



## Kolemanit katkısının kordiyerit cam-seramiklerin kristalizasyon davranışı üzerindeki etkilerinin araştırılması

Süleyman Akpınar<sup>1</sup>, Atilla Evcin<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, 03200, Türkiye, ORCID [orcid.org/0000-0002-7959-3464](https://orcid.org/0000-0002-7959-3464)

<sup>2</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 03200, Afyonkarahisar, 03200, Türkiye, ORCID [orcid.org/0000-0002-0163-5097](https://orcid.org/0000-0002-0163-5097)

### MAKALE BİLGİSİ

#### Makale Geçmişi:

İlk gönderi 11 Mart 2020  
Kabul 11 Şubat 2021  
Online 31 Mart 2021

#### Araştırma Makalesi

DOI: [10.30728/boron.702171](https://doi.org/10.30728/boron.702171)

#### Anahtar kelimeler:

Cam-seramik  
Kordiyerit  
Kolemanit  
Müllit kristalizasyon

### ÖZET

Kordiyerit esaslı cam-seramikler, yüksek termal direnç özellikleri ile birlikte düşük dielektrik sabiti ve düşük termal genleşme katsayısına sahip mühendislik malzemeleridir. Düşük maliyetlerde üretilebilmesi ve iyi elektriksel özelliklere sahip olması dolayısıyla, kordiyerit cam-seramikler elektronik endüstrisinde alümina yerine altlık malzeme olarak kullanılabilir ve ayrıca çok katmanlı devre kartlarının, katalitik konvertörlerin ve ısı yalıtım malzemelerinin üretiminde de alternatif bir malzeme olarak değerlendirilebilmektedir. Kordiyerit esaslı camlar dar bir sinterleme sıcaklık aralığına ve yüksek viskoziteye sahip olduklarından, çekirdeklenme katalisti olmadan 1000°C'nin altında kristalleştirilebilmeleri zordur. Düşük sıcaklıkta ve yüksek yoğunlukta cam-seramiklerin üretimi için viskoziteyi azaltıcı flukslaştırıcı özellikteki ve çekirdeklenmeyi sağlayıcı katkıların (ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi) ve miktarlarının seçimi oldukça önem arz etmektedir. Bu çalışmada, kordiyerit sitokiyometrisine uygun bileşimde hazırlanan karışımların camlaştırıldıktan sonraki kristalleşebilme kabiliyeti üzerinde kolemanit katkısının etkileri araştırılmıştır. Magnezya, kaolen ve kuvars hammaddelerine ağırlıkça % 0, 1, 2 ve 3 oranlarında kolemanit ilavesi ile oluşturulan karışımların endüstriyel koşullarda 1500°C'de ergitilerek sonrasında ani soğutma ile cam yapı elde edilmiştir. Kıрма ve öğütme işlemlerinden geçirilerek elde edilen cam tozların termal analiz tekniği ile cam geçiş (T<sub>g</sub>) ve kristalizasyon (T<sub>c</sub>) sıcaklıkları belirlenmiştir. 1000°C'de yapılan sinterleme sonrasında cam-seramik faz yapısındaki değişimler incelenmiştir.

## Investigation of the effects of colemanite addition on the crystallization behaviour of cordierite glass-ceramics

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received March 11, 2020  
Accepted February 11, 2021  
Available online March 31, 2021

#### Research Article

DOI: [10.30728/boron.702171](https://doi.org/10.30728/boron.702171)

#### Keywords:

Glass-ceramic  
Cordierite  
Colemanite  
Mullite crystallisation

### ABSTRACT

Cordierite based glass-ceramics are engineering materials with high thermal resistance properties, as well as low dielectric constant and low thermal expansion coefficient. Cordierite glass-ceramics can be produced at low costs and have good electrical properties. They can be used as a substrate instead of alumina in the electronics sector, as well as an alternative material in the production of multilayer circuit boards, catalytic converters, and thermal insulation materials. Since cordierite based glasses have a narrow sintering temperature range and high viscosity, it is difficult for them to be crystallized below 1000°C without a nucleation catalyst. For the production of low temperature and high-density glass-ceramics, it is crucial to select the additives (ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.) and their amounts that have the fluxing properties that reduce viscosity and provide nucleation. In this study, the effects of colemanite addition on the crystallization ability after vitrification of mixtures prepared in a composition suitable for cordierite stoichiometry were investigated. Colemanite at 0, 1, 2 and 3% wt. ratios were added to the mixtures of magnesia, kaolin, and quartz raw materials were melted at 1500°C in industrial conditions, and then glass structure was obtained by sudden cooling. Glass transition (T<sub>g</sub>) and crystallization (T<sub>c</sub>) temperatures of glass powders obtained by crushing and grinding were determined by thermal analysis technique. The changes in the phase structure of glass-ceramic after sintering at 1000°C were examined.

\*Sorumlu yazar: [evcin@aku.edu.tr](mailto:evcin@aku.edu.tr)

## 1. Giriş (Introduction)

1950'lerin ortalarında keşfedilen cam-seramikler, camın kontrollü çekirdeklenmesi ve kristalizasyonu yoluyla oluşan polikristalin seramik malzemelerdir [1]. Cam-seramikler, uygun bileşimdeki bir cam harmanından kontrollü ısıtma işlemler neticesinde kalıntı cam matris içerisinde elde edilen çok kristalli katılar olarak da tanımlanır. Çoğu durumda kristalizasyon prosesi tamamen gerçekleşse de bazı durumlarda küçük kristallerin yanı sıra, ısıtma işlem koşullarına ve camın bileşimine bağlı olarak, kalıntı cam fazı da (<50%) bulunmaktadır. Isıtma işlemi, amorf yapıdaki camdan bir veya daha fazla kristal fazın çekirdeklenmesine ve büyümesine neden olur. Cam-seramiklerin geleneksel çok kristalli seramiklere göre sıfır gözenekli yapıda üretilmeleri, daha iyi termal, mekanik ve kimyasal dirençlere sahip olmaları gibi bazı önemli avantajları vardır [1,2].

Cam-seramiklerin üretimi için öncelikle istenilen kompozisyonu oluşturacak hammaddelerden homojen bir cam harmanının hazırlanması gereklidir. Mikron altı boyutta kristal fazların gelişimi, yüksek sıcaklıkta kristal büyüme aşaması öncesi bir çekirdeklenme aşaması ile sağlanır. Bu aşama, iyi mekanik mukavemet için gerekli ince boyutlu kristallerin cam matrisinde homojen dağılımını sağlamak için dikkatli bir kontrol aşaması gerektirir. Çekirdeklenme, ana cam yapısının kontrollü bir oranda ve gerekli sayıda çekirdek oluşana kadar tutulduğu önceden belirlenmiş bir çekirdeklenme sıcaklığına ısıtılmasıyla gerçekleştirilir [2,3].

Yeterli çekirdeklenme bölgeleri sağlamak için katalist görevi üstlenen bazı katkı maddeleri gerekebilir. Bu katkı maddeleri çekirdeklendirici ajanlar olarak da adlandırılır. Çekirdeklendirici ajanların bazı örnekleri  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CaO$ ,  $B_2O_3$  ve  $P_2O_5$ 'tir. Çekirdeklendirici ajanlar cam içinde çözünür, ancak soğutulduktan veya tekrar ısıtıldıktan sonra kristal büyümesinin meydana gelebileceği çekirdeklenme bölgeleri olarak çöktürülebilir ve hareket edebilir [2]. Çekirdeklenmenin ardından işlem sıcaklığı kristal fazların optimal büyümesini sağlamak için artırılır ve hedeflenen kristalleşme derecesine ulaşıncaya kadar o sıcaklıkta tutulur. Çekirdeklenme ve kristalleşme için ısıtma rejimleri cam bileşimlerine göre değişir ve aşamaları çekirdek ve kristal büyümesi kontrolünün yanı sıra işlem zamanlarını ve maliyetlerini iyileştirmek için optimize edilebilir [3].

Cam-seramiklerin karakteristik özellikleri, kristallerin türü ve boyutu değiştirilerek, taneler arasında bağlanma, kristal yönü ve kristalleşme derecesi veya yüzdesi ile kontrol edilebilir. Bu özellikler, ana cam bileşimindeki değişiklikler, çekirdeklendirme katkı maddesinin seçimi ve ısıtma işlem rejiminin ayarlanması ile belirlenebilir [4].

Cam-seramikler genellikle ya tek aşamalı ısıtma işlemi (çekirdeklenme ve kristal büyümesinin aynı anda

gerçekleştiği) veya iki aşamalı ısıtma işlemi (çekirdeklenmenin ardından kristal büyümesinin gerçekleştiği) kullanılarak ana camdan elde edilir. Camların bazıları homojen, yani hacimsel kristalleşme sergilerken, bazıları da heterojen, yani cam yapısındaki kristallerin çekirdeklenmesinin zor olduğu yüzey çekirdeklenmesi davranışı sergiler [5].

Cam-seramiklerin kristal boyutları genel olarak mikron altı seviyesinde olup ortalama kristal boyutları 20-30 nm dolaylarındadır. Geleneksel seramiklerin aksine cam-seramikler, üretildikleri camın gaz kabarcıklarından tamamen arındırılması dolayısıyla gözenek içermezler. Camdan seramiğe dönüşüm aşamasında gözenek oluşmaz, toplam hacimdeki değişiklik ise çok küçüktür. Çoğu zaman camın seramiğe dönüşümünde hacimsel değişim küçülme şeklinde gerçekleşse de, hacim artışı durumunda bile malzeme içinde gözenekler oluşmaz. Cam-seramiklerde gözeneklerin olmayışı, iyi özelliklerin gelişmesine yardımcı olan bir özelliktir, çünkü gözenekler, malzemenin yararlı kesit alanını azaltarak mekanik mukavemeti azaltmaktadır [2].

Cam-seramikler fırın altlıkları, sofra takımı, elektrik yalıtkanları, inşaat malzemeleri ve protez malzemeleri gibi uygulamalar için cam şekillendirme teknikleri kullanılarak seri üretilmektedir [6,7]. Cam-seramikler aynı zamanda yüksek teknoloji uygulamaları için de kullanılır. Örneğin, uçak ve füzeler için radomlar, yoğun atmosferlerde yüksek hızlı uçuş için ısıtma direnci ve mekanik dayanım gereksinimini karşılayabildiklerinden cam-seramikten imal edilmiştir [2].

Kordiyerit ve kordiyerit esaslı cam-seramikler, düşük termal genleşme, düşük dielektrik sabiti ve yüksek mekanik mukavemet gibi eşsiz özellikler sergilemektedir. Bu tür cam-seramikler radar uygulamalardan elektronik altyapıya kadar birçok alanda kullanılırlar [8].

Kordiyerit ( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ),  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  sisteminde yer alan fazlardan birisidir. Kordiyerit, düşük dielektrik sabitine ( $\epsilon=4,8-6$ ), yüksek elektrik direncine ( $\rho > 10^{12} \Omega cm$ ) ve çok düşük termal genleşme katsayısına ( $\alpha=1-2 \times 10^{-6}/^\circ C$ ) sahiptir [9]. Kordiyeritin bilinen üç polimorfik formu ( $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\mu$ -kordiyerit) vardır. Hekzagonal  $\alpha$ -kordiyerit (indiyalit)  $1450^\circ C$  ile  $1460^\circ C$  arasında stabildir ve yüksek sıcaklık polimorfu olarak da adlandırılır. Ortorombik  $\beta$ -kordiyerit,  $1450^\circ C$ 'nin altında stabildir ve düşük sıcaklık polimorfu olarak da adlandırılır. Yarı kararlı form olan  $\mu$ -kordiyerit ise elde edilmesi zor bir fazdır ve  $800^\circ C$  ile  $900^\circ C$  arasında kristalleşmesi için saatler gereklidir [10].

İnorganik malzemeler arasında en düşük dielektrik sabitine sahip malzemeler  $SiO_2$  bakımından zengin olanlardır. Kristalin ve amorf formdaki  $SiO_2$ , çok düşük dielektrik sabitine ( $\epsilon \approx 4$ ) sahiptir. Ancak,  $SiO_2$ 'nin en önemli dezavantajı, sinterleme sonrası soğutma sırasında faz dönüşümlerinin eşlik ettiği büyük hacim değişikliklerinden kaynaklı kırılma eğilimidir. Kordiyerit, mül-

lit, willemite, diyopsit gibi düşük dielektrik sabitine sahip diğer seramik malzemelerin çoğunun dezavantajı ise yüksek sinterleme sıcaklığıdır. Hem istenen dielektrik hem de mekanik özelliklerin elde edilmesini ve sinterleme sıcaklığının düşürülmesini sağlayan iyi bir çözüm, cam-seramik kompozitlerde seramik bileşenlerin uygun bir cam ile birleştirilmesidir [11].

Kordiyerit ( $\epsilon=4,8-6$ ) ve müllit ( $\epsilon=6-7,2$ ), düşük dielektrik sabitli cam-seramik kompozitlerin seramik bileşenleri için en iyi adaylardır. Kordiyeritin ısı genleşme katsayısı  $1-2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  iken, müllitin ısı genleşme katsayısı  $4,5-6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 'dir [11]. Kordiyeritin ısı, kimyasal ve elektriksel olarak üstün özelliklerine rağmen, bazı yüksek sıcaklık uygulamalarında yetersiz mekanik özellikler gösterir, diğer yandan göreceli yüksek ısı genleşme katsayısı nedeniyle müllit bazı uygulamalar için düşük ısı şoka dayanım gösterir. Ayrıca, düşük dielektrik sabiti, yüksek elektrik direnci ve iyi termo-mekanik özellikleri ile kordiyerit, elektronik endüstrisinde alümina substratların ( $\epsilon=9-10$ ) yerini almaya uygun bir aday malzemedir, ancak silikon çip ile karşılaştırıldığında çok düşük termal genleşme katsayısı bir dezavantajdır. Bu da, olası yonga ayrılmasına ve cihaz arızasına neden olabilir. Müllitin kordiyerite eklenmesinin, kompozit malzemelerin ısı genleşme katsayısının silikonla eşleşecek şekilde daha iyi uyarlanmasına izin verdiği ve ayrılma sorunlarını önlediği görülmüştür [12]. Ayrıca, uygun oranlarda müllit ve kordiyeritin mikroyapıda birlikte bulunması yoğunlaşmayı kolaylaştırır, gözenekliliği azaltır ve kompozitin mekanik özelliklerini iyileştirir. Bu tür kompozitler, silikonunkine çok yakın olan düşük dielektrik sabiti (4,7-5,8) ve düşük ısı genleşme katsayısı ( $3,8-4,2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) nedeniyle elektronik paketleme malzemesi için umut vericidir [11].

Ancak, bu iki malzemenin yüksek refrakterliği nedeniyle, kordiyerit-müllit kompozitlerinin geleneksel sinterleme yolu ile üretimi zordur. Sinterleme katkıları, kompozit malzemenin termal ve elektriksel özelliklerini olumsuz etkileyebilir. Cam-seramik üretim süreci, kordiyerit-müllit kompozitlerinin üretimi için çok ilginç bir alternatif sunabilir, çünkü bu süreçte gözenekliliğin ortadan kaldırılması, tane büyümesinin engellenmesi ve mikroyapısal özelliklerin kontrolü sayesinde sorunlar daha kolay ve etkili bir şekilde çözülebilir [12].

Mikro elektronik sistemler için paketleme yöntemlerinden birisi olan "Düşük sıcaklıkta beraber sinterlenen seramik (LTCC)" uygulamaları esas olarak  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  vb. cam-seramik sistemlerine dayanmaktadır. Kordiyerit esaslı cam-seramikler, düşük dielektrik sabiti ve tek kristal silikonun termal genleşme katsayısına uyumluluğu nedeniyle LTCC uygulamaları için ilgi çekici malzemelerdir. Ancak, kordiyerit camlar yüksek erime sıcaklığına ( $\geq 1600^{\circ}\text{C}$ ), yüksek viskoziteye ve dar bir sinterleme sıcaklık aralığına sahip olduğundan  $1000^{\circ}\text{C}$ 'nin altında yoğun cam-seramik eldesi zordur

[13-15]. Yüksek mekanik dayanım ve düşük dielektrik sabiti değeri elde etmek için tam yoğunlaştırma gereklidir. Bununla birlikte,  $\mu$ -kordiyerit oluşumu, cam-seramiğin mekanik, termal ve dielektrik özelliklerini kötüleştirir. Bu nedenle, düşük sıcaklıkta tamamen yoğunlaşmış  $\alpha$ -kordiyerit cam-seramik eldesinde sinterleme kabiliyetini geliştirmek için sinterleme yardımcıların eklenmesi ve stokiometrik olmayan camların kullanılmasıyla ilgili araştırmalar yapılmıştır [14]. Cam tozlarının sinterlenmesi viskoz akışla ilerlediğinden, azalan cam viskozitesi sinterlenebilirlik üzerinde iyi bir etki gösterir. Yoğun cam-seramik üretimi için, uygun cam bileşimi ve cam viskozitesini azaltan eriyik seçimi kritik bir faktördür [15]. Literatürde, kordiyerit cam-seramiklerin çekirdeklenme, kristalizasyon ve düşük sıcaklıkta sinterleme davranışları üzerine  $\text{ZrO}_2$  [16],  $\text{TiO}_2$  [17],  $\text{CeO}_2$  [18,19],  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [19, 20],  $\text{CaO}$  [15,21],  $\text{ZnO}$  [22,23],  $\text{P}_2\text{O}_5$  [24],  $\text{Na}_2\text{O}$  [25] ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  [26] gibi katkıların etkileri araştırılmıştır.

Chen çalışmasında [15],  $\text{CaO}$  içeren  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  sistemindeki cam-seramiklerin sinterleme ve kristalleşme davranışlarını incelemiştir.  $\text{MgO}$ 'nun  $\text{CaO}$  ile değiştirilmesi cam-seramiklerin erime sıcaklığını ( $T_e$ ) ve camsı geçiş sıcaklığını ( $T_g$ ) azaltmıştır. Kristalleşme  $\alpha$ -kordiyerit ve az miktarda anortit içeren tam yoğun cam-seramik, düşük bir sıcaklıkta ( $\leq 900^{\circ}\text{C}$ ) başarıyla üretilmiştir. Düşük sıcaklıkta sinterlenebilirlik, düşük termal genleşme katsayısı, yüksek eğilme dayanımı ve düşük dielektrik özellikler, ağırlıkça %5  $\text{CaO}$  içeren  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  sistemindeki cam-seramik tozundan hazırlanan yoğun numunede başarıyla elde edilmiştir.

Chen ve Liu çalışmasında [23],  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  cam sistemini incelemiş ve  $\text{ZnO}$  katkısının camın erime ve kristalleşme sıcaklıklarını azalttığını gözlemlemiştir. İncelenen cam sistemindeki en önemli kristal fazlardan birisinin willemite ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) olduğu ve willemite fazının yaklaşık  $2,6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  gibi düşük bir termal genleşmeye sahip olması ile LED uygulamaları için uygun olduğu rapor edilmiştir.

Oprea ve arkadaşları [27], kaolinit, kalsine alümina ve talktan hazırlanan karışımlara ilave edilen  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  gibi bazı çekirdekleştirici ajanların kordiyerit cam-seramiğin ısısal genleşme katsayısı değerini azalttığını tespit etmişlerdir. Sarıgül ve Günay [26] çalışmasında, kaolin, talk ve alümina karışımına %3'e kadar  $\text{B}_2\text{O}_3$  ilavesinin kordiyerit cam-seramiğin camsı geçiş sıcaklığını ( $T_g$ ) arttırdığını ve termal genleşme katsayısını da azalttığını tespit etmişlerdir.

Torres ve Alarcón [29],  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  cam sisteminde  $\text{B}_2\text{O}_3$  katkısının  $\alpha$ -kordiyerit kristalizasyonu üzerindeki etkisini araştırmışlardır.  $\text{B}_2\text{O}_3$  katkısının kristalleşme öncesi viskoz akışla yoğunlaştırmayı kolaylaştırarak  $\mu$ -kordiyerit oluşumunu baskıladığı ve  $\alpha$ -kordiyerite dönüşümde olumlu etki yaptığı belirtilmiştir.  $1160^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılan camdaki  $\alpha$ -kordiyerit kristal-

leşme oranı yaklaşık %70 olarak tespit edilmiş ve artık cam fazdaki hegzogonal  $\alpha$ -kordiyerit kristallerinin 3  $\mu$ m dolaylarında olduğu rapor edilmiştir. Aynı yazarlar bir başka çalışmasında [30], CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminde oluşan kristal fazları anortit, kordiyerit, müllit ve diyopsit fazları olarak tanımlamışlardır.

Synkiewicz ve arkadaşlarının çalışmasında [31], kordiyerit, CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> camı ve grafit içeren bir süspansiyondan şerit döküm/laminasyon/pişirme yöntemiyle üretilen çok katmanlı LTCC yapıları için, 1 MHz'de dielektrik sabiti ( $\epsilon$ ) 3-5,6 olarak rapor edilmiştir. Bu düşük dielektrik sabiti değeri LTCC malzemelerde silikonunkine çok benzerlik göstermektedir.

Torres ve arkadaşları [32], CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sistemindeki bir cam bileşiminde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile yer değiştirmesinin etkisi incelenmiştir. Artan bor oksit miktarı ile camların erime özelliklerinin iyileştiği görülmüş ve %6'dan fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikli camlarda 1160°C'de hızlı ısıtma ile sadece müllitin kristalleştiği görülmüştür. 1160°C'de hızlı ısıtılan %9 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren camda gelişen müllit fazı miktarı Rietveld analizi ile %19,5 olarak belirlenmiştir.

Wu ve Hwang çalışmasında [33], kordiyerit cama B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesinin artık camın kristalleşmesini ve  $\mu$ -kordiyeritin  $\alpha$ -kordiyerite dönüşümünü teşvik ettiğine dikkat çekmişlerdir.

Literatür çalışmalarında elde edilen bulgular özellikle B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün kordiyerit cam-seramiklerin kristalizasyon davranışı üzerinde olumlu etkileri olduğunu göstermektedir. Literatür bulguları CaO'un da kordiyerit esaslı cam-seramiklerin erime sıcaklığını ve camsı geçiş sıcaklığını azalttığına dikkat çekmektedir. Ayrıca B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün  $\mu$ -kordiyeritin  $\alpha$ -kordiyerite dönüşümünü ve cam-seramik yapısında kordiyerite ilaveten müllit fazı oluşumunu da desteklediği anlaşılmıştır. Tüm bu bulgular özellikle mikro elektronik endüstrisinde LTCC uygulamaları için düşük dielektrik ve termal genleşme katsayısına sahip ve mekanik olarak dayanıklı kordiyerit-müllit kompozit cam-seramiklerin üretiminde kordiyerit stokiyometrisindeki cam bileşimine B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO katkıları ile mümkün olabileceğini göstermiştir. Ancak kordiyerit sitokiyometrisindeki cam bileşimine B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO katkılarının birlikte gerçekleştirildiği ve kristalleşme davranışının incelendiği bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır. Bu çalışmada ise literatür çalışmalarından farklı olarak bor oksit (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve kalsiyum oksit (CaO) kaynağı olarak kolemanit hammaddesinin kordiyerit cam-seramiklerin eldesinde camsı geçiş sıcaklığı ve kristalizasyon sıcaklıkları üzerine etkileri araştırılmıştır.

## 2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

### 2.1. Hammaddeler (Raw Materials)

Bu çalışmada kordiyerit esaslı cam-seramik malzeme

üretimi için seramik fabrikalarından temin edilen Kaolen ve Kuvars ile Konya-Krom Manyezit işletmesinden temin edilen Sinter Magnezya hammaddeleri kullanılmıştır. Katkı maddesi olarak ise Eti Maden İşletmelerinden temin edilen 75 mikron altı tane boyutuna sahip Kolemanit hammaddesi kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimi ve bazı özellikleri Tablo 1'de sunulmuştur.

**Tablo 1.** Hammaddelerin kimyasal bileşimleri ve bazı özellikleri (Chemical composition and some properties of raw materials).

| Oksit (%)                            | Kaolen | Magnezya | Kuvars | Kolemanit |
|--------------------------------------|--------|----------|--------|-----------|
| SiO <sub>2</sub>                     | 47,30  | 3,23     | 97,50  | 4,00      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 36,30  | 0,17     | 1,21   | 0,40      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 0,85   | 0,49     | 0,05   | 0,08      |
| TiO <sub>2</sub>                     | 0,05   | -        | 0,05   | -         |
| CaO                                  | 0,10   | 3,73     | 0,02   | 27,00     |
| K <sub>2</sub> O                     | 2,29   | -        | 0,03   | -         |
| Na <sub>2</sub> O                    | 0,05   | -        | 0,02   | 0,50      |
| MgO                                  | 0,38   | 92,31    | 0,48   | 3,00      |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | -      | -        | -      | 40,00     |
| <b>Kızdırma Kaybı</b>                | 12,21  | -        | 0,28   | 25,00     |
| <b>Tane boyutu (d<sub>50</sub>)</b>  | 5,57   | 23,34    | 15,83  | -         |
| <b>Yüzey Alanı (m<sup>2</sup>/g)</b> | 11,8   | 1,98     | 0,59   | -         |

### 2.2. Reçeteler (Recipes)

Kordiyerit cam-seramik üretiminde kullanılan hammaddelerin karışım oranı kordiyerit sitokiyometrisine (2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub>) uygun olarak tasarlanmıştır. Bu tasarımda hammaddelerin bileşimindeki sadece MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> dikkate alınmıştır. Magnezya, kaolen ve kuvars içeren üçlü karışımlar, hem teorik kordiyerit bileşimindeki oksit oranlarına ve hem de hammaddelerin kimyasal bileşimine (Tablo 1'de görüldüğü gibi) bağlı olarak hazırlanmıştır. Teorik hesaplama için olarak, karışımdaki MgO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> ağırlık oranı 13,7:34,9:51,4 olarak belirlenmiştir. Başlangıç hammaddeleri olarak, karışımların hazırlanmasında ağırlıkça %82,71 Kaolen, %12,42 Magnezya ve %4,87 Kuvars hammaddeleri kullanılmıştır.

Kordiyerit sitokiyometrisine göre oluşturulan karışımlara ağırlıkça %0, 1, 2 ve 3 oranlarında kolemanit hammaddesi ilave edilerek katkılı reçeteler oluşturulmuştur. CaO ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cam-seramik üretiminde çekirdeklenme katalisti/flukslaştırıcı olarak etkileri ayrı ayrı araştırılmış olması ve ayrıca her iki oksitin seramik sınırlarında ergitici özellikleri dolayısıyla kullanılmaları bu çalışmada her iki oksitin cam-seramik üretimindeki etkilerini incelemek için itici güç oluşturmuştur. Kolemanit, bileşiminde CaO ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksitlerini birlikte buldurması nedeni ile bu çalışma ile kordiyerit cam-seramik üretiminde ilk kez kullanılmış ve etkileri araştırılmıştır. Kolemanit katkısı ile oluşturulan reçetelerin karışım oranları Tablo 2'de sunulmuştur.

**Tablo 2.** Kordiyerit cam-seramik üretimi için oluşturulan reçeteler (Recipes for cordierite glass-ceramic production).

| Hammadde      | R0    | R1    | R2    | R3    |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| Kaolen (%)    | 82,71 | 81,88 | 81,06 | 80,23 |
| Magnezya (%)  | 12,42 | 12,30 | 12,17 | 12,05 |
| Kuvars (%)    | 4,87  | 4,82  | 4,77  | 4,72  |
| Kolemanit (%) | 0     | 1     | 2     | 3     |

### 2.3. Cam-Seramik Üretimi (Glass-Ceramic Production)

Kolemanit katkısının kordiyerit cam-seramiklerin cam-sı geçiş ( $T_g$ ) ve kristalleşme ( $T_c$ ) sıcaklıkları üzerindeki etkilerini araştırmak için kordiyerit sitokiyometrisine uygun oranda karıştırılan başlangıç hammaddelerine %0, 1, 2 ve 3 kolemanit ilavesi ile katkılı reçeteler oluşturulmuştur. Hammaddeler tartımları alındıktan sonra kuru olarak karıştırılmıştır. Hazırlanan nihai karışımlar alümina pota içerisine doldurularak Gizem Frit (Sakarya, Türkiye) fabrikasına ait fritleştirme fırınında ergitilmiştir. Ergitme sıcaklığı, katkısız karışım için daha önceden DTA-TG analizi ile 1440°C olarak belirlenmiş ve tüm karışımların homojen bir eriyik hale dönüştürülebilmesi için 1500°C olarak seçilmiştir. Pota içerisindeki eriyik haldeki karışımlar sonrasında ani soğutma ile soğutulmuş cam yapı elde edilmiştir. Şekil 1'de elde edilen cam yapı görülmektedir.



**Şekil 1.** Kolemanit katkılı kordiyerit esaslı karışımın 1500°C'de ergitme sonrası ani soğutma ile elde edilen cam yapı görüntüsü (Glass structure image of colemanite-added cordierite-based mixture obtained by instant cooling after melting at 1500°C).

### 2.4. Karakterizasyon (Characterization)

Ergitilerek oda sıcaklığına soğutulmuş kolemanit katkılı camlar, dijital mikroskop altında görüntüleri çekilerek karşılaştırmalı olarak görünüşteki farklılıkları incelenmiştir. Daha sonra, cam örneklerin Arşimed prensibiyle yoğunlukları hesaplanmıştır. Yoğunluk hesaplamaları için cam numunelerin kütlesi öncelikle hava ortamında kuru ağırlıkları tartılarak ölçülmüştür. Daha sonra saf su içerisinde daldırılan cam numunelerin su içindeki

ağırlıkları ölçülmüştür. Cam örneklerin havadaki ağırlığının, hava ve su ortamındaki kütle farkına orantılanması ve sonrasında saf suyun yoğunluk değeri ile çarpımı sonrası cam örneklerinin yoğunlukları hesaplanmıştır.

Karakterizasyon çalışmaları için cam örnekleri bilyalı değirmende etanol ortamında 1 saat süre ile tane boyutları 100 mikron altı inceliğe öğütülmüştür. Öğütme işlemi sonrası tozlar kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutulmuş cam tozların Netzsch marka Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı ile 20°C ısıtma hızında normal atmosfer koşullarında 1250°C'ye kadar ısıtılarak cam-sı geçiş ( $T_g$ ) ve kristalizasyon sıcaklıkları ( $T_c$ ) belirlenmiştir. DSC analizi ile kristalleşme başlangıç sıcaklığı belirlenen cam tozlarından kuru presleme yöntemiyle tablet numuneler şekillendirilmiş (Şekil 2) ve DSC analizi ile belirlenen uygun bir kristalleşme sıcaklığında sinterleme ile ısı işlem uygulanmıştır. Pişirim işlemi sonrasında numunelerdeki kristal faz oluşumu X-ışınları kırınımı (XRD) analizleri ile incelenmiştir. Analizler Bruker marka D8 Advance model cihazda 2θ tarama açısı 5-70° arasında, Cu Kα=1,54Å° dalga boyuna sahip X-ışını kullanarak ve 0,02 derece/dakika tarama hızı şartlarında gerçekleştirilmiştir.

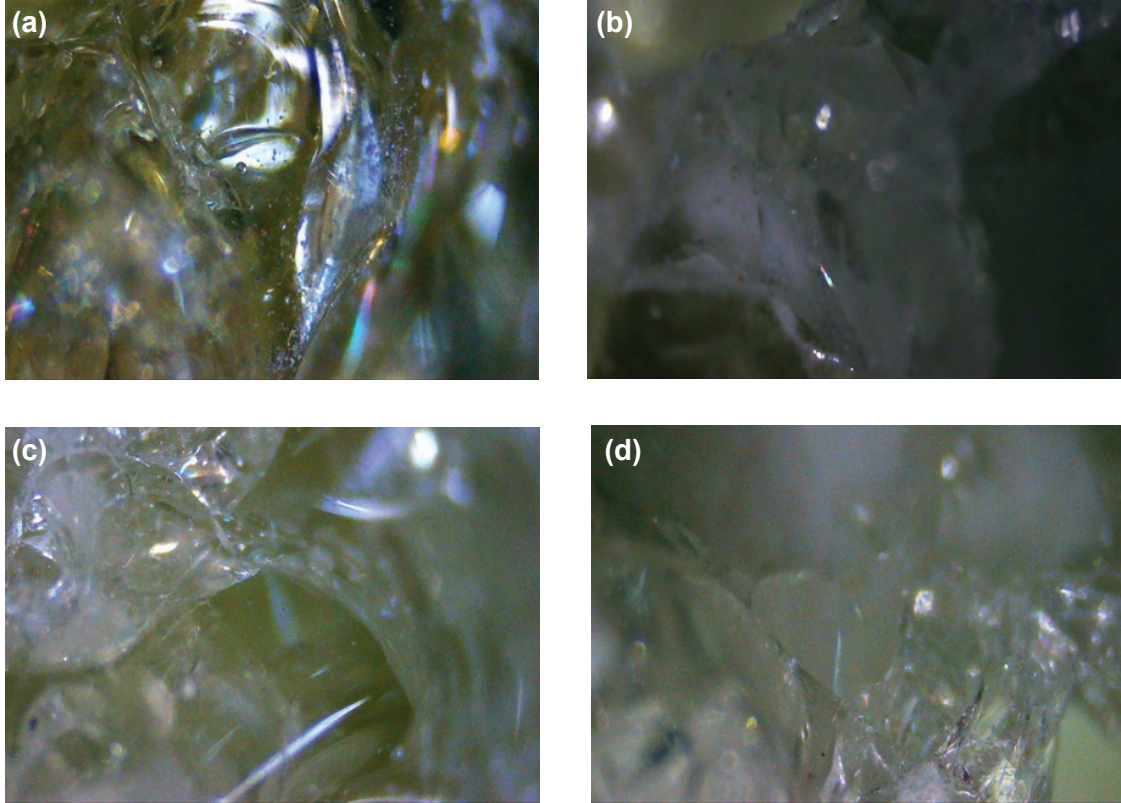
### 3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

Kolemanit katkılı cam örneklerin Inskam-315 dijital mikroskop (40X, 7 inch IPS HD display, 4032x3024 P) altında çekilen görüntüleri Şekil 3'de verilmiştir. Mikroskop görüntülerinden R0 kodlu katkısız cam örneğinin transparan görünümde, kolemanit katkılı R1, R2 ve R3 kodlu cam örneklerinin ise kısmen opak görünümde olduğu anlaşılmıştır.

Kolemanit katkılı cam örneklerinin Arşimed prensibiyle hesaplanan yoğunluk değerleri sırası ile, katkısız cam örneği için (R0) 2,55 g/cm<sup>3</sup>, %1 kolemanit katkılı cam örneği için (R1) 2,45 g/cm<sup>3</sup>, %2 kolemanit katkılı cam örneği için (R2) 2,46 g/cm<sup>3</sup> ve %3 kolemanit katkılı



**Şekil 2.** Kolemanit katkılı kordiyerit esaslı cam tozlarının sinterleme sonrası görüntüleri (Images of colemanite-added cordierite-based glass powders after sintering).



Şekil 3. Kolemanit katkılı cam örneklerin mikroskop görüntüleri; a) R0, b) R1, c) R2, d) R3 (Microscope images of colemanite-added glass samples).

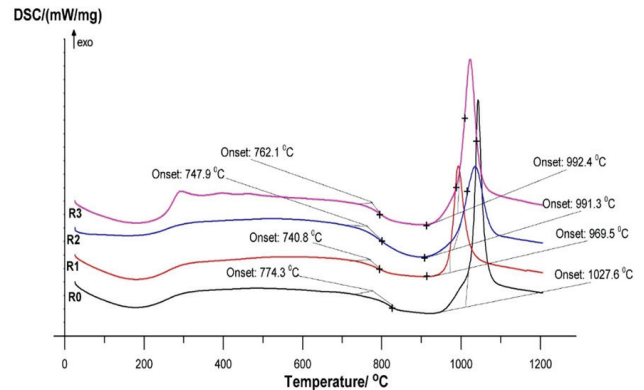
cam örneği için (R3)  $2,51 \text{ g/cm}^3$ 'dür. Kolemanit katkılı cam örneklerinde yoğunluk değerlerinin  $2,45\text{-}2,55 \text{ g/cm}^3$  aralığında değiştiği, kolemanit katkısı ile birlikte önce azaldığı, sonra ise katkısız cam yoğunluğu değerine doğru arttığı görülmüştür.

### 3.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizi (Differential Scanning Calorimetry Analysis)

Kordiyerit bileşiminde hazırlanan cam örneklerinin camsı geçiş ve kristalleşme sıcaklıklarını belirleyebilmek için yapılan DSC analizi sonuçları Şekil 4'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi kolemanit katkısı ile numunelerin camsı geçiş sıcaklıklarının %2 katkısına kadar azaldığı belirlenmiştir. %2 katkısından itibaren camsı geçiş sıcaklıklarının arttığı görülmektedir. Katkısız kordiyerit numunesinin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ )  $774,3^\circ\text{C}$  olarak ölçülmüş iken kolemanit katkılı numunelerin  $T_g$  sıcaklıkları sırası ile  $740,8^\circ\text{C}$  (%1 katkılı),  $747,9^\circ\text{C}$  (%2 katkılı) ve  $762,1^\circ\text{C}$  (%3 katkılı) olarak belirlenmiştir. Tablo 3'de numunelerin ölçülen cam geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) ve kristalizasyon sıcaklıkları ( $T_c$ ) ayrıntılı olarak verilmiştir.

Cam örneklerinin kristalizasyon sıcaklıkları incelendiğinde camsı geçiş sıcaklığına benzer şekilde %2 kolemanit katkısına kadar kristalleşme sıcaklığının azaldığı ve bu katkı miktarından sonra tekrar artmaya başladığı belirlenmiştir. Tablo 3'de görüldüğü gibi katkısız cam numunenin kristalizasyon sıcaklığı  $1027^\circ\text{C}$ 'den %1 kolemanit katkısı ile  $969,5^\circ\text{C}$ 'ye azaldığı ve böylece %1 oranında kolemanit katkısının cam-seramik kristalleş-

me sıcaklığını yaklaşık  $60^\circ\text{C}$  azalttığı anlaşılmıştır. %1'den fazla kolemanit ilavesinde ise katkısız haldekine göre kristalleşme sıcaklığında yine de azalma gözlenmekle birlikte ( $\sim 35^\circ\text{C}$ ) katkı madde miktarı arttıkça katkısız cam örneğin kristalleşme sıcaklığına doğru yaklaştığı anlaşılmaktadır. Sonuç olarak %1



Şekil 4. Kolemanit katkılı cam örneklerinin DSC grafikleri (DSC graphs of colemanite-added glass samples).

Tablo 3. Kolemanit katkılı cam örneklerinin cam geçiş ( $T_g$ ) ve kristalizasyon ( $T_c$ ) sıcaklıkları ( $T_g$  and  $T_c$  temperatures of colemanite-added glass samples).

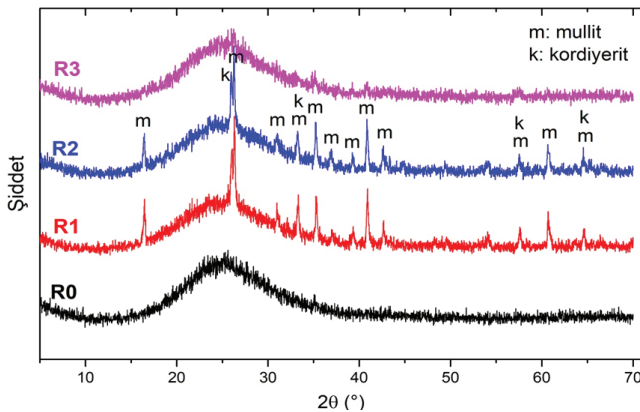
| Numune Kodu | $T_g$ , ( $^\circ\text{C}$ ) | $T_c$ , ( $^\circ\text{C}$ ) |
|-------------|------------------------------|------------------------------|
| R0          | 774,3                        | 1027,6                       |
| R1          | 740,8                        | 969,5                        |
| R2          | 747,9                        | 991,3                        |
| R3          | 762,1                        | 992,4                        |

kolemanit katkısının kordiyerit esaslı cam-seramik malzemenin hem camsı geçiş sıcaklığını hem de kristalleşme sıcaklığını azalttığı belirlenmiştir.

Literatürdeki benzer konulu çalışmalarda, kordiyerit esaslı cam sisteminde CaO [15], ZnO [16] ve CeO<sub>2</sub> [19] katkılarının camdan seramiğe geçişteki T<sub>g</sub> sıcaklığını azaltırken B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılarının ise arttırdığı belirtilmiştir. Bu çalışmada ise B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO içerikli kolemanit katkısının düşük oranda (%1) kullanıldığında T<sub>g</sub> sıcaklığını azalttığı ancak %2 ve üzeri katkı oranında kullanıldığında ise arttırdığı görülmüştür. Bu sonuç, kolemanit bileşimindeki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün T<sub>g</sub> sıcaklığını artıran yönde CaO'nun ise azalan yönde etkilediğini ortaya koymaktadır. Literatür bulgularında ZnO [23] ilavesi ile kordiyerit esaslı cam-seramiklerin kristalizasyon sıcaklığı (T<sub>c</sub>) azalırken, CeO<sub>2</sub> [19], Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [20] ve CaO [21] ilaveleri ile kristalizasyon sıcaklığının arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu çalışmadaki %2 ve üzeri oranda kolemanit katkısı ile T<sub>c</sub> sıcaklığının artışı irdelendiğinde, kolemanitteki CaO'nun bu artışta etkili olduğu söylenebilir. Diğer yandan, %1 kolemanit katkısında en düşük T<sub>c</sub> değerinin elde edilmesinde de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün etkili olduğu düşünülebilir.

### 3.2. X-Işınları Kırınımı (XRD) Analizi (X-ray Diffraction Analysis)

Cam-seramik yapısında elde edilen numunelerin DSC analizleri ile belirlenen kristalizasyon sıcaklıkları bulgularına dayanarak cam tozlarından şekillendirilmiş tabletler 1000°C'de sinterlendikten sonra numunelerin faz yapısının belirlenmesi için XRD analizleri yapılmıştır. Kolemanit katkılı cam-seramik örneklerinde tespit edilen kristalin fazlar Şekil 5'deki XRD sonuçlarında verilmiştir.



Şekil 5. Kolemanit katkılı cam-seramiklerin X-ışınları kırınımı (XRD) analiz sonuçları (X-ray diffraction (XRD) analysis results of colemanite-added glass-ceramics).

XRD analizlerine göre faz analizi değerlendirmesi yapıldığında 1000°C'de sinterleme sonrası katkısız cam örneğinin kristalleşmediği görülmektedir. Kolemanit katkısı ile % 1 ve 2 katkılarında kristalleşmenin gerçekleştiği ancak %3 katkısında ise kristalleşmenin

katkısız cam örneğinde olduğu gibi gerçekleşmediği görülmektedir. Bu sonuçlar hem DSC analizi ile belirlenen kristalleşme sıcaklıklarını hem de %2'ye kadar kolemanit ilavesinin kordiyerit cam-seramik eldesinde kristalleşme sıcaklığını azalttığını doğrulamaktadır. XRD analizi ile %1 ve 2 kolemanit katkılı cam-seramik örneklerinde belirlenebilen kristal fazlar müllit (PDF-00-001-0613) ve α-kordiyerittir (PDF-00-048-1600). Diğer taraftan, kordiyerit esaslı cam yapıdan sinterleme ile ilk olarak daha çok müllit kristallerinin oluştuğu görülmektedir.

Kolemanit katkılı cam örneklerinden sinterleme ile elde edilen cam-seramik tozlarında kordiyerit fazından ziyade daha çok müllit fazının oluşması, benzer konuda yapılmış bir çalışmada ifade edildiği gibi cam faz içerisinde CaO varlığının [28] düşük sıcaklıkta kordiyerit kristalleri oluşumunu baskıladığı sonucu ile örtüşmektedir. Ayrıca yine bir başka çalışmada [22] kordiyerit sitokiyometisindeki bir cam yapının düşük sıcaklıklarda cam seramiğe dönüşümünde ilk olarak müllit kristallerinin oluştuğu görülmüştür.

Torres ve Alarcón [29] ile Wu ve Hwang [33], kordiyerit esaslı cam sisteminde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısının kristalleşme öncesi viskoz akışla yoğunlaştırmayı kolaylaştırarak μ-kordiyerit oluşumunu baskıladığı ve α-kordiyerite dönüşümde olumlu etki yaptığı belirtmiştir. Torres ve arkadaşları [32], kordiyerit esaslı cam sisteminde, artan bor oksit miktarı ile camların erime özelliklerinin iyileştiğini görmüş ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikli camlarda artan kristalizasyon sıcaklığının cam fazda müllitin kristalleşmesini arttırdığı sonucuna ulaşımlardır. Tüm bu sonuçlar, bu çalışmadaki elde edilen bulguları desteklemektedir.

Kolemanit katkısının %1'den 2'ye artırıldığında kristal fazlara ait pik şiddetlerinin çok az azalması yapısal bir değişim gözlenmemiştir. Sonuç olarak %1 oranında kolemanit katkısının kordiyerit sitokiyometrisindeki bir cam harmanının kristalleşme sıcaklığını önemli derecede azaltarak cam-seramik eldesinde önemli bir fayda sağladığı anlaşılmıştır.

### 4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada kolemanit katkısının MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sistemi cam-seramiklerinin sinterleme ve kristalizasyon davranışları üzerine etkileri araştırıldı. %1 oranındaki kolemanit katkısının kordiyerit sitokiyometrisine sahip cam harmanının camsı geçiş sıcaklığını yaklaşık 25°C, kristalizasyon sıcaklığını da yaklaşık 60°C azalttığı belirlenmiştir. Ayrıca kolemanit katkısının 1000°C'de kordiyerit cam-seramik yapıda kristalleşmeyi sağladığı görülmüştür. Bu sonuç özellikle mikro elektronik endüstrisinde LTCC uygulamaları için kordiyerit ile müllitin kristal faz olarak bir arada yer aldığı cam-seramik kompozit malzemelerin eldesi açısından önem arz etmektedir. Sonuç olarak kolemanit hammaddesinin kordiyerit cam-seramik üretiminde katkı maddesi olarak değerlendirilebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

## Teşekkür (Acknowledgment)

Yazarlar bu çalışmayı destekleyen Afyon Kocatepe Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar Proje Koordinasyon Birimine (AKÜ, BAPK, Proje No: 15.MUH.10), Eti Maden İşletmeleri'ne ve Gizem Frit A.Ş.'ye teşekkür ederler.

## Kaynaklar (References)

- [1] Komatsu, T. (2015). Design and control of crystallization in oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 428, 156-175.
- [2] McMillan, P.W. (1964). *Glass-Ceramics*, Academic Press Inc. ISBN 9780124856608.
- [3] Dimech, C. J. (2009). *The Production of novel glass-ceramics from problematic UK wastes using borates* [PhD Thesis, Imperial College London].
- [4] McColm, I. J. (1983). *Ceramic Science for Materials Technologists* (pp. 204-234), L. Hill. ISBN 9780412003516.
- [5] Singh, G., Sharma, M., & Vaish, R. (2020). Emerging trends in glass-ceramic photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, 126971.
- [6] Holand, W., & Beall, G.H. (2002). *Glass-Ceramic Technology* (pp. 57-72), Wiley. ISBN 9781574981070.
- [7] Vogel, V. (1994). *Glass Chemistry* (pp. 102-127), Springer-Verlag Berlin Heidelberg. DOI 10.1007/978-3-642-78723-2.
- [8] Stookey, S. D. (1959). Catalyzed crystallization of glass in theory and practice. *Industrial & Engineering Chemistry*, 51(7), 805-808.
- [9] Akpinar, S., Kuşoğlu, İ. M., Ertugrul, O., & Onel, K. (2015). Microwave assisted sintering of in-situ cordierite foam. *Ceramics International*, 41(7), 8605-8613.
- [10] Akpinar, S., Kusoglu, I. M., Altun, I. A., & Onel, K. (2009). Microwave Sintering: The Effect of Microwave Sintering on In-Situ Synthesis of Cordierite Powder. In *European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings* (p. 1). The European Powder Metallurgy Association.
- [11] Szwagierczak, D., Synkiewicz, B., & Kulawik, J. (2018). Low dielectric constant composites based on B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> rich glasses, cordierite and mullite. *Ceramics International*, 44(12), 14495-14501.
- [12] Marghussian, V. K., Balazadegan, O. U., & Eftekhari-Yekta, B. (2009). Crystallization behaviour, microstructure and mechanical properties of cordierite-mullite glass ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 484(1-2), 902-906.
- [13] Song, L., Wu, J., Li, Z., Hao, X., & Yu, Y. (2015). Crystallization mechanisms and properties of α-cordierite glass-ceramics from K<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 419, 16-26.
- [14] Wu, J., Li, Z., Huang, Y., Li, F., & Yang, Q. (2014). Fabrication and characterization of low temperature co-fired cordierite glass-ceramics from potassium feldspar. *Journal of Alloys and Compounds*, 583, 248-253.
- [15] Chen, G. H. (2008). Sintering, crystallization, and properties of CaO doped cordierite-based glass-ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 455(1-2), 298-302.
- [16] Dittmer, M., Yamamoto, C. F., Bocker, C., & Rüssel, C. (2011). Crystallization and mechanical properties of MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> glass-ceramics with and without the addition of yttria. *Solid State Sciences*, 13(12), 2146-2153.
- [17] Zdaniewski, W. (1973). Crystallization and structure of a MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> glass-ceramic. *Journal of Materials Science*, 8(2), 192-202.
- [18] Gawronski, A., Patzig, C., Höche, T., & Rüssel, C. (2015). Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> on the crystallisation behaviour and mechanical properties of glass-ceramics in the system MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Science*, 50(4), 1986-1995.
- [19] Kim, B. H., & Lee, K. H. (1994). Crystallization and sinterability of cordierite-based glass powders containing CeO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Science*, 29(24), 6592-6598.
- [20] Singh, K., Gupta, N., & Pandey, O. P. (2007). Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the crystallization behavior of SiO<sub>2</sub>-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Journal of Materials Science*, 42(15), 6426-6432.
- [21] Chen, G. H. (2007). Effect of replacement of MgO by CaO on sintering, crystallization and properties of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system glass-ceramics. *Journal of Materials Science*, 42(17), 7239-7244.
- [22] Chen, G. H. (2007). Effect of ZnO addition on properties of cordierite-based glass-ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 18(12), 1253-1257.
- [23] Chen, G. H., & Liu, X. Y. (2007). Sintering, crystallization and properties of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system glass-ceramics containing ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 431(1-2), 282-286.
- [24] Katzschmann, A., & Wange, P. (1995). Processability, crystallization and mechanical strength of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-modified glasses and glass-ceramics in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. *Glastech BerGlass*, 68, 111-116.
- [25] Winter, W. (1997). Sintering and crystallization of volume- and surface-modified cordierite glass powders. *Journal of Materials Science*, 32(6), 1649-1655.
- [26] Sarıgüzel, M., & Günay, E. (2010). Glass formation and properties of cordierite compositions from talc-based natural raw materials with boron oxide addition. *Anadolu University Journal of Science and Technology-A Applied Sciences and Engineering*, 11, 115-124.
- [27] Oprea, C., Stan, C., Rotiu, E., & Popescu, C. (1999). Non-isothermal crystallization of cordierite glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 56(2), 1-5.
- [28] Torres, F. J., & Alarcón, J. (2005). Effect of MgO/CaO ratio on the microstructure of cordierite-based glass-ceramic glazes for floor tiles. *Ceramics International*, 31(5), 683-690.
- [29] Torres, F. J., & Alarcón, J. (2004). Microstructural evolution in fast-heated cordierite-based glass-ceramic glazes for ceramic tile. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(7), 1227-1232.
- [30] Torres, F. J., & Alarcón, J. (2003). Effect of additives on the crystallization of cordierite-based glass-ceramics as glazes for floor tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(6), 817-826.



- [31] Synkiewicz, B., Szwagierczak, D., & Kulawik, J. (2017). Multilayer LTCC structures based on glass-cordierite layers with different porosity. *Microelectronics International*, 34(3), 110-115.
- [32] Torres, F. J., de Sola, E. R., & Alarcón, J. (2006). Effect of boron oxide on the microstructure of mullite-based glass-ceramic glazes for floor-tiles in the CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(12), 2285-2292.
- [33] Wu, J. M., & Hwang, S. P. (2000). Effects of (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) additives on microstructural development and phase-transformation kinetics of stoichiometric cordierite glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(5), 1259-1265.