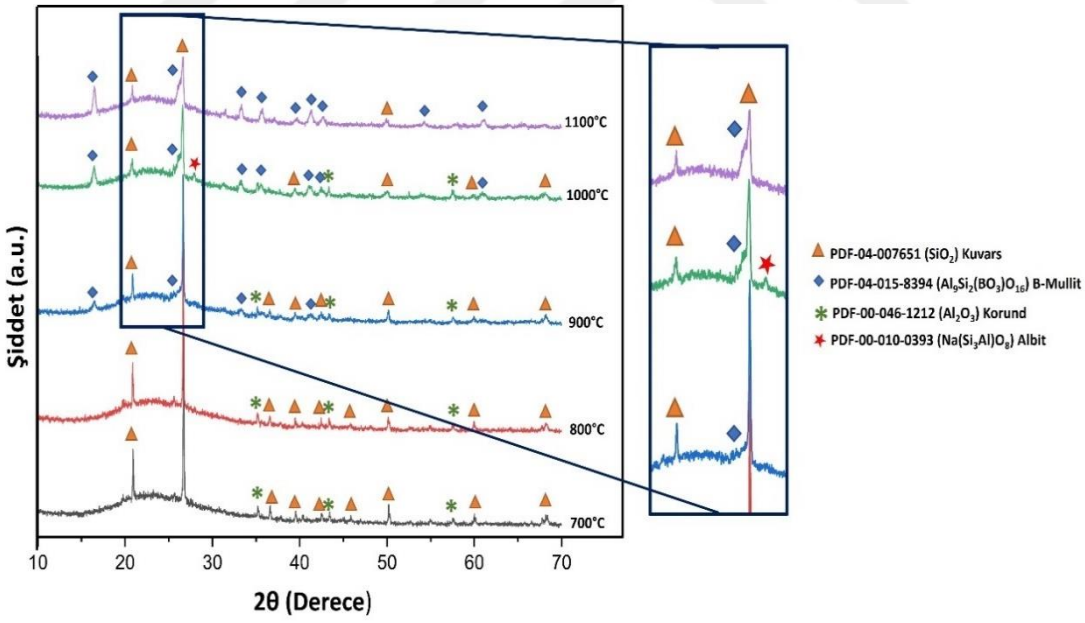
Şekil 4.1 S1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucunda oluşan kristal yapılar

Şekil 4.1'de verilen grafikte S1 numunesi için 700°C, 900°C ve 1100°C'de sinterleme işlemi sonrası oluşan kristal yapılara ait kırınım desenleri gösterilmiştir.

Numune S1'in tüm sıcaklıklarda gözlemlenen en şiddetli pik olan ana kristal fazı 26.63, 20.85, 50.13, 39.46, 36.54, 68.13, 42.44, kırınım noktaları (011), (100), (112), (012), (110), (023), (200), düzlemlerine karşılık gelen kuvarsı (SiO_2, PDF #04-008-7651) göstermektedir [20], [56], [88].

700°C, 800°C, 900°C'de 35.15, 57.50, 43.36, 25.58, 52.55 kırınım noktaları (104), (116), (113), (012), (024) düzlemlerine karşılık gelen korundumu (Al_2O_3, PDF #00-046-1212) göstermektedir [89], [90], [91]. Sıcaklığın artması ile 1000°C'de korundum pik yoğunluklarının düştüğü ve 1100°C'de kaybolduğu görülmüştür.

Aynı zamanda, sıcaklık artışı ile 900°C, 1000°C ve 1100°C'de 26.40, 16.50, 41.14, 26.05, 33.36, 35.55, 61.04, 42.73, 39.59, 65.23 kırınım noktalarına sahip (131), (021), (222), (022), (132), (221), (263), (133), (240), (400) düzlemlerine karşılık gelen boromullit (B-Mullit) ($Al_9Si_2(BO_3)O_{16}$, PDF #04-015-8394) yapılarının oluşmuştur.

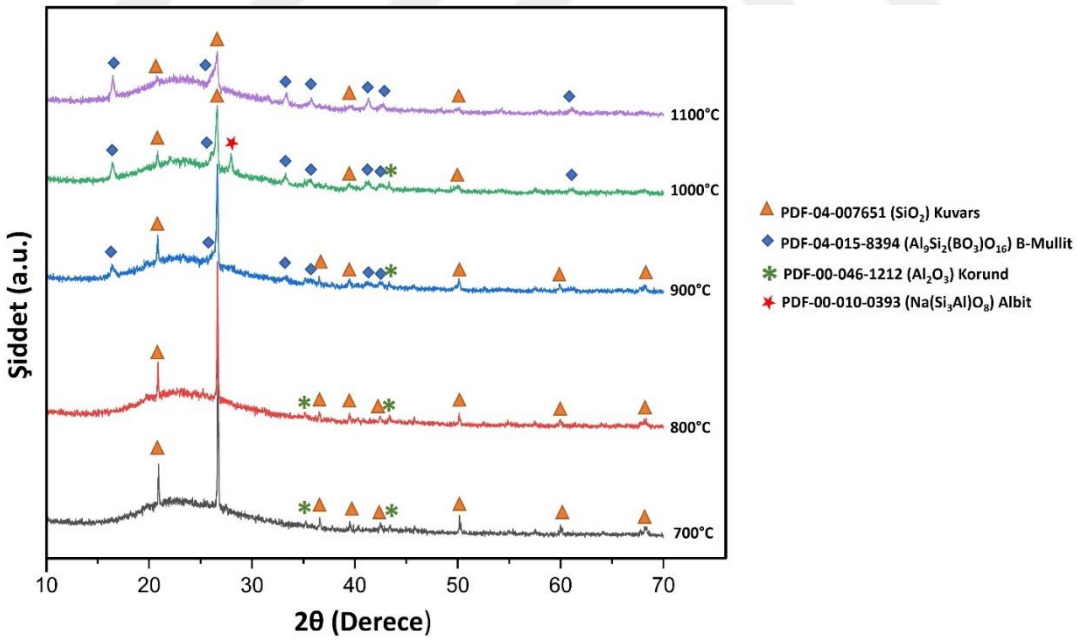


Şekil 4.2 Numune S1 sinterlenme işlemi sonrasında 26°-27°'de genişleyen boromullit kristallerine ait kırınım deseni

700°C ve 800°C'de boromullit yapılarının oluşmadığı fakat korundum piklerinin şiddetlerinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir. 900°C, 1000°C ve 1100°C'de 26°-27°'de genişleyen pik boromullit kristallerinin oluşmaya başladığını göstermektedir.

Kaolinitin sıcaklık karşısında ayrışması amorf silika (kuvars) ve mullit oluşumuna neden olmaktadır. Boromullit oluşumu ise üçlü sistem olan Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3'deki bir faz olarak bilinirken örnek içeriğinde yüksek oranlarda bulunan Al_2O_3, SiO_2 ve B_2O_3 boromullit yapılarının oluşmasını sağlamıştır [50], [92]. Artan bor içeriği ile kristallenme sıcaklığının düştüğü başka bir çalışmada ifade edilmiştir [93]. Yapılan başka bir çalışmada T≥850°C sıcaklığında boromullit kristallerinin oluştuğu 850°C altındaki sıcaklıklarda oluşmadığı ifade edilmiştir [94].

Tümer M. Ve diğerlerinin MASB sistemi cam-seramikleri üzerine yaptığı çalışmada ise 900°C, 1000°C ve 1100°C sıcaklarında 900°C'de sadece boromullit kristalleri gözlemlenirken sıcaklık artışı ile ikincil fazlar olarak safirin ($(MgAl)_4(AlSi)_2O_{20}$), rutil (TiO_2), kuvars (SiO_2) ve spinel ($MgAl_2O_4$) oluştuğu ifade edilmiştir [95].



Şekil 4.3 S2 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucunda oluşan kristal yapılar

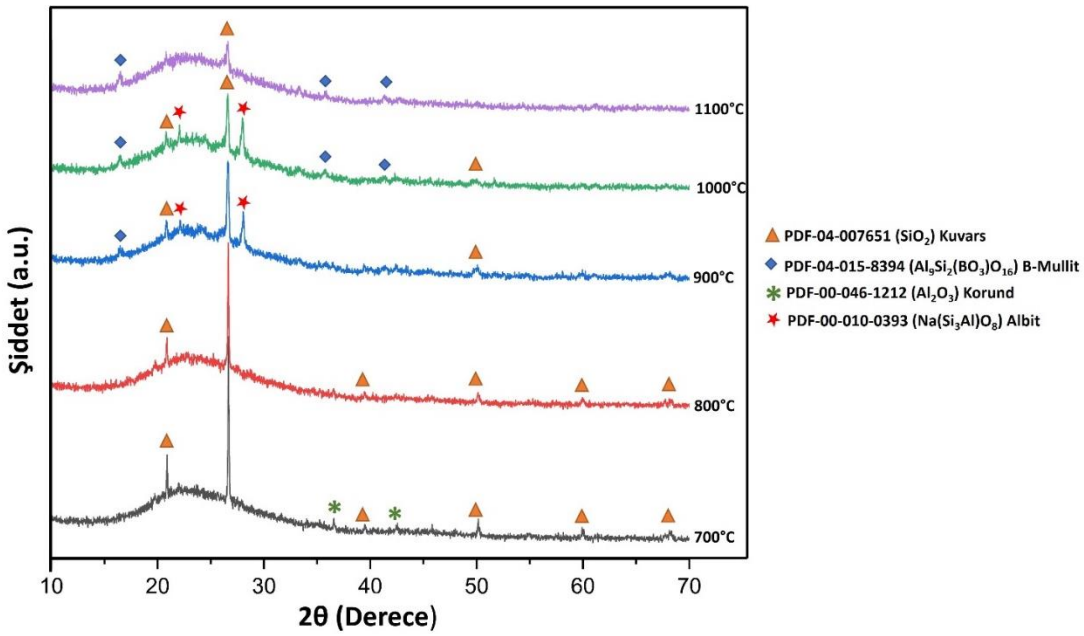
Numune S1 için sıcaklığın artması kuvars pik şiddetlerinin azalmasına ve boromullit kristal piklerinin ve pik yoğunluklarının artmasına neden olmuştur [96]. Bir başka çalışmada ise kuvars taneciklerinin kil ile reaksiyona girerek kuvars piklerinin şiddetini azalttığı ifade edilmiştir [97].

Şekil 4.3'te verilen grafikte S2 numunesi için 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C ve 1100°C'de sinterleme işlemi sonrası oluşan kristal yapılara ait kırınım desenleri gösterilmiştir.

Numune S2'in tüm sıcaklıklarda gözlemlenen en şiddetli pik, ana kristal fazı 26.63, 20.85, 50.13, 39.46, 42.44 kırınım noktalarına sahip (011), (100), (112), (012), (200) düzlemlerine karşılık gelen kuvarsı (SiO_2, PDF #04-008-7651) göstermektedir.

Numune S2'de numune S1'e göre Al_2O_3 oranının azalması ile korundum piklerinin yoğunluğu ve şiddeti azalırken 700°C, 800°C'de 35.15, 43.36 kırınım noktalarında (104), (113) düzlemlerine karşılık geldiği ve sıcaklığın artması ile pik şiddetlerinin azalarak 1100°C'de oluşmadığı ve camsı yapıya katıldığı gözlemlenmiştir.

Numune S1'e göre B_2O_3 içeriğinin artması ve Al_2O_3 içeriğinin azalması boromullit yapılarının gözlemlendiği sıcaklıkları değiştirmemiştir. Bu nedenle 700°C ve 800°C'de boromullit kristalleri gözlemlenmez iken sıcaklığın artması ile 900°C, 1000°C ve 1100°C'de 26.40, 16.50, 26.05, 33.36, 35.55, 61.04, 42.73 kırınım noktalarına sahip (131), (021), (022), (132), (221), (263), (133) düzlemlerine karşılık gelen boromullit (B-Mullit) ($Al_9Si_2(BO_3)O_{16}$, PDF #04-015-8394) yapıları oluşmuştur. Bununla birlikte 1100°C'de boromullit kristallerinin pikleri keskin ve şiddetlerinin artmasıyla yüksek kristalleşmeye sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4 Numune S3 için farklı sıcaklıklarda sinterleme sonucu oluşan kristal yapılar

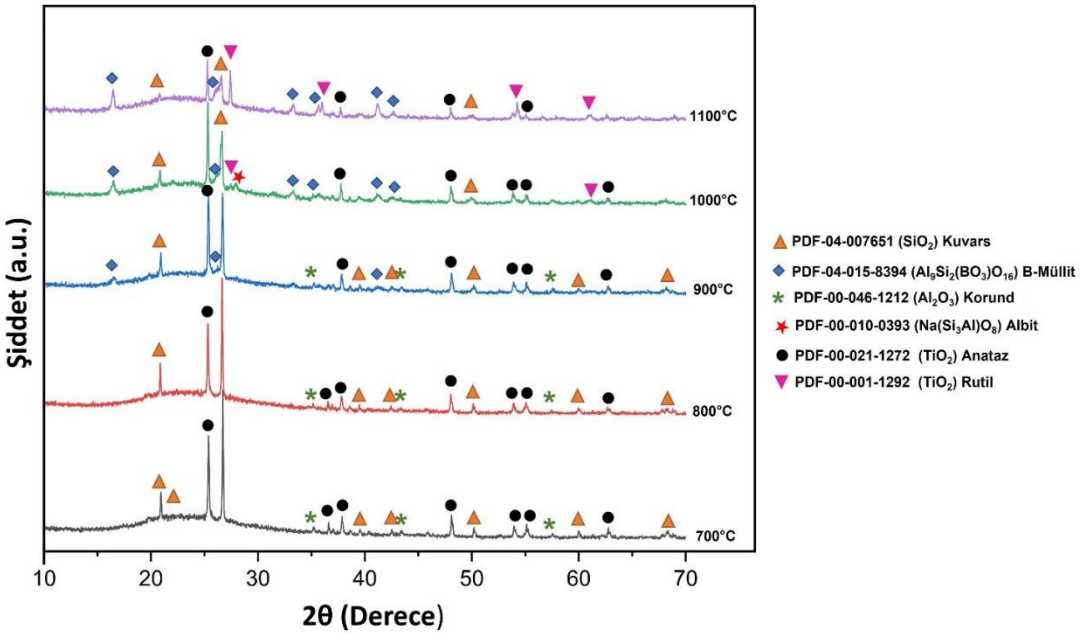
Şekil 4.4'te verilen grafikte S3 numunesi için 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C ve 1100°C'de sinterleme işlemi sonrası oluşan kristal yapılara ait kırınım desenleri gösterilmiştir.

Numune S3 için diğer 1 ve 2 numaralı örneklerde olduğu gibi tüm sıcaklıklarda gözlemlenen ana kristal fazı 26.63, 20.85 kırınım noktalarına sahip (011), (100) düzlemlerine karşılık gelen kuvarsı (SiO_2, PDF #04-008-7651) göstermektedir. Fakat numune S3'te 1 ve 2'ye göre Al_2O_3 miktarı azalırken B_2O_3 miktarının artması ile sistemin ergime noktası düşmüştür. Dolayısıyla Numune S1 ve numune S2'ye göre kuvars pik sayısı ve şiddetleri azalmış ve camsı yapıya dahil olmuşlardır. Sıcaklık artışı ile kuvars pik şiddetleri ve yoğunlukları 700°C'den 1100°C'ye azaldığı gözlemlenmiştir.

Al_2O_3 oranının kütlece %27.45'ten %18.36'ya düşmesi ile korundum piklerinin yoğunluğu ve şiddeti azalmış ve sadece 700°C sıcaklıkta 35.15, 43.36 kırınım noktalarında (104), (113) düzlemlerine karşılık gelen korundum kristallerinin oluştuğu görülmüştür. Sıcaklığın artması ile 800°C, 900°C, 1000°C ve 1100°C'de oluşmadığı gözlemlenmiştir.

En yüksek Na_2O oranına sahip numune S3 incelendiğinde, 900°C ve 1000°C'de 28.07°-28.503° kırınım noktaları ve (002), (220) düzlemlerine karşılık gelen albit ($Na(Si_3Al)O_8$, PDF #00-010-0393) kristali oluşmuştur. 700°C ve 800°C'de albit kristalleri oluşmamış ve 900°C ve 1000°C'de oluşan albit pikleri 1100°'de camsı yapı içerisine katılmıştır [98].

Aynı zamanda, sıcaklık artışı ile 900°C, 1000°C ve 1100°C'de 26.40, 16.50, 41.14, 26.05, 33.36, 35.55, 61.04, kırınım noktalarına sahip (131), (021), (222), (022), (132), (221), (263) düzlemlerine karşılık gelen boromullit (B-Mullit) ($Al_9Si_2(BO_3)O_{16}$, PDF #04-015-8394) yapıları oluşmuştur. 700°C'de bu kristal faz oluşmaz iken 900°C'de pik şiddetleri artmış ve 1100°C'de pik şiddetleri azalmıştır.



Şekil 4.5 S4 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucunda oluşan kristal yapılar

Şekil 4.5'te verilen grafikte S4 numunesine ait 700°C, 900°C ve 1100°C'de sinterleme işlemi sonrası oluşan kristal yapılara ait kırınım desenleri gösterilmiştir.

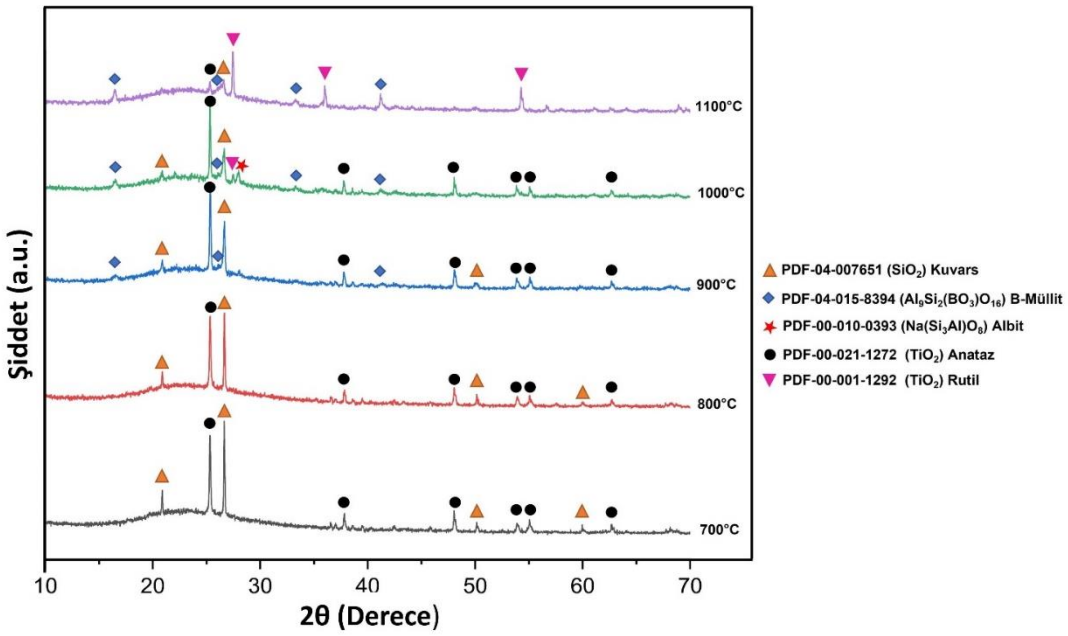
Numune S4'ün de tüm sıcaklıklarda gözlemlenen en şiddetli pik olan ana kristal fazı 26.63, 20.85, 50.13, 39.46, 68.13, 42.44 kırınım noktalarına sahip ve (011), (100), (112), (012), (023), (200) düzlemlerine karşılık gelen kuvarsı (SiO_2,PDF #04-008-7651) göstermektedir. Ayrıca sıcaklığın artması ile kuvars pik şiddetleri

ve yoğunlukları azalmıştır. Bununla birlikte numune S1, S2 ve S3'e göre SiO_2 oranı azaldığı için pik şiddetleri ve yoğunlukları azalmıştır.

Numune S1 içerisinde %5 TiO_2 ilave edilerek sinterlenen numune S4 içerisinde, ikincil faz olarak 25.28, 48.05, 37.80, 53.89, 55.06, 62.69 kırınım noktalarına sahip (101), (200), (004), (105), (211), (204) düzlemlerine sahip anataz fazı (TiO_2, PDF #00-021-1272) oluşmuştur [32], [99], [100]. 700°C, 800°C ve 900°C'de numune içerisinde sadece anataz pikleri oluşurken 1000°C ve 1100°C'de 27.43, 54.32, 36.08, 41.24, 68.99, 56.62, 64.04 noktalarında (110), (211), (101), (111), (301), (220), (310) düzlemlerine karşılık gelen rutil fazı (TiO_2, PDF #04-003-0648) oluşmuştur. Sıcaklığın artması ile anataz kristallerinin düzlem ve kırınım noktaları değişmez iken pik şiddetleri azalarak kristal boyutlarında azalma meydana geldiği görülmektedir. 1000°C ve 1100°C'de her iki kristal fazın varlığı tespit edilmiş ve literatürde incelenen fotokatalitik çalışmalarda bu iki fazın varlığının fotokatalitik aktiviteyi artırdığı ifade edilmiştir.

Numune S4 için de 700°C, 800°C ve 900°C'de 35.15, 57.50, 43.36 kırınım noktaları (104), (116), (113) düzlemlerine karşılık gelen korundumu (Al_2O_3, PDF #00-046-1212) göstermektedir. Numune S1'e TiO_2 ilavesi ile elde edilen S4'te Al_2O_3 oranı azalmış fakat kırınım tepeleri ve düzlemlerinde değişim olmamıştır. Sıcaklığın artması ile bu piklerin şiddetlerinin azaldığı ve 1000°C ve 1100°C'de kırınım noktalarının camsı matrisin geniş bant eğrisine dahil oldukları görülmüştür.

900°C, 1000°C ve 1100°C'de 26.40, 16.50, 41.14, 26.05, 33.36, 35.55, 42.73 kırınım noktalarına sahip (131), (021), (222), (022), (132), (221), (133) düzlemlerine karşılık gelen boromullit (B-Mullit) ($Al_9Si_2(BO_3)O_{16}$, PDF #04-015-8394) yapıları oluşmuştur. 900°C, 1000°C ve 1100°C'de 26°-27°'de numune S1'e göre Al_2O_3 oranının %27.45'ten %24.98'e ve SiO_2 oranının %60.23'ten 57.72'ye düşmesiyle boromullit oluşumunu gösteren pik genişlemesi alanı küçülmüştür.Bununla birlikte TiO_2 ilave edilmesiyle boromullit kristallerine ait pik şiddetlerinin azalan Al_2O_3 ve SiO_2 oranıyla düştüğü görülmüştür.



Şekil 4.6 S5 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucunda oluşan kristal yapılar

Şekil 4.6'da verilen grafikte S5 numunesine ait 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C ve 1100°C'de sinterleme işlemi sonrası oluşan kristal yapılara ait kırınım desenleri gösterilmiştir.

Numune S5'in de tüm sıcaklıklarda gözlemlenen en şiddetli pik olan ana kristal fazı 26.63, 20.85 kırınım noktalarına sahip ve (011), (100) düzlemlerine karşılık gelen kuvarsı (SiO_2, PDF #04-008-7651) göstermektedir [20]. Ayrıca sıcaklığın artması ile kuvars pik şiddetleri ve yoğunlukları azalmıştır. Numune içerisine TiO_2 ilave edilmesi ile SiO_2 oranının azaldığı ve buna bağlı olarak kuvars pik şiddetlerinin düştüğü gözlemlenmiştir.

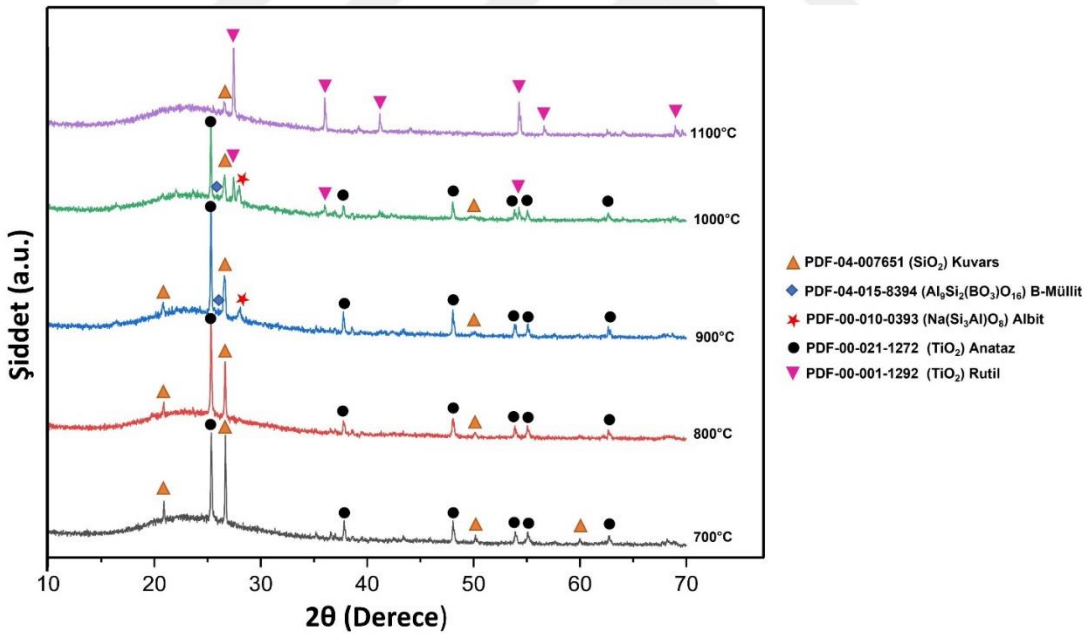
Numune S4'e göre numune S5'in içerisinde Al_2O_3 oranının azalması ve B_2O_3 oranının artması ile 700°C, 800°C, 900°C ve 1000°C'de 25.28, 48.05, 37.80, 53.89, 55.06, 62.69 kırınım noktalarına sahip (101), (200), (004), (105), (211), (204) düzlemlerinin yanında 36.95, 38.58 kırınım noktalarında (103), (112) düzlemlerine karşılık gelen diğer anataz kristallerinin (TiO_2, PDF #00-021-1272) oluştuğu görülmektedir. 700°C, 800°C, 900°C'de numune içerisinde sadece anataz pikleri gözlemlenirken 1000°C'de 27.43 kırınım noktasında (110) düzlemine ve 1100°C'de 27.43, 54.32, 36.08 noktalarında (110), (211), (101) düzlemine karşılık

gelen rutil fazı (TiO_2, PDF #04-003-0648) oluşmuştur. Sıcaklığın artması ile anataz fazının rutil fazına dönüşümü gerçekleşirken, numune içeriğindeki B_2O_3 oranının artması ile ergime sıcaklığının düşmesi de rutil kristallerinin oluşumuna neden olmuştur. 1000°C ve 1100°C'de ise her iki kristal fazın varlığı tespit edilmiş ve kristal boyutları hesaplanarak Şekil 4.9'da verilmiştir.

900°C, 1000°C ve 1100°C'de 26.40, 16.50, 41.14 kırınım noktalarına sahip (131), (021), (222) düzlemlerine karşılık gelen boromullit (B-Mullit) ($Al_9Si_2(BO_3)O_{16}$, PDF #04-015-8394) yapıları oluşmuştur.

Numune S4'e göre ergime sıcaklığının artan B_2O_3 oranıyla düşmesi ve TiO_2 ilave edilmesiyle azalan SiO_2 oranı 900°C, 1000°C ve 1100°C'de 26°-27°'de genişleyen boromullit kristallerine ait piklerin şiddetinin azalmasına neden olmuştur.

Ayrıca numune S4 içerisinde 700°C, 800°C ve 900°C'de gözlemlenen korundum krsitallerinin numune S5 içerisinde azalan Al_2O_3 oranı ile oluşmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7 S6 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucunda oluşan kristal yapılar

Şekil 4.7'de verilen grafikte S6 numunesine ait 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C ve 1100°C'de sinterleme işlemi sonrası oluşan kristal yapılara ait kırınım desenleri gösterilmiştir.

Numune S6 için de tüm sıcaklıklarda gözlemlenen ana kristal faz 26.63, 39.46 kırınım noktalarına ve (011), (012) düzlemlerine karşılık gelen kuvarsı (SiO_2, PDF #04-008-7651) göstermektedir. B_2O_3 oranının artması ile sistemin ergime derecesi düşmesine ve azalan SiO_2 oranı ile kuvars pik şiddetleri ve yoğunluklarının azalarak kaybolmasına, camsı matris içerisine dahil olmasına neden olmuştur.

Bununla birlikte 700°C ve 900°C'de 25.28, 48.05, 38.58, 53.89, 55.06, 62.69 kırınım noktalarına sahip (101), (200), (112), (105), (211), (204) düzlemlerine karşılık gelen diğer anataz kristallerinin (TiO_2, PDF #00-021-1272) oluştuğu görülmektedir. 700°C, 800°C ve 900°C'de numune içerisinde sadece anataz pikleri gözlemlenirken 1000°C'de anataz ve rutil kristalleri oluşmuştur. Sıcaklığın artması ile 1100°C'de anataz kristallerinin tamamen rutil kristallerine dönüştüğü görülmektedir. Bu oluşum albit oluşumunu inhibe etmektedir. Ergime sıcaklığının en düşük olması ile sıcaklık artışı anataz kristallerinin rutil kristallerine dönüşmesine neden olmuştur. Bu nedenle 1100°C'de 27.43, 54.32, 36.08, 41.24, 68.99, 56.62 noktalarında (110), (211), (101), (111), (301), (220) düzlemine karşılık gelen rutil fazı (TiO_2, PDF #04-003-0648) oluşmuştur.

Numune S3'te 900°C'de gözlemlenen ve 28.07° (002)-28.50° (220) kırınım noktaları ve düzlemlerine denk gelen albit ($Na(Si_3Al)O_8$, PDF #00-010-0393) kristali TiO_2 ilave edilmesi ile kırınım noktaları ve düzlemleri değişmemiş fakat pik şiddetleri azalmıştır.

Boromullit kristalleri bu numunede sadece 900°C ve 1000°C'de 26.40 (131) kırınım noktası ve düzleminde gözlemlenirken 700°C'de hiç oluşmadığı ve 1100°C'de ise tamamen kaybolarak camsı matris içerisine dahil olduğu görülmektedir.

Numune S6 içerisinde 700°C'de boromullit kristallerinin oluşmadığı, 900°C ve 1000°C'de boromullit kristalleri oluştuğu fakat 1100°C'de camsı matris içerisine katıldıkları görülmüştür. Bir başka çalışmada 900°C'de kristalize edilen MASB cam-seramik sistemi için TiO_2'nin çekirdeklendirici olarak kullanıldığı sistemde

TiO_2 içeren numunenin kristalleşme kabiliyetini artırdığı ve yapıda boromullit kristal oluşturduğu ifade edilmiştir [95]. Bu çalışmada ise TiO_2 ilavesi ile SiO_2 oranının azalması ve en yüksek B_2O_3 oranında bile boromullit kristallerinin pik şiddetleri azalmış ve artan sıcaklıkla kaybolmuştur.

Sonuç olarak tüm numunelerin XRD paternlerine baktığımızda camsı matrise karşılık gelen geniş bir bant ve farklı kristal fazlarla ilişkili kırınım tepe noktalarını gözlemlenmiştir [101].

4.2.1.3 Kristal Boyut Değişimlerinin İncelenmesi

- **Saf Kronos 1002 TiO_2'nin Kristal Boyutu Değişimi**

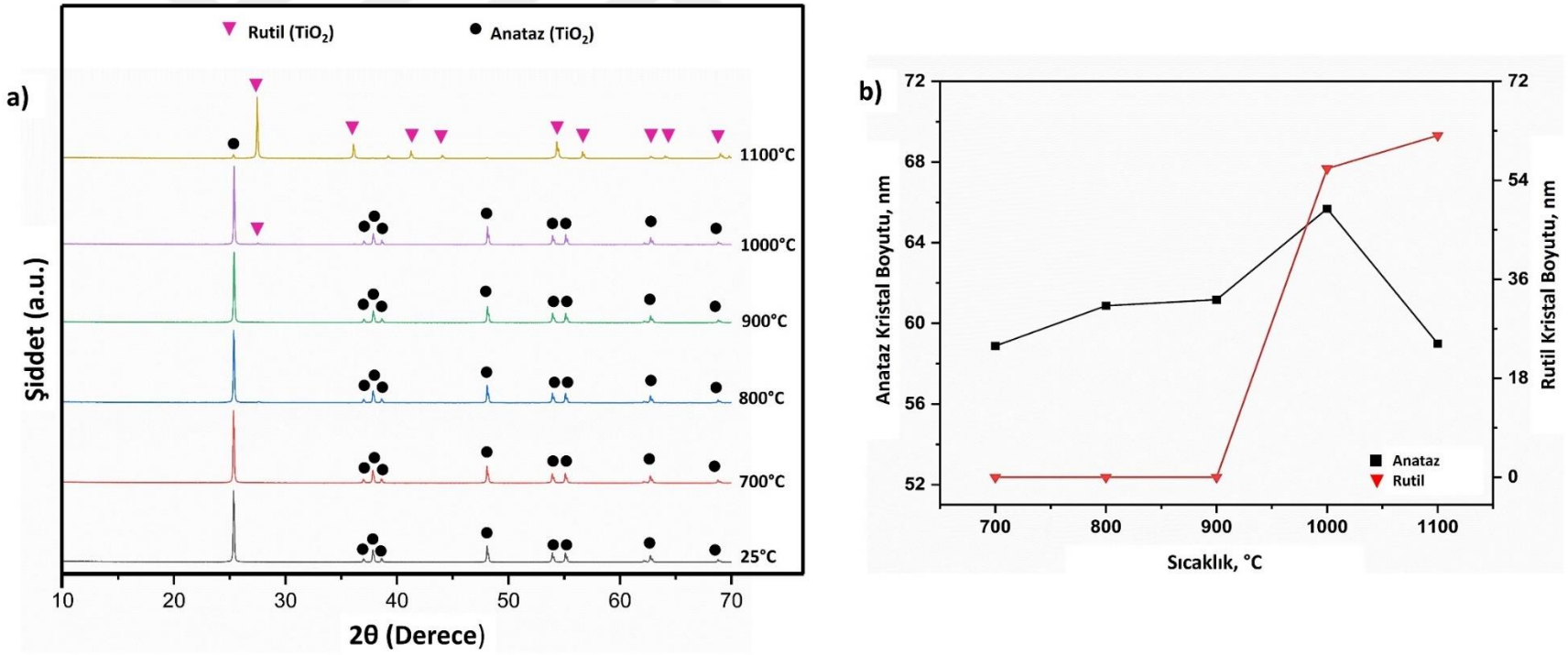
Şekil 4.8'de saf Kronos 1002'ye ait sinterlenmemiş saf TiO_2,700°C, 800°C, 900°C, 1000°C ve 1100°C'de sinterleme işlemi sonrası oluşan kristal yapılar ve yapılara ait kristal boyutları gösterilmiştir. Sinterlenmemiş ve 700°C, 800°C, 900°C ve 1000°C'de sinterlenme sonrası gözlemlenen ana kristal faz 25.28, 48.05, 37.80, 53.89, 55.06, 62.69, 36.95, 38.58, 68.76, 62.12 kırınım noktalarına sahip (101), (200), (004), (105), (211), (204), (103), (112), (116), (213) düzlemlerine karşılık gelen anataz (TiO_2, PDF #00-021-1272) kristallerinin oluşumunu göstermektedir [32], [99]. Sıcaklığın artması ile anataz kristallerinin pik şiddetleri azalmış ve sıcaklığın 1100°C'ye artması ile sadece 25.28, (101) kırınım noktasına ve düzlemine sahip anataz kristali gözlemlenmiştir. Bununla birlikte 27.44, 54.34, 36.09, 41.26, 69.03, 56.64, 62.79, 64.07, 44.06 noktalarında (110), (211), (101), (111), (301), (220), (002), (310), (210) düzlemlerine karşılık gelen rutil fazı (TiO_2, PDF #01-086-0148) oluşmuştur [102]. 700°C, 800°C, 900°C ve 1100°C'de numune içerisinde sadece anataz pikleri oluşurken, 1100°C'de sıcaklığın artması ile anataz kristallerinin düzlem ve kırınım noktaları değişmemiş fakat kristal boyutlarında küçülme meydana gelmiştir (Şekil 4.8).

Saf Kronos 1002 anatazın kristal boyutu 53.67 nm iken artan sıcaklıkla birlikte numune içerisinde artış göstermiştir. Anatazın kristal boyutu, sıcaklığın 700°C'den 900°C'ye artması ile 58.88 nm'den 61.17 nm'ye yükselmiştir. 1000°C'de yapıda rutil kristalleri ihtiva ederken anataz kristal boyutu 65.69 nm ile en yüksek değerine ulaşmıştır. Sıcaklık artışı ile termodinamik olarak kararsız hale gelen anataz kristalleri rutil kristallerine dönüşmeye başlayarak 1000°C'de 60.33 nm olan rutil

kristal boyutu 1100°C'de 62.18 nm'ye yükselmiştir. Anatazın rutile dönüşümü sırasında, anataz fazının bağları kırılır ve daha sonra daha büyük kristallere dönüşür [28]. Genel olarak anataz taneleri büyüdükçe fazın stabil olmadığı bu nedenle rutil fazına dönüştüğü görülmektedir (Tablo 4.5). Genel olarak, anatazdan rutile geçişin 600°C-700°C'de tamamlandığı kabul edilir. Bu geçiş sıcaklığının 400°C-1200°C arasında gerçekleşebileceğini gösteren çalışmalar hammaddeler ve sentez yöntemi gibi bir dizi koşula bağlıdır [31]. Lirong Yang ve diğerlerinin yaptığı çalışmada karbon katkılı mezoporoz TiO_2 sentezinde düşük kalsinasyon sıcaklığında karbon katkılandırmanın anataz kristal büyümesini baskıladığı ve küçük anataz kristal boyutunun rutil faza geçişte önemli bir rol oynadığını belirtmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı artırıldığında ise kristal boyutlarının, toplam enerjiyi azaltmak için hızla büyüdüğünü ve sonra anataz fazının rutil fazına dönüşümünü artırdığını ifade etmiştir [32].

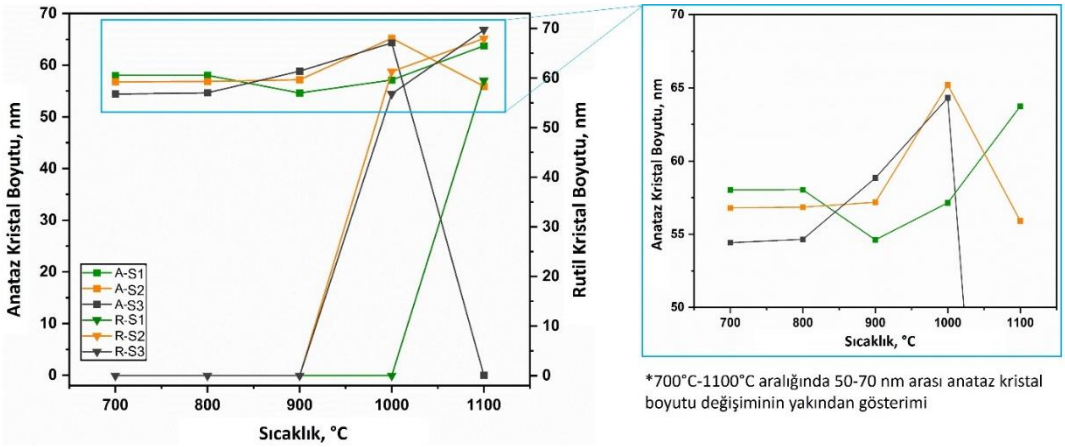
Tablo 4.5 Kronos 1002 anataz pigmentin ısıl işlem sonucunda elde edilen faz dağılımı ve kristal boyutları

Sıcaklık, °C	Kristal Kompozisyonu	Kristal boyutu, nm
700	Anataz	58.88
800	Anataz	60.87
900	Anataz	61.17
1000	Anataz	65.69
	Rutil	60.33
1100	Anataz	59.00
	Rutil	62.18



Şekil 4.8 Kronsos 1002 TiO_2'nin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak (a) kristal yapısı ve (b) kristal boyutunun değişimi

- **Kronos 1002 TiO_2 İlave Edilen Numunelerin Kristal Boyutu Değişimi**



Şekil 4.9 Kronos 1002 TiO_2 içeren numunelerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristal boyutu değişiminin gösterimi

Şekil 4.9 TiO_2 içeren cam-seramik sırların sinterlenme sıcaklığına ve numune kompozisyonuna bağlı anataz kristal boyutundaki değişimi göstermektedir. Şekil 4.9 incelendiğinde numunelerde sıcaklık artışı ve B_2O_3 artışı ile anataz kristalleri rutil kristallerine dönüşmüştür. Saf Kronos 1002 ve katkı olarak kullanıldığı numune içerisindeki faz dönüşümüne bağlı kristal boyutlar incelendiğinde numune içeriğinin faz dönüşümü ve kristal boyutu üzerinde büyük etkisi olduğu açıkça görülmektedir.

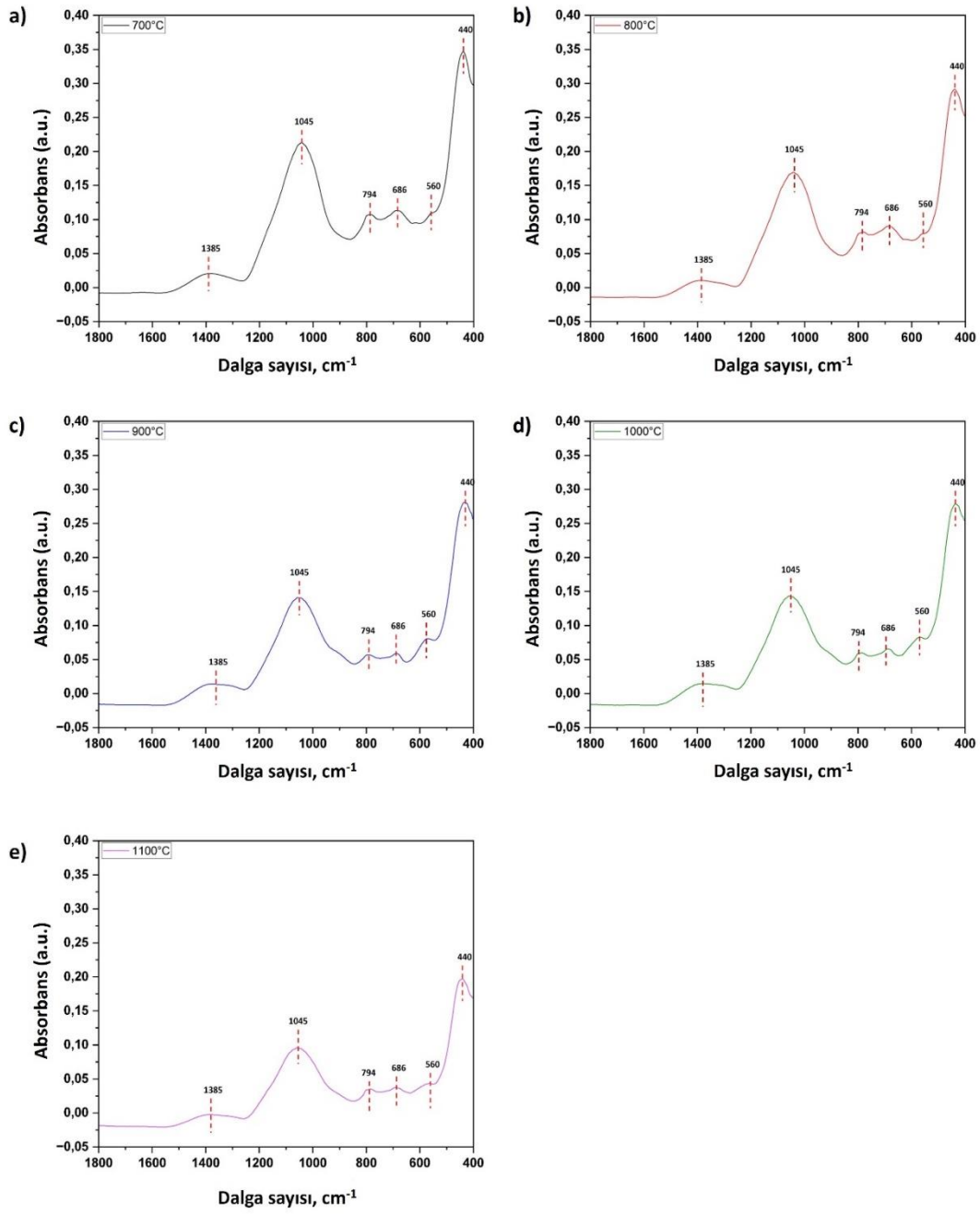
700°C ve 800°C'de sinterlenen numunelerde anataz kristal boyutunda değişim olmaz iken içerdiği yüksek B_2O_3 oranı ile en düşük sinterlenme sıcaklığına sahip numune S6, en düşük kristal boyutlarına sahiptir. B_2O_3 ilavesi ile TiO_2'nin faz geçişini engellemek [103] veya hızlandırmak [104], [105] için literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Huazhi Su ve diğerlerinin yaptığı çalışmada sır kompozisyonunun anataz-rutil dönüşümü üzerine etkisini incelemişler ve sır ergime sıcaklığının düşük olması anataz fazının kararlılığını düşürdüğünü ifade etmişlerdir [26]. Bu çalışmada ise artan B_2O_3 oranı ile numunelerin sinterlenme sıcaklıkları düşmüş ve düşen ergime sıcaklığı anataz kristallerinin rutil kristallerine dönüşümünü teşvik etmiş ve dönüşüm sıcaklıklarını düşürmüştür.

900°C'de numune S5 ve S6'da anataz kristal boyutları 57.19 nm ve 58.84 nm'ye ulaşırken numune S4'te anataz kristal boyutunun 54.62 nm'ye düşmüştür. Kristal

boyutundaki bu değişim 900°C'de korundum kristallerinin numune S5 ve S6'da camsı faza dahil olurken numune S4'ün bu kristalleri halen yapısında bulundurmasıdır. 900°C'den sonra numune S4'te de sıcaklık artışı ile kristal boyutları artmıştır. Numunelerin anataz kristal boyutlarında meydana gelen büyüme sinterlenme sıcaklıkları sonrasında meydana gelmiş, anataz-rutil faz dönüşümü ise yumuşama noktasına yakın sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Huazhi Su ve diğerleri yüksek bor içerikli (23%) çalışmasında anataz-rutil faz dönüşümünü sırların yumuşama sıcaklığına yakın noktada ve dönüşümün bittiği sıcaklığı ise küre sıcaklığının altında olduğunu gözlemlemiştir [26]. B_2O_3 miktarının en fazla olduğu numune S6'da dönüşüm yumuşama sıcaklığına yakın olan 1000°C'de anataz kristallerinin 64.32 nm, rutil kristallerinin 56.79 nm boyuta gelmesi ile başlamış ve 1100°C'de yani küre sıcaklının altında tamamen 69.71 nm boyutlarında rutil kristallerine dönüşmüştür (Şekil 4.9). Numune S5'te dönüşüm yumuşama noktası yakınında 1000°C'de görülürken küre sıcaklığında anataz kristal boyutu 55.91 nm'ye düşmüş ve rutil kristal boyutu 67.96 nm'ye yükselmiştir. Fakat en düşük B_2O_3 miktarına sahip numune S4'te yumuşama noktası tespit edilememiş 1100°C'de anataz ve rutil kristalleri oluştuğu faz analizi ile tespit edilmiştir.

4.2.2 FTIR Analizi ile Yapısal Evrimin Belirlenmesi

Şekil 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 ve 4.15 farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin sinterlenme sonrası yapısında meydana gelen fonksiyonel grupları ve değişimlerini göstermektedir. Ölçümlerde 1800 cm^{-1} ve 400 cm^{-1} arasına odaklanılmış olup silika ve alüminyum oksijen bağlarının titreşimi ile ilişkili bantlar vardır.



Şekil 4.10 S1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonrasında meydana gelen yapılara ait fonksiyonel grup eğrileri **a)** 700°C **b)** 800°C **c)** 900°C **d)** 1000°C ve **e)** 1100°C

Şekil 4.10'da tepe noktası 1385 cm^{-1}'de bulunan absorbans piki 1350 cm^{-1} civarındaki pik BO_4 gerilmesini temsil ederken 1050 cm^{-1} civarındaki pik BO_4'ün düzlem içi bükülmesini temsil eder [106]. Bununla birlikte trigonal BO_3 bandın B-O gerilmesi 1389 cm^{-1}'de yer almaktadır [107]. Ayrıca 1045cm^{-1} bandında Si-O

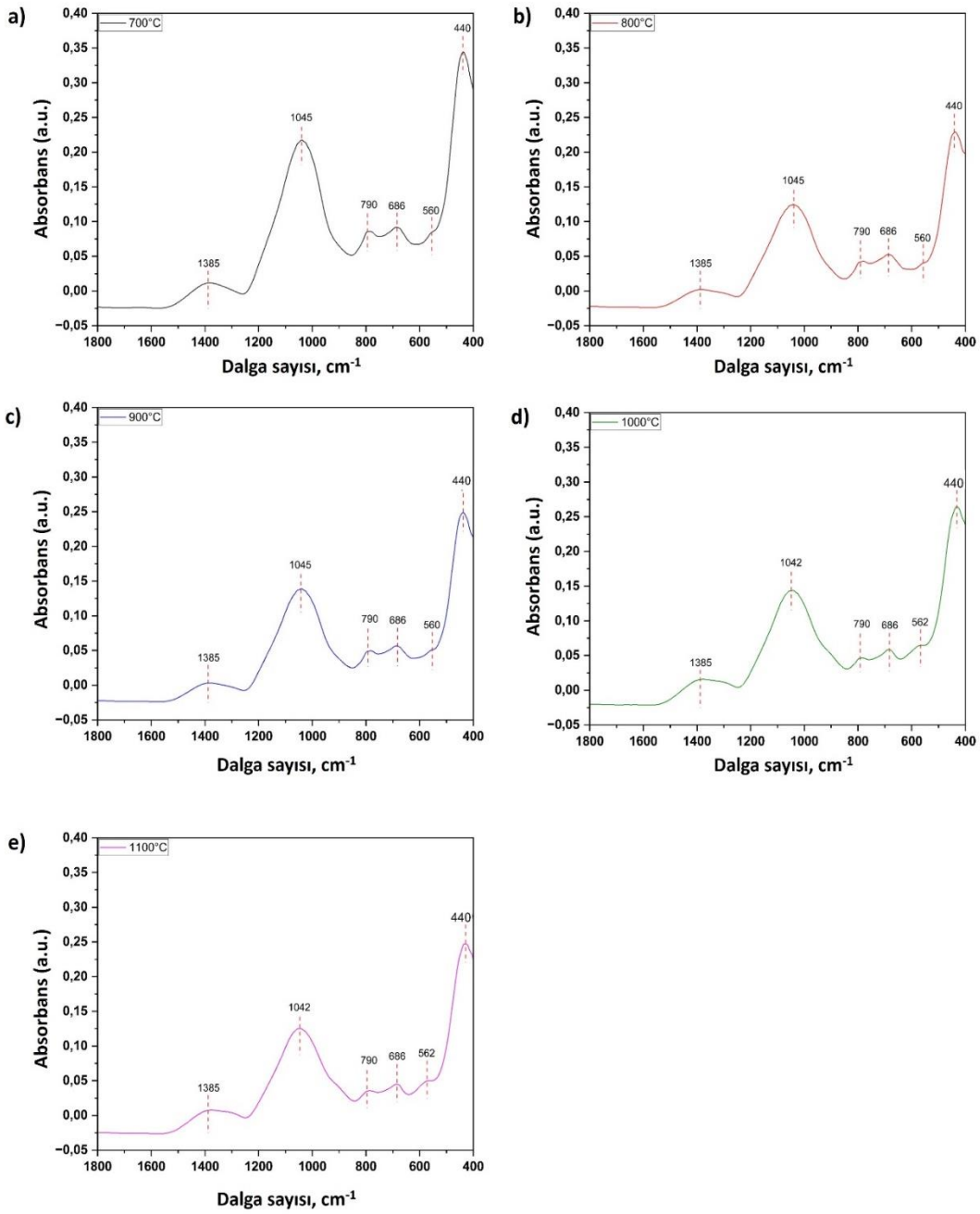
titreşimi ile 1050cm^{-1}'de BO_4'ün düzlem içi bükülmesinin üst üste bindiği görülmektedir. Amorf yapıya ilişkin literatür verilerine dayanarak alüminosilikat malzemeler, absorpsiyon bandının 1350-950 cm^{-1} Si-O-(Si) ve Si-O-(Al) köprülerinin asimetrik gerilme titreşimlerine, $[SiO_4]^{4-}$ ve $[AlO_4]^{5-}$ tetrahedronları ile ilişkili bağlara atanmıştır [108], [109], [110]. 1300-850 cm^{-1}'deki geniş bant Si-O$^-$ köprülerinin yanı sıra Si-O-Si ve Si-O-Al'ın asimetrik gerilme titreşimlerine atanmıştır [108], [111]. Yaklaşık 1045 cm^{-1} de görülen geniş ve yayvan eğri Si-O$^-$ gerilme titreşimleri görülebilir [112]. SiO_2 iyi bilinen bir cam oluşturucudur ve tetrahedral $[SiO_{4/2}]^0$ birimleriyle cam ağına katılması beklenmektedir ve SiO_4 tetrahedralindeki dört oksijenin tümü paylaşılır [113]. Sıcaklığın artması ile 1045 cm^{-1} geniş absorpsiyon bandının yoğunluğunun azalmaktadır. Bu durum kuvars kristallerinin kademeli olarak eridiğini gösterir ki bu da XRD sonuçlarıyla tutarlıdır.

800-650 cm^{-1} aralığındaki absorpsiyon bantları daha az yoğundur ve simetrik Si-O-Si bükülme titreşimlerinden kaynaklanır [114]. 850-650 cm^{-1}'deki bant, tetrahedralar arasındaki Si-O-(Si, Al) simetrik gerilme titreşimlerine atanmıştır [108], [111]. 794 cm^{-1} Si-O-Si bağlarının simetrik gerilme titreşimlerine atanabilen 850-600 cm^{-1} aralığında meydana gelir [110], [115]. 682 cm^{-1}- 686 cm^{-1} bant 4$^-$ üyeli silisyum-oksijen halkalarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [109]. 442 cm^{-1}'deki grup B-O-Al bağlarının bükülme titreşimlerine karşılık gelmektedir [116]. 560 cm^{-1}'deki bant Al-Si-O halkalarının bükülme titreşimini gösterirken sıcaklığın artması ile belirgin hale gelmiş fakat 1100°C'de bant yoğunluğu azalmıştır [110]. Bu durum boromullit kristallerinin 900°C'de oluşmaya başlaması ile FTIR spektrumu belirginleşmiş ve 1100°C'de camsı faza dahil olmaya başlaması spektrumun yoğunluğu azalmıştır.

500-400 cm^{-1}'deki bant, Si–O–Si ve Si–O–Al'ın bükülme titreşimlerinden kaynaklanır [110], [111]. Öte yandan, 500-400 cm^{-1} spektrumu Si-O$^-$ ve Al-O$^-$ bükülme titreşimlerinden kaynaklanır [108]. Bandın 466 cm^{-1}'deki görünümü, alüminosilikattan kaynaklanan T-O-T'nin (T=Si veya Al) bükülme titreşim modundan kaynaklanmaktadır [117]. 440 cm^{-1} asimetrik Si-O bükülme titreşiminden kaynaklanmaktadır [118]. 440 cm^{-1}'deki bant, T-O (T=Al veya Si) iç tetrahedron titreşiminin karakteristiğidir [115]. 440 cm^{-1}'deki soğurma pikleri Si-O-Si bandının simetrik gerilme titreşimlerine atfedilir [119].

Silika ve mullitin bant yoğunlukları, ateşleme sıcaklığını 900'den 1200 ° C'ye çıkararak azaldığı veya kaybolduğu belirlenmektedir [117]. Ayrıca, Si-O ve Al-O bağlarının titreşimleriyle oluşan sinterlenmiş numunelerin yarı maksimumdaki tam genişliği (Full Width at Half Maximum), ilk malzemelerin FWHM'sine kıyasla genişlemiştir, bu da daha düşük bir kristalleşme derecesine yani sıcaklık arttıkça amorf faz oluşumuna işaret etmektedir [120].

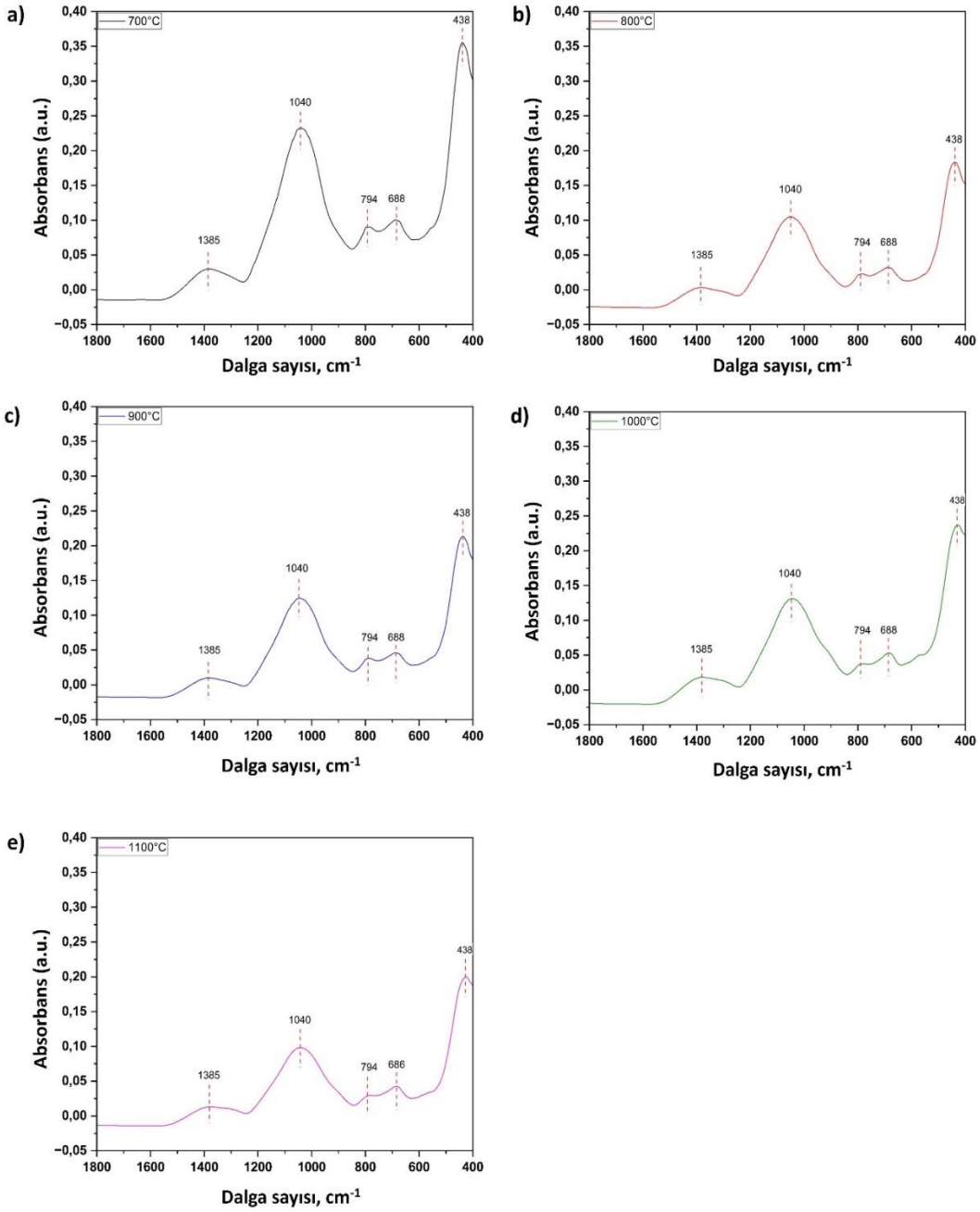
Yapıda bulunan alkali iyonların varlığı ağ depolimerizasyonuna, yani Si–O–Si köprülerinin kırılmasına yol açarak $Si–O^{–}$ köprü oluşturmayan terminal bağlarının sayısında artışa yol açar. Ayrıca Si^{4+} iyonlarıyla birlikte cam ağını oluşturan Al^{3+} iyonlarının varlığı, MIR spektrumlarında Al-O titreşimleriyle ilgili ek bantların oluşmasına neden olmaktadır [112]. T. D. Abd-Elaziz ve F. M. Ezz-Eldin çalışmalarında Na_2O gibi değiştiricilerin eklenmesiyle Si–O–Si bağı koptuğunu ve $[SiO_{3/2}O]^{-}$, $[SiO_{2/2}O_2]^{2–}$, $[SiO_{1/2}O_3]^{3–}$ gruplarının oluşmasıyla yapı depolimerize olduğunu ifade etmiştir [121].



Şekil 4.11 S2 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonrasında meydana gelen yapılara ait fonksiyonel grup eğrileri **a)** 700°C **b)** 800°C **c)** 900°C **d)** 1000°C ve **e)** 1100°C

Şekil 4.11'de S2 numunesine ait FTIR eğrilerinde S1 numunesinde de gözlemlenen 1385 cm^{-1}, 1045 cm^{-1}, 790 cm^{-1}, 686 cm^{-1}, 560 cm^{-1} ve 440 cm^{-1} tepe noktalarına sahip fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. 1385 cm^{-1}'de bulunan absorbans piki 1350 cm^{-1} civarındaki pik BO_4 gerilmesini temsil ederken 1050 cm^{-1} civarındaki pik

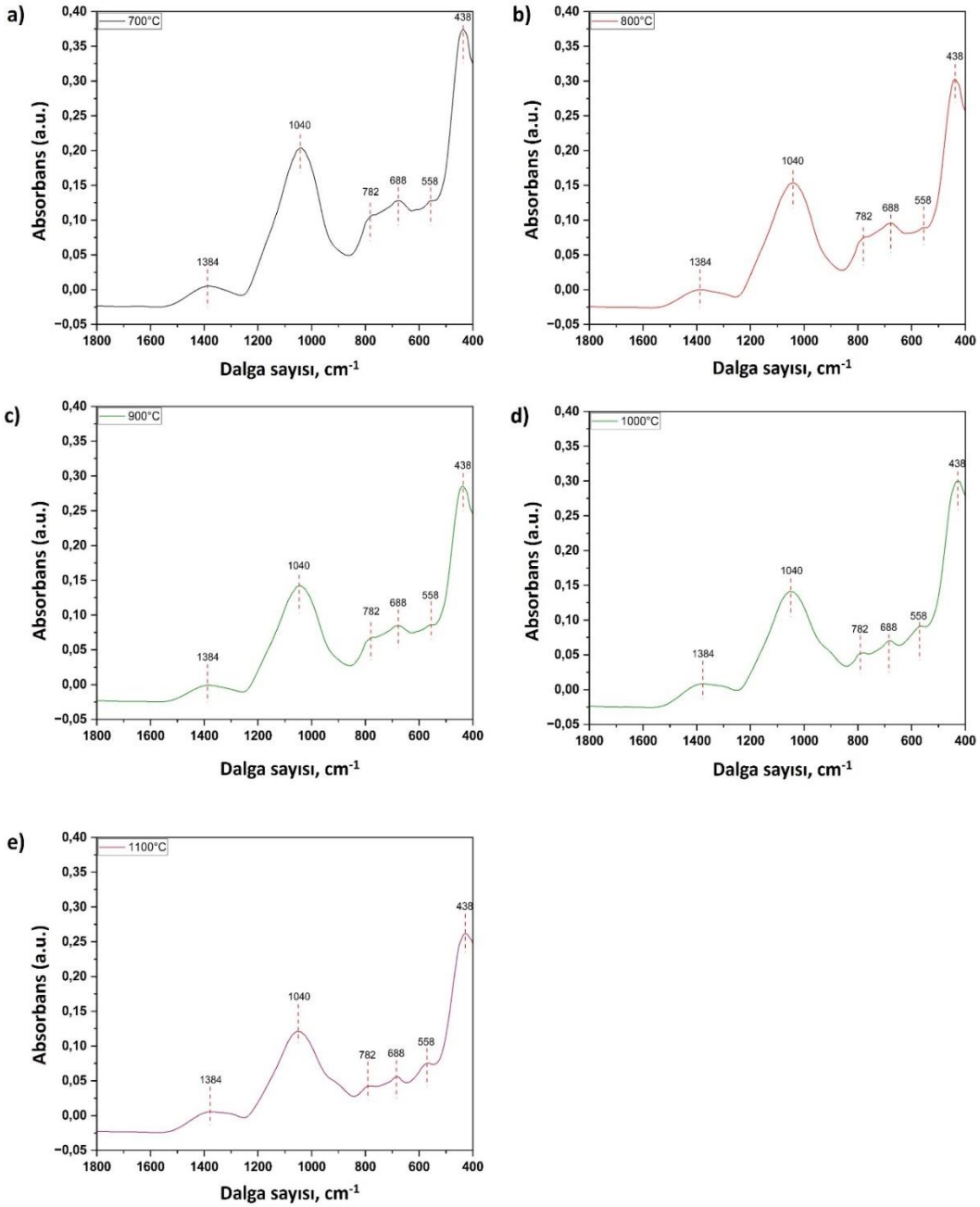
BO_4'ün düzlem içi bükülmesini temsil etmektedir [106]. Numune içerisinde B_2O_3 miktarının artması ile 1350 cm^{-1}'de bulunan pikin yüksekliğinin arttığı gözlemlenirken sıcaklığın artması ile eğri açıklığının arttığı gözlemlenmektedir. S2 numunesinde 1050 cm^{-1} absorbans pikinin davranışı Şekil 4.11a ile benzer iken yoğunluğu 700°C'de artış göstermiştir. B_2O_3 miktarının artması ile 1050 cm^{-1} civarındaki pik trigonal BO_3 birimlerindeki B-O bağının asimetrik gerilme titreşimlerinin arttığı söylenebilir [122]. Sıcaklığın 1000°C'ye artması ile eğri açıklıkları artarak yoğunlukları azalmıştır. Sıcaklık 1100°C iken 790 cm^{-1}, 686 cm^{-1} ve 560 cm^{-1}'de tetrahedralar arasındaki Si-O-(Si, Al) simetrik gerilme titreşimlerine ait eğrilerin yoğunluklarının azaldığı görülmektedir bu durum amorf yapının artarak kristalleşme derecesinin azalmasını temsil etmektedir.



Şekil 4.12 S3 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonrasında meydana gelen yapılara ait fonksiyonel grup eğrileri **a)** 700°C **b)** 800°C **c)** 900°C **d)** 1000°C ve **e)** 1100°C

Şekil 4.12'da S3 numunesine ait FTIR eğrilerinde 1385 cm^{-1}, 1040 cm^{-1}, 794 cm^{-1}, 686 cm^{-1} ve 438 cm^{-1} tepe noktalarına sahip fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. S3 numunesinin düşük sinterlenme noktasına ve ısıl davranışa sahip olması nedeni ile XRD grafiği göz önüne alındığında amorf yapının artarak kristalleşme derecesinin

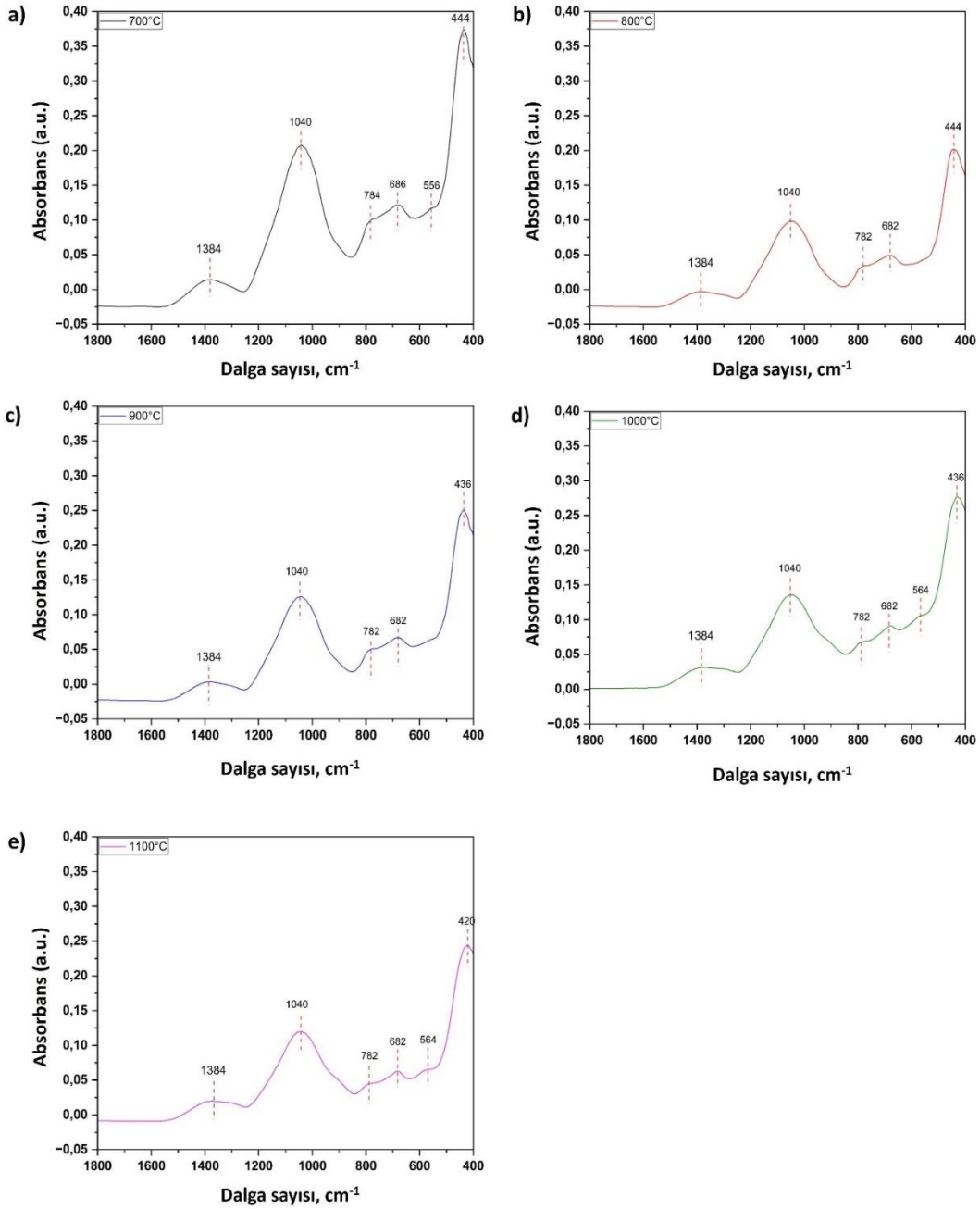
azaldığı görülmektedir. Bu nedenle numune S3'te S1 ve S2 numunesinden farklı olarak Si-O-(Si, Al) simetrik gerilme titreşimlerine ait 560 cm^{-1} tepe noktasına sahip absorbans piklerinin oluşmadığı görülmektedir. 1045 cm^{-1} Si-O-(Si) ve Si-O-(Al) köprülerinin asimetrik gerilme titreşimlerine atanan absorbans piki 1040 cm^{-1}'de konumlanmış ve titreşim pikinin yüksek dalga sayısından düşük dalga sayısına doğru kayması ile numunedeki Si-O bağ uzunluğunun farklılaştığını göstermektedir. 790 cm^{-1}'de bulunan absorbans piki ise 794 cm^{-1}'de belirlenmiştir. Amorf yapının arttığının diğer kanıtı ise 794 cm^{-1} ve 686 cm^{-1}'de bulunan tepe noktalarının 900°C'den sonra pik genişliklerinin artarak birleşme eğiliminde olmalarıdır. T-O (T=Al veya Si) iç tetrahedron titreşiminin karakteristiğine atanan 440 cm^{-1}'deki bant ise 700°C, 800°C, 900°C 438 cm^{-1}'de görülmüştür.



Şekil 4.13 S4 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonrasında meydana gelen yapılara ait fonksiyonel grup eğrileri **a)** 700°C **b)** 800°C **c)** 900°C **d)** 1000°C ve **e)** 1100°C

Şekil 4.13, S1 numunesi içerisine 5% Kronos 1002 eklenerek elde edilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen S4 numunesine ait FTIR eğrilerini göstermektedir. Titanyum dioksit katkılandırılmış numunelerde 500-400 cm^{-1}'de bir tepe noktasına atanan, [SiO_4] biriminin Si-O-Si bükülme titreşim modlarının yanı sıra bu

bölgedeki Ti-O-Ti gerilme titreşiminin varlığından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte 660–690 cm^{-1} arasındaki bantların [TiO_4] tetrahedrondaki titreşimden kaynaklanmaktadır ve 688 cm^{-1}'de bulunan tepe noktası bu titreşime atanmıştır [123]. Zhen wang ve diğerleri yaptıkları çalışmada TiO_2 ilavesi nedeniyle $Si_2O_2^{-5}$ için ~1050 cm^{-1}'deki bant daha düşük frekans olan 1016-1040 cm^{-1}'e kaydığını ifade etmiştir [124]. Şekil 4.13'ten de görüleceği üzere titanyum dioksit katkılandırılmış numunelerde bu bağın 1045 cm^{-1}'den 1040 cm^{-1}'e kaydığı görülmektedir. Titreşim pikinin yüksek dalga sayısından düşük dalga sayısına doğru kayması, her bir numunedeki Si-O bağ uzunluğunun farklı olduğunu ve Si-O bağ uzunluğunun eklenen TiO_2 miktarı ile düzenli olarak değiştiğini göstermektedir [125]. Bu durum aynı zamanda S1 numunesinde BO_4 gerilmesini temsil eden 1385 cm^{-1}'de bulunan absorbans pikinin S4 numunesinde titanyum dioksit ilavesi ile 1384 cm^{-1}'e, 794 cm^{-1}'de bulunan Si-O-Si bağlarının simetrik gerilme titreşim bandının 782 cm^{-1}'e, 560 cm^{-1}'de bulunan Si-O-(Si, Al) simetrik gerilme titreşim bandının 558 cm^{-1}'e, 440 cm^{-1}'de bulunan T-O (T=Al veya Si) iç tetrahedron titreşim bandının 438 cm^{-1}'e kaymasına neden olmuştur. Sıcaklığın artması ile absorbans bantlarının genişlikleri artmış ve yoğunlukları azalmıştır. S4 numunesinin 900°C'de (Şekil 4.13c) ve S1 numunesinin 1100°C'de (Şekil 4.10e) eğri davranışlarının birbirine benzediği dolayısıyla titanyum dioksit ilavesinin sinterleme sıcaklığını düşürdüğü FTIR eğrileri ile de desteklenmiştir.



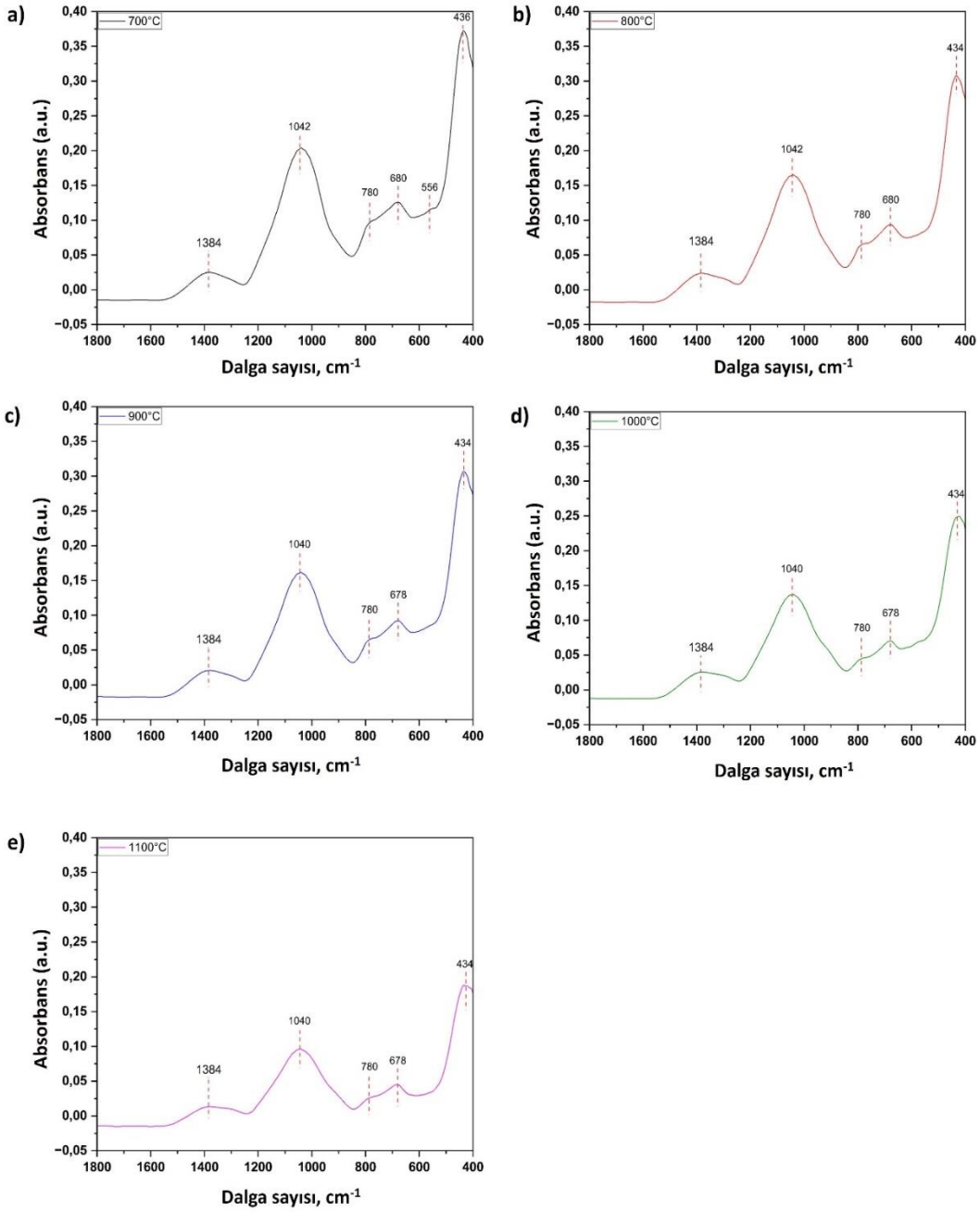
Şekil 4.14 S5 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonrasında meydana gelen yapılara ait fonksiyonel grup eğrileri **a)** 700°C **b)** 800°C **c)** 900°C **d)** 1000°C ve **e)** 1100°C

Şekil 4.14, S2 numunesi içerisine 5% Kronos 1002 eklenerek elde edilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen S5 numunesine ait FTIR eğrilerini göstermektedir. 500-400 cm^{-1}'de bir tepe noktasına atanan, [SiO_4] biriminin Si-O-Si bükülme titreşim modlarının yanı sıra bu bölgedeki Ti-O-Ti gerilme titreşiminin varlığından

kaynaklanmaktadır. S5 numunesinde de gözlemlenen 660–690 cm^{-1} arasındaki bantların [TiO_4] tetrahedrondaki titreşimden kaynaklandığı ve 686 cm^{-1}'de bulunan sıcaklığın artması ile tepe noktasının 682 cm^{-1}'ye kaydığı gözlemlenen bölge bu titreşime atanmıştır [123]. S1, S2 ve S3 numunelerinde 1045 cm^{-1}'de gözlemlenen geniş bant Si-O-(Al) köprülerinin asimetrik gerilme titreşimlerine, $[SiO_4]^{4-}$ ve $[AlO_4]^{5-}$ tetrahedronları ile ilişkili bağlara atanırken, titanyum dioksit ilavesi ile S5 numunesinde de tepe noktasının 1040 cm^{-1}'e kaydığı görülmektedir [108], [109], [110]. Bu durum aynı zamanda S2 numunesinde BO_4 gerilmesini temsil eden 1385 cm^{-1}'de bulunan absorbans pikinin S5 numunesinde titanyum dioksit ilavesi ile 1384 cm^{-1}'e, 790 cm^{-1}'de bulunan Si-O-Si bağlarının simetrik gerilme titreşim bandının 782 cm^{-1}'e, 560 cm^{-1}'de bulunan Si-O-(Si, Al) simetrik gerilme titreşim bandının 558 cm^{-1}'e, 440 cm^{-1}'de bulunan T-O (T=Al veya Si) iç tetrahedron titreşim bandının 438 cm^{-1}'e kaymasına neden olmuştur. Ayrıca 438 cm^{-1}'de bulunan bant bu bölgedeki Ti-O-Ti gerilme titreşiminin varlığından kaynaklanmaktadır. Kompozisyonun değişmesi numunelere ait absorbans bant genişlikleri veya yüksekliklerinde önemli değişikliklere neden olmasa da sıcaklığın artması ile absorbans bantlarının genişliklerinin arttığı ve yoğunlukları azaldığı görülür. S5 numunesinin 1000°C'de (Şekil 4.14d) ve S2 numunesinin 1100°C'de (Şekil 4.11e) eğri davranışlarının birbirine benzediği dolayısıyla titanyum dioksit ilavesinin sinterleme sıcaklığını düşürdüğü bu numune içinde FTIR eğrileri ile de desteklenmiştir.

Şekil 4.15, S3 numunesi içerisine 5% Kronos 1002 eklenerek elde edilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen S6 numunesine ait FTIR spektrumlarını göstermektedir. 500-400 cm^{-1}'de bir tepe noktasına atanan, [SiO_4] biriminin Si-O-Si bükülme titreşim modlarının yanı sıra bu bölgedeki Ti-O-Ti gerilme titreşiminin varlığından kaynaklanmaktadır. S6 numunesinde de gözlemlenen 660–690 cm^{-1} arasındaki bantların [TiO_4] tetrahedrondaki titreşimden kaynaklandığı ve 680 cm^{-1}'de bulunan pikin, sıcaklığın artması ile tepe noktasının 678 cm^{-1}'ye kaydığı gözlemlenmiştir [123]. S1, S2 ve S3 numunelerinde 1045 cm^{-1}'de gözlemlenen geniş bant Si-O-(Al) köprülerinin asimetrik gerilme titreşimlerine, $[SiO_4]^{4-}$ ve $[AlO_4]^{5-}$ tetrahedronları ile ilişkili bağlara atanırken, titanyum dioksit ilavesi ile S6 numunesinde de tepe noktasının 1040 cm^{-1}'e kaydığı görülürken titanyum dioksit ilave edilen tüm

numunelerde 1040 cm^{-1} tepe noktasının değişmediği görülür. Aynı zamanda S3 numunesinde BO_4 gerilmesini temsil eden 1385 cm^{-1}'de bulunan absorbans pikinin S6 numunesinde titanyum dioksit ilavesi ile 1384 cm^{-1}'e, 794 cm^{-1}'de bulunan Si-O-Si bağlarının simetrik gerilme titreşim bandının 780 cm^{-1}'e, 438 cm^{-1}'de bulunan T-O (T=Al veya Si) iç tetrahedron titreşim bandının 434 cm^{-1}'e kaymasına neden olmuştur. Ayrıca 434 cm^{-1}'de bulunan bant bu bölgedeki Ti-O-Ti gerilme titreşiminin varlığından kaynaklanmaktadır. Kompozisyonun değişmesi numunelere ait absorbans bant genişlikleri veya yüksekliklerinde önemli değişikliklere neden olmasa da sıcaklığın artması ile absorbans bantlarının genişliklerinin arttığı ve yoğunlukları azaldığı görülmektedir. S6 numunesinin 1000°C'de (Şekil 4.15d) ve S3 numunesinin 1100°C'de (Şekil 4.12e) eğri davranışlarının birbirine benzediği dolayısıyla titanyum dioksit ilavesinin sinterleme sıcaklığını düşürdüğü bu numune içinde FTIR eğrileri ile de desteklenmiştir.

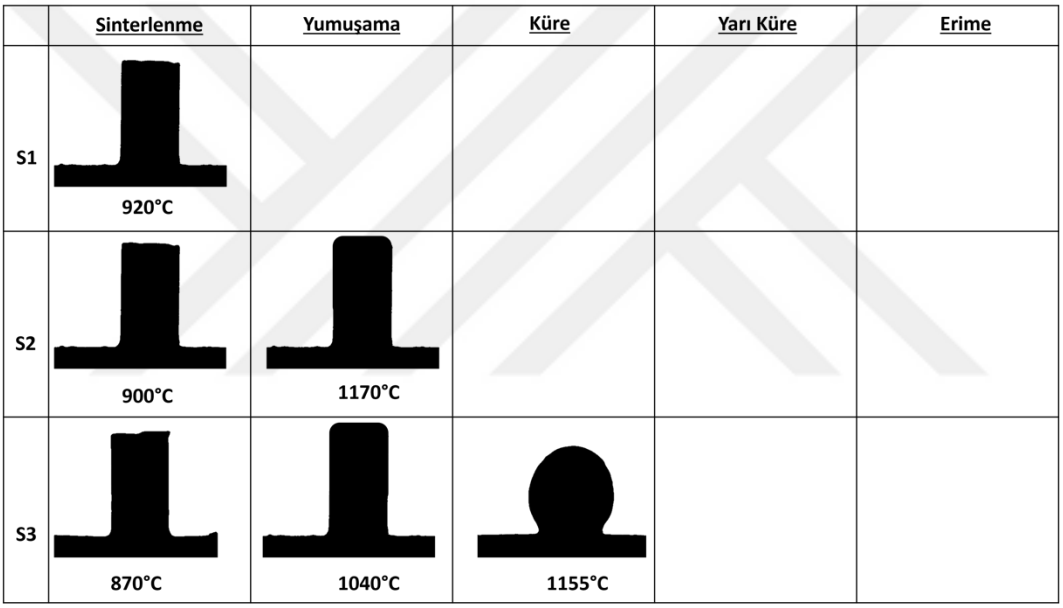


Şekil 4.15 S6 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonrasında meydana gelen yapılara ait fonksiyonel grup eğrileri **a)** 700°C **b)** 800°C **c)** 900°C **d)** 1000°C ve **e)** 1100°C

4.2.3 Isıl Davranışların Belirlenmesi

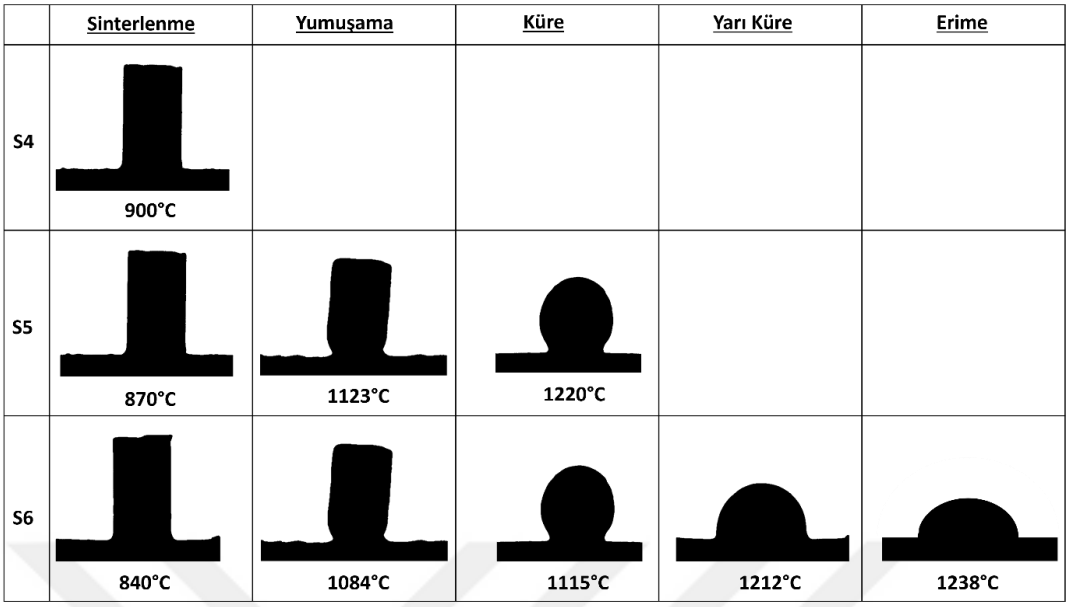
Numunelerin sıcaklık karşısındaki davranışları 1250°C'ye kadar 10°C/min. ısıtma hızı ile belirlenerek karakteristik noktaları ve bu noktalardaki görüntüleri Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de verilmiştir.

TiO_2 ilave edilmeyen numunelere ait karakteristik noktalar incelendiğinde Al_2O_3'ün yüksek ergime sıcaklığına sahip olması nedeniyle Al_2O_3 miktarının artması ve B_2O_3 miktarının azalması ile sinterlenme sıcaklıkları artmıştır. Bununla birlikte en yüksek Al_2O_3 oranına sahip olan numune S1'de sadece sinterlenme sıcaklığı gözlemlenirken B_2O_3 oranının artması ile numunelerin sinterlenme sıcaklığı düşerek yumuşama ve küre sıcaklıkları da gözlemlenmiştir [126].



Şekil 4.16 TiO_2 ilavesiz numunelerin ısı mikroskobu analizi ile elde edilen karakteristik noktalarına ait görüntüler

B_2O_3 oranının artmasıyla yumuşama sıcaklığına ulaşarak sıvı faz numune yüzeyinde belirmeye başlamıştır. Numune S2 için yumuşama sıcaklığı 1170°C iken numune S3 için yumuşama sıcaklığı 1040°C'dir. Yüzeyde oluşan sıvı faz yüzey gerilimi ile şekli küresel hale getirmeye çalışmış ve en yüksek B_2O_3 oranına sahip numune S3'te küre sıcaklığına 1155°C'de ulaşılmıştır. Al_2O_3 oranının artması ile sıvı fazın oluşumu engellenerek numune S2 ve numune S1'de küre sıcaklığına ulaşamamıştır.



Şekil 4.17 TiO_2 ilave edilen numunelerin ısı mikroskobu analizi ile elde edilen karakteristik noktalarına ait görüntüler

Numunelere ait karakteristik noktalar incelendiğinde Al_2O_3'ün yüksek ergime sıcaklığına sahip olması nedeniyle Al_2O_3 miktarının artması ve B_2O_3 miktarının azalması ile sinterlenme sıcaklıkları artmıştır. Bununla birlikte en yüksek Al_2O_3 oranına sahip olan numune S1'de sadece sinterlenme sıcaklığı gözlemlenirken B_2O_3 oranının artması ile numunelerin sinterlenme sıcaklığı düşerek yumuşama ve küre sıcaklıkları da gözlemlenmiştir [126]. En yüksek Al_2O_3 ve en düşük B_2O_3 oranına sahip numune S4, 900°C'de en yüksek sinterlenme sıcaklığına sahiptir. En düşük Al_2O_3 ve en yüksek B_2O_3 oranına sahip numune S6 ise 840°C ile en düşük sinterlenme sıcaklığına sahiptir. B_2O_3 oranının artması ile numune S5 ve S6 yumuşama sıcaklığına ulaşarak sıvı faz numunelerin yüzeyinde belirmeye başlamıştır. Numune S5 için yumuşama sıcaklığı 1123°C iken numune S6 için yumuşama sıcaklığı 1084°C'dir. Yüzeyde oluşan sıvı faz yüzey gerilimi ile şekli küresel hale getirmeye çalışmış ve en yüksek B_2O_3 oranına sahip numune S6'da küre sıcaklığına 1115°C'de ulaşılmıştır. Al_2O_3 oranının artması ile sıvı fazın oluşumu engellenerek numune S4 küre sıcaklığına ulaşamamıştır. Bununla birlikte numune S6'da B_2O_3 oranının en yüksek miktara ulaşması ile sıvı fazın yoğunluğu artmış ve 1212°C'de yarı küre sıcaklığına ulaşmıştır. Numune yüksekliği de ilk

yüksekliğinin 1/3'ü altına düşmüş numune sıvı hale 1238°C'de gelerek erime noktasına ulaşmıştır.

4.2.4 Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi

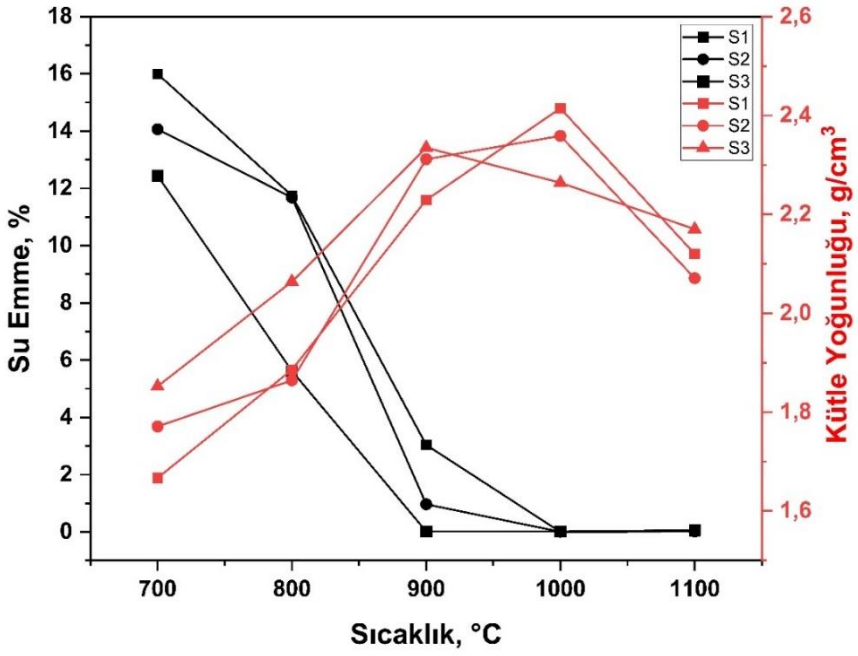
4.2.4.1 TiO_2 İlave Edilmeyen Numunelerin Su Emme, Kütle Yoğunluğu ve Görünür Gözenekliliklerinin İncelenmesi

Şekil 4.18'de 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C ve 1100°C sıcaklıklarda sinterlenen sırların kütle yoğunluğunu ve su emme değerleri sıcaklığın fonksiyonu olarak verilmiştir. Isıl işlem sıcaklığının artması ile numunelere ait su emme değerlerinin azaldığı ve 900°C'den sonra 0'a yaklaşırken 1000°C ve 1100°C'de 0'a ulaştığı gözlemlenmiştir. En düşük Al_2O_3, en yüksek B_2O_3 oranına sahip numune S3'ün ısı karşısında davranışı incelendiğinde, en düşük sinterlenme sıcaklığına sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.16). Artan B_2O_3 sistem içerisinde ergitici rol almış, numune S3'te su emme değeri 700°C'den 900°C'ye kadar hızlı bir düşüş gösterirken numune S1 ve S2 kademeli bir düşüş göstermiştir. Numune S1, S2 ve S3'ün su emme değerlerinin en düşük olduğu sıcaklıklarda gözlemlenen albit fazı varlığı (Şekil 4.1-4.7) sıvı faz oluşumunu desteklemiş ve en düşük su emme ve en yüksek kütle yoğunluğu ile sonuçlanmıştır [127]. Sonuç olarak numune S1 en iyi su emme değerini 1000°C'de %0, numune S2, 1000°C'de %0.005 ve numune S3, 900°C'de %0.014 ile göstermiştir.

700°C'de numunelerin sırası ile kütle yoğunlukları 1.667 g/cm^3, 1.771 g/cm^3 ve 1.832 g/cm^3 ile en düşük değere sahiptir. Şekil 4.16'da verilen sinterlenme sıcaklıkları ile değerlendirildiğinde en düşük sinterlenme sıcaklığına sahip numune 700°C'de 1.832 g/cm^3 ile en yüksek kütle yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. 840°C ile en düşük sinterlenme sıcaklığına sahip olan numune S3'ün gözenekli yapısı ergime davranışından dolayı sıcaklık karşısında hızlı bir şekilde sinterlenerek gözeneksiz hale gelmiştir. Semiz vd. yaptıkları çalışmada sıcaklık artışı ile kütle yoğunluğunun artmasının belirgin sıvı faz oluşumuyla camsı faz artışı ile gözenekliliğin azalmasının ilişkili olduğunu açıklamıştır [128]. Callister, sinterlenmemiş bir seramik yapı içerisinde boşlukların bulunduğunu ve sinterleme işlemi ile yapı içerisindeki boşlukların ortadan kaldırıldığını ifade etmiştir [129]. Isıl işlem sıcaklığının 700°C'den 1000°C'ye yükselmesi ile numune

S1 ve numune S2'nin kütle yoğunlukları 1.667 g/cm^3, 1.771 g/cm^3'ten 2.415 g/cm^3, 2.359 g/cm^3'e yükseldiği ve maksimum değerlere ulaştığı görülmüştür. Fakat ısıl işlem sıcaklıklarının 1000°C'den 1100°C'ye yükselmesi ile kütle yoğunlukları 2.120 g/cm^3 ve 2.071 g/cm^3'e düşmüştür. Bu durum literatürle uyumludur ve numune içerisinde sıkışan gazların (CO_2, N_2 vb.) genleşmesi ile yoğunluğu düşürdüğü şeklinde açıklanmaktadır [130].

Numune S3'ün ise ısıl işlem sıcaklığının 700°C'den 900°C'ye artması ile kütle yoğunluğunun 1.832 g/cm^3'ten 2.335 g/cm^3'e yükseldiği ve 900°C'de en yüksek değere ulaştığı görülmüştür. 900°C'den 1100°C'ye sıcaklığın artırılması ile numune S3'ün kütle yoğunluğu 2.335 g/cm^3'ten 2.071 g/cm^3'e düşmüştür.

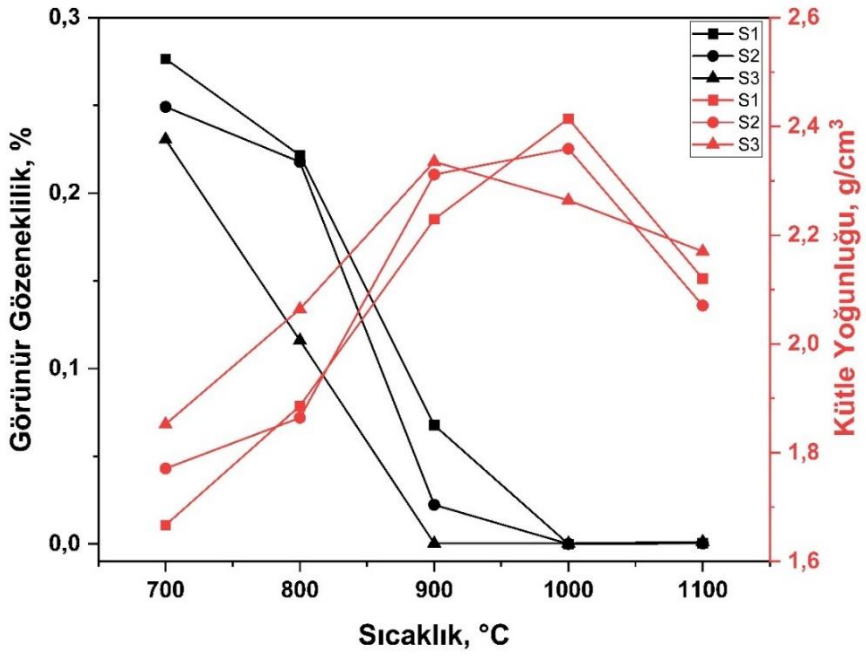


Şekil 4.18 TiO_2 ilave edilmeyen numunelerin farklı sıcaklıklara ait su emme ve kütle yoğunluğu eğrileri

Teoride su emme davranışı görünür porozite ile yakından ilişkilidir [131]. Bununla birlikte, kristallenmenin artması ve pişirme sıcaklığının artması ile daha yoğun kristal yapı oluşmakta ve kristaller arasındaki gözenek boşluğu giderek azalmaktadır. Bu nedenle artan kristal yapı ile görünür gözeneklilik azalır. Numunenin gözenekliliğinin azalmasıyla birim hacim başına madde miktarının

artışı (kütle yoğunluğu) ile açıklanır [132]. Daha ayrıntılı anlatımı ile Şekil 4.19'da görünür gözeneklilik ve kütle yoğunluğu sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilmiştir. Numunelerin görünür gözeneklilikleri artan sıcaklıkla 700°C'den 900°C'ye hızlı bir düşüş göstermiş ve sırasıyla % 0.277, % 0.249, % 0.231'den numune S3'ün görünür gözenek değeri 900°C'de % 0'a düşerken, numune S1 ve S2'nin değerleri 1000°C'de % 0'a düşmüştür.

Yukarıda açıklaması yapılan tüm verilerin ışığında TiO_2 ilave edilmeyen numuneler için optimum çalışma sıcaklığı numune S1 ve S2 için en düşük su emme değeri % 0 ve %0.005 ile 1000°C'de iken, numune S3 için en düşük su emme değeri %0.014 ile 900°C'de gözlemlenmiştir. Bu su emme değerlerine karşılık gelen ve bu sıcaklıklarda en yüksek kütle yoğunluğu 1000°C'de numune S1 için 2.415 g/cm^3, numune S2 için 2.359 g/cm^3 ve 900°C'de numune S3 için 2.335 g/cm^3'tür. En düşük görünür gözeneklilik değeri ise % 0 ile numune S1 ve S2 için 1000°C ve numune S3 için ise 900°C'dir. Fakat sonuçlar değerlendirildiğinde en yüksek kütle yoğunluğu, en düşük su emme ve görünür gözeneklilik değerleri 1000°C'de pişirimi yapılan numune S1'e ait olduğu görülmektedir.



Şekil 4.19 TiO_2 ilave edilmeyen numunelerin farklı sıcaklıklara ait görünür gözeneklilik ve kütle yoğunluğu eğrileri

4.2.4.2 TiO_2 İlave Edilen Numunelerin Su Emme, Kütle Yoğunluğu ve Görünür Gözenekliliklerinin İncelenmesi

Şekil 4.20'te 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C ve 1100°C sıcaklıklarda sinterlenen Kronos 1002 TiO_2 ilave edilen numunelerin kütle yoğunluğunu ve su emme değerleri sıcaklığın fonksiyonu olarak gösterilmiştir.

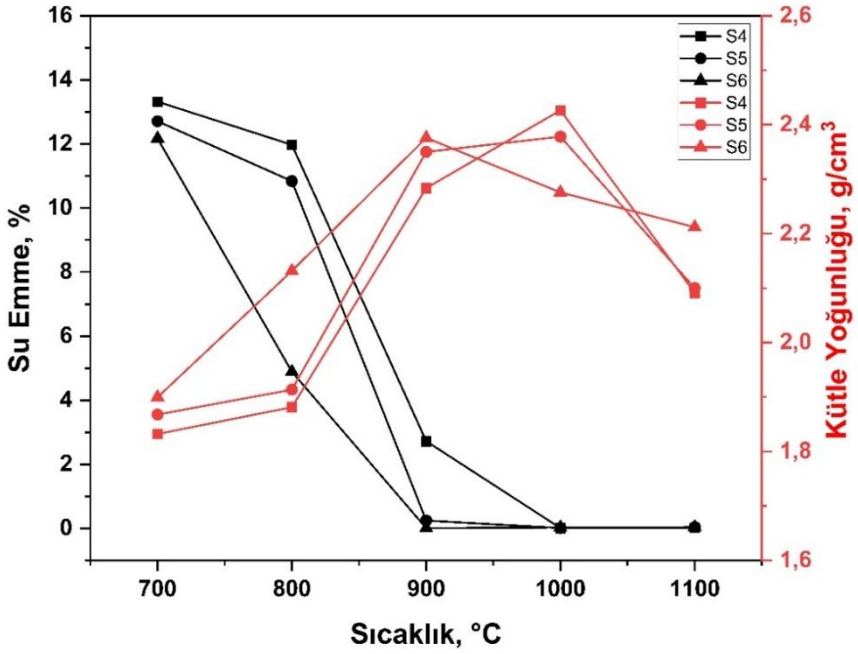
TiO_2 ilavesi edilen numunelerde SiO_2 ve Al_2O_3 oranlarının azalması numunelerin sinterlenme dereceleri numune S1, 916°C iken numune S4, 900°C'ye numune S2, 900°C iken numune S5, 870°C'ye ve numune S3, 850°C iken numune S6, 840°C'ye düşmüştür. Numunelerin sinterlenme sıcaklıklarının düşmesi ve ısıl işlem sıcaklıklarının artması ile su emme değerleri düşmüştür (Şekil 4.16).

Numune S6'nın su emme değeri 700°C'de %12.167 iken 900°C'de 0.005'e düşerken, numune S4 ve S5'in su emme değerleri 700°C'de %13.320, %12.710 iken 1000°C'de %0.010, %0.011 değerlerine ulaşmıştır. TiO_2 ilave edilen numuneler içerisinde Al_2O_3 oranının artması ile sinterlenme sıcaklığı artmış ve bu durum en yüksek Al_2O_3 oranına sahip numune S4'ün 700°C, 800°C ve 900°C sıcaklıklarında %13.2, %11.974 ve %2.722 değerlere sahip olması ile su emme davranışının kötü olduğunu göstermiştir. Şekil 4.20'de görüldüğü gibi artan sinterleme sıcaklığı ile numune S4'ün 1000°C ve 1100°C'de %0.010 ve %0.025 değerleri ile su emme davranışı iyileşmiştir. En düşük Al_2O_3 oranına sahip numune S6 ise en düşük sinterlenme sıcaklığına sahip olması nedeniyle diğer katkılı numunelere göre daha düşük sıcaklıkta daha düşük su emme değerine sahiptir (Şekil 4.16). TiO_2 ilave edilen numunelerde de su emme değerlerinin en düşük olduğu sıcaklıklarda gözlemlenen albit fazı varlığı sıvı faz oluşumunu desteklemiş ve en düşük su emme ve en yüksek kütle yoğunluğu ile sonuçlanmıştır [127]. Sonuç olarak TiO_2 ilave edilen numuneler içerisinde su emme karşısındaki davranışı numune S4 ve S5, 1000°C'de %0.010 ve %0.011 numune S6, 900°C'de %0.005 sonuçları ile göstermiştir.

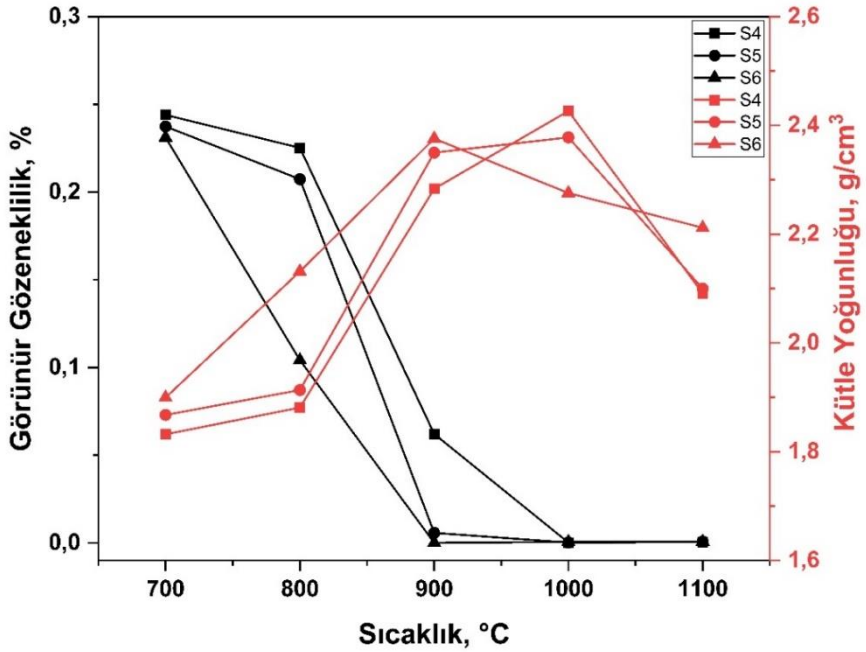
Sinterleme sıcaklığının artması ile kütle yoğunluk değerleri artış göstermiş fakat buna bağlı olarak maksimum kristalizasyonun meydana geldiği sıcaklık ve su emme değerlerinin en düşük olduğu noktada en yüksek kütle yoğunluğuna ulaşılmıştır. Minimum su emme ve maksimum kristalizasyonun numune S4 için

1000°C'de 2.476 g/cm^3, numune S5 için 1000°C'de 2.378 g/cm^3 ve numune S6 için 900°C'de 2.376 g/cm^3 en yüksek kütle yoğunlukları ile sonuçlandığı görülmüştür. Maksimum kristalizasyon sıcaklığında en yüksek kütle yoğunluklarına ulaşan numunelerin kütle yoğunlukları ısıl işlem sıcaklığının artması ile azalmıştır.

TiO_2 ilave edilmeyen sırların kütle yoğunluğu ile TiO_2 ilave edilen numunelerin kütle yoğunlukları karşılaştırıldığında TiO_2 eklenmesi ile kristallikteki artış nedeniyle sırın kütle yoğunluğunun arttığı görülmüştür [133]. Limbach ve diğerleri Na_2O-CaO-TiO_2-SiO_2 cam sistemi içerisine %12 mole kadar TiO_2 ilavesi yapmış ve artan TiO_2 ile kütle yoğunluğunun arttığını gözlemlemiştir [134]. Mehta ve diğerlerinin porselen malzemenin mukavemetini artırmak için yapı içerisinde kütlece %0-10 TiO_2 ilave etmiştir. %0-5 oranlarında eklenen TiO_2'nin su emme ve görünür gözenek miktarını azalttığını fakat miktarın %10'a ulaştığında su emilimini artırdığını ifade etmiştir.



Şekil 4.20 TiO_2 ilave edilen numunelerin farklı sıcaklıklara ait su emme ve kütle yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.21 TiO_2 ilave edilen numunelerin farklı sıcaklıklara ait görünür gözeneklilik ve kütle yoğunluğu eğrileri

Şekil 4.21'de görünür gözeneklilik ve kütle yoğunluğu sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilmiştir. TiO_2 ilave edilen numunelerin görünür gözeneklilikleri artan sıcaklıkla 700°C'den 900°C'ye hızlı bir düşüş göstermiş ve sırasıyla % 0.244, % 0.237, % 0.231'den % 0.062, %0.006 ve %0'a düşmüştür. Numune S6'nın görünür gözenek değeri 900°C'de % 0'a düşerken, numune S4 ve S5'nin değerleri 1000°C'de % 0'a düşmüştür.

Yukarıda açıklanan veriler göz önünde bulundurulduğunda TiO_2 ilavesi ile kaplama kompozisyonlarının aynı sıcaklıklarda en düşük su emme ile yüksek kütle yoğunlukları elde edilmiştir. TiO_2 ilavesi ile hazırlanan kaplama numuneleri için optimum çalışma sıcaklığı numune S4 ve S5 için en düşük su emme değeri 1000°C pişirim sıcaklığında % 0.010, % 0.011 iken, numune S3 için en düşük su emme değeri 900°C'de % 0.005'tir. Bu su emme değerlerine karşılık gelen ve bu sıcaklıklarda en yüksek kütle yoğunluğu 1000°C'de numune S4 için 2.426 g/cm^3, numune S5 için 2.378 g/cm^3 ve 900°C'de numune S6 için 2.376 g/cm^3'tür. En düşük görünür gözeneklilik değeri ise 1000°C'de %0 ile numune S4 ve S5, 900°C

%0 ile numune S6'ya aittir. Fakat sonuçlar değerlendirildiğinde en yüksek kütle yoğunluğu, en düşük su emme ve görünür gözeneklilik değerleri 1000°C'de pişirimi yapılan numune S1'e ait olduğu görülmektedir. TiO_2 ilavesi ile hazırlanan kaplama numuneleri ile elde edilen veriler ve TiO_2 ilave edilmeden hazırlanan kaplama numunelerinin sonuçları karşılaştırıldığında sistem içerisine eklenen TiO_2 kristallik yüzdesinin artmasını sağlayarak kütle yoğunluğunun yükselmesini sağlamıştır. Görünür gözeneklilik miktarını ve su emme değerini önemli ölçüde etkilememiştir.

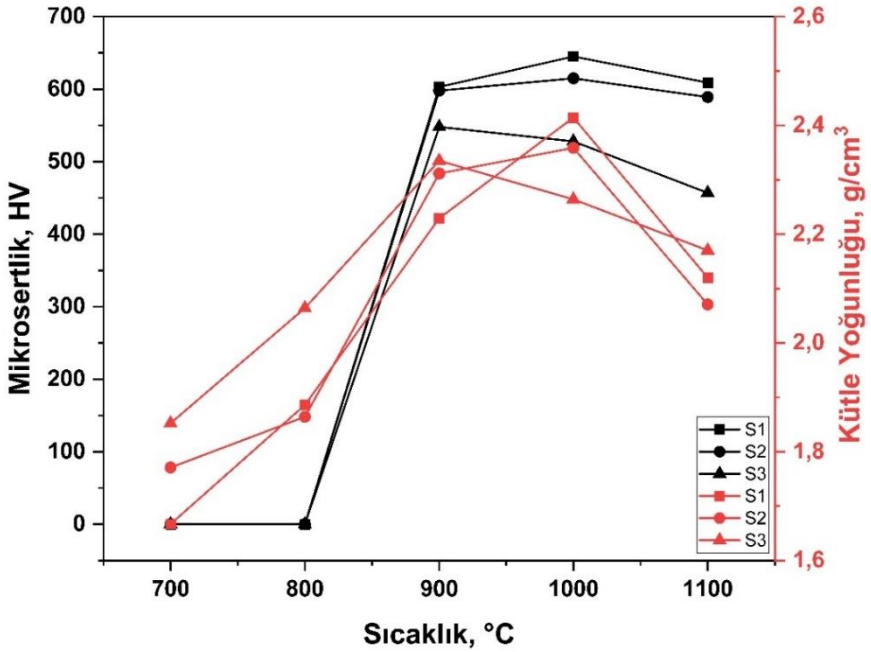
4.2.5 Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi

4.2.5.1 TiO_2 İlave Edilmeyen Numunelerin Vickers Mikrosertlik Değerlerinin İncelenmesi

Şekil 4.22 ve Tablo 4.6 numunelere ait mikrosertlik değerlerini göstermektedir. Numunelerin 700°C ve 800°C sinterleme sıcaklığında sertlik değerleri tespit edilememiştir. İyi bilinmektedir ki, düşük sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen numunelerin mikroyapıları gözenekli olduğundan ve dolayısıyla sağlıklı ölçüm sonuçları elde edilemediğinden mikro sertlik ölçümleri yapılamamıştır [135]. 900°C, 1000°C ve 1100°C de sinterlenen numunelerin parlatılmış yüzeylerinden sertlik değerleri tespit edilmiştir. Numune üzerinde elmas uç ile oluşturulan sertlik izlerinden 500 g yük altında 15s'de alınan ölçümler sonucunda hesaplanan mikro sertlik değerlerinin sinterleme sıcaklığına ve kompozisyona bağlı olarak değişimi Şekil 4.22 ve Tablo 4.6'da detaylandırılmıştır.

Tablo 4.6 Vickers ölçüm sonuçlarından elde edilen sertlik değerleri

Sıcaklık, °C	S1, HV	S2, HV	S3, HV
700	0	0	0
800	0	0	0
900	603	598	548
1000	645	615	528
1100	609	589	457



Şekil 4.22 TiO_2 ilave edilmeyen numunelerin farklı sıcaklıklara ait mikrosertlik ve kütle yoğunluğu eğrileri

Sinterleme sıcaklığının artması ile sertlik değerlerinin arttığı görülürken kompozisyon içerisinde B_2O_3 miktarının artması ile sertlik değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Ayrıca titanyum dioksit içeren numunelerin sertlik değerlerinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir.

Bu durum titanyum dioksit eklenen numunelerde küresel anataz taneciklerinin oluşumu ile açıklanabilir. Çünkü iğnemsi boromullit kristalleri mekanik özellikleri geliştirirken küresel tanecikler kristal yapının dayanımının azalmasına neden olmaktadır [136]. Küresel florapatit ve mullit kristal fazlarının eğilme dayanımının azaltılmasında kilit rol oynadığı sonucuna varılmıştır. Morfoloji, kristal parçacıkların boyutu ve miktarları gibi çeşitli parametreler cam-seramiğin mekanik mukavemetini kontrol etmektedir [136]. Literatür bulguları, FESEM analizlerinden elde edilen sonuçlar ve mikrosertlik değerleri göz önünde bulundurulduğunda camsı matris içerisinde iğnemsi boromullitik yapılar bulunduran katkısız numunelerin mekanik davranışının titanyum ilavesi ile küresel anataz taneciklerinin oluştuğu katkılı numunelerden daha iyi olduğu görülür. Ayrıca, cam ve kristal

fazların yoğunlukları, elastik modülü ve termal genleşme katsayıları arasındaki uyumsuzluk da cam-seramik yapılarda iç gerilimlere yol açabilir ve mekanik mukavemetlerini değiştirebildiği ifade edilmiştir. Aynı sıcaklıkta sinterlenen numunelerin XRD desenleri incelendiğinde iğnemsi kristal morfolojisine sahip boromullit kristallerinin S1 numunesinden S3 numunesine doğru pik şiddetlerinin azalırken sertlik değerleri de azalmaktadır. Artan sıcaklıkla ise doğru orantılı olarak boromullit kristallerinin pik şiddetleri artarken numunelerin bozulan sinterleme davranışı nedeniyle S1 ve S2 için 1000°C'den sonra S3 için ise 900°C'den sonra sertlik değerlerinin azalır. Yapılan başka bir çalışmada ise XRD deseni ile bulgular karşılaştırıldığında sıcaklığın artması ile kristalliğin azaldığı ve cam faz içeriğinin arttığını, bu durumun ise sertlik değerini azalttığı ifade edilmiştir [83].

4.2.5.2 TiO_2 İlave Edilen Numunelerin Vickers Mikrosertlik Değerlerinin İncelenmesi

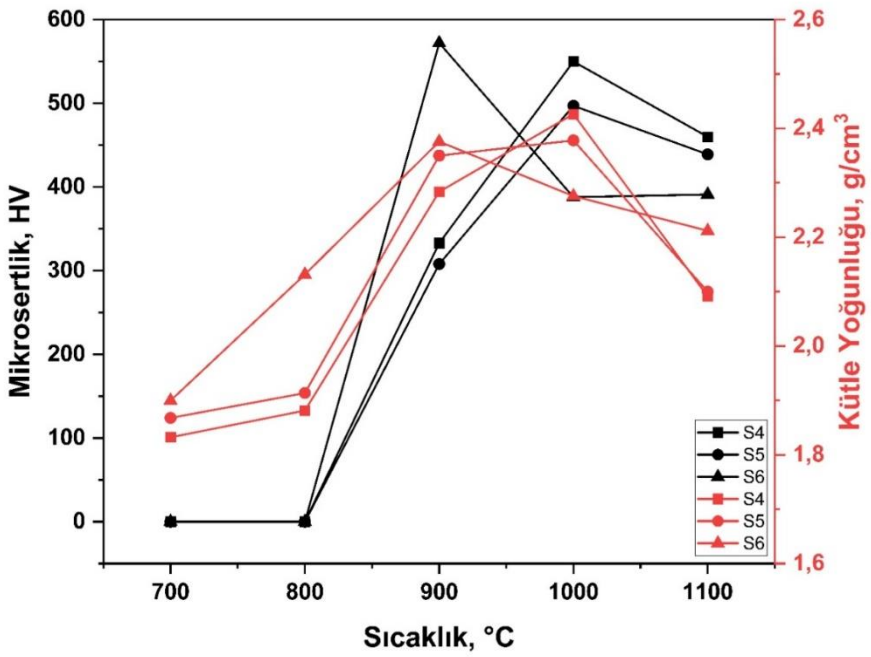
Şekil 4.23 ve Tablo 4.7'de 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C ve 1100°C'de sinterlenen numunelere ait mikrosertlik sonuçları ve yığın yoğunluk değerleri verilmiştir. Şekil incelendiğinde Vickers mikrosertlik ölçümleri sonucunda en önemli farkın sıcaklığı artması ile ortaya çıktığı ve sertliğin sıcaklık ile arttığı görülmektedir.

Ayrıca, bu numunelere ait ölçümlerde de 700°C ve 800°C sinterlenme sıcaklıklarında Vickers mikrosertlik değerinin elde edilememiştir. Bu durum farklı çalışmalar tarafından da düşük sinterlenme sıcaklığında tanelerin mikro porozlara sahip olması ve pürüzlü yüzeyde elmas piramitli girinti tespit edilememesi şeklinde kaydedilmiştir [137].

Konu ile ilgili bir diğer çalışmada ise 400°C ve 600°C arasında kaolinitin dehidroksilasyonu nedeniyle aşırı poroz metakaolinit yapının oluşması ve bu yapının zayıf mekanik özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir [138], [139]. Bununla birlikte seramik malzemelerin sinterlenme sıcaklıkları ve mikro sertlik arasında güçlü bir bağ olduğu yapılan birçok çalışma tarafından ortaya koyulmuştur [140], [141].

Tablo 4.7 Vickers ölçüm sonuçlarından elde edilen sertlik değerleri

Sıcaklık, °C	S4, HV	S5, HV	S6, HV
700	0	0	0
800	0	0	0
900	333	308	572
1000	550	497	388
1100	460	439	391



Şekil 4.23 TiO_2 ilave edilen numunelerin farklı sıcaklıklara ait mikrosertlik ve kütle yoğunluğu eğrileri

Numunelerin sinterlenme sıcaklıkları göz önüne alındığında 700°C ve 800°C sıcaklıklarının numunelerin sinterlenme sıcaklıkları altında olduğu ve Vickers sertlik değerlerinin belirlenememesini açıkça göstermektedir.

Sinterleme sıcaklığı malzemelerin yığın yoğunluğunu, faz kompozisyonu, mikroyapı özellikleri, tane büyüklüğü, kristalinitesi, porozitesi gibi birçok özelliği

etkilerken bu özellikler ise mikro sertliği önemli ölçüde etkilemektedir [137], [142], [143], [144], [145]. Sinterleme sıcaklığının artırılmasıyla kristalleşme teşvik edilirken çekirdekler kristallere dönüşebilir ve yüksek oranlarda kristal fazlar oluşur [146]. Bu nedenle Şekil 4.23 incelendiğinde sinterleme sıcaklığının artması ile mikrosertlik değerlerinin arttığı görülmektedir.

En yüksek kütle yoğunluğunun gözlemlendiği sinterleme sıcaklıklarında en iyi mikrosertlik değerlerine ulaşılmıştır. S4 ve S5 numunesi en yüksek kütle yoğunluğuna ulaştıkları 1000°C'de sırasıyla 550 HV ve 497 HV ile en yüksek mikrosertlik değerlerine ulaşmıştır. S6 numunesi ise en yüksek kütle yoğunluğuna ulaştığı 900°C'de 572 HV mikrosertlik ile pik noktasına ulaşmıştır. Sıcaklığın 1100°C'ye yükselmesi ile mikrosertlik değerlerinin hızlı bir şekilde düşerken, bu durum sıcaklığın artması ile sırın sinterlenme esnasında yapısında meydana gelen porozitenin artması, kristal yapıların azalarak camsı faza dahil olması vb. gibi etkenler sır sertliğinde düşüşe neden olmuştur [13], [145], [147]. Şekil 4.17 incelendiğinde, 1110°C ısıl işlem sıcaklığının S6 numunesinin küre davranışını gösterdiği sıcaklığa yakın olup, numune küre sıcaklığında katı ve sıvı faz karışımından oluşmaktadır [148]. Dolayısıyla içerisindeki gazlar erimiş sıvı tarafından çevrelenerek serbestçe dışarı yayılamamış ve porozite oluşumuna neden olmuştur [148]. İyi bilinmektedir ki oluşturulan kristal yapılar camsı fazdan daha iyi mekanik özelliklere sahiptirler [149].

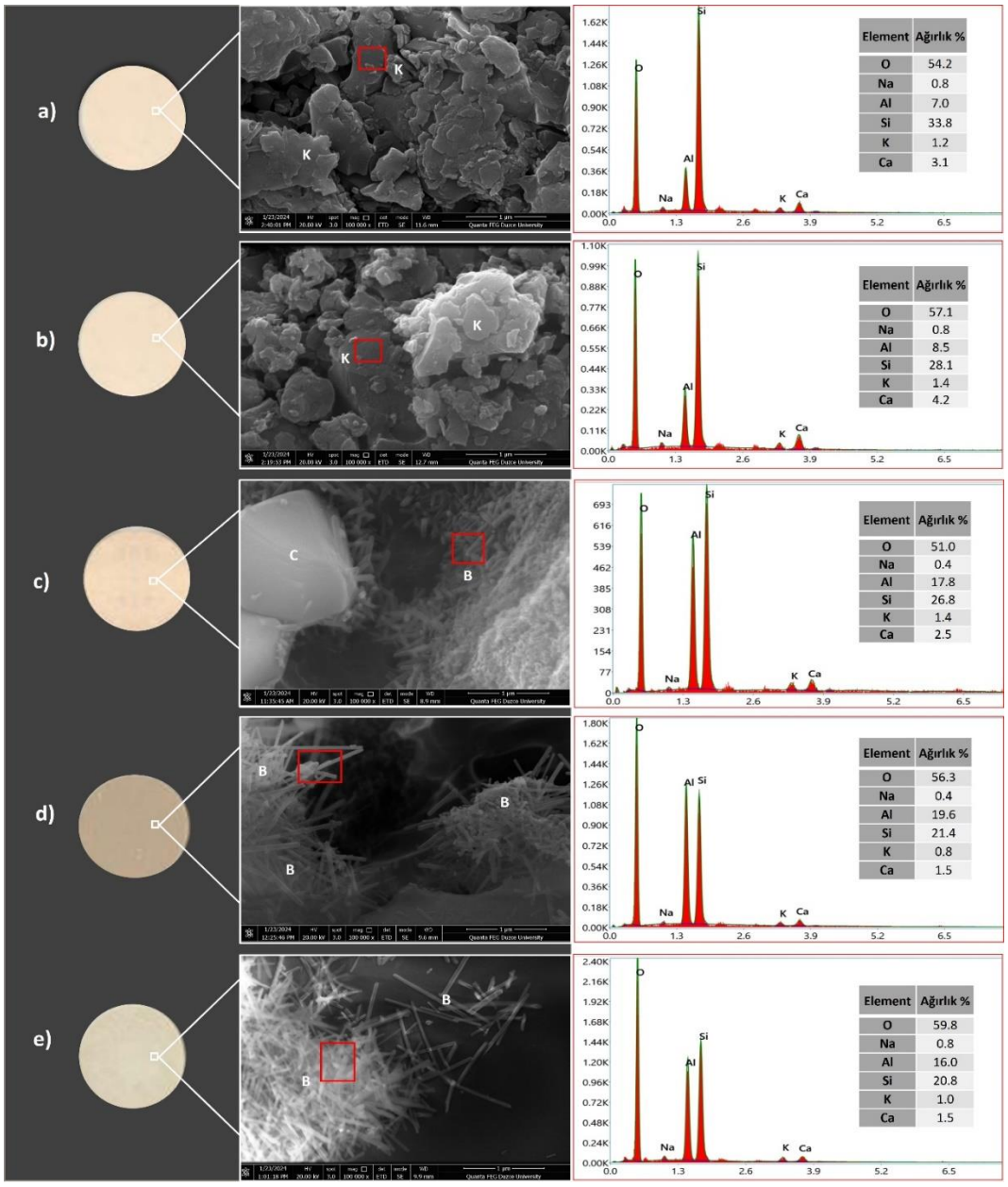
Fakat yapısında yüksek porozite ihtiva eden malzemelerin kütle yoğunlukları düşmekte ve mikrosertliğinin düşmesine neden olmaktadır [150]. Korundum minerali en yüksek mikrosertliğe sahip mineral olarak bilinirken, S4 numunesinin 700°C, 800°C ve 900°C'de yapısında korundum kristalleri bulunmasına rağmen yüksek porozite ihtiva etmesi nedeniyle mikrosertlik izinin belirlenememesine ve mikrosertliğinin düşmesine neden olmuştur [151].

4.2.6 Mikroyapı İncelemeleri

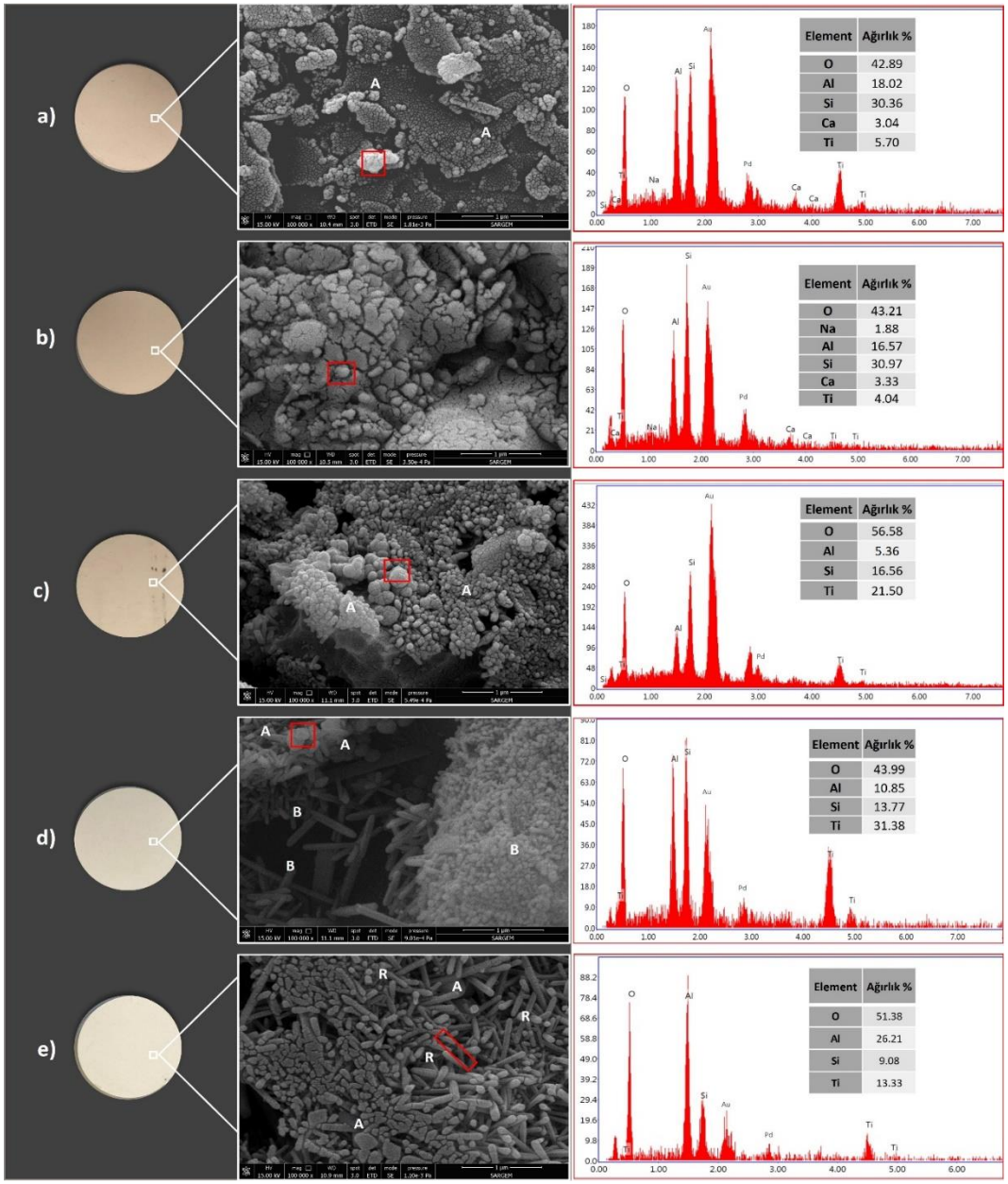
Şekil 4.24'te sinterlenme sıcaklığına bağlı olarak S1 numunesinin mikroyapısal değişimi ve EDS elementel analizi gösterilmiştir. 700°C ve 800°C'de (Şekil 4.24a-4.24b) numunelerin mikroyapısı incelendiğinde kristallerin homojen dağılıma sahip olmadığı ve tabakalar halinde bulunduğu görülür. Sinterleme sıcaklığının artması

ile mikroyapıdaki kristaller belirgin hale gelerek camsı matriste homojen bir dağılım sergilemiştir. 900°C'de altıgen şekilli korund kristali ve çubuk şekline sahip boromullit kristalleri oluşmuştur [152]. 1000°C'de boromullit kristalleri prizmatik iğne formunda camsı yapı içerisinde dağılırken sıcaklığın 1100°C'ye yükselmesi ile birbiri içerisine geçen uzun iğnemsi boromullitik yapılar tespit edilmiştir.

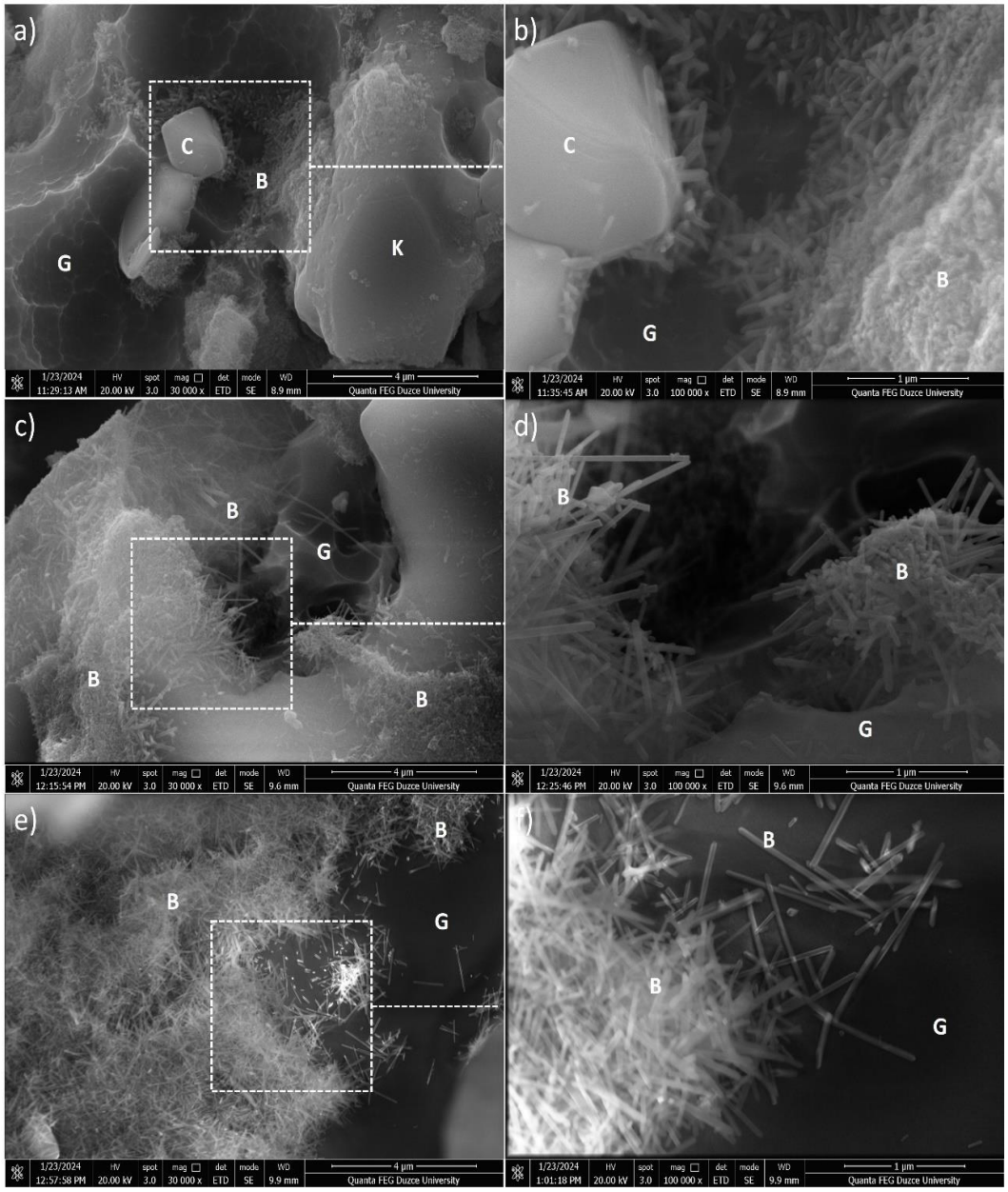
Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak titanyum ilave edilen S4 numunesinin mikroyapısal değişimi ve EDS elementel analizi Şekil 4.25'te gösterilmiştir. 700°C ve 800°C'de (Şekil 4.25a- 4.25b) kristal yapıların homojen dağılıma sahip olmadığı, tanelerin topaklanma ve kümeleşme eğiliminde olduğu görülürken sinterlenme sıcaklığı olan 900°C ve üzerindeki sıcaklıklarda kristal yapılar camsı matriste homojen dağılıma sahiptir. Anataz ve rutil kristallerinin sıcaklık ile değişimi incelendiğinde 700°C ve 800°C'de homojen dağılıma sahip olmadığı EDS spekturumunda da numune içerisinde bulunan elementlerden elektron toplaması ile anlaşılmaktadır. Anatazdan rutile dönüşüm hem deneysel koşullara hem de farklı sıcaklık ve boyutlara bağlı olarak gözlemlenmektedir [153]. Sıcaklığın 900°C'ye yükselmesi ile küresel anataz taneciklerin cam içerisinde çökeldiği görülür. Sıcaklığın artması ile 1000°C'de anataz kristal taneleri büyüyerek 1100°C'de yeniden yapılanma süreci ile çubuk şeklinde rutil kristallerine dönüşmüştür (Şekil 4.24d-4.24e). S4 numunesi içerisinde anataz tane boyutunun değişim grafiği (Şekil 4.9) ve FESEM incelemeleri de göz önüne alındığında (Şekil 4.25 ve Şekil 4.27) anataz kristallerinin 1000°C'de büyük taneler halinde bulunduğu ve 1100°C'de anataz tane boyutlarının küçülerek rutil kristal boyutlarının arttığını desteklemektedir.



Şekil 4.24 S1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi ile elde edilen mikroyapıların FESEM-SE görüntüleri ve EDS analizleri **a)**700°C **b)**800°C **c)**900°C **d)**1000°C **e)**1100°C (**B:** Boromullit, **C:** Korund, **K:** Kuvars)



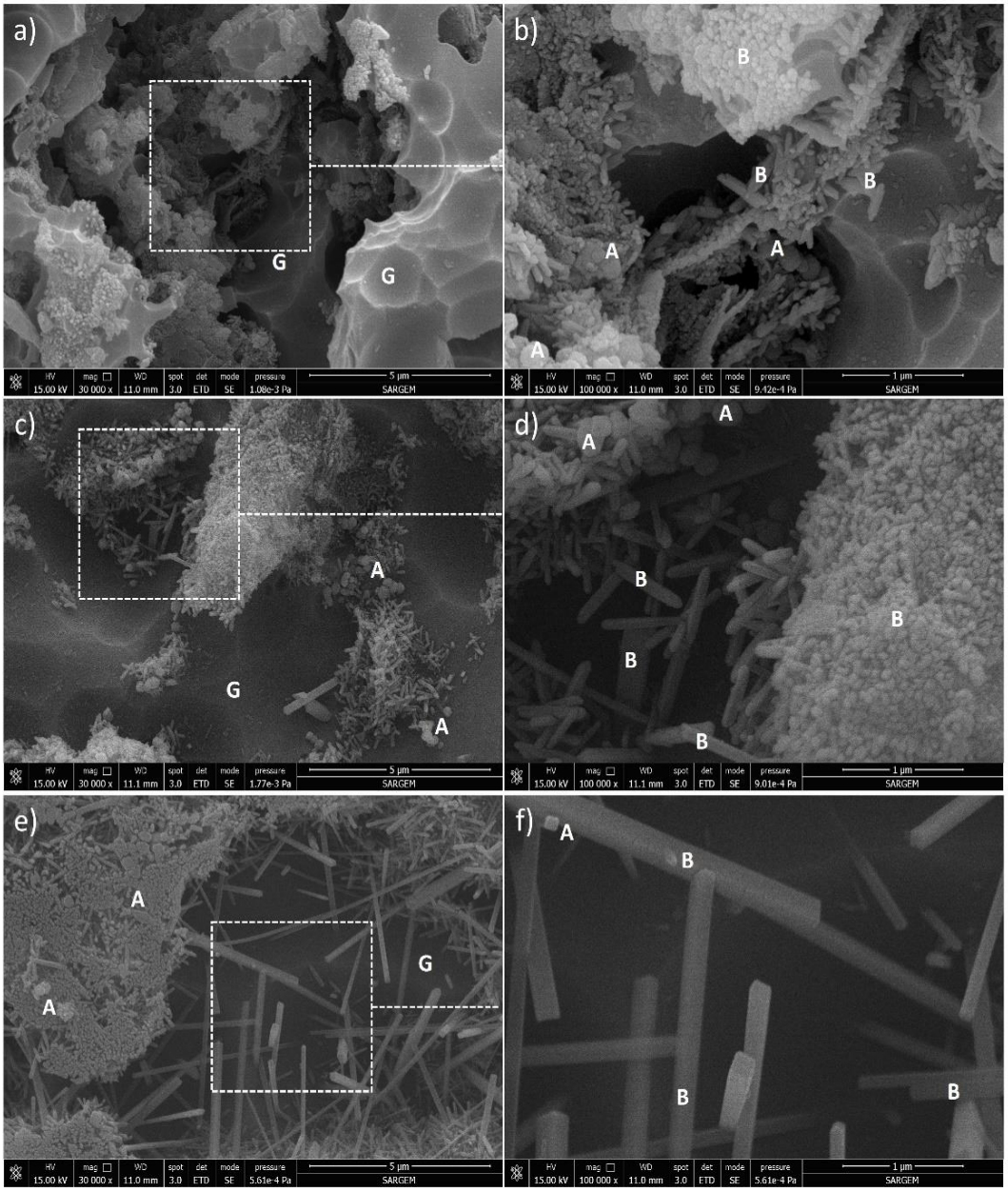
Şekil 4.25 S4 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi ile elde edilen mikroyapıların FESEM-SE görüntüleri ve EDS analizleri **a)**700°C **b)**800°C **c)**900°C **d)**1000°C **e)**1100°C (**B:** Boromullit, **A:** Anataz, **R:** Rutil)



Şekil 4.26 S1 numunesinin FESEM-SE görüntüleri **a-b)**900°C **c-d)**1000°C **e-f)**1100°C sıcaklıklarda sinterlenmesi ile elde edilen Boromullit kristallerinin mikroyapısal değişimi (**B:** Boromullit, **G:** Camsı matris, **C:** Korund, **K:** Kuvars)

Şekil 4.26'da sıcaklık değişimi ile S1 numunesinde boromullit kristallerinin kristal morfolojisinde meydana gelen değişim görülmektedir. Boromullit kristallerinin sıcaklık ile değişimi incelendiğinde mullit tipi kristal yapıların sıcaklık karşısındaki değişimi ile benzerlik göstermektedir [154]. Ayrıca karakteristik mullit tipi MO_4 zincirlerine sahip bileşikler, Al borat, borosilikat üyelerini temsil eden boromullitler basitçe "mullit tipi bor bileşikleri" olarak adlandırılmaktadır [15].

900°C'de boromullit camsı matris içerisinde çubuksu şekilde dağılırken 1000°C'de camsı yapı içerisinde prizmatik iğneler şeklinde ve kristallerin büyüyerek dağıldığı görülmektedir. Sıcaklığın 1100°C yükselmesi ile camsı yapı içerisinde boyutları ortalama 1 µm'na kadar uzamış, tek tip kristallerden oluşan prizmatik iğne (ikincil mullit) şekline sahip boromullit kristalleşmesinin ilerleyişi görülmektedir [46].



Şekil 4.27 S4 numunesinin FESEM-SE görüntüleri a-b) 900°C c-d) 1000°C e-f) 1100°C sıcaklıklarda sinterlenmesi ile elde edilen Boromullit kristallerinin mikroyapısal değişimi (**B:** Boromullit, **G:** Camsı matris, **A:** Anataz)

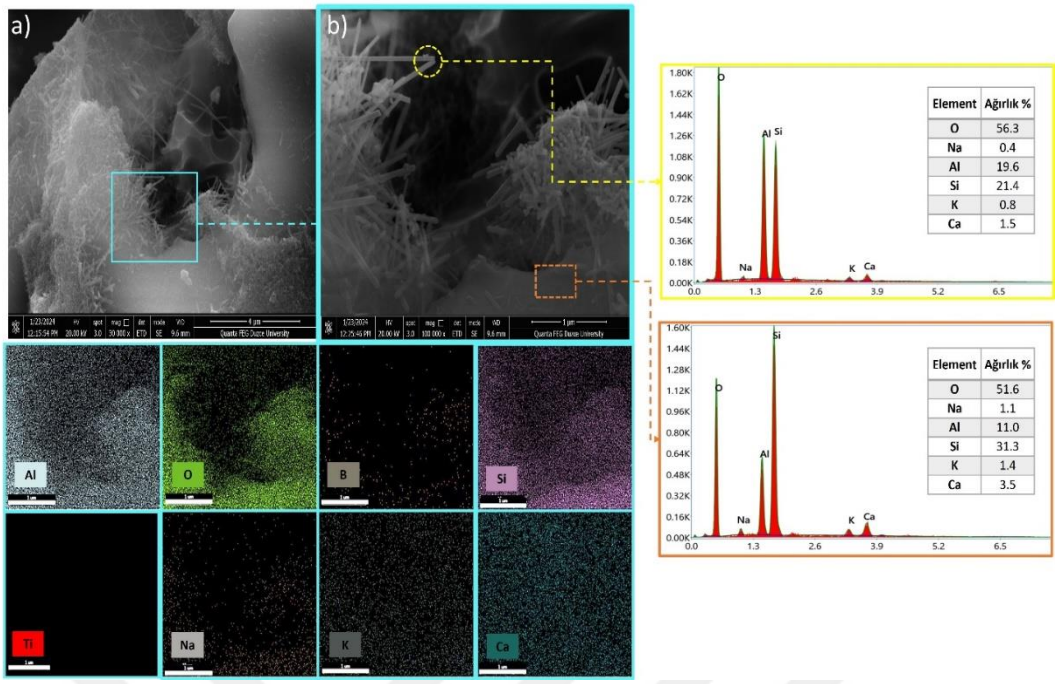
Şekil 4.27'de sıcaklık değişimi ile S4 numunesinde boromullit kristallerinin kristal morfolojisinde meydana gelen değişim ve dağlama kaynaklı dağlama çukurları görülmektedir. 900°C'de boromullit camsı matris içerisinde şekilsiz plaka benzeri (birincil mullit) şekilde dağılırken 1000°C'de camsı yapı içerisinde çubuksu şekilde ve kristal tanelerinin büyüyerek dağıldığı görülmektedir. Sıcaklığın 1100°C yükselmesi ile camsı yapı içerisinde boyutları ortalama 2-3 μm'na kadar uzamış, tek tip kristallerden oluşan prizmatik iğne (ikincil mullit) şekline sahip boromullit kristalleşmesinin ilerleyişi görülmektedir [46]. Literatürde porselen yapıda rutil formundaki TiO_2'nin varlığı iğnemsi mullitik yapıların (ikincil mullit) oluşumunu desteklediği belirtilmiştir [155]. Burada da dikkat çekmektedir ki, 1100°C'de rutil kristallerinin varlığı ile boromullit kristalleri prizmatik iğne şeklindeki kristal formundadır.

Görüldüğü üzere, kristallerin uzunluk ve genişlikleri sıcaklıkla değişen önemli bir parametre iken fiziksel ve mekanik davranışları incelendiğinde üzerinde önemli etkiye sahiptir. Mullitik yapılar, yüksek mekanik mukavemet ve kararlı kimyasal ve fiziksel özellikler gibi çeşitli avantajlara sahip bir kristal yapıya sahiptir. Fakat sırın sinterleme davranışında meydana gelen bozulmalar nedeni ile mekanik özelliğinin bozulmasına neden olduğu bildirilmiştir [13]. 1100°C'de boromullit kristallerinin varlığının artması ve boyca uzamasına rağmen sinterleme davranışında meydana gelen bozulma mikrosertlik değerinde azalmaya neden olmuştur.

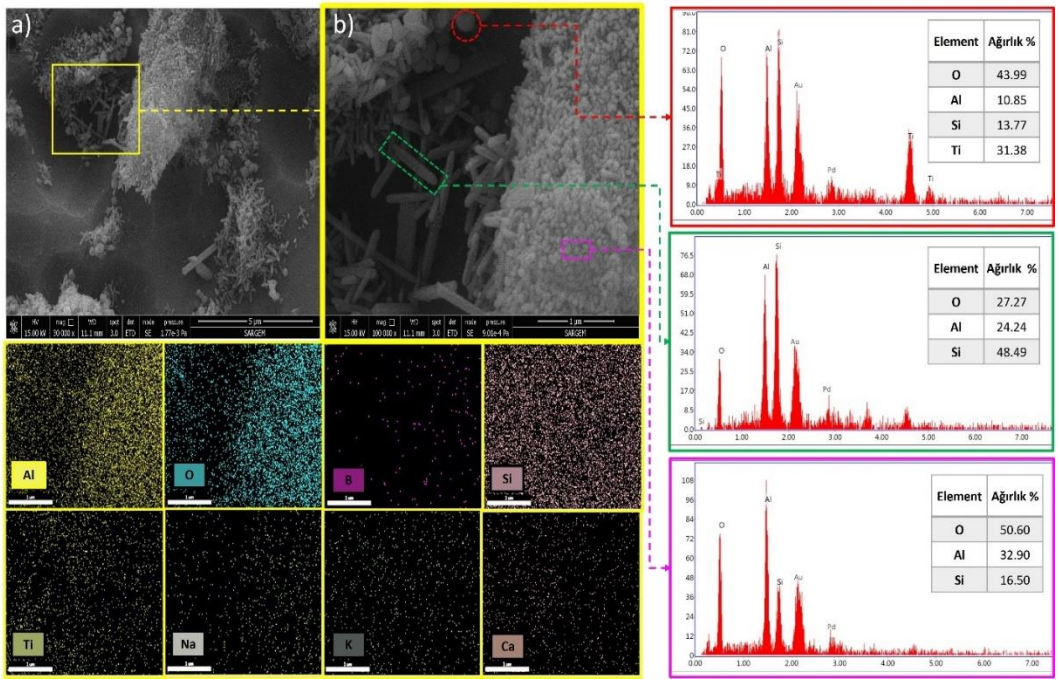
Şekil 4.28 ve 4.29 farklı büyütmelerde S1 numunesi ve içerisine TiO_2 ilave edilen S4 numunesine ait FESEM görüntülerini gösterirken 100 000X büyütmelerine ait Al, O, B, Si, Ti, Na, K ve Ca atomlarının varlığını gösteren EDS spektrumlarını ve EDS element haritalamasını göstermektedir. EDS spektrumunda boromullit kristallerine ait B atomlarının varlığı belirlenemezken element haritalama ile B atomlarının varlığı ve yoğunluğu her iki numune için açıkça ortaya koyulmuştur [156]. Şekil 4.28'de 30 000X büyütmede verilen mikroyapı içerisinde camsı yapıda dağılmış boromullit kristalleri ve dağlama işlemi sonrasında ortaya çıkarılan iğnemsi boromullit kristallerinin varlığı görülür. EDS spekturumunda B atomlarına ait pik gözlemlenmezken haritalama metodu ile B atomlarının varlığı ortaya koyulmuştur. Bununla birlikte Şekil 4.28b'de sarı kesikli çizgi ile gösterilen

spektrumda kütle oranı boromullit kristali üzerinden belirlendiğinde O, Al, Si oranları sırasıyla %56.3, %19.6 %21.4 analiz edilmiş ve camsı yapıda %0.4 Na, %0.8 K ve %1.5 Ca atomlarının varlığı tespit edilmiştir. Şekil 4.28b'de turuncu kesikli çizgi ile camsı yapının EDS spektrumları ve kütlesel yüzdeleri gösterilmiştir.

Şekil 4.29'te ise S4 numunesinin mikroyapı görüntüsü incelendiğinde 30 000X büyütmede camsı yapıda dağlama çukurları ile boromullit kristallerinin farklı tane boyutlarında dağılımı ve anataz kristallerinin varlığı görülmektedir. Boromullit kristallerine ait tanelerin bulunduğu alan ve yoğunlukları da göz önünde bulundurulduğunda EDS spektrumunda farklı O, Al, Si kütle oranları toplandığı görülür. Şekil 4.29b'de yeşil kesikli çizgi ile gösterilen spektrumda kütle oranı tek kristal üzerinden belirlendiğinde O, Al, Si oranları sırasıyla %27.27, %24.24, %48.49 iken turuncu çizgi ile gösterilen spektrumda kütle oranı boromullit kristallerinin yoğunluğunun arttığı alandan belirlendiğinde sırasıyla %50.60, %32.90 ve %16.50 olduğu görülmektedir. Bu durum element haritasında Al, O, ve B elementlerinin dağılımının benzer şekilde dağılıma sahip olması boromullit kristallerinin varlığını doğrulamaktadır. Grew et al. Boromullit kristallerinin yaygın olarak sillimanit içerisinde yalnızca geri saçılmış elektron görüntülerinde çözülebilen ince bir ara büyüme oluşumunu ifade ederken Buick et al. çalışmasında geri saçılan elektron görüntülerinde prizmatik şekilde 0.4 mm'e kadar uzayan prizma demetleri oluşturduğunu ifade etmiştir [49], [50]. Ayrıca, camsı matris içerisinde Si, Na, K ve Ca atomlarının homojen dağılımı haritada görülürken Ti atomları anataz kristallerinin olduğu bölgelerde daha yoğun olduğu görülmektedir.



Şekil 4.28 S1 numunesinin 1000°C'de sinterlenmesi ile mikroyapısal değişime ait FESEM-SEM görüntüleri ve EDS analizine ait element haritası ve elementel kompozisyonu **a)**30 000X büyütme **b)**100 000X büyütme

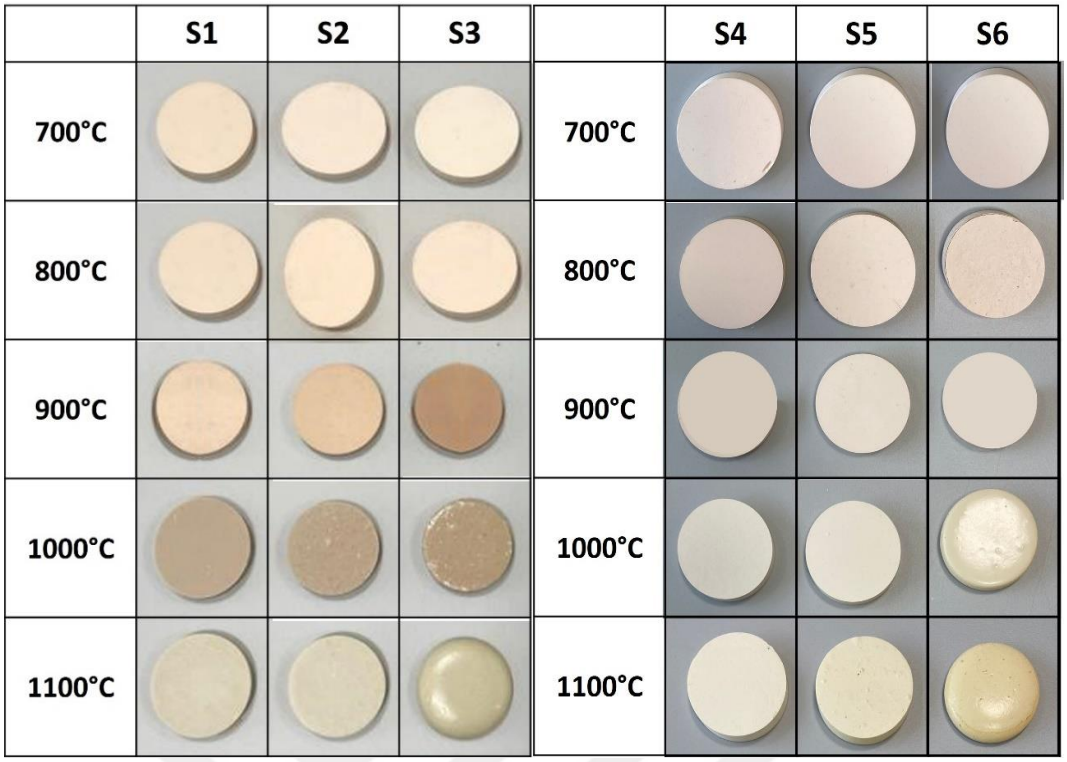


Şekil 4.29 S4 numunesinin 1000°C'de sinterlenmesi ile mikroyapısal değişime ait FESEM-SEM görüntüleri ve EDS analizine ait element haritası ve elementel kompozisyonu **a)**30 000X büyütme **b)**100 000X büyütme

4.2.7 Optik Özelliklerin İncelenmesi

Şekil 4.30 numunelerin sıcaklık karşısındaki renk değişimlerini, Tablo 4.8 ve Tablo 4.9 CIELab sisteminde L*, a*, b* renk koordinatlarına ait değerleri göstermektedir. 700°C'de pişirimi yapılan numuneler karşılaştırıldığında kil miktarının azalması ile kil içerisinde impürite olarak bulunan Fe_2O_3 ve TiO_2 miktarının azalması ile tüm numunelerde L* değerinin yükseldiği, a* ve b* değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. TiO_2 içermeyen numunelerde L* değerinin 85.70'ten 89.44'e yükseldiği, a* değerinin 5.41'den 4.04'e, b* değerinin ise 11.07'den 9.64'e düştüğü görülmektedir. TiO_2 içeren numunelerde L* değerinin 88.95'ten 91.27'ye yükseldiği, a* değerinin 4.67'den 3.32'ye, b* değerinin ise 9.84'ten 7.89'a düştüğü görülmektedir. Ayrıca TiO_2 ilave edilmesiyle opaklık değerlerinde meydana gelen yükselme trendi hem yüzeye ait görüntülerden hem de L*, a*, b* renk koordinatlarından açıkça görülmektedir.

Sıcaklığın 700°C'den 800°C'ye yükselmesi ile sinterlenme sıcaklıkları yüksek olan numune S1, S2, S4 ve S5'in renk değişimlerinde majör bir değişim gözlemlenmez iken sinterlenme sıcaklığı düşük olan numune S3'ün beyazlık değeri 89.44'ten 85.08'e düşüş, a* değeri 4.04'ten 5.88'e ve b* değeri 9.64'ten 11.70'ye artış göstermiştir. S3 içerisine TiO_2 ilave edilen S6 numunesinde de benzer renk değişim davranışı gözlemlenmiştir. Numune S6'nın beyazlık değeri 91.27'den 88.87'ye düşüş, a* değeri 3.32'den 4.45'e ve b* değeri 7.89'dan 9.22'ye artış göstermiştir. S1, S2 ve S3 numunelerinde meydana gelen keskin renk değişimlerinin numunelerin sinterlenme ve üzeri sıcaklıklarında meydana geldiği Şekil 4.30'dan açıkça görülmektedir.



Şekil 4.30 Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin renk değişimleri

TiO_2, ilave edildiği numunelerde opaklaştırıcı ajan olarak görev almış ve ısıl işlem sıcaklığının yükselmesi ile numunelerin içerisinde gözlemlenen anataz kristallerinin rutil kristallerine dönüşmesi ile sarılık değerleri hızlı bir şekilde artmıştır [157]. Mavi-beyaz renk küçük yuvarlak anataz kristalleri ile ilişkilendirilirken anataz kristallerinin büyük rutil kristallerine dönüşmesi ile sarı renk oluşumu ilişkilendirilmiştir [54]. Bu durum 1100°C'de anataz kristallerinin önce numune S6'da tamamen rutil kristallerine dönüşmesi ile kanıtlanmaktadır. Numune S6'nın tamamen anataz kristalleri içerdiği 900°C'de L* değeri 86.74, a* değeri 3.40, b* değeri 9.77 iken, tamamen rutil kristalleri içerdiği 1100°C'de L* değeri 87.08, a* değeri 1.40, b* değeri 21.74 olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte bir diğer önemli nokta ise numunelerde rutil kristallerinin maksimum boyuta ulaştığı (Şekil 4.9) sıcaklıklarda sarılık değerlerinin en yüksek değere sahip olmasıdır (Tablo 4.9). Diğer yandan numunelerde artan Al_2O_3 miktarı ile anataz-rutil dönüşüm sıcaklığı geciktirilmiş ve sarılık değerinin artışının önüne geçilmiştir. Rutil dönüşümünün önüne geçerek sarılığın ortadan kaldırılması ile seramik sağlık gereçleri üzerinde $CaCO_3$-TiO_2 kompozit bazlı sır geliştirilmiş, titanat oluşumu

teşvik edilmiş ve rutil oluşumu engellenmiş buna bağlı olarak beyaz renkte sır yüzeyi elde edilmiştir [158].

Tablo 4.8 TiO_2 ilave edilmeyen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen renk ölçümlerinin L*, a*, b* renk koordinatlarında sayısal ifadeleri

Numune	700°C			800°C			900°C			1000°C			1100°C		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
S1	85.70	5.41	11.07	86.32	6.18	11.99	82.68	6.84	12.48	72.37	4.31	10.18	77.52	0.58	9.78
S2	87.41	4.76	10.62	85.93	6.11	11.95	77.63	8.02	13.82	69.62	3.55	10.25	77.32	-0.29	9.80
S3	89.44	4.04	9.64	85.08	5.88	11.70	68.60	8.55	14.43	68.75	3.46	11.72	75.26	-0.48	10.76

Tablo 4.9 TiO_2 ilave edilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen renk ölçümlerinin L*, a*, b* renk koordinatlarında sayısal ifadeleri

Numune	700°C			800°C			900°C			1000°C			1100°C		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
S4	88.35	4.69	9.84	89.24	4.71	9.71	88.11	4.57	9.58	88.33	1.28	8.88	90.13	-0.01	13.30
S5	89.84	3.97	9.11	89.92	4.28	9.17	87.61	4.29	9.25	89.44	0.86	10.68	88.03	0.39	16.87
S6	91.27	3.32	7.89	88.87	4.45	9.22	86.74	3.40	9.77	89.56	0.88	16.13	87.08	1.40	21.74

5
SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında düşük sıcaklıklarda boromullit sisteminde kristallenebilen, değişen Al_2O_3 ve B_2O_3 oranlarına üç adet cam-seramik sır ve içerisine TiO_2 ilavesi ile elde edilen altı adet kompozisyon incelenmiştir. Bununla birlikte kompozisyonlara ilave edilen TiO_2'nin anataz-rutil dönüşümü ve kristal boyutu değişimi, su emme, kütle yoğunluğu, görünür porozite, mikrosertlik ve optik davranışı, ısıl davranışı ve mikroyapı üzerindeki etkileri 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C ve 1100°C'de ısıl işlem uygulanarak detaylı bir şekilde incelenmiştir.

- Al_2O_3 oranındaki artış ve B_2O_3 oranındaki azalma, 2θ:26°-27°'de genişleyen boromullit kristallerinin pik şiddetini artırırken, sıcaklığın artması ile pikler daha da güçlenmiştir. Ayrıca FESEM-EDS görüntülerinde görüldüğü gibi şekilsiz plaka benzeri ve çubuk benzeri boromullit kristalinin prizmatik iğne kristaline ve küresel anataz kristallerinin çubuk şeklindeki rutil kristallerine dönüşümünde sıcaklığın itici güç olduğu gözlemlenmiştir.
- Genel olarak incelenen bileşimlerin ısı mikroskobu analizi sonucunda elde edilen karakteristik noktalar incelendiğinde B_2O_3 oranının artması ve TiO_2 ilave edilmesi kompozisyonlara ait sinterlenme sıcaklığını düşürmüştür. TiO_2 ilave edilen numunelerde B_2O_3 oranının artması rutil kristal oluşumunu hızlandırmış ve XRD desenleri göz önünde bulundurulduğunda faz geçiş sıcaklığını düşürdüğü görülmüştür. Öte yandan Al_2O_3 oranının artması kompozisyonların sinterlenme sıcaklığını artırırken anataz rutil dönüşümünü geciktirmiştir.
- Anatazın rutile dönüşümünün yeniden yapılanma sürecinde korund kristallerinin varlığı anataz kristal boyutu büyümesini geciktirmiştir. Ayrıca B_2O_3 oranındaki artış albit kristallerine ait pikleri keskinleştirirken, sıcaklığın artması ile rutil kristallerinin oluşumu hızlanarak ve albit oluşumunun engellenmesine neden olmuştur.
- Albit fazının varlığı sıvı fazın oluşmasını kolaylaştırırken albit fazının gözlemlendiği sıcaklıklarda S1, S2, S4 ve S5 numunelerinde 1000°C'de S3

ve S6 numunelerinde ise 900°C'de en düşük su emme ve görünür gözeneklilik değerleri ile en yüksek kütle yoğunluğu değerlerine ulaşılmıştır.

- En iyi mikrosertlik değerleri ise en yüksek kütle yoğunluğunun gözlemlendiği sinterleme sıcaklıklarında sergilenmiştir. Katkısız numunelerde S1 ve S2 1000°C'de 645 HV, 615 HV ve S3 900°C'de 548 HV değerlerine ulaşmıştır. TiO_2 ilave edilen numunelerde ise S4 ve S5 1000°C'de 550 HV, 497 HV ve S6 900°C'de 572 HV değerlerine ulaşmıştır. TiO_2 ilave edilen numunelerde yapıda bulunan küresel anataz tanecikleri ve çubuksu rutil kristalleri nedeniyle mikrosertlik değerlerinin düşmesine neden olmuştur. Bu durum literatürden elde edilen veriler ve FESEM görüntülemeleri ile elde edilen görüntüler ile ortaya koyulmuştur. Ayrıca numunelerin sinterleme davranışında gözlemlenen bozulmalar mikrosertlik değerinin düşmesine neden olmuştur. Bu nedenle mekanik davranışı iyileştirilmek istenen veya iyi olması hedeflenen malzeme tasarım süreçlerinde sinterlenme davranışları da göz önünde bulundurulmalıdır.
- Kompozisyon içerisine ilave edilen TiO_2 opaklaştırıcı özelliğinin yanı sıra numune kompozisyonu ve sıcaklığında etkisi ile polimorflarının optik özellikler üzerine önemli bir etkisinin olduğu ortaya koyulmuştur. Rutil kristallerinin maksimum boyuta ulaştığı sıcaklıklarda ve yapıda tamamen rutil kristallerinin gözlemlendiği kompozisyon ve sıcaklıkta sarılık (+b*) değerleri en yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca sırın Al_2O_3 içeriği arttırıldığında anataz-rutil dönüşümü ertelenir ve sarılık değerinin artması engellenir. Ayrıca elde edilen veriler ışığında TiO_2'nin opaklaştırıcı olarak kullanılmak istendiği çalışmalarda kompozisyonların sinterlenme sıcaklığının artırılması ile anataz-rutil dönüşümünün geciktirileceği, buna bağlı olarak sarılık değerindeki artışında önüne geçilebileceği veya engellenebileceği öngörülmektedir.
- Yapıdaki fonksiyonel grup değişimleri incelendiğinde camsı yapıya ait 120cm^{-1}-850 cm^{-1} Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimine atfedilen geniş bandın sıcaklık ile şiddetinin azalarak eğri davranışının daha genişlediği görülmüştür. Kompozisyon içerisinde B_2O_3 ve Al_2O_3 miktarlarının

değişmesi numunelere ait absorbans bant genişlikleri veya yüksekliklerinde önemli değişikliklere neden olmasa da sıcaklığın artması ile absorbans bantlarının genişliklerinin arttığı ve yoğunlukları azaldığı gözlemlenmiştir. Fakat kompozisyon içerisinde bulunan TiO_2'nin etkisi FTIR eğrilerinde açıkça görülmüş ve sinterlenme sıcaklıklarında düşüşe neden olduğu eğrilerin davranışı ile de desteklenmiştir. S4 numunesinin 900°C'de ve S1 numunesinin 1100°C'de eğri davranışlarının birbirine benzediği, S5 numunesinin 1000°C'de ve S2 numunesinin 1100°C'de eğri davranışlarının birbirine benzediği, S6 numunesinin 1000°C'de ve S3 numunesinin 1100°C'de eğri davranışlarının birbirine benzediği görülmüştür.

KAYNAKÇA

[1] R. Rawlings, J. Wu, and A. Boccaccini, “Glass-Ceramics: Their Production from Wastes—A Review”, *Journal of Materials Science,* vol. 41, pp. 733–761, Feb. 2006, doi: 10.1007/s10853-006-6554-3.

[2] G. Cardoso de Souza-Dal Bó, M. D. Bó, and A. M. Bernardin, “Reuse of laminated glass waste in the manufacture of ceramic frits and glazes”, *Materials Chemistry and Physics,* vol. 257, p. 123847, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123847.

[3] J. M. F. Navarro, El vidrio. Editorial CSIC-CSIC Press, 2003.

[4] X. Xu, A. Li, J. Wu, Y. Yin, S. Ma, and J. Yuan, “Effect of zirconia addition amount in glaze on mechanical properties of porcelain slabs”, *Ceramics International,* Mar. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.03.131.

[5] F. Gol et al., “Reuse of glass waste in the manufacture of ceramic tableware glazes”, *Ceramics International,* vol. 47, no. 15, pp. 21061–21068, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.04.108.

[6] Z. M. Migaszewski, A. Gałuszka, S. Dołęgowska, and A. Michalik, “Glass microspheres in road dust of the city of Kielce (south-central Poland) as markers of traffic-related pollution”, *Journal of Hazardous Materials,* vol. 413, p. 125355, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125355.

[7] J. L. Amorós, E. Blasco, C. Feliu, and A. Moreno, “Effect of particle size distribution on the evolution of porous, microstructural, and dimensional characteristics during sinter-crystallisation of a glass-ceramic glaze”, *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 572, p. 121093, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121093.

[8] J. L. Amorós, E. Blasco, A. Moreno, C. Feliu, A. O. Boschi, and N. Marín, “Improvement of the mechanical and aesthetic properties of a coating by inkjet technology”, *International Journal of Applied Ceramic Technology,* vol. 18, no. 3, pp. 937–946, 2021, doi: 10.1111/ijac.13710.

[9] J. Amorós, E. Blasco, A. Moreno, N. Marín, and C. Feliu, "Sinter-crystallisation kinetics of a SiO_2–Al_2O_3–CaO–MgO–SrO glass-ceramic glaze", *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 532, p. 119900, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.119900.

[10] J. Rincón and M. Romero, “Glass–Ceramic Glazes for Ceramic Tiles: A Review”, *Journal of Materials Science,* vol. 47, pp. 553–582, Jan. 2012, doi: 10.1007/s10853-011-5981-y.

[11] J. Ma. Rincon, “Principles of Nucleation and Controlled Crystallization of Glasses”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering,* vol. 31, no. 3–4, pp. 309–357, Mar. 1992, doi: 10.1080/03602559208017751.

[12] S. Wang et al., “Anorthite-based transparent glass-ceramic glaze for ceramic tiles: Preparation and crystallization mechanism”, *Journal of the European*

Ceramic Society, vol. 42, no. 3, pp. 1132–1140, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.11.036.

[13] Y. Long, H. Huang, M. Lv, K. Guan, and C. Peng, "Preparation of transparent glaze enhanced by mullite crystals with branched architecture", *Materials Letters*, vol. 335, p. 133808, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.matlet.2022.133808.

[14] C. Su, Y. Zhang, L. Wang, S. Zhang, and Q. Wang, "Mechanical properties of reinforced porcelain slabs with mullite whiskers introduced by aluminum silicate fiber", *Ceramics International*, vol. 48, no. 13, pp. 18909–18917, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.03.171.

[15] M. Fisch, "Crystal Chemistry of Boron-Bearing Mullite-Type Compounds", PhD Thesis, Universität Bern, Bern, 2011. doi: 10.24442/boristheses.1020.

[16] G. Werding and W. Schreyer, "Experimental studies on borosilicates and selected borates", *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 33, no. 1, pp. 117–163, Jan. 1996.

[17] G. D. Gatta, P. Lotti, M. Merlini, H.-P. Liermann, and M. Fisch, "High-Pressure Behavior and Phase Stability of Al_5BO_9, a Mullite-Type Ceramic Material", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 8, pp. 2583–2592, Aug. 2013, doi: 10.1111/jace.12411.

[18] H. Lührs, R. X. Fischer, and H. Schneider, "Boron mullite: Formation and basic characterization", *Materials Research Bulletin*, vol. 47, no. 12, pp. 4031–4042, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.08.064.

[19] R. Yixiao, F.-Z. Dai, H. Xiang, X. Wang, L. Sun, and Y. Zhou, "Mechanical and Thermal Properties of Light Weight Boron-mullite Al_5BO_9", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 103, Jun. 2020, doi: 10.1111/jace.17313.

[20] S. Sun et al., "A zirconium-free glaze system for sanitary ceramics with SiO_2-$CaCO_3$-TiO_2 composite opacifier containing anatase: Effect of interface combination among SiO_2, $CaCO_3$ and TiO_2", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 42, no. 5, pp. 2523–2534, May 2022, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.069.

[21] H. Zhan et al., "Formation mechanism of titania based opacified glaze with novel core-shell nanostructure", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, no. 4, pp. 1668–1674, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.12.013.

[22] E. Kumi-Barimah, R. Penhale-Jones, A. Salimian, H. Upadhyaya, A. Hasnath, and G. Jose, "Phase evolution, morphological, optical and electrical properties of femtosecond pulsed laser deposited TiO_2 thin films", *Sci Rep*, vol. 10, p. 10144, Jun. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-67367-x.

[23] E. I. Cedillo-González, P. Chierici, M. Buttazzo, C. Siligardi, E. Blasi, and A. Ardizzoni, "Correlating the physico-chemical properties of two conventional glazed porcelain stoneware tiles in relation to cleanability and sanitization", *Mater Today Commun*, vol. 34, p. 105191, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.105191.

[24] J. J. Reinosa, E. Enríquez, V. Fuertes, S. Liu, J. Menéndez, and J. F. Fernández, “The challenge of antimicrobial glazed ceramic surfaces”, *Ceramics International*, vol. 48, no. 6, pp. 7393–7404, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.12.121.

[25] A. L. da Silva, M. Dondi, M. Raimondo, and D. Hotza, “Photocatalytic ceramic tiles: Challenges and technological solutions”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, no. 4, pp. 1002–1017, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.039.

[26] H. Su, C. Peng, and J. Wu, “Effects of composition on the phase transformation behavior of anatase TiO_2 in photocatalytic ceramics”, *Materials Research Bulletin*, vol. 48, no. 11, pp. 4963–4966, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.materresbull.2013.07.033.

[27] H. Zhao, C. Peng, M. Wu, M. Lv, and J. Wu, “A crystallization method for preparation of anatase-based glass-ceramic glaze”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, no. 4, pp. 1725–1729, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.027.

[28] C. Byrne, “Anatase to Rutile Transition in Titanium Dioxide Photocatalytic Nanomaterials”, PhD Thesis, Institute of Technology, 2019

[29] P. Periyat, S. C. Pillai, D. E. McCormack, J. Colreavy, and S. J. Hinder, “Improved high-temperature stability and sun-light-driven photocatalytic activity of sulfur-doped anatase TiO_2”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 20, pp. 7644–7652, May 2008, doi: 10.1021/jp0774847.

[30] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide”, *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 32, no. 1, pp. 33–177, Jan. 2004, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.

[31] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, “Review of the anatase to rutile phase transformation”, *J Mater Sci*, vol. 46, no. 4, pp. 855–874, Feb. 2011, doi: 10.1007/s10853-010-5113-0.

[32] Y. Lirong, L. Xiaoyu, W. Chunmei, L. Zhigang, and F. Xiaoxin, “Influence of calcination temperatures on the anatase and rutile mixed phase composition and photocatalytic activity of the carbon doped mesoporous TiO_2”, *Optical Materials*, vol. 133, p. 112997, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112997.

[33] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, and K. J. D. MacKenzie, “Effect of Silica Additive on the Anatase-to-Rutile Phase Transition”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 7, pp. 1591–1596, 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00882.x.

[34] I. Brautović, “ZnO-Al_2O_3-SiO_2 glass ceramics: Influence of composition on crystal phases, crystallite size and appearance”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Jan. 2021,

[35] S. Singh and K. Singh, “Nanocrystalline glass ceramics: Structural, physical and optical properties”, *Journal of Molecular Structure*, vol. 1081, pp. 211–216, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.molstruc.2014.10.018.

[36] M. Shekhawat, “A review paper on Glass-Ceramics”, *Int. J. Mater. Phys*, 2015, 6.1: 1-6. Jan. 2015.

[37] P.W. McMillan, Glass-Ceramics, Second Edition. 1979.

[38] Zafer Yavuz Merkit, “Doğal Hammaddelerden ve Atıklardan Korozyona Dayanıklı CaO-Al_2O_3-SiO_2 (CAS) Cam Seramiklerin Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2016.

[39] Utku Kıvanç Kurtkapmaz, “CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 (CMAS) cam seramik sisteminin mikroyapısal ve radyoaktif kalkanlama özeliklerine B_2O_3, BaO, PbO ve SrO katkılarının etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2018.

[40] Suna Çetin, “Deli Halil (Osmaniye) Bazaltik Pomzalarının Cam Seramik Yapımında Kullanım Olanakları ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, 2012.

[41] Begüm Yüksel, “%20–35–50 LAS4 İçeren LS2-LAS4 Camlarının Kontrollü Kristalizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2007.

[42] M. G. Rasteiro, T. Gassman, R. Santos, and E. Antunes, “Crystalline phase characterization of glass-ceramic glazes”, *Ceramics International*, vol. 33, no. 3, pp. 345–354, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.ceramint.2005.10.002.

[43] F. Torres, E. Parra, and J. Alarcón, “Effect of Boron Oxide on the Microstructure of Mullite-Based Glass–Ceramic Glazes for Floor-Tiles in the CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2 System”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, pp. 2285–2292, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.04.020.

[44] D. J. Duval, S. H. Risbud, and J. F. Shackelford, “Mullite”, *in Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, 2008, pp. 27–39. doi: 10.1007/978-0-387-73362-3_2.

[45] P. G. Iglesia, O. Garcia-Moreno, J. L. Menendez, P. De Aza, I. Álvarez-Clemares, and R. Torrecillas, “Microstructural development and mechanical performance of mullite-alumina and hibonite-alumina ceramics with controlled addition of a glass phase”, *Ceramics International*, vol. 44, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.10.192.

[46] F. J. Torres, E. Ruiz de Sola, and J. Alarcón, “Mechanism of crystallization of fast fired mullite-based glass–ceramic glazes for floor-tiles”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, no. 21, pp. 2159–2165, Jul. 2006, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.038.

[47] M. Martinon-Torres, T. Rehren, and I. Freestone, “Mullite and the Mystery of Hessian Wares”, *Nature*, vol. 444, pp. 437–8, Dec. 2006, doi: 10.1038/444437a.

[48] G. Werding and W. Schreyer, “Alkali-free tourmaline in the system MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-H_2O”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 48, pp. 1331–1344, Jun. 1984, doi: 10.1016/0016-7037(84)90066-8.

[49] E. S. Grew et al., “Boralsilite, $Al_{16}B_6Si_2O_{37}$, and “boron-mullite:” Compositional variations and associated phases in experiment and nature”,

American Mineralogist, vol. 93, no. 2–3, pp. 283–299, Feb. 2008, doi: 10.2138/am.2008.2571.

[50] I. Buick et al., "Boromullite, $Al_9BSi_2O_{19}$, a new mineral from granulite-facies metapelites, Mount Stafford, central Australia: a natural analogue of a synthetic" boron-mullite"", *Eur. J. Mineral*, vol. 20, pp. 935–950, Jan. 2008.

[51] M. Dondi, M. Blosi, D. Gardini, Z. Chiara, and P. Zannini, "Ink technology for digital decoration of ceramic tiles: An overview", *Proceedings of the 13th World Congress on Ceramic Tile Quality*, Qualicer, pp. 1–14, Jan. 2014.

[52] G. Biffi, G. Ortelli, and P. Vincenzini, "Ceramic glazes opacified with $CaTiSiO_5$", *Ceramurgia International*, vol. 1, no. 1, pp. 34–35, Jun. 1975, doi: 10.1016/0390-5519(75)90038-1.

[53] E. Bou, A. Moreno, A. Escardino, and A. Gozalbo, "Microstructural study of opaque glazes obtained from frits of the system: SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-(P_2O_5)-CaO-K_2O-TiO_2", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, pp. 1791–1796, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.148.

[54] T. B. Yee and A. I. Andrews, "The Relation of Viscosity, Nuclei Formation, and Crystal Growth in Titania-Opacified Enamel", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 39, no. 5, pp. 188–195, 1956, doi: 10.1111/j.1151-2916.1956.tb15642.x.

[55] S. Ke, X. Cheng, Q. Wang, Y. Wang, and Z. Pan, "Preparation of a photocatalytic TiO_2/$ZnTiO_3$ coating on glazed ceramic tiles", *Ceramics International*, vol. 40, no. 6, pp. 8891–8895, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.01.027.

[56] J. Lu and Z. Z. Fang, "Synthesis and Characterization of Nanoscaled Cerium (IV) Oxide via a Solid-State Mechanochemical Method", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 3, pp. 842–847, 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00829.x.

[57] L. Barbieri, A. B. Corradi, C. Leonelli, C. Siligardi, T. Manfredini, and G. C. Pellacani, "Effect of TiO_2 addition on the properties of complex aluminosilicate glasses and glass-ceramics", *Materials Research Bulletin*, vol. 32, no. 6, pp. 637–648, Jun. 1997, doi: 10.1016/S0025-5408(97)00029-9.

[58] Y. Luo et al., "Effect of TiO_2 on crystallization kinetics, microstructure and properties of building glass-ceramics based on granite tailings", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 572, p. 121092, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121092.

[59] W. Zheng, J. Cui, L. Sheng, H. Chao, Z. Peng, and C. Shen, "Effect of complex nucleation agents on preparation and crystallization of CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramics for float process", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 450, pp. 6–11, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.07.026.

[60] V. B. Tezza, M. Scarpato, L. F. S. Oliveira, and A. M. Bernardin, "Effect of firing temperature on the photocatalytic activity of anatase ceramic glazes", *Powder Technology*, vol. 276, pp. 60–65, May 2015, doi: 10.1016/j.powtec.2015.01.076.

[61] M. Chavoutier et al., “Effect of TiO_2 content on the crystallization and the color of (ZrO_2,TiO_2)-doped Li_2O–Al_2O_3–SiO_2 glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 384, pp. 15–24, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.034.

[62] S. Teixeira and A. M. Bernardin, “Development of TiO_2 white glazes for ceramic tiles”, *Dyes and Pigments*, vol. 80, no. 3, pp. 292–296, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.dyepig.2008.07.017.

[63] S. Kumar, H. S. Kushwaha, V. P. Singh, R. Vaish, B. Ilahi, and N. A. Madhar, “Solar light induced antibacterial performance of TiO_2 crystallized glass ceramics”, *International Journal of Applied Glass Science*, vol. 9, no. 4, pp. 480–486, 2018, doi: 10.1111/ijag.12355.

[64] E. Kordouli, V. Dracopoulos, T. Vaimakis, K. Bourikas, A. Lycourghiotis, and C. Kordulis, “Comparative study of phase transition and textural changes upon calcination of two commercial titania samples: A pure anatase and a mixed anatase-rutile”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 232, pp. 42–49, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.jssc.2015.08.040.

[65] Anita et al., “Size and strain dependent anatase to rutile phase transition in TiO_2 due to Si incorporation”, *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 28, no. 24, pp. 19017–19024, Dec. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7856-8.

[66] A. J. Haider, Z. N. Jameel, and I. H. M. Al-Hussaini, “Review on: Titanium Dioxide Applications”, *Energy Procedia*, vol. 157, pp. 17–29, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.egypro.2018.11.159.

[67] A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius, K. Hristovski, and N. von Goetz, “Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 4, pp. 2242–2250, Feb. 2012, doi: 10.1021/es204168d.

[68] K. S. P. Karunadasa and C. H. Manoratne, “Microstructural view of anatase to rutile phase transformation examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 314, p. 123377, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.jssc.2022.123377.

[69] R. Katal, S. Masudy-Panah, M. Tanhaei, M. H. D. A. Farahani, and H. Jiangyong, “A review on the synthesis of the various types of anatase TiO_2 facets and their applications for photocatalysis”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 384, p. 123384, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123384.

[70] Burçak Atay, “Seramik Uygulamalarına Yönelik Fotokromik Malzemelerin Geliştirilmesi”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, 2012.

[71] S. M. Gupta and M. Tripathi, “A review of TiO_2 nanoparticles”, *Chin. Sci. Bull.*, vol. 56, no. 16, pp. 1639–1657, Jun. 2011, doi: 10.1007/s11434-011-4476-1.

[72] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, and S. C. Pillai, “Visible-light activation of TiO_2 photocatalysts: Advances in theory and experiments”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 25, pp. 1–29, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003.

[73] Esra Öztürk Razi, “Mat makro kristal sırların araştırılması ve geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 2019.

[74] R. Wang et al., “Light-induced amphiphilic surfaces”, *Nature*, vol. 388, no. 6641, Art. no. 6641, Jul. 1997, doi: 10.1038/41233.

[75] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, “Studies of Surface Wettability Conversion on TiO_2 Single-Crystal Surfaces”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 12, pp. 2188–2194, Mar. 1999, doi: 10.1021/jp983386x.

[76] A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode”, *Nature*, vol. 238, no. 5358, Art. no. 5358, Jul. 1972, doi: 10.1038/238037a0.

[77] H. K. Pulker, ‘’Coatings on Glass’’, vol. 6, no. 2, Elsevier Science, 1984.

[78] N. Rauf et al., “The Correlation between Structural and Optical Properties of Zinc Hydroxide Nanoparticle in Supports Photocatalytic Performance”, *Optical Materials*, vol. 112, p. 110780, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110780.

[79] R. Rahmat, N. Halima, H. Heryanto, E. Sesa, and D. Tahir, “Improvement X-ray radiation shield characteristics of composite cement/Titanium dioxide (TiO_2)/Barium carbonate ($BaCO_3$): Stability crystal structure and chemical bonding”, *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 204, p. 110634, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.radphyschem.2022.110634.

[80] Ayşe Tunalı, “Kuru dekorasyon yarı mamullerinin geliştirilmesi”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, 2009.

[81] M. N. Stevens, “Evaluating the Sintering of Glass Frits Using Hot Stage Microscopy”, *New York State College of Ceramics at Alfred University. Inamori School of Engineering*, 2021.

[82] Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) Determination of density and apparent porosity, ISO 18754, 2020.

[83] T. Hui et al., “Recycling of extracted titanium slag and gold tailings for preparation of self-glazed ceramic foams”, *Ceramics International*, vol. 48, no. 16, pp. 23415–23427, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.04.333.

[84] Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics, ASTM C1327-08, 2019.

[85] L. Sidjanin, D. Rajnovic, J. Ranogajec, and E. Molnar, “Measurement of Vickers hardness on ceramic floor tiles”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 2, pp. 1767–1773, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.150.

[86] A. M. Abd-Elnaiem, H. A. Saudi, H. M. H. Zakaly, S. A. M. Issa, and M. Rashad, “The effect of composition and γ-irradiation on the Vickers hardness, structural and optical properties of $xLiNbO_3$-25CaO-35PbO-(40-x) waste systems”, *Ceramics International*, vol. 47, no. 13, pp. 18751–18760, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.03.210.

[87] X. Ren et al., “Preparation and Properties of Intrinsically Black Polyimide Films with CIE Lab Color Parameters Close to Zero and High Thermal Stability for Potential Applications in Flexible Printed Circuit Boards”, *Polymers*, vol. 14, no. 18, Art. no. 18, Jan. 2022, doi: 10.3390/polym14183881.

[88] Z. Zidi, M. Ltifi, and I. Zafar, “Characterization of Nano-Silica Local Metakaolin Based-Geopolymer: Microstructure and Mechanical Properties”, *Open Journal of Civil Engineering*, vol. 10, no. 02, Art. no. 02, Jun. 2020, doi: 10.4236/ojce.2020.102013.

[89] E. Ianni et al., “Synthesis and characterisation of a porous Al scaffold sintered from $NaAlH_4$”, *J Mater Sci*, vol. 53, no. 2, pp. 1076–1087, Jan. 2018, doi: 10.1007/s10853-017-1560-1.

[90] P. Hlaváček et al., “A Novel Approach to Additive Manufacturing of Alkali-activated Materials: Laser-induced Slip Casting (LIS) of Lithium Aluminate/Silica Slurries”, *CMT*, vol. 1, no. 2, pp. 138–144, Sep. 2019, doi: 10.29272/cmt.2018.0011.

[91] H. A. Ateş, M. Boz, N. K. Gözüaçık, and S. Alkoy, “A Comparative Study on the Production and Characterization of Thin Alumina Wafers for Electronic Circuit Substrate Applications”, *Journal of the Turkish Ceramics Society*, vol. 3, no. 2, pp. 56-60, 2023.

[92] N. Mantzel, F. Schröckert, E. C. Bucharsky, K. G. Schell, M. J. Hoffmann, and M. Scheffler, “Reduction of the Sintering Temperature for the Manufacturing of Carbon-Rich Dense SiOC Bulk Ceramics”, *Advanced Engineering Materials*, vol. 20, no. 10, p. 1800369, 2018, doi: 10.1002/adem.201800369.

[93] K. J. Griesser, A. Beran, D. Voll, and H. Schneider, “Boron incorporation into mullite”, *Miner Petrol*, vol. 92, no. 3, pp. 309–320, Mar. 2008, doi: 10.1007/s00710-007-0210-8.

[94] G. Zhang et al., “Boron-doped mullite derived from single-phase gels”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no. 12, pp. 2435–2441, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.017.

[95] M. Tümer, B. Aydın, Z. Y. Merkit, H. Özkan, and N. Toplan, “Comparison of the Effect of TiO_2 and ZrO_2 Nucleating Agents on Mechanical & Physical Properties of MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3 (MASB) System Glass- Ceramics”, *Journal of the Turkish Ceramics Society*, vol. 3, no. 1, pp. 1-6, 2023.

[96] P. J. Sánchez-Soto, D. Eliche-Quesada, S. Martínez-Martínez, E. Garzón-Garzón, L. Pérez-Villarejo, and J. Ma. Rincón, “The effect of vitreous phase on mullite and mullite-based ceramic composites from kaolin wastes as by-products of mining, sericite clays and kaolinite”, *Materials Letters*, vol. 223, pp. 154–158, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.04.037.

[97] S. Dikmen, T. Mucur, Z. Arsoy, and B. Ersoy, “The Relationship between the Flow Properties of Clay Slurry Samples and the Properties of Ceramic Green/Sintered Products”, *European Journal of Science and Technology*, Sep. 2020, doi: 10.31590/ejosat.752832.

[98] J. Shao et al., “Open-cell mullite ceramic foams derived from porous geopolymer precursors with tailored porosity”, *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 12, no. 2, pp. 279–295, Feb. 2023, doi: 10.26599/JAC.2023.9220682.

[99] Y. Fei et al., “Enhanced photocatalytic performance of TiO_2 nanowires by substituting noble metal particles with reduced graphene oxide”, *Current Applied Physics*, vol. 44, pp. 33–39, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.cap.2022.09.008.

[100] W. Li, R. Liang, A. Hu, Z. Huang, and Y. N. Zhou, “Generation of oxygen vacancies in visible light activated one-dimensional iodine TiO_2 photocatalysts”, *RSC Adv.*, vol. 4, no. 70, pp. 36959–36966, Aug. 2014, doi: 10.1039/C4RA04768K.

[101] J. J. Reinosa, F. Rubio-Marcos, E. Solera, M. A. Bengochea, and J. F. Fernández, “Sintering behaviour of nanostructured glass-ceramic glazes”, *Ceramics International*, vol. 36, no. 6, pp. 1845–1850, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.ceramint.2010.03.029.

[102] L. F. Rodrigues Jr., M. C. Tronco, C. F. Escobar, A. S. Rocha, and L. A. L. Santos, “Painting method for hydroxyapatite coating on titanium substrate”, *Ceramics International*, vol. 45, no. 12, pp. 14806–14815, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.04.211.

[103] Y. Su, S. Han, X. Zhang, X. Chen, and L. Lei, “Preparation and visible-light-driven photoelectrocatalytic properties of boron-doped TiO_2 nanotubes”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 110, no. 2, pp. 239–246, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.01.036.

[104] D. Chen, D. Yang, Q. Wang, and Z. Jiang, “Effects of Boron Doping on Photocatalytic Activity and Microstructure of Titanium Dioxide Nanoparticles”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 12, pp. 4110–4116, Jun. 2006, doi: 10.1021/ie0600902.

[105] X. Wang, K. Chen, P. Wu, B. Wu, and G. Du, “Effect of B_2O_3, K_2O and Li_2O as modifiers on crystal phase transition and crystallite growth of TiO_2 in calcination of titanyl sulfate”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 312, p. 123268, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.jssc.2022.123268.

[106] L. Li, C. Xu, M. Zheng, and X. Chen, “Effect of B_2O_3 modified Ag/TiO_2-Al_2O_3 adsorbents on the adsorption desulfurization of diesel”, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 43, no. 8, pp. 990–997, Aug. 2015, doi: 10.1016/S1872-5813(15)30028-1.

[107] M. H. A. Mhareb et al., “Morphological, optical, structural, mechanical, and radiation-shielding properties of borosilicate glass–ceramic system”, *Ceramics International*, vol. 48, no. 23, Part A, pp. 35227–35236, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.08.124.

[108] M. Leśniak, J. Partyka, K. Pasiut, and M. Sitarz, “Microstructure study of opaque glazes from SiO_2-Al_2O_3-MgO-K_2O-Na_2O system by variable molar ratio of SiO_2/Al_2O_3 by FTIR and Raman spectroscopy”, *Journal of Molecular Structure*, vol. 1126, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.molstruc.2015.12.072.

[109] J. Partyka, K. Pasiut, P. Jeleń, J. Michałek, K. Kaczmarczyk, and D. Kozień, "The impact of nano-quartz on the structure of glass-ceramic glazes from the SiO_2–Al_2O_3–CaO–MgO–Na_2O–K_2O system", *Ceramics International*, vol. 46, no. 15, pp. 23888–23894, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.06.165.

[110] J. Partyka, M. Sitarz, M. Leśniak, K. Gasek, and P. Jeleń, "The effect of SiO_2/Al_2O_3 ratio on the structure and microstructure of the glazes from SiO_2–Al_2O_3–CaO–MgO–Na_2O–K_2O system", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 134, pp. 621–630, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.saa.2014.06.068.

[111] M. Leśniak, M. Gajek, J. Partyka, and M. Sitarz, "Thermal characterisation of raw aluminosilicate glazes in SiO_2–Al_2O_3–CaO–K_2O–Na_2O–ZnO system with variable content of ZnO", *J Therm Anal Calorim*, vol. 128, no. 3, pp. 1343–1351, Jun. 2017, doi: 10.1007/s10973-016-6085-3.

[112] M. Sitarz, "The structure of simple silicate glasses in the light of Middle Infrared spectroscopy studies", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, no. 6, pp. 1603–1608, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.01.007.

[113] T. D. Abd-Elaziz and F. M. Ezz-Eldin, "Influence of Industrial Solid Waste on the Chemical and Mechanical Properties of Traditional Glaze-Ceramics", *Silicon*, vol. 10, no. 2, pp. 471–482, Mar. 2018, doi: 10.1007/s12633-016-9477-x.

[114] A. Zawada, M. Lubas, and I. Przerada, "Application of Mössbauer spectroscopy and FT-IR to describe coordination of amphoteric ions in structure of glasses from the SiO_2–Na_2O–MgO–CaO–Al_2O_3–Fe_2O_3 system", *Journal of Molecular Structure*, vol. 1285, p. 135368, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.molstruc.2023.135368.

[115] K. Tabit, M. Waqif, and L. Saâdi, "Application of the Taguchi method to investigate the effects of experimental parameters in hydrothermal synthesis of Na-P1 zeolite from coal fly ash", *Res Chem Intermed*, vol. 45, no. 9, pp. 4431–4447, Sep. 2019, doi: 10.1007/s11164-019-03840-1.

[116] W. Bao, X. Yu, T. Wang, H. Zhang, and C. Su, "Tb^{3+}/Eu^{3+} co-doped Al_2O_3–B_2O_3–SrO glass ceramics: Preparation, structure and luminescence properties", *Optical Materials*, vol. 122, p. 111772, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2021.111772.

[117] K. Tabit, H. Hajjou, M. Waqif, and L. Saâdi, "Effect of CaO/SiO_2 ratio on phase transformation and properties of anorthite-based ceramics from coal fly ash and steel slag", *Ceramics International*, vol. 46, no. 6, pp. 7550–7558, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.11.254.

[118] F. Bosch-Reig, J. V. Gimeno-Adelantado, F. Bosch-Mossi, and A. Doménech-Carbó, "Quantification of minerals from ATR-FTIR spectra with spectral interferences using the MRC method", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 181, pp. 7–12, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.saa.2017.02.012.

[119] J. Yu, X. Zhao, J. Yu, G. Zhong, J. Han, and Q. Zhao, "The grain size and surface hydroxyl content of super-hydrophilic TiO_2/SiO_2 composite

nanometer thin films", *Journal of Materials Science Letters*, vol. 20, pp. 1745–1748, Sep. 2001, doi: 10.1023/A:1012458411717.

[120] J. E. F. M. Ibrahim, M. Tihtih, E. Kurovics, L. A. Gömze, and I. Kocserha, "Innovative glass-ceramic foams prepared by alkali activation and reactive sintering of clay containing zeolite (zeolite-poor rock) and sawdust for thermal insulation", *Journal of Building Engineering*, vol. 59, p. 105160, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.jobe.2022.105160.

[121] M. V. Sambasiva Rao et al., "Physical and spectroscopic properties of multi-component Na_2O–PbO–Bi_2O_3–SiO_2 glass ceramics with Cr_2O_3 as nucleating agent", *Optical Materials*, vol. 47, pp. 315–322, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.optmat.2015.05.048.

[122] B. Srinivas, A. Hameed, G. Srinivas, M. Narasimha Chary, and Md. Shareefuddin, "Influence of V_2O_5 on physical and spectral (optical, EPR & FTIR) studies of SrO-TeO_2-TiO_2-B_2O_3 glasses", *Optic*, vol. 225, p. 165815, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.165815.

[123] D. P. Mukherjee and S. K. Das, "Influence of TiO_2 content on the crystallization and microstructure of machinable glass-ceramics", *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 4, no. 1, pp. 55–60, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.jascer.2015.11.004.

[124] Z. Wang and R. Xu, "Effects of TiO_2 on the structural characteristics of CaO–SiO_2–Al_2O_3–TiO_2 glass in the same superheat state studied by Raman spectra", *Ceramics International*, vol. 49, no. 16, pp. 26494–26504, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.05.184.

[125] W. Shen et al., "Effect of TiO_2 on glass structure control of self-crystallized Ba_2LaF_7 glass-ceramics", *Ceramics International*, vol. 46, no. 9, pp. 14173–14177, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.02.224.

[126] F. Gol et al., "The use of boron based materials on efficiency of environmentally friendly porous ceramics", Environmental Research, vol. 216, p. 114454, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.envres.2022.114454.

[127] X. Zhang, L. Li, Q. U. Hassan, D. Pan, and G. Zhu, "Preparation and characterization of glass ceramics synthesized from lead slag and lead-zinc tailings", *Ceramics International*, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.01.214.

[128] B. Semiz, "Characteristics of clay-rich raw materials for ceramic applications in Denizli region (Western Anatolia)", *Applied Clay Science*, vol. 137, pp. 83–93, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.clay.2016.12.014.

[129] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, "Materials Science and Engineering: an Introduction", 10th Edition, New York, Wiley, 1999.

[130] Y. Li, Z.-Y. Feng, H. Yang, and X. Xue, "Preparation of glass-ceramics from oil shale residue", *Dongbei Daxue Xuebao/Journal of Northeastern University*, vol. 29, pp. 1450–1454, Oct. 2008.

[131] T. Peng, C. Cao, and H. Sun, "Effects of Sintering Temperature on Crystallization Behavior and Performance of Glass Ceramics from Coal Fly

Ash", *in Proceedings of the 11th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM)*, 2015, pp. 253–262. doi: 10.1007/978-3-319-13948-7_26.

[132] F. Aramide, "Production and Characterization of Porous Insulating Fired Bricks from Ifon Clay with Varied Sawdust Admixture", *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, vol. 11, Oct. 2012, doi: 10.4236/jmmce.2012.1110097.

[133] S. Son and K. Kim, "Effect of TiO_2 content on crystallization behavior of $CaO–Al_2O_3–SiO_2–ZnO$ glass-ceramic glaze", *Ceramics International*, 2022.

[134] R. Limbach, S. Karlsson, G. Scannell, R. Mathew, M. Edén, and L. Wondraczek, "The effect of TiO_2 on the structure of Na_2O-CaO-SiO_2 glasses and its implications for thermal and mechanical properties", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 471, pp. 6–18, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.013.

[135] Kerem Kara, "Zirkonya alümina müllit seramik kompozitlerin geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, 2015.

[136] S. Mollazadeh, B. Eftekhari Yekta, J. Javadpour, A. Yusefi, and T. S. Jafarzadeh, "The role of TiO_2, ZrO_2, BaO and SiO_2 on the mechanical properties and crystallization behavior of fluorapatite–mullite glass–ceramics", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 361, pp. 70–77, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.10.009.

[137] H. No, S. Kim, U. Kim, and W. Cho, "Glaze Development with Application of Unity Molecular Formula", *Journal of the Korean Ceramic Society*, vol. 53, pp. 535–540, Sep. 2016, doi: 10.4191/kcers.2016.53.5.535.

[138] F. H. Norton, Fine Ceramics: Technology and Applications. R. E. Krieger Publishing Company, 1978.

[139] P. Sin, I. Stubna, M. Viljus, and A. Trnik, "The Effect of the Firing Temperature on the Hardness of Alumina Porcelain.", *Materiali in Tehnologije*, vol. 48, pp. 331–336, May 2014.

[140] N. F. Amat, A. Muchtar, M. S. Amril, M. J. Ghazali, and N. Yahaya, "Effect of sintering temperature on the aging resistance and mechanical properties of monolithic zirconia", *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 1, pp. 1092–1101, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2018.07.017.

[141] B. Alfahed and A. Alayad, "The Effect of Sintering Temperature on Vickers Microhardness and Flexural Strength of Translucent Multi-Layered Zirconia Dental Materials", *Coatings*, vol. 13, no. 4, Art. no. 4, Apr. 2023, doi: 10.3390/coatings13040688.

[142] A. M. Hu, M. Li, and D. L. Mao, "Growth behavior, morphology and properties of lithium aluminosilicate glass ceramics with different amount of CaO, MgO and TiO_2 additive", *Ceramics International*, vol. 34, no. 6, pp. 1393–1397, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.ceramint.2007.03.032.

[143] H. Li et al., "Effect of sintering temperature in argon atmosphere on microstructure and properties of 3D printed alumina ceramic cores", *J Adv*

Ceram, vol. 9, no. 2, pp. 220–231, Apr. 2020, doi: 10.1007/s40145-020-0362-0.

[144] Y. Xia et al., "Sintered ZrO_2–TiO_2 ceramic composite and its mechanical appraisal", *Ceramics International*, vol. 46, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.09.032.

[145] E. Bijan, B. Yekta, P. Alizadeh, and L. Rezazadeh, "Floor Tile Glass-Ceramic Glaze for Improvement of Glaze Surface Properties", *Journal of The European Ceramic Society*, vol. 26. Dec. 31, 2006. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.12.016.

[146] X. Zhang, H. Zeng, X. Wang, W. Li, L. Hu, and S. Chen, "Effect of TiO_2 on crystallization and mechanical properties of MgO–Al_2O_3–SiO_2 glasses containing P_2O_5", *Ceramics International*, vol. 49, no. 8, pp. 12499–12507, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.12.110.

[147] M. Kalirajan, R. Ranjeeth, R. Vinothan, S. M. Vidyavathy, and N. R. Srinivasan, "Influence of glass wastes on the microstructural evolution and crystallization kinetics of glass-ceramic glaze", *Ceramics International*, vol. 42, no. 16, pp. 18724–18731, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.09.011.

[148] J. Li, J. Liang, F. Wang, and L. Wang, "The role of firing process on bubble formation in a glaze layer of sanitary ware", *Thermochimica Acta*, vol. 588, pp. 75–80, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.tca.2014.03.024.

[149] D. Yongsheng et al., "Crystallization characteristics and corrosion properties of slag glass-ceramic prepared from blast furnace slag containing rare earth", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 532, p. 119880, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119880.

[150] Md. Bakhtierkhalzi, Md. Wahedul Islam, Md. Suzauddin, Md. Nurul Islam, and A. A. Mahmood, "Effect of TiO_2 as sintering additive on microstructural, physical, and mechanical properties of CeO_2 doped zirconia toughened alumina ceramic composite", *Ceramics International*, vol. 49, no. 4, pp. 6666–6670, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.10.282.

[151] M. I. Petrescu, "Self consistency between the Mohs hardness and the Vickers microhardness for some sulphides and sulphosalts", *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, vol. 61, pp. 145–151, Jan. 1999.

[152] D. Makireddi, V. D. Ghuge, and A. Behera, "Use of powder bath sintering for the fabrication of hard ceramic tools", *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 37, no. 2, pp. 160–168, Jan. 2022, doi: 10.1080/10426914.2021.1948053.

[153] A. S. Barnard and P. Zapol, "Predicting the Energetics, Phase Stability, and Morphology Evolution of Faceted and Spherical Anatase Nanocrystals", *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 48, pp. 18435–18440, Dec. 2004, doi: 10.1021/jp0472459.

[154] L. N. L. Santana, J. Gomes, G. A. Neves, H. L. Lira, R. R. Menezes, and A. M. Segadães, "Mullite formation from bentonites containing kaolinite: Effect

of composition and synthesis parameters", *Applied Clay Science*, vol. 87, pp. 28–33, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.clay.2013.11.018.

[155] N. Bouzidi, A. Bouzidi, P. Gaudon, D. Merabet, and P. Blanchart, "Porcelain containing anatase and rutile nanocrystals", *Ceramics International*, vol. 39, no. 1, pp. 489–495, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.06.053.

[156] W. J. Wolfgong, "Chemical analysis techniques for failure analysis: Part 1, common instrumental methods", *in Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Aerospace and Automotive Industries*, 2016, pp. 279–307. doi: 10.1016/B978-0-12-800950-5.00014-4.

[157] Y. Liang, W. Liu, H. Ding, H. Zhang, and W. Li, "Rutile-perovskite multi-phase composite by mechano-chemical method together with calcination: Preparation and application in coatings and ceramic glaze", *Ceramics International*, vol. 47, no. 2, pp. 2261–2269, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.09.066.

[158] S. Sun, H. Ding, W. Ao, Y. Liu, L. Chang, and J. Zhang, "Preparation of a $CaCO_3$-TiO_2 composite based opaque glaze: Insight into the mechanism of opacification and glaze yellowing inhibition", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 40, no. 15, pp. 6171–6180, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.063.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. F. Altındal, Y. Kalpaklı, ‘’Affect of Sintering Temperature on Product Properties of Glass-ceramic Glazes,’’ *2. Uluslararası Mühendislik ve Fen Bilimleri Kongresi*, İstanbul, 16-17 Aralık 2023, s.796