

MgF₂ katkısının vermikülit esaslı cam-seramiklerin işlenebilirlik özellikleri üzerine etkisi

Ediz Ercenk¹

28.10.2016 Geliş/Received, 01.12.2016 Kabul/Accepted

doi: <https://doi.org/10.16984/saufenbilder.297008>

ÖZ

Bu çalışmada doğal hammadde olan Vermikülitte cam-seramik malzemeler üretilmiştir. Çalışmada; Vermikülit ve MgF₂ oranına bağlı olarak işlenebilirlik özelliklerindeki değişimler araştırılmıştır. VER80, VER85 ve VER90 şeklinde kodlanan üç ayrı bileşimde K₂O oranı %5 olarak sabit tutulmuş, MgF₂ ve Vermikülit oranları karşılıklı değiştirilmiştir. Bileşimler bilyeli değirmende 2 saat süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma sonrası tozlar elenmiş ve 100 MPa yük altında tek eksenli basma cihazı ile şekillendirilmiştir. Preslenen numuneler 900-1100 °C sıcaklıklarda 1 saat süre ile sinterlenmiştir. Sinterlenen numuneler X-ışını difraksiyon analizi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve işlenebilirlik testleri ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar üretilen numunelerin iyi işlenebilirlik özellikleri taşıdığını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Vermikülit, Cam-seramik, Sinterleme, İşlenebilirlik

The effect of MgF₂ content on machinability properties of vermiculite based glass-ceramics

ABSTRACT

The study deals with production of the glass-ceramics from natural raw material vermiculite. The machinability properties of the glass-ceramic compositions were investigated depending on vermiculite and MgF₂ contents. The compositions containing 80 %, 85 %, 90 % vermiculite, 5 % K₂O and MgF₂ as remainder were mixed by using a ball mill for 2 h and coded as VER80, VER85 and VER90. The mixed and milled powders were sieved and disc samples were prepared by pressing at 100 MPa. The shaped samples were sintered at 900-1100 °C for 1 h. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and machinability test were conducted. The results have indicated that the samples have good sintering and machinability properties.

Keywords: Vermiculite, Glass-ceramic, Sintering, Machinability

¹ Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü - ercenk@sakarya.edu.tr

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Cam-seramikler; özel bileşimlere sahip camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen, camlardan daha yüksek mekanik mukavemete, darbe direncine, refrakterlik özelliğine ve daha düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olabilen çok kristalli malzemelerdir. Camın cam-seramik malzemeye dönüşümü kristal fazların çekirdeklenme ve büyümelerini kapsayan bir kristalizasyon işlemi ile sağlanır. Bu kristallerin yanı sıra ısıl işlem koşullarına ve camın bileşimine bağlı olarak artık kalan kalıntı cam fazlar da bulunmaktadır [1-4]. Cam-seramiklerin davranışları genel olarak mikro-yapı ve bileşime bağlı olarak gelişen faz oluşumuna göre değişkenlik gösterir [5]. Bir başka deyişle, cam-seramik malzemeler; ısıl işlem rejimi ve bileşim gibi iki önemli parametrenin doğru şekilde uygulanması ile kontrollü şekilde kristallendirilebilirler ve bünyede farklı şekil/boyutlarda kristal fazlar oluşturulabilir. Böylece istenen özelliklerde cam-seramik malzeme üretmek mümkün olabilmektedir. Bu uygulamalardan biride işlenebilir cam-seramiklerdir. Seramikler sahip oldukları temel özelliklere bağlı olarak üretildikten sonra tekrar şekillendirme için uygun değildir. Bu durum seramiklerin metal ve plastiklere göre üstün özelliklerine rağmen belirli kullanımlarında kalmasına sebep olmuştur. Zaman içinde mika esaslı fazların keşif edilmesi ve cam-seramik bünyede kontrollü kristalizasyon ile bu fazların oluşturulması; işlenebilir cam-seramik denilen ve üretim sonrası kısmen tekrar şekil alabilen bir malzeme grubunun üretimine yol açmıştır.

Mika esaslı seramikler sadece şekil alma kabiliyeti ile değil aynı zamanda üstün termal şok dirençleri, yüksek termal genleşme katsayısı ve üstün mekanik özellikleri ile yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilirler [6]. Bu malzeme grubunun sahip olduğu işlenebilirlik özellikleri plakalı yapıdaki mika kristallerine dayanmaktadır [7]. İşlenebilir fazlar olarak bilinen mika yapıları literatürde "Phlogopite" olarak ifade edilmekle birlikte bu kavram geniş bir ifadedir ve flor içeren ya da içermeyen örnekleri mevcuttur. Fluorphlogopite ifadesi ise flor içeren mikalar için kullanılan bir tanımdır. Genel olarak flor-mika fazlarının yapısı $X_{0.5-1} Y_{2-3} Z_4 O_{10} (OH, F)_2$ kimyasal formülasyonu ile ifade edilebilir. Burada X, Y ve Z olası katyon köklerini göstermektedir. X elemanı olarak görülen yapı genellikle Flogopit esaslı mikalarında ana bileşenlerinden olup alkali metallerden oluşmaktadır. Burada en sık görülen örnek K⁺ olup bu yapının yerini farklı mika kristallerinde Ca²⁺, Sr²⁺ ve Ba²⁺ gibi toprak alkali metallerde alabilir. Bunların dışında X elemanı sodyum tipi flor-mika kristallerinde kendisini Na⁺ şeklinde de gösterir. Y elemanı kendini yaygın olarak

Mg²⁺, Z ise Si⁴⁺ şeklinde formüle edilir. Bu yapıda ayrıca Al³⁺ iyonu da sıkça görülen bir bileşendir.

Vermikülit doğal bir mineral olup kimyasal bağlı su içeren magnezyum alüminyum silikat olarak tanımlanmıştır. Genellikle açık maden işletmeciliği ile çıkarılan vermikülit minerali yüksek sıcaklıklarla karşılaştığında genleşme özelliği göstermektedir. Genleşmiş vermikülit daha çok ısı ve ses yalıtımı ile zirai uygulamalarda kullanılmaktadır. Mg, Al ve Si oksitler haricinde yapısındaki başlıca oksitler Ca, K, Fe ve Ti 'dur [8,9]. Flor içeren alkali magnezyum alümina silikat yapıları olarak bilinen işlenebilir flor-mika fazlarının Vermikülit bünyesinde kristallenmesi bu çalışmanın temel hipotezini oluşturmaktadır. Bu işlem için Vermikülit özellikle seçilmiş olup içinde yüksek miktarda MgO içermesi mika kristallerinin oluşumu açısından önemlidir. MgO mika kristallerinin önemli bileşenlerinden olup bünyedeki miktarı %15'in altında olduğunda mika fazlarının kristallenmesi zorlaşmaktadır. Vermikülitte bazı katkıların yapılması ile işlenebilir seramik malzeme üretiminde kullanımı ile ilgili bir çalışma daha önce sunulmuştur [10]. Bu çalışmada ise katkı miktarlarının değiştirilmesi ile farklı bileşimler hazırlanmış Vermikülit miktarının artışı ile faz oluşumu ve işlenebilirlik özelliklerinin değişimi incelenmiştir. Çalışmada kullanılan katkılar (K₂O, MgF₂) işlenebilir fazların temel bileşenleri olup MgF₂ miktarının değişiminin faz gelişimi üzerine etkileri araştırılmıştır. K ve Mg bileşenleri genel olarak vermikülit bünyesinde bulunan elementler olup katkılardaki MgF₂ flor kaynağı olarak kullanılmıştır. Vermikülit bünyede değişen flor içeriği ile mika fazlarının değişim ve gelişim karakteristikleri incelenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL PROCEDURE)

Deneylerde kullanılan Vermikülit Sivas-Yıldızeli yöresinde, Organik Madencilik A.Ş. 'den temin edilmiştir. Vermikülit genleşme özelliği gösteren bir malzeme olduğu için önce 1100 °C sıcaklıkta 1 saat bekletilerek nem ve uçucuların giderilmesi işlemi uygulanmıştır. Ham vermikülit ve 1100°C 'lik işlem sonrası vermikülitte ait kimyasal bileşimler Tablo 1'de verilmiştir. İşlenebilirlik özelliği kazandırmak için vermikülitte MgF₂ ve K₂O ilave edilmiştir. Burada MgF₂ katkısı artırılmış buna karşın vermikülit içeriği azaltılmıştır. K₂O katkısı tüm bileşimlerde sabit tutulmuştur, böylece artan MgF₂ içeriğinin etkileri incelenmiştir. Hazırlanan tozlar alümina bilyeli değirmende kuru ortamda 2 saat süre ile karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Üç farklı bileşim kullanılmış olup kullanılan hammadde oranları ve numune kodları Tablo 2'de verilmiştir.

Belirtilen oranlarda hazırlanan numuneler % 8 su ile nemlendirildikten sonra 150 µm elekten geçirilerek granüle edilmiştir. Granüle tozlardan 4'er gram alınarak 100 MPa yük altında 25 mm çapında çelik kalıp kullanılarak tek eksenli basma cihazı ile silindirik numuneler üretilmiştir. Şekillendirilen numuneler Protherm marka fırında 5°C/dk ısıtma hızı ile ısıtılarak 900, 1000 ve 1100 °C'de 1 saat bekletilmek suretiyle sinterlenmiştir. Sinterlenen numuneler X-ışınları difraksiyon analizi (XRD, Rigaku D/MAX, CuKα radiation, 2θ: 10°-90°) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM, Jeol 6060) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca her bir numune 5 mm elmas uçlu matkap yardımıyla 205 devir/dk. hızla delinerek işlenebilirlik testleri yapılmıştır.

Tablo 1. Vermikülitin kimyasal bileşimi (The chemical composition of Vermiculite)

Oksit	Bileşim %	
	Ham	1100°C'lik işlem sonrası
SiO ₂	37,24	39,49
Al ₂ O ₃	15,81	17,06
TiO ₂	2,44	2,78
Fe ₂ O ₃	11,34	11,98
CaO	2,36	2,58
MgO	17,95	18,99
K ₂ O	5,24	5,77
BaO	0,79	0,93
Na ₂ O	ESER	ESER
K.K.*	6,75	0,26

*Kızdırma kaybı

Tablo 2. Hammade oranları ve bileşim kodları (The composition rates and sample codes)

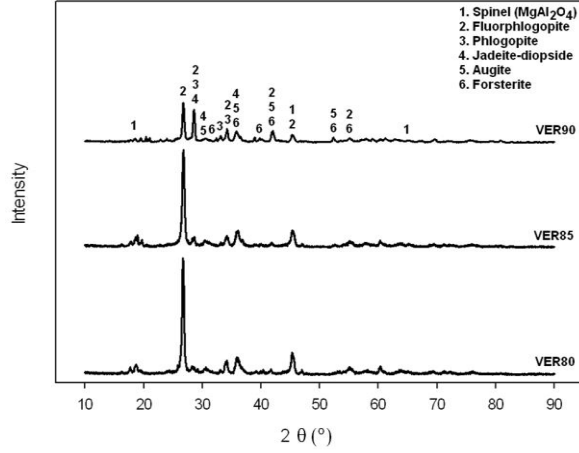
Bileşim %	VER 80	VER 85	VER 90
Vermikülit	80	85	90
MgF ₂	15	10	5
K ₂ O	5	5	5

3. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA (EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION)

Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin XRD analiz sonuçları Şekil 1, 2 ve 3'de görülmektedir. Analiz sonuçlarında Spinel MgAl₂O₄, Mika (Fluorphlogopite) KMg₃(Si₃AlO₁₀)F₂, Flogopit (Phlogopite) KMg₃(Si₃Al)O₁₀(OH)₂, Jadeit-diopsit (Jadeite-diopside) (Ca_{0,45}Na_{0,55})(Mg_{0,37}Fe_{0,03}Al_{0,6})(Si_{1,92}Al_{0,08}O₆), Ojit (Augite) (Mg,Fe,Ti,Al)(Ca,Na,Fe,Mg)(Si,Al)₂O₆ ve Forsterit (Forsterite) Mg₂SiO₄ fazları tespit edilmiştir.

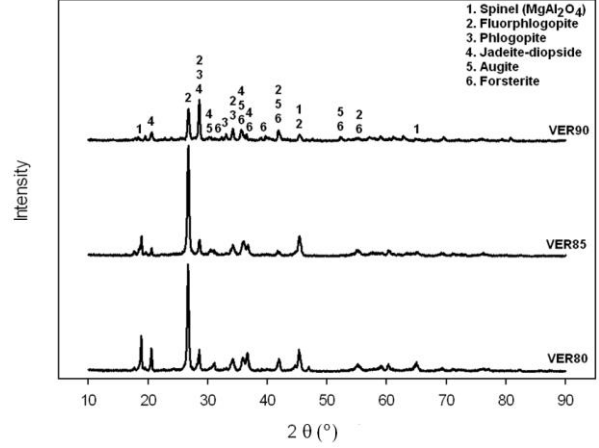
Spinel fazı genel olarak 1000 °C 'nin üzerinde kristallenen bir faz olup [11] yaklaşık 18° 'lik 2 θ değerinde tespit edilen spinel faz piki artan sıcaklıkla giderek artmaktadır. Diğer yandan bileşim içindeki Vermikülit oranının artışı ile spinel faz piklerinde belirgin şekilde düşüş görülmektedir. MgO-Al₂O₃ sisteminin spinelleşme süreci incelendiğinde iki aşamalı bir proses görülmekte olup ilk aşamada yapı 1100-1300 °C civarlarında nem/uçucu giderme işlemine tabi tutulur. Diğer aşamada ise spinel oluşumu için daha yüksek sıcaklıklarda (1700-1900 °C) sinterleme uygulanır. Yine literatürde uygun oranlar ile çalışıldığında daha düşük sinterleme sıcaklıklarında bu fazın elde edilebildiği rapor edilmiştir [12]. Bu çalışmada spinelleşme için düşük denebilecek sıcaklıklarda çalışılmasına rağmen özellikle VER80 kodlu numune grubunda bu fazın tespit edilmesi ve artan Vermikülit oranı ile şiddetinin azalması; söz konusu bileşimin içerik olarak spinel oluşumuna yakın olduğu düşüncesini oluşturmuştur. XRD sonuçlarında tespit edilen diğer önemli fazlarda Mika fazlarıdır. XRD analizleri sonucunda Mika fazının (Fluorphlogopite) pik şiddetlerinin artan sıcaklık ve Vermikülit bileşimi ile azaldığı görülürken Flogopit fazının (Phlogopite) pik şiddetlerinin artan sıcaklık ve Vermikülit içeriği ile arttığı tespit edilmiştir. Mika fazının oluşumu ile ilgili en önemli reaksiyon potasyum feldspat ile MgF₂ arasındaki etkileşim olarak rapor belirtilmiştir. Bu fazın kristallenmesi ile ilgili bir diğer yaklaşımda; uygun bileşenlerin olduğu bir ortamda 1000 °C sıcaklıklarda forsterite ve MgF₂ 'nin etkileşimi ile meydana gelen reaksiyondur [13]. Bu çalışmada meydana gelen Mika fazının ikinci yaklaşıma uygun şekilde oluştuğu düşünülmektedir. Bununla birlikte bu fazın 750 °C 'den itibaren kristallendiğini rapor eden çalışmalarda literatürde mevcuttur [14]. XRD sonuçları incelendiğinde Mika fazının tüm sıcaklıklarda kristallendiği ancak fazın pik şiddetlerinin Vermikülit içeriği arttıkça azaldığı gözlenmektedir. Bu durumun artan Vermikülit içeriği ile MgF₂ içeriğinin azalması ve forsterit fazının reaksiyona girecek MgF₂ bulamaması, yapı içindeki forsterit faz miktarının artışı, buna karşın Mika faz içeriğinin Vermikülit katkısı ile düşüşü ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Forsterit fazının oluşum mekanizması da bu fikri destekler niteliktedir. MgO ve SiO₂ yapılarının 1000-1300 °C sıcaklık aralığında reaksiyonları sonucunda forsterit yapısı meydana gelmektedir. Bu çalışmada da artan sıcaklık ile birlikte 1000 °C 'nin üzerinde daha belirgin şekilde forsterite fazının oluştuğu, aynı şekilde artan Vermikülit içeriği ile forsterite oluşumunun arttığı görülmüştür. Vermikülitin bileşimi incelendiğinde yüksek SiO₂ ve MgO içerikleri dikkat çekmektedir. Bu durum; sıcaklıkla birlikte Vermikülit içeriğindeki artışın forsterit oluşumunu teşvik ettiği fikrini doğurmaktadır. Ojit ve diopsit fazları ise alümina silikat esaslı doğal minerallerin kristallenme işlemlerinde sıkça görülen yapılardır [15]. Bununla

birlikte diopsit esaslı fazların işlenebilirlik ile ilgili olumlu etkiler yaptığı bazı çalışmalarda rapor edilmiştir [7, 16].

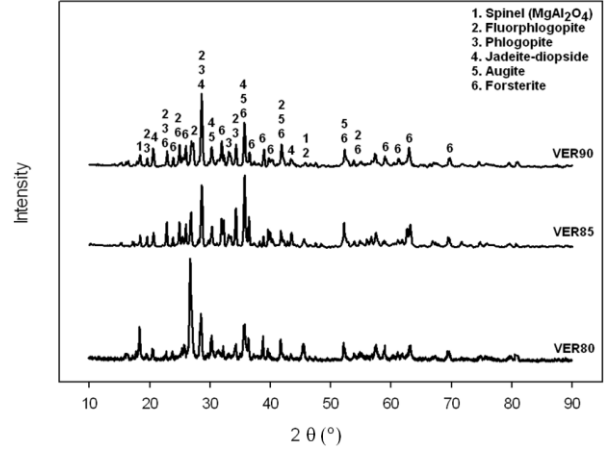


Şekil 1. 900 °C 'de sinterlenmiş numunelere ait XRD analizleri, 1. Spinel 2. Mika 3. Flogopit 4. Jadeit-diopsit 5. Ojit 6. Forsterit (The XRD analysis of the samples sintered at 900 °C, 1. Spinel 2. Fluorphlogopite 3. Phlogopite 4. Jadeite-diopside 5. Augite 6. Forsterite)

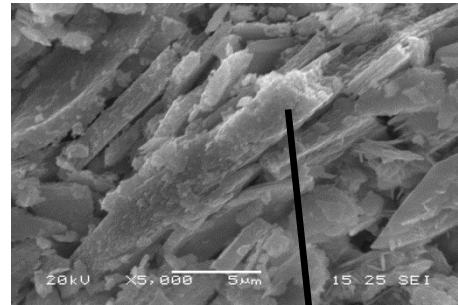
Numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 4, 5 ve 6 'da görülmektedir. Görüntüler incelendiğinde çubuksal ve levhasal mika kristalleri tüm sıcaklık ve bileşimlerde net bir şekilde gözlenmektedir. İşlenebilirliği oluşturan bu yapılar mikro-yapı içinde homojene yakın şekilde dağılım göstermektedir. Şekil 4 'de verilen EDS analizinde (VER80) Mika fazına ait bileşenler net şekilde görülmekte olup ilgili bölgede bu kristal yapılar tespit edilmiştir. Genel olarak mika kristalleri iki tetrahedral tabaka arasındaki bir oktahedral tabaka olarak yapılırlar. Oktahedral tabaka oksijen, hidroksil ve katyonların bulunduğu florin gruplarını içerirken, tetrahedral tabakalar ise hegzagonal ağda birbirine bağlı Si-O tetrahedronlarından oluşur [13]. Mika kristalleri bu şekilde tekrarlı olarak üç boyutlu bünyede tabakalı yapıda uzanırlar. Mikro-yapılar incelendiğinde bu yapıların izlenmesi mümkündür. Şekil 5 'de verilen VER85 kodlu numunenin EDS analizinde ise Flogopit fazının bileşenlerine uygun bir sonuç elde edilmiş olup ilgili bölgede bu fazın kristallendiği tespit edilmiştir. XRD analiz sonuçlarından da teyit edildiği üzere artan Vermikülit katkısı ile bünyede MgF₂ katkısının azalmasının flor içermeyen mika yapılarına dönüşüm şeklinde kendini gösterdiği düşünülmektedir. Şekil 6 'da gösterilen VER90 numunesine ait EDS analizi ise ilgili bölgede forsterit yapısının kristallendiğini göstermektedir. Genel olarak SEM görüntüleri ve EDS analizleri XRD sonuçlarını destekler niteliktedir.



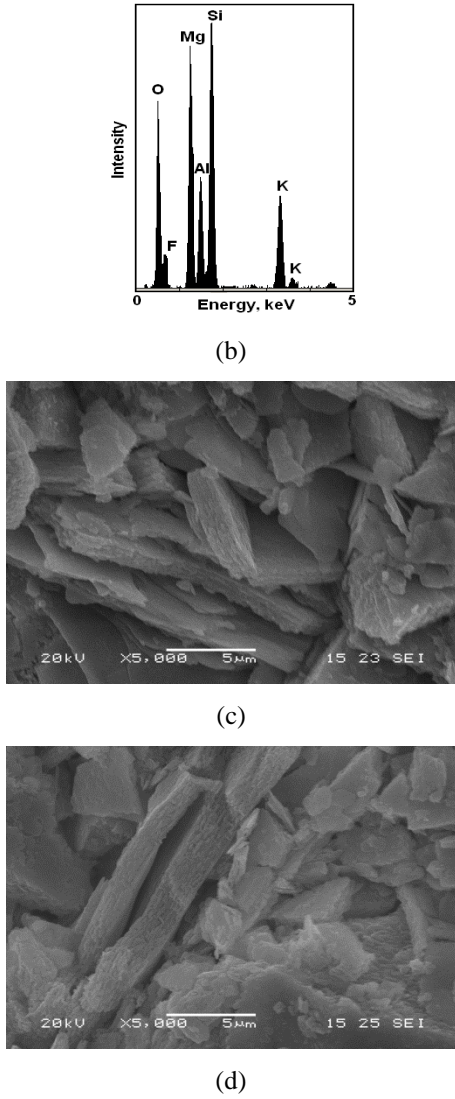
Şekil 2. 1000 °C 'de sinterlenmiş numunelere ait XRD analizleri, 1. Spinel 2. Mika 3. Flogopit 4. Jadeit-diopsit 5. Ojit 6. Forsterit (The XRD analysis of the samples sintered at 1000 °C, 1. Spinel 2. Fluorphlogopite 3. Phlogopite 4. Jadeite-diopside 5. Augite 6. Forsterite)



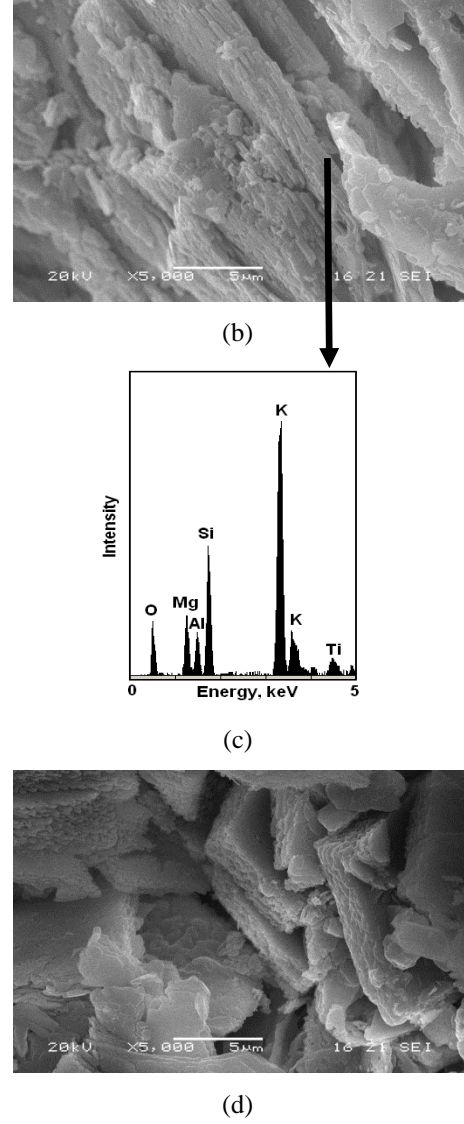
Şekil 3. 1100 °C 'de sinterlenmiş numunelere ait XRD analizleri, 1. Spinel 2. Mika 3. Flogopit 4. Jadeit-diopsit 5. Ojit 6. Forsterit (The XRD analysis of the samples sintered at 1100 °C, 1. Spinel 2. Fluorphlogopite 3. Phlogopite 4. Jadeite-diopside 5. Augite 6. Forsterite)



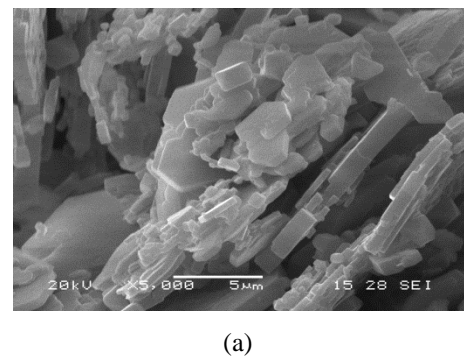
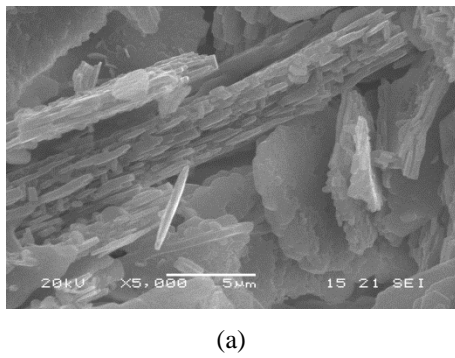
(a)

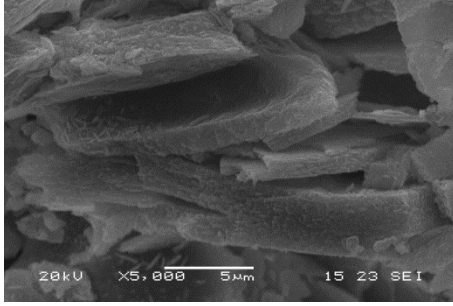


Şekil 4. 900 °C 'de sinterlenmiş numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri a) VER80 b) VER80'e ait EDS analizi c)VER85 d)VER90 (The SEM images and EDS analysis of samples sintered at 900 °C a)VER80 b) the EDS analysis of VER80 c)VER85 d)VER90)

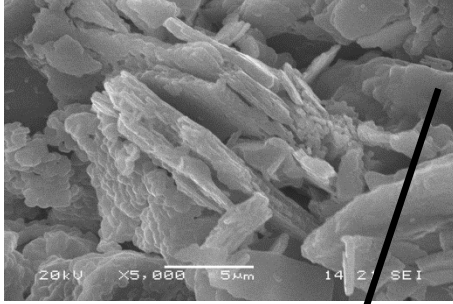


Şekil 5. 1000 °C 'de sinterlenmiş numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri a)VER80 b)VER85 c)VER85'e ait EDS analizi d) VER90 (The SEM images and EDS analysis of samples sintered at 1000 °C, a) VER80 b)VER85 c) the EDS analysis of VER85 d)VER90)

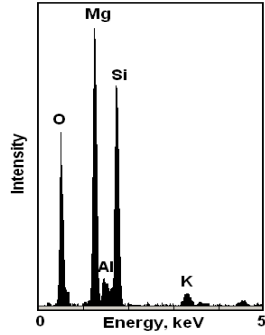




(b)



(c)

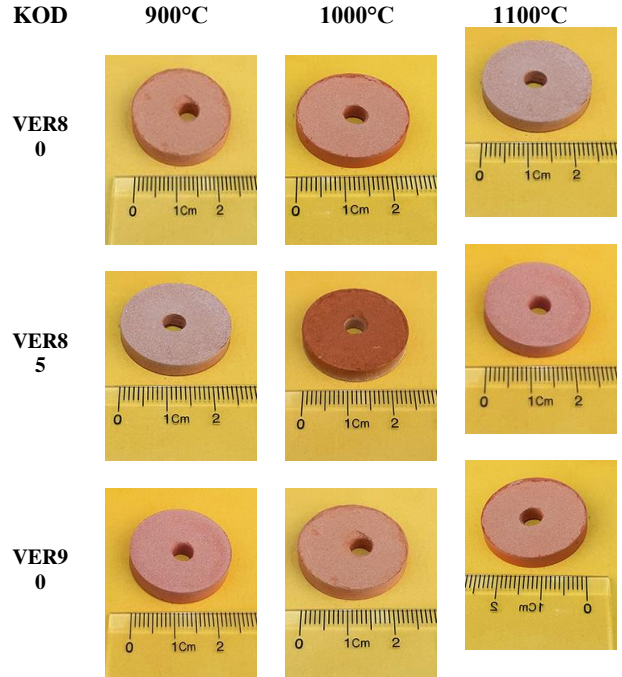


(d)

Şekil 6. 1100 °C 'de sinterlenmiş numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri a)VER80 b)VER85 c) VER90 d) VER90'e ait EDS analizi (The SEM images and EDS analysis of samples sintered at 1100 °C, a)VER80 b)VER85 c) VER90 d) the EDS analysis of VER90)

Şekil 7 'de numunelere ait makro görüntüler şeklinde işlenebilirlik testleri sonrası sonuçlar verilmiştir. İşlenebilirlik testlerinde yaklaşımlar farklı olabilir, öyle ki bazı testler birim yükün birim zamanda numune üzerine uygulanması ile elde edilen işleme derinliklerini ortaya koyarken, bazı testler ise numunelerin birim yük altında delinip delinmediği veya delinirken herhangi bir hatanın oluşup oluşmadığını kontrol eder. Bu çalışmada; işlenebilirlik testleri uygulanırken rakamsal değerler ortaya koymaktan ziyade üretilen numunelerin delinip delinmediği veya delinirken kırılma/çatlama gibi olumsuzların gözlenip gözlenmediği esasına göre incelemeler yapılmıştır. Yapılan gözlemlerde amaç; vermikülit içeriğindeki kademeli artışın malzemenin delinme dolayısı ile işleme kabiliyetine etkisinin

incelenmesidir. Makro görüntüler incelendiğinde numunelerin tamamının başarılı bir şekilde delindiği tespit edilmiştir. Genel olarak tüm bileşim ve sıcaklıklarda gerekli işlenebilirlik özelliklerine ulaşabilmesi, yapı içerisinde mika fazlarının oluştuğunun kanıtıdır. Bu yapılar düşük Vermikülit içeriklerinde (VER80) kendisini Mika olarak gösterirken yüksek Vermikülit içerikli numunelerde (VER90) azalan flor içeriğine bağlı olarak Flogopit yapısına dönüşmüştür. Numunelerde gözle ve elle yapılan muayede kaba şekilde sinterlemenin başarılı olduğu ancak numunelerin kırılmaya meyilli olduğu tespit edilmiştir. Bu durum uygulanan sıcaklıkların bünyede tam anlamı ile sinterleme etkisinin oluşmaması ve daha mukavemetli bir yapının oluşması için sıcaklıkların bir miktar daha artırılması gerektiği düşünülmektedir.



Şekil 7. Sinterlenen numunelerin işlenebilirlik testi sonrası makro görüntüleri (The macro images of the samples after the machinability tests)

4.SONUÇLAR (CONCLUSION)

Bu çalışma Vermikülitin esaslı yapıda farklı oranlardaki MgF_2 katkısının işlenebilirlik ve yapıdaki faz oluşumuna etkileri incelenmiştir. Vermikülitte katılan MgF_2 'ün mikro-yapısal değişimler ve faz oluşumuna etkileri gözlenmiştir. Alınan sonuçlar düşük Vermikülit katkılarında Mika (Fluorophlogopite) fazının, yüksek Vermikülit katkılarında ise Flogopit mika fazının etkin şekilde kristallendiğini göstermiştir. Her iki fazda yapıya arzu edilen işlenebilirlik özelliklerini kazandırmıştır. Bütün numuneler işlenebilirlik testinden başarı ile

geçmiştir. Forsterit kristallenen üçüncü ana faz olup mika kristallerinin oluşumunda etkin rol oynadığı düşünülmektedir. Spinel, jadeit-diopsit ve ojit kristallenen diğer fazlardır. Sinterleme sonrası yapılan makro inceleme sonucunda; yapının tam anlamı ile sinterlenmediği, daha iyi sonuçlar için sıcaklıkların bir miktar daha artırılması gerektiği sonucu ortaya çıkmıştır.

KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] J. Partyka, "Effect of BaO ratio on the structure of glass-ceramic composite materials from the SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-K₂O-CaO system," *Ceram.Int.*, vol. 41, pp. 9337-9343, 2015.
- [2] D. Li, J.W. Guo, X.S Wang, S.F. Zhang, L. He, "Effect of crystal size on the mechanical properties of a lithium disilicate glass-ceramic," *Mat. Sci.Eng. A*, vol. 669, pp. 332-339, 2016.
- [3] Ş. Yılmaz, V. Günay, "Cam - seramik malzemeler", *Met. Dergisi*, Cilt : 23,Sayı:121, 1999.
- [4] T.Çelik, "Uçucu Kül ve Tinkal Bor atığından Cam-seramik Malzeme Üretimi," Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malz. Müh. Böl, Mayıs 2010.
- [5] O. A. Al-Harbi, "Effect of different nucleation catalysts on the crystallization of Li₂O-ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glasses," *Ceram. Int.*, vol. 35, pp.1121-1128, 2009.
- [6] M. Garai, B. Karmakar," Rare earth ion controlled crystallization of mica glass-ceramics," *J.Alloy. Comp.*, vol. 678, pp. 360-369, 2016.
- [7] P. Alizadeh, B. E. Yekta, T. Javadi, "Sintering behavior and mechanical properties of the mica-diopside machinable glass-ceramics," *J. Euro. Ceram. Soc.*, vol. 28 pp.1569-1573, 2008.
- [8] S. A. Suvorov, V. V. Skurikhin, "Vermiculite - a Promising Material for High-Temperature Heat Insulators," *Ref. Ind. Ceram.*, Vol. 44-3, pp. 186-193, 2003.
- [9] X. Li, H. Wei, X. Lin, X. Xie," Preparation of stearic acid/modified expanded vermiculite composite phase change material with simultaneously enhanced thermal conductivity and latent heat," *Sol. Energy Mat. Solar Cell.*, vol. 155, pp.9-13, 2016.
- [10] U. Önen, E. Ercenk, Ş. Yılmaz, "The Effect Of Sintering Temperature On Machinability Properties Of Vermiculite Based Glass-Ceramics,"18. Metalurji ve Malzeme Kongresi, IMMC, 2016.
- [11] S. Sinhamahapatra, M. Shamim, H. S. Tripathi, A. Ghosh and K. Dana, "Kinetic modelling of solid state magnesium aluminate spinel formation and its validation," *Ceram. Int.*, Vol.42, pp. 9204-9213, 2016.
- [12] L. R. Pinga, A. M. Azad, T. W. Dung, "Magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel produced via self-heat-sustained (SHS) technique," *Mat. Res. Bull.*, vol. 36, pp. 1417-1430, 2001.
- [13] E. El-Meliegy, R. van Noort, *Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications*, Chapter 11, pp.193-208, 2012.
- [14] P.K. Maiti, A. Mallik, A. Basumajumdar, P. Kundu, "Influence of fluorine content on the crystallization and microstructure of barium fluorophlogopite glass-ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 36, pp. 115-120, 2010.
- [15] E. Ercenk, U.Sen, S. Yılmaz, "The effect of SiC addition on the crystallization kinetics of atmospheric plasma-sprayed basalt-based coatings," *Ceram. Int.*, vol. 38 pp.6549-6556, 2012.
- [16] B. A. Rad, P. Alizadeh, "Pressureless sintering and mechanical properties of SiO₂-Al₂O₃-MgO-K₂O-TiO₂-F (CaO-Na₂O) machinable glass-ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 35 pp.2775-2780, 2009.