

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

KORDİYERİT VE ANORTİT ESASLI
SERAMİKLERİN DÜŞÜK SICAKLIKLARDA
ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

TİJEN ARSLAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİME VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2011

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

KORDİYERİT VE ANORTİT ESASLI
SERAMİKLERİN DÜŞÜK SICAKLIKLARDA
ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

TİJEN ARSLAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİME VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
DOÇ.DR. AHMET ÇAPOĞLU

GEBZE

2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.01.2011 tarih ve 2011/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 11.02.2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Tijen ARSLAN'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç.Dr. Ahmet ÇAPOĞLU

ÜYE

: Doç.Dr. Sedat ALKOY

ÜYE

: Doç.Dr. M.Hasan ASLAN

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: KORDİYERİT VE ANORTİT ESASLI SERAMİKLERİN DÜŞÜK SICAKLIKLARDA ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

YAZAR : TİJEN ARSLAN

Bu çalışmanın temel amacı, doğal hammaddeler kullanılarak kordiyerit ve anortit fazları içeren seramiklerin düşük sıcaklıkta sentezlenmesidir. Bu amaçla, hazırlanan bünyeler granül haline getirilmiş ve daha sonra granüllerin kuru presleme yöntemi kullanılarak 30 MPa basınç altında dikdörtgen prizma ve pelet numuneler elde edilmiştir. Sinterlenme davranışının ve fiziksel özelliklerin detaylı incelenebilmesi için numuneler 1100–1190°C sıcaklıklar arasında, sinterlenme sıcaklığı 10°C arttırılarak sinterlenmiştir. Bünyelerin yoğunluk, pişme çekmesi, su emme, elastik modül, eğme mukavemeti ve ısıl genleşme ölçümleri yapılmıştır. Mikro yapılar X ışını kırınımı analizi ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak detaylı olarak incelenmiş ve mevcut fazlar belirlenmiştir.

Analiz sonuçları sinterlenme işlemi ile %90'ın üzerinde yoğunluğa ulaşıldığını göstermiştir. XRD ve EDS analizleri, kordiyerit ve anortitin 1130°C civarında gelişmeye başladığını ve bu sıcaklığın üzerinde baskın kristalin fazlar olduklarını doğrulamıştır. Isıl genleşme katsayısı değerlerinin artan sinterlenme sıcaklığı ile kordiyerit fazının miktarının artması nedeniyle $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ değerine kadar düştüğü görülmüştür. Bünyelerin yoğunluk kazanımı ile beraber elastik modül değerlerinin de artış gösterdiği belirlenmiş ve en yüksek sıcaklıkta 100 GPa değeri ölçülmüştür. Mukavemet değerlerinin ise kordiyerit kristallerinin gelişmesi sırasında numunelerde kordiyerit konsantrasyonu farkı oluşması nedeniyle 1140°C ve 1150°C'de aniden düştüğü ancak bu sıcaklıklardan itibaren artarak 80 MPa'a ulaştığı gözlemlenmiştir.

SUMMARY

THESIS TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZE OF CORDIERITE AND ANORTHITE BASED CERAMICS AT LOW TEMPERATURES

AUTHOR : TIJEN ARSLAN

The main purpose of the present study is to synthesize ceramics containing cordierite and anorthite phases at low temperatures by using raw materials. For this purpose, prepared bodies were granulate and then rectangular bars and pellet samples were obtained by using dry pressing method at 30 MPa. For detailed examination of sintering behaviour and physical properties, samples were sintered between 1100–1190°C, by increasing 10°C of the sintering temperature. It was measured density, shrinkage, elastic modulus, bending strength and thermal expansion. Microstructures were studied in detail by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscope and determined available phases.

The results of analysis showed that it was obtained more than 90% of density by sintering process. XRD and EDS analysis confirmed that cordierite and anorthite started to develop around 1130°C and were dominant crystalline phases over this temperature. It was seen that thermal expansion coefficient values decreased to $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ because the amount of cordierite phase increased depending on sintering temperature. It was found elastic modulus values showed an increase with increasing sintering temperature and measured the value as 100 GPa at maximum temperature. During development of cordierite crystals, it was observed that strength values decreased suddenly at 1140°C and 1150°C temperatures but over this temperatures reached 80 MPa because cordierite concentration difference occurred into the samples.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen, görüşlerini paylaşan danışman hocam Doç.Dr. Ahmet ÇAPOĞLU'na yardımlarından ve desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Laboratuar çalışmalarım sırasında ve analizlerin uygulanmasında yardımcı olan laboratuar teknikeri Adem ŞEN'e, laboratuar arkadaşların Gamze Sultan BAŞ ve Ali Sabri BERKEM'e teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans eğitimim sırasında da maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme destekleri ve fedakârlıkları için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.2. Çalışmanın Amacı	3
1.3. Literatür Taraması	3
2. TEORİK BİLGİLER	7
2.1. Kordiyerit Hakkında Genel Bilgiler	7
2.1.1. Kordiyerit Fazlarının Özellikleri	8
2.1.2. Sinterlenme Davranışı	9
2.1.3. Mekanik Özellikleri	10
2.1.4. Elektriksel Özellikleri	11
2.1.5. Isıl Özellikleri	12
2.2. Anortit Hakkında Genel Bilgiler	14
3. MATERYAL VE METOT	15
3.1. Giriş	15
3.2. Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri	15
3.2.1. Topak Kili	15
3.2.2. Magnezyumlu Kil	16
3.2.3. Wollastonit	18
3.2.4. Kaolin	19
3.2.5. Kuvars	20

3.3. Karışımların Hazırlanması	21
3.4. Karışımların Şekillendirilmesi	23
3.5. Numunelerin Sinterlenmesi	24
3.6. Yoğunluk Ölçümü	24
3.7. Su Emme Ölçümü	25
3.8. Elastik Modül Ölçümü	26
3.9. Eğme Mukavemeti Ölçümü	26
3.10. Isıl Genleşme Ölçümü	27
3.11. X Işını Kırınımı Karakterizasyonu	28
4. DENEYSEL BULGULAR	29
4.1. Giriş	29
4.2. Tane Boyut Ölçümü	29
4.3. DTA–TG Analizi	30
4.4. Yoğunluk Ölçümleri	33
4.5. Yoğunluk Kazanımının Mikro Yapısal İncelemesi	37
4.6. XRD Analizi	40
4.7. Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemesi	41
4.8. EDS Analizi	48
4.9. Isıl Genleşme	56
4.10. Mekanik Özellikler	57
4.11. Ara Sıcaklıklarda Mukavemette Görülen Düşmenin İncelenmesi	59
5. YORUMLAR VE TARTIŞMA	67
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	74

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	Santigrat derece
K	Kelvin
MPa	Mega paskal
GPa	Giga paskal
ϵ	Dielektrik sabiti
ρ	Direnç
α	Isıl genleşme katsayısı
dak	Dakika
m	Metre
mm	Milimetre
μm	Mikrometre
cal	Kalori
g	Gram
Å	Angstrom
d	Yoğunluk
V	Hacim
dr	Göreceli yoğunluk
dt	Toz yoğunluğu
p	Porozite
m_y	Yaş ağırlık
m_k	Kuru ağırlık
F	Titreşim frekansı
kV	Kilovolt
mA	Mili amper
σ	Mukavemet
XRD	X ışını kırınımı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. MgO – Al ₂ O ₃ – SiO ₂ üçlü faz diyagramı	8
2.2. CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ faz diyagramı	14
3.1. Topak kilinin XRD analizi	16
3.2. Magnezyumlu kilin XRD sonucu	18
3.3. Wollastonitin XRD analizi	19
3.4. Kaolinin XRD analizi	20
3.5. Kuvarsın XRD analizi	21
3.6. Lazer kırınımlı parçacık boyut cihazı	22
3.7. Hidrolik pres ve kalıplar	23
3.8. Preslenen Numunelerin Sinterlenme Rejimi	24
3.9. Üç nokta eğme test düzeneği	27
3.10. Dilatometre	28
4.1. Karışımlara ait tane boyut dağılımı-% hacim değişimi grafiği	30
4.2. TAC-1 kompozisyonunun DTA-TG grafiği	30
4.3. TAC-2 kompozisyonunun DTA-TG grafiği	31
4.4. TAC-1 kompozisyonunun XRD analizi grafiği	32
4.5. TAC-2 kompozisyonunun XRD analizi grafiği	32
4.6. Relative yoğunluk değerlerinin sıcaklıkla değişimi	35
4.7. Çubukların % çekme değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi	36
4.8. Su emme değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi	37
4.9. TAC-1 kompozisyonuna ait 1000 büyütme oranında farklı sıcaklıklarda gözenek ve dağılımı görüntüleri	38
4.10. TAC-2 kompozisyonuna ait 1000 büyütme oranında farklı sıcaklıklarda gözenek ve dağılımı görüntüleri	39
4.11. TAC-1 kompozisyonunun 1100–1190 °C sıcaklıklar arasında yapılan XRD analizi grafikleri	40
4.12. TAC-2 kompozisyonunun 1100–1190 °C sıcaklıklar arasında yapılan XRD analiz grafikleri	41

4.13. TAC–1 kompozisyonuna ait 16000 büyütme oranında farklı sıcaklıklarda mikro yapı görüntüleri	44
4.14. TAC–2 kompozisyonuna ait 16000 büyütme oranında farklı sıcaklıklarda mikro yapı görüntüleri	47
4.15. 1120 °C sıcaklıkta sinterlenen TAC–1 kompozisyonuna ait EDS görüntüsü	48
4.16. 1140 °C sıcaklıkta sinterlenen TAC–1 kompozisyona ait EDS görüntüsü	49
4.17. 1140 °C sıcaklıkta sinterlenen TAC–1 kompozisyonuna ait EDS görüntüsü	50
4.18. 1170 °C sıcaklıkta sinterlenen TAC–1 kompozisyonuna ait EDS görüntüsü	52
4.19. 1170 °C sıcaklıkta sinterlenen TAC–1 kompozisyonuna ait EDS görüntüsü	53
4.20. 1190 °C sıcaklıkta sinterlenen TAC–1 kompozisyonuna ait EDS görüntüsü	54
4.21. 1190 °C sıcaklıkta sinterlenen TAC–1 kompozisyonuna ait EDS görüntüsü	55
4.19. Isıl genleşme değerlerinin sıcaklıkla değişimi	57
4.20. Elastik modül değerlerinin sıcaklıkla değişimi	58
4.21. Mukavemet değerlerinin sıcaklıkla değişimi	59
4.22. Sinterlenme sıcaklığının numuneler üzerindeki etkisi	60
4.23. Şekil bozukluğunun araştırılması için hazırlanan numunelerin 1130°C’de sinterlendikten sonraki durumları	61
4.24. Alt bölgeden zımparalanan numunelerin X ışını indis deseni	62
4.25. Üst bölgeden zımparalanan numunelerin X ışını indis deseni	62
4.26. Reçine kalıba alınmış numune ara kesitleri	63
4.27. SEM görüntülerinin alındığı bölgeler	63
4.28. Arakesit SEM görüntüleri	64
4.29. Isıl genleşme ölçümü için numunelerin hazırlanması	65
4.30. Isıl genleşme ölçümü için hazırlanan numuneler	65
4.31. Alt ve üst bölgelere ait ısıl genleşme grafikleri	66

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kordiyeritin Mekanik Özellikleri	10
2.2. Bazı seramiklerin mekanik özellikleri	11
2.3. Kordiyeritin elektriksel özellikleri	11
2.4. Bazı seramiklerin elektriksel özellikleri	12
2.5. Kordiyeritin ısı özellikleri	12
2.6. Anortitin fiziksel özellikleri	15
3.1. Topak kilinin kimyasal analizi	16
3.2. Magnezyumlu kilin mineralojik analizi	17
3.3. Magnezyumlu kilin kimyasal analizi	17
3.4. Wollastonit hammaddesinin kimyasal kompozisyonu	19
3.5. Kaolinin kimyasal analizi	20
3.6. Karışımların kompozisyonları	22
4.1. Öğütülen karışımların d (0.1), d (0.5) ve d (0.9) değerleri	29
4.2. Peletlerin sıcaklığa bağlı yoğunluk değerleri	33
4.3. Sıcaklığa bağlı toz yoğunluğu değerleri	34
4.4. Sıcaklığa bağlı göreceli yoğunluk değerleri	34
4.5. Çubukların sıcaklığa bağlı % çekme değerleri	35
4.6. Sıcaklığa bağlı su emme değerleri	36
4.7. Sıcaklığa bağlı ısı genleşme değerleri	56
4.8. Sıcaklığa bağlı elastik modül değerleri	57
4.9. Sıcaklığa bağlı mukavemet değerleri	58

1. GİRİŞ

1.1. GENEL BİLGİLER

Seramikler, kullanımı en eski medeniyetler zamanına kadar uzanan, sahip oldukları kimyasal, mekanik, ısı, elektriksel ve yapısal özellikleri nedeniyle günümüzde pek çok alanda ve sayısız uygulamada kullanılmaya devam eden malzemelerdir [1]. Keramik ürünler, diğer pek çok endüstrinin işleyişinde önemli görevler üstlenirler. Örneğin, refrakterler, metalürji sanayisinde temel bir bileşendir. Aşındırıcılar, makine ve otomotiv endüstrilerinde sıklıkla kullanılır. Cam ürünlerin, mimari ve elektrik-elektronik sanayilerinin yanı sıra otomotiv sanayisinde de kullanımı zorunludur. Ayrıca, pek çok özel elektronik ve manyetik seramik parça, bilgisayarlarda ve elektronik araçlarda kullanılmaktadır [2].

Seramiklerin geniş ölçüde kullanılabilir olmasını sağlayan kritik özellikleri, seramik malzemelerin anlaşılması ve geliştirilmesi amacıyla pek çok araştırmanın konusu olmasını sağlamaktadır. Ayrıca, bazı araştırmalarda seramikler diğer malzemelerle bir araya getirilip kompozit bir yapı oluşturularak fiziksel özelliklerin iyileştirilmesine çalışılmaktadır.

Fiziksel özellikleri dolayısıyla çoğunlukla kompozit üretiminde kullanılmak üzere pek çok araştırmaya konu olan malzemelerden bir tanesi olan kordiyerit ilk defa Fransız maden mühendisi ve jeolog Pierre Louis Antoine Cordier tarafından 19. yüzyılın başlarında bulunmuştur. Kimyasal formülü $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ şeklinde olan kordiyerit, doğal olarak oluşan bir mineral olmasına rağmen, ticari kullanıma uygun saflıkta olanları doğada nadiren bulunur [3]. Dünyadaki kordiyerit rezervleri Brezilya, Hindistan, Sri Lanka, Madagaskar ve Kanada'da bulunmaktadır. Genellikle safsızlık olarak demir oksit içeren bu rezervler dünya çapındaki talebi karşılayacak miktarlarda olmadıkları için kordiyeritin sentezlenerek kullanılması yaygındır [4].

Kordiyerit, düşük dielektrik sabitine ($\epsilon=5-6$), yüksek elektriksel dirence ($\rho>10^{12} \Omega\text{cm}$), yüksek ısı ve kimyasal kararlılığa ve çok düşük ısı genleşme katsayısına ($\alpha= 1-2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) sahiptir [5]. Düşük ısı genleşme katsayısı nedeniyle özellikle ısı değişiminin bulunduğu uygulamalarda kullanıma uygun seramiklerdendir. Kordiyerit seramiklerin sıklıkla kullanıldığı diğer uygulamalar elektrik porselenleri, otomobillerde egzoz gaz kontrolü için katalitik konverterleri, endüstriyel fırınlarda yalıtım ve istif malzemesi, elektronik paketlemede paketleme malzemesi, metallerde ısıya dayanıklı kaplama malzemesi vb. şeklindedir [6].

Literatürde kordiyerit sentezlenmesi amacıyla kullanılan pek çok yöntem bulunmaktadır. Sentezlemede kullanılan geleneksel yöntemler; magnezyum, alüminyum ve silisyum oksit karışımlarının katı hal reaksiyonu; camlardan kristalleşme; magnezyum, alüminyum ve silisyum içeriğine sahip hammaddelerin sıvı faz sinterlenmesi şeklindedir [6]. Bu çalışmalarda saf oksitler haricinde genellikle $\text{Al}_2(\text{SiO}_5)(\text{OH})_4$ formülü ile gösterilen killer, $\text{Mg}_3(\text{SiO}_5)_2(\text{OH})_2$ formülüne sahip talk, kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$), alümina, kuvars, magnezit gibi hammaddeler kullanılmaktadır [4]. Ancak, özelliklerin iyileştirilmesi ve uygulama alanlarının geliştirilmesi amacıyla mullit, seryum oksit, nikel oksit, zirkonya, B_2O_3 , P_2O_5 , Bi_2O_3 , uçucu kül ve pirinç kabuğu külü gibi katkıların kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır [7–13].

Kordiyeritin mükemmel ısı ve elektriksel özelliklerine rağmen sentezlenmesini ve geniş uygulama alanlarında kullanılabilir olmasını engelleyen sınırlamalar bulunmaktadır. Kimyasal kompozisyonunun gerektirdiği oranlardan yola çıkılarak kordiyerit sentezlemek zordur. Bu durum, ötektik ve peritektik noktaların fazla olması ve bu sıcaklıkların birbirlerine yakınlığı nedeniyle. Kompozisyon dan ve sıcaklıktan en ufak sapmalar ani erimeye ve istenmeyen fazların oluşmasına neden olmaktadır. Bu fazlar mikro yapıyı ve fiziksel özellikleri değiştirmenin yanı sıra nihai ürünün deforme olmasına sebep olabilmektedir.

Ötektik ve peritrektilik noktaların yakın olması sinterlenme aralığının dar olmasına da sebep olmaktadır. Sinterlenme 1300°C sıcaklığın altında gerçekleştiğinde oluşan kordiyerit miktarı azdır. Ancak, sıcaklık 1450°C 'ye

çıkartıldığında kristal yapı bozulmaya başlar. 1465°C sıcaklıkta ise ergime gerçekleşir ve kordiyerit camı faza dönüşmektedir.

1.2. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmanın temel amacı, yaklaşık 1450°C sinterlenme sıcaklığına sahip olan kordiyeritin daha düşük sıcaklıklarda sentezlenebilmesini sağlamaktır. Bu amaçla; kordiyerit-anortit esaslı bir kompozit yapı oluşturulması sağlanacaktır. Bu yapıda gelişecek sıvı fazla 1100°C civarında oluşacak sıvı faz sinterlemesi ile yüksek yoğunlukta kordiyerit esaslı seramik eldesi gerçekleştirilecektir. Üretim maliyetlerinin düşürülmesi için kordiyerit-anortit esaslı bünye doğal hammaddeler kullanılarak üretilenektir.

Bu amaçlar doğrultusunda 1100–1190°C sıcaklıklar arasında sinterlenerek elde edilecek kordiyerit–anortit kompozitlerinin mikro yapısında gelişen fazlar X-Işını Kırınımı ve Taramalı Elektron Mikroskobu yöntemleri kullanılarak incelenecektir. Ayrıca, mekanik ve ısı özellikleri detaylı olarak incelenerek literatür verileri ile karşılaştırılacaktır.

1.3. LİTERATÜR TARAMASI

Kordiyerit seramiklerin sentezlenmesi üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde farklı hammaddeler ve sinterleme yöntemlerinin kullanılmakta olduğu görülmektedir. Ayrıca, katkıların fiziksel özellikler üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiş birçok araştırma mevcuttur. Bu bölümde, kordiyerit seramik elde edilmesi amacıyla gerçekleştirilen araştırmalardan, bu araştırmalarda kullanılan hammaddeler, sinterlenme yöntemleri ve ürünlerin özelliklerinden kısaca bahsedilecektir.

Sumi, Kobayashi, ve Kato çalışmalarında kaolinit ve ultra ince magnezyum hidroksit tozu kullanarak elektronik uygulamalarda kullanılmak amacıyla düşük

sıcaklıkta kordiyerit seramik sentezlemeyi hedeflemişlerdir. Hazırladıkları karışıma, MgO'nun difüzyonunu arttırmayı sağlaması için B_2O_3 katkısı ilave ederek $850^\circ C$ sıcaklıkta sıvı faz oluşturmayı başarmışlardır. Kuru pres kullanarak şekillendirdikleri numuneleri $5^\circ C/dak$ hızla $1000^\circ C$ sıcaklığa kadar gerçekleştirdikleri sinterleme işlemini $2,5^\circ C/dak$ hızla $1100^\circ C$ sıcaklığa kadar devam ettirerek iki aşamalı sinterleme sağlamışlardır. Çalışmaları sonucunda $(\sim 3 \times 10^{-6} K^{-1})$ termal genleşme katsayısına sahip, düşük dielektrik sabiti gösteren neredeyse sıfır porozite içeren kordiyerit elde etmişlerdir [14].

Camerucci ve ekibi, kordiyerit ve mullit içeren seramiklerin elektrik, ısı ve mekanik özellikleri üzerine araştırmaya yapmışlardır. Ticari olarak üretilen yüksek saflıktaki kordiyerit ve mullit tozlarını değişik oranlarda karıştırarak hazırladıkları karışımları 20 MPa basınçla presleyerek düşük sinterlenme hızlarında $1450^\circ C$ 'de 2 saat sinterlemişlerdir. Araştırmaları sonucunda arttırılan mullit içeriğinin sertlik ve kırılmak tokluğu gibi mekanik özelliklerin gelişmesini sağladığını ancak ağırlıkça %65'den fazla mullit ilavesinin kordiyerit miktarını azalttığını ve mekanik özelliklerin gerileme gösterdiğini belirlemişlerdir. Kompozisyonların dielektrik sabitlerinde önemli bir değişme kaydedilememiştir [5,15].

Malachevsky, Fiscina, Esparza, pyrophyllite ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), magnezyum oksit ve alümina kullanarak katı hal reaksiyon yöntemiyle kordiyerit sentezlemeyi hedeflemişlerdir. Yüksek saflığa sahip başlangıç hammaddelerini zirkonya bilye içeren değirmende karıştırıp kurutarak referans karışım elde etmişler ve bu karışıma ergitici olarak ağırlıkça %5 ile %13 arasında Bi_2O_3 ilave etmişlerdir. Ergitici olarak bizmut oksit kullanmalarının sebebini, sıvı faz oluşumunu garanti edebilecek kadar düşük ergime sıcaklığına sahip olması ve büyük atom yarıçapı ile atomik yerdeğiştirme olasılığını ortadan kaldırarak kordiyeritin düşük termal genleşme katsayısını koruyabilmesi şeklinde açıklamışlardır. $900-1400^\circ C$ sıcaklıklarda 10 saat sinterleme uyguladıkları araştırmaları sonucunda %13 Bi_2O_3 katkı ilavesiyle $930^\circ C$ sıcaklıkta kordiyerit sentezlenebileceğini göstermişlerdir [16].

Boudchicha, Achour, Harabi, kordiyerit ve anortit fazlarını içeren seramikler elde etmek amacıyla kaolinite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) ağırlıkça %14'den %20'ye

değişen oranlarda dolomit ilave etmişlerdir. Hazırladıkları karışımı öncelikle 1250°C’de 3 saat kalsine edip daha sonra bilyeli değirmende 8 saat öğütürerek 1200–1350°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilecek olan sinterleme aşamasına hazır tozu elde etmişlerdir. Uyguladıkları X ışını kırınımı analizi sonucunda 800°C sıcaklıktan itibaren anortit kristallerinin gelişmeye başladığını ve sıcaklık artışıyla beraber kordiyerit kristallerinin oluştuğunu belirlemişlerdir. Dolomit miktarının fazla olduğu durumlarda kordiyerit ve anortitin yanı sıra spinel kristalleri geliştiğini, dolomitin az olduğu durumlarda ise CaO ve MgO’ın kordiyerit ve anortit oluşturarak tüketilmesi nedeniyle mullit kristallerinin geliştiğini gözlemlemişlerdir [17].

Yamuna, Johnson, Mahajan, Lalithambika, katalizör altlığı olarak kullanılabilecek kordiyerit seramik üretebilmek için en uygun yöntemi belirleyebilmek amacıyla yaptıkları çalışmalarında kaolin, magnezyum oksit, talk, alüminyum nitrat, magnezyum nitrat, fumed silika, ve tetraetilortosilikat kullanmışlardır. Hazırladıkları kompozisyonlardan geleneksel ve sol-jel yöntemiyle ürettikleri numunelerin mekanik termal ve mikro yapı özelliklerini incelemişlerdir. Geleneksel yöntem olarak, 350 MPa’da preslenen numuneleri kalsine ettikten sonra sinterlediklerinde 1350°C sıcaklıktan itibaren kordiyerit fazının geliştiğini ancak, sol-jel yöntemi kullanarak hazırladıkları numunelerde 1225°C sıcaklıktan itibaren kordiyerit fazı geliştiğini gözlemlemişlerdir [18].

Zhi Ming Shiw çalışmasında kordiyerit sentezlenmesi sırasında oluşan ikincil fazları elimine etmeyi amaçlamıştır. Kordiyeritin stokiyometrik formülüne göre hazırladığı karışımlarda MgO, Al₂O₃, SiO₂ kullanmış ve düşük ergime sıcaklıklarıyla sıvı faz oluşturarak sinterlemeyi kolaylaştıran K₂O ve CeO’i katkı maddeleri olarak karışımlara ilave etmiştir. Shiw, XRD, SEM, EDS ve termal genleşme ölçümünden oluşan analizleri sonucunda katkı maddelerinden K₂O’ın kristobalit ve spinel oluşumunu engellediğini ancak, camsı faz miktarının arttığını belirlemiştir. CeO ilavesinin ise K₂O ile karşılaştırıldığında kristobalit ve spinelin daha düşük sıcaklıkta elimine edilmesini ve daha düşük miktarda camsı faz oluşmasını sağladığını göstermiştir. Camsı faz miktarındaki artışın kordiyerit miktarında azalma ile sonuçlandığını ve termal genleşme katsayısının arttığını vurgulamıştır [19].

Yalamaç ve Akkurt, kordiyeritin sinterlenme sıcaklığının düşürülmesi üzerine gerçekleştirdikleri çalışmalarında sinterlenme sıcaklığına aşırı öğütme ve katkıların etkisini incelenmişlerdir. Çalışmalarının birinci aşamasında kaolin, talk, ve gibbsite kullanarak hazırladıkları karışımlara ilave ettikleri magnezyum boratın ($2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) sinterlenme sıcaklığını 1200°C 'ye kadar düşürdüğünü, ikinci aşamada hammaddelerin aşırı öğütülmesinin sinterlenme sıcaklığını 1150°C 'ye kadar düşürdüğünü göstermişlerdir. Üçüncü aşamada ise her iki etkinin bir arada kullanılmasının sinterlenme sıcaklığını 1000°C 'ye düşürülmesini sağladığını gözlemlemişlerdir [20].

Gören, Göçmez ve Özgür, doğal hammaddeler kullanarak mümkün olduğunca ikincil ve amorf fazlardan arındırılmış kordiyerit seramik elde etmek amacıyla gerçekleştirdikleri araştırmalarında talk diatomit ve alümina karışımını 1300 , 1350 ve 1400°C sıcaklıklarda sinterleyerek DTA ve XRD analizleriyle oluşan fazları belirlemişlerdir. Çalışmaları sonucunda α -kordiyerit kristal oluşumunun 980°C sıcaklıkta başladığını ve 1350°C sıcaklıkta 5 saat sinterlenme süresiyle ikincil fazlar içermeyen kordiyerit seramik üretilebileceğini göstermişlerdir [6,21].

Doğal hammaddeler kullanılarak düşük sıcaklıkta kordiyerit seramik elde etmeyi amaçlayan bu çalışmaya benzer bir çalışma 2002 yılında Tulyaganov, Tukhtaev, Escalante, Ribeiro ve Labrinha tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarında kaolin, topak kili, alümina, magnezit, alümina silikat camından oluşan karışımlarından plastik şekillendirme ile elde ettikleri numuneleri oda sıcaklığında 24 saat ve 110°C sıcaklıktaki etüvde 24 saat olmak üzere iki aşamalı olarak kuruttuktan sonra 900 – 1300°C sıcaklıklar arasında sinterlemişlerdir. Çalışmaları sonucunda sinterlenme sırasında eriyerek sıvı fazı oluşturma amacıyla bünnyeye ilave edilen camın sinterlenme sıcaklığını düşürmesinin yanısıra, hammadde olarak kullanımının mikroyapıyı ve dolayısıyla özellikleri değiştirdiğini göstermişlerdir. 1350°C sıcaklığın üzerinde elde ettikleri kordiyerit ve anortit fazlarının miktarı ilave edilen cam miktarına göre değişmektedir. Cam ilavesi azaldığında mullit kristallerinin geliştiğini gözlemlemişlerdir. Düşük cam içeriğine sahip numuneleri 92 MPa eğme mukavemeti ve $2,63 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ termal genleşme değerine sahiptir [22].

2. TEORİK BİLGİLER

Bu bölümde kordiyerit ve anortite ait genel bilgiler verildikten sonra, kordiyerit esaslı seramiklerin sentezlenmesinde çoğunlukla başvurulmuş yöntemlerden olan ve bu çalışmada da kullanılan sıvı faz sinterlenme yönteminden bahsedilecektir.

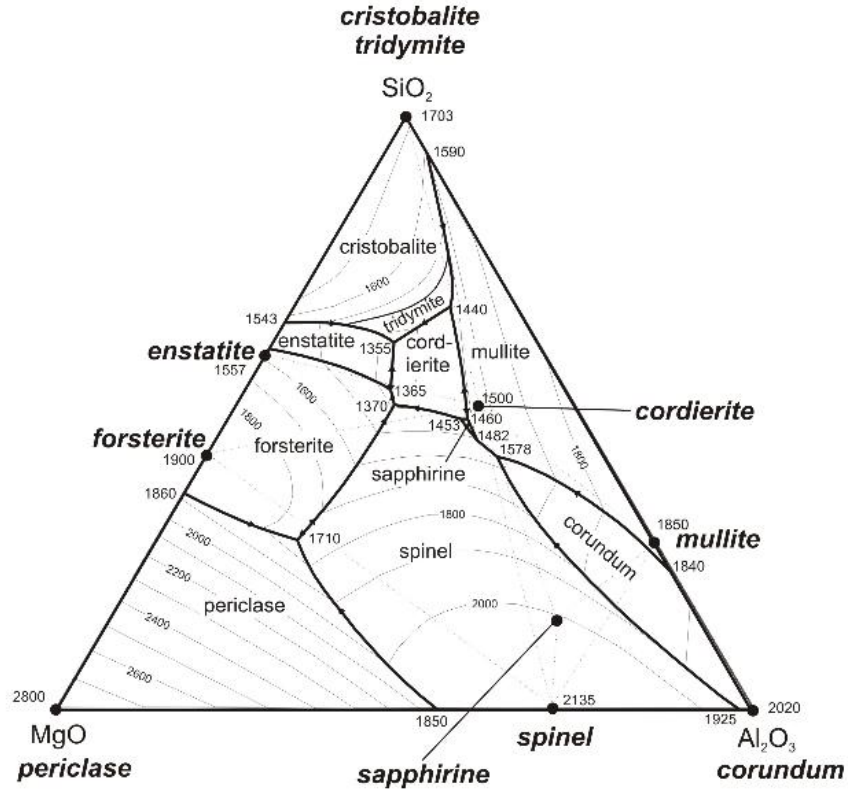
2.1. KORDİYERİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Kordiyerit, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ üçlü faz sistemine dâhil olan üç bileşenli bir malzemedir. Kordiyeritin sinterlenme davranışını ve fiziksel özelliklerinin daha kolay anlaşılmasını sağlamak amacıyla üçlü faz sistemiyle ilgili genel bilgilerin verilmesi yararlı olacaktır.

Stokiyometrik formülü $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ olan kordiyeritin kimyasal kompozisyonu %13.7 MgO, %34.9 Al_2O_3 ve %51.4 SiO_2 şeklindedir. Ancak, kordiyerit kompozisyonunun $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ve $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ formülleriyle gösterilen sınırlar arasında değişmekte olduğu literatürde rapor edilmiştir. Kordiyeritin içinde bulunduğu $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ üçlü faz sisteminin **Şekil 2.1'** de verilen diyagramında iki ve üç bileşenden oluşan pek çok faz görülmektedir.

Kordiyerit, sistemdeki diğer fazlarla üçlü ötektik ve peritrektilik reaksiyonlar gerçekleştirir. Bu reaksiyonlar ve reaksiyonlara ait diyagramdan okunan ötektik ve peritrektilik sıcaklıkları aşağıdaki gibidir:

- Kordiyerit – tridimit – enstatite karışımının ötektik sıcaklığı 1355°C
- Kordiyerit – enstatite – forsterite karışımının ötektik sıcaklığı 1365°C
- Kordiyerit – forsterit – spinel karışımının peritektik sıcaklığı 1370°C
- Kordiyerit – spinel – sapphirine karışımının peritektik sıcaklığı 1453°C
- Kordiyerit – sapphirine – mullit karışımının peritektik sıcaklığı 1460°C
- Kordiyerit – tridimit – mullit karışımının peritektik sıcaklığı 1440°C



Şekil 2.1. MgO – Al₂O₃ – SiO₂ üçlü faz diyagramı

Günümüzde çoğunlukla sentetik olarak üretilen kordiyerit üç farklı formda bulunmaktadır: α – kordiyerit, β – kordiyerit ve μ – kordiyerit.

2.1.1. KORDİYERİT FAZLARININ ÖZELLİKLERİ

α – kordiyerit, indialit olarak da adlandırılır. Kordiyeritin doğal olarak oluşan yüksek sıcaklık formudur. Genellikle magmadan silikatların kristalleşmesi, metamorfik koşullar altında kristalleşme, sulu çözeltilerden çökelme gibi aktiviteler sonucu oluşmaktadırlar. 1450 – 1460°C sıcaklıklar arasında kararlı hegzagonal kristal yapısına sahip olan α – kordiyerit oksitlerin katı hal reaksiyonu ile 1300 – 1460°C sıcaklıklar arasında sentezlenebilmektedir [23].

Hekzagonal yapıya sahip indialite 1450°C altındaki sıcaklıklarda ortorombik polimorfu β – kordiyerite dönüşür. β – kordiyerite, 830°C sıcaklığın altında camın hidroısl reaksiyonu ile de sentezlenebilmektedir [23]. β – kordiyerit ısıl şoka karşı direncin yüksek olması istenilen uygulamalar için kullanılabilecek şekilde çok düşük ısıl genleşme katsayısına sahiptir [16].

Yarı kararlı μ – kordiyerit ise hekzagonal yapıdadır ve β – kuvars katı solüsyonu olarak da adlandırılır. Bu adlandırma β – kuvars kristal yapısında bulunan Si^{+4} iyonlarının Al^{+3} iyonları ile yer değiştirmesi sonucu yük dengesinin bozulması ve dengenin yeniden kurulması amacıyla yapıya Mg^{+2} iyonu bağlanması şeklinde oluşmaları nedeniyledir. Genellikle camların kristalleşmesiyle elde edilen μ – kordiyerit difüzyonu için yeterli zamana sahip olursa α – kordiyerite dönüşür [23].

2.1.2. SİNERLENME DAVRANIŞI

Kordiyerit kompozisyonunun $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ve $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ formülleriyle gösterilen sınırlar arasında değişmekte olması ve ani oluşum eğilimi nedeniyle üretimini kontrol etmek zordur. Ayrıca, seramiğin özellikleri kompozisyon, başlangıç hammaddeleri, safsızlıkların varlığı, üretim tekniği gibi etkilere bağlı olarak gelişmektedir [22].

Kordiyerit seramikleri sol – jel sentezi, katı hal reaksiyonu, sıvı faz sinterlenme ve cam – seramik yöntemiyle sentezlenebilir ancak, tüm bu yöntemlerin kullanımını sınırlandıran dezavantajlar bulunmaktadır [24]. Faz diyagramından görüldüğü gibi altı üçlü peritektik ve ötektik noktalara sahip olması sinterlenme aşamasındaki zorluğun sebebidir. Özellikle sıvı faz sinterlenme yönteminin kullanılması durumunda sinterlenme sırasında çökme ve deformasyon gibi istenmeyen şekil bozukluklarından kaçınmak amacıyla sıvı fazın miktarının dikkatli kontrol edilmesi gerekmektedir. Ancak birbirlerine yakın sıcaklıklar olan ötektik ve peritektik noktalar kompozisyondan en küçük sapma durumunda dahi ani erimeye, sıvı faz miktarında artışa ve istenmeyen fazların gelişmesine sebep olmaktadır [3]. Mullit,

korundum, spinel, forsterit, clinoenstatite ve kristobalit, kordiyerit sentezlenmesi sırasında gelişen kalıntı fazlardır [22].

Ötektik ve peritektik noktaların birbirine yakınlığı kordiyerit miktarı yüksek olan karışımların sinterlenme aralığının dar olmasının da nedenidir. Sinterlenme aralığı, peritektik (inkongruan ergime) noktasının sıcaklığı olan 1455°C'nin 25°C civarı olarak kabul edilir.

2.1.3. MEKANİK ÖZELLİKLERİ

Kordiyerit seramikler önemli ısı ve elektriksel özelliklere sahip olmasına rağmen geniş ölçüde kullanılabilir olmasını engelleyen en önemli dezavantajı düşük mekanik özellikleridir [25]. Günümüzde yapılan pek çok çalışmada mullit, alümina, AlN, ThO₂, zirkonya gibi katkıları kullanılarak kordiyerit seramiklerin mekanik özelliklerini geliştirilmeye çalışılmaktadır [7]. Kordiyerit seramiklerin mekanik özellikleri **Tablo 2.1**'de verilirken, **Tablo 2.2**'de kordiyerit ile benzer amaçlarla kullanılan bazı seramiklerin mekanik özellikleri verilmektedir.

Tablo 2.1. Kordiyeritin Mekanik Özellikleri

Özellik	Birim	Değer
Basma dayanımı	MPa	350
Gelimle dayanımı	MPa	25.5
Elastik modül	GPa	70
Bükülme	MPa	117
Poisson oranı	-	0.21
Sertlik (Mohs)	-	7

2.1.4. ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

Düşük dielektrik sabiti ve yüksek elektriksel direnci kordiyeritin elektronik endüstrisinde önemli bir yere sahip olmasında en büyük avantajıdır. Yüksek ısı ve

kimyasal kararlılığı ve çok düşük ısı genleşme katsayısına sahip olması ise kullanım kolaylığı sağlamaktadır. Tüm bu özellikleriyle birlikte düşük üretim maliyetine sahip olması günümüzde kordiyerite olan ilginin artmasına sebep olmakta ve yapılan pek çok çalışmada elektronik uygulamalarda çoğunlukla kullanılan alüminanın yerine kullanılabilirliği araştırılmaktadır [5]. Kordiyerit elektriksel özellikleri **Tablo 2.3**'de, kordiyerit ile benzer amaçlarla kullanılan bazı seramiklerin elektriksel özellikleri ise **Tablo 2.4**'de verilmektedir.

Tablo 2.3. Kordiyeritin elektriksel özellikleri

Özellik	Birim	Değer
Dielektrik sabiti	1 Mhz	4.7
Dielektrik dayanımı	kV/mm	5.11
Elektriksel direnç	Ω	1014

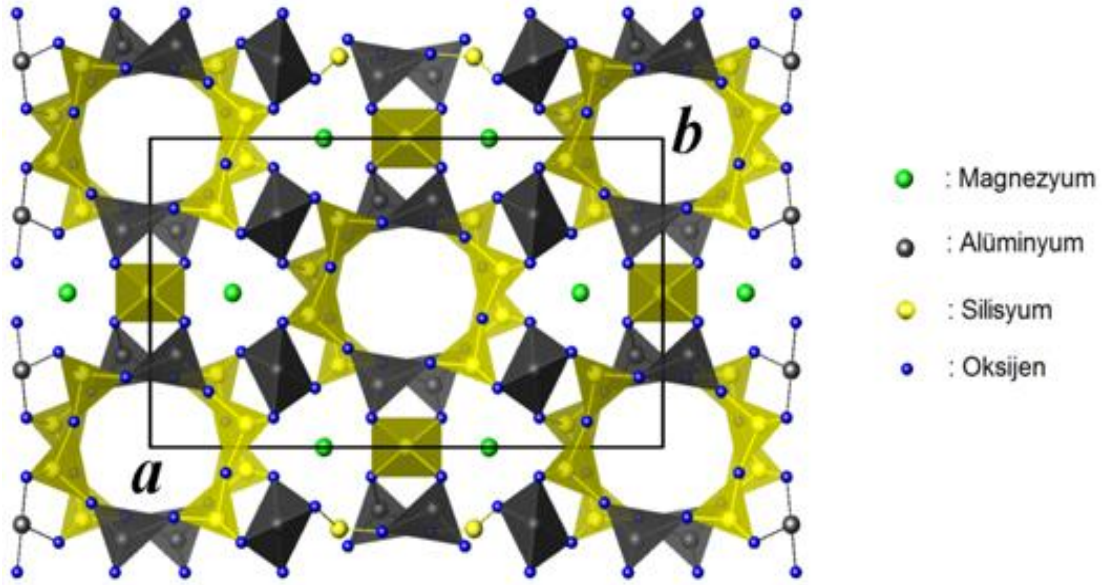
2.1.5. ISIL ÖZELLİKLERİ

Kordiyeriti diğer malzemelerden ayıran bir diğer özelliği düşük ısı genleşme katsayısı ve buna bağlı olarak yüksek ısı şok direncidir. Kordiyeritin ısı özelliklerine ait değerler ve birimleri **Tablo 2.5**'de verilmektedir.

Tablo 2.5. Kordiyeritin ısı özellikleri

Özellik	Birim	Değer
Maksimum kullanım sıcaklığı	$^{\circ}\text{C}$	1371
Isı şok dayanımı (ΔT)	$^{\circ}\text{C}$	500
Isı iletkenliği	W/m.K	3
Isı genleşme katsayısı	$\mu\text{m/m.}^{\circ}\text{C}$	1.5-2.5
Öz ısı	Cal/g. $^{\circ}\text{C}$	0.35

Kordiyerit yapısı, köşeleri paylaştıran tetrahedra ve oktahedralardan oluşur. İki tür tabaka ayırılabilir; (i) hekzagonal halkalardan oluşan saf (Si/Al) O_4 tetrahedra tabakası; (ii) MgO ile (Si/Al) O_4 karışımını içeren oktahedra tabakası. Bu tür bir yapı c eksenine paralel uzanan, yarıçapı 5,6 Å'a ulaşan kanallar oluşturacak şekilde kordiyerit yapısında çok sayıda boşluk bırakır [26]. Kordiyeritin kristal yapısı **Şekil 2.2**'de verilmektedir [27].



Şekil 2.2. Kordiyeritin kristal yapısı

Ortorombik yapıya sahip kordiyerit $a=9,721$ Å ve $c=9,339$ Å kafes parametrelerine, hekzagonal yapıdaki kordiyerit ise $a=9,771$ Å ve $c=9,324$ Å kafes parametrelerine sahiptir [26]. Kordiyerite ısı uygulandığında kristal yapı ortorombikten hekzagonale dönüşür. Dönüşüm sırasında kordiyerit a eksenı boyunca uzama göstermesine rağmen, c eksenı boyunca daralır. Bu nedenle a ve c eksenlerinin ısı genleşme sabitleri birbirinden farklıdır ve değerleri a ve c eksenleri için sırasıyla $3,87 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ve $-1,29 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ şeklindedir. Isıl genleşmedeki bu anizotropi, kordiyeritin ısı genleşme sabiti değerinin düşük olmasının sebebidir. Kordiyeritin ısı genleşme anizotropisi **Şekil 2.3**'de görülmektedir.

Anortit seramikleri, düşük ısı genleşme katsayıları ($4,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) ve düşük dielektrik sabitleri ($\epsilon = 6,2$) nedeniyle elektronik endüstrisinde substrat uygulamaları için kullanılan malzemelerdir. Substrat uygulamalarında seramik malzeme ile bakır, gümüş veya altın gibi iletken metallerin birlikte sinterlenebilmesi için seramiğin sinterlenme sıcaklığının metalin ergime sıcaklığından daha düşük olması gerekmektedir. Bu nedenle, anortit ile ilgili yapılan pek çok araştırmada sinterlenme ve kristalizasyon sıcaklığı 1000°C 'nin altına düşürülmeye çalışılmaktadır. Literatürde düşük sıcaklıkta anortit sentezlenmesi amacıyla sıvı faz sinterlenme, katı hal reaksiyonu, sol-jel yöntemi ve cam seramik tekniklerinin kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır. **Tablo 2.6**'da anortitin fiziksel özellikleri verilmektedir.

Tablo 2.6. Anortitin fiziksel özellikleri

Özellik	Değer
Kristal sistemi	Triklinik
Yoğunluk (g/cm^3)	2,73
Sertlik (Mohs)	6 – 6,5
Isıl genleşme katsayısı ($^{\circ}\text{C}$)	$4,5 \times 10^{-6}$
Dielektrik sabiti	6,2

3. MATERYAL VE METOD

3.1. GİRİŞ

Bu bölümde kullanılan hammaddeler hakkında bilgi verildikten sonra, karışımların hazırlanması, şekillendirilmesi ve sinterlenmesini içeren proses aşamalarıyla, sinterlenen numunelerin mekanik ve ısı özelliklerinin belirlenmesi ve mikroyapı karakterizasyonunda kullanılan test yöntemlerinden bahsedilecektir.

3.2. HAMMADDELER ve ÖZELLİKLERİ

Kordiyerit ve anortit fazlarının gelişmesi amacıyla hazırlanan kompozisyonlarda hammadde olarak topak kili, % 42 magnezyum içerikli kil, kaolin wollastonit ve kuvars kullanılmıştır.

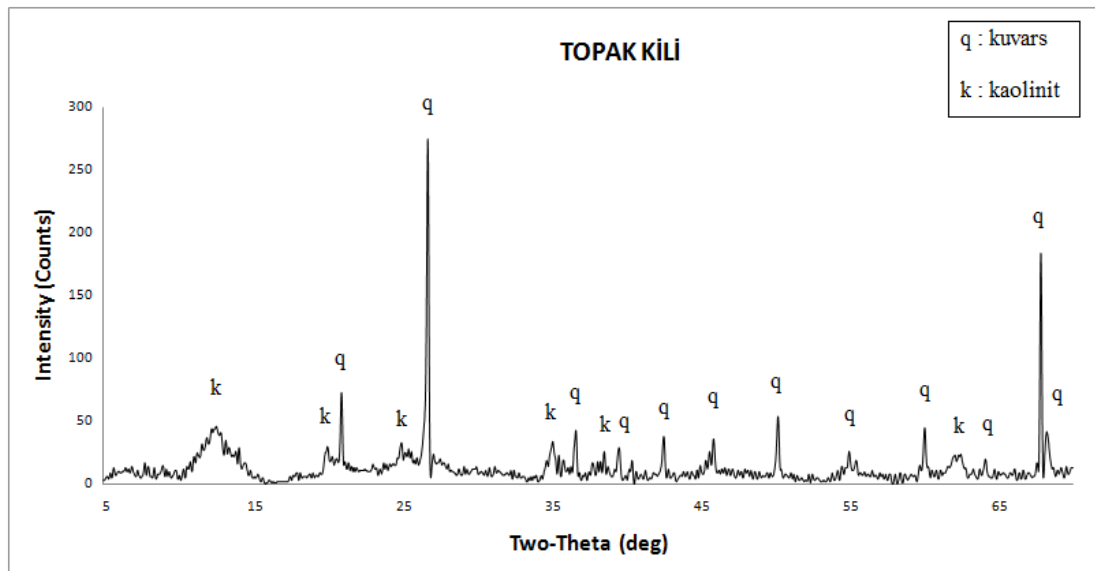
3.2.1. Topak kili

Plastiklik özelliği nedeniyle geleneksel seramik üretiminde temel hammaddelerden olan killerin pek çok türü ve bu farklı türleri birbirinden ayıran, kendisine özgü özellikleri bulunmaktadır. Bu çalışmada üç farklı kil türü kullanılmıştır: topak kili (ball clay), magnezyumlu kil ve kaolin.

Tablo 3.1'de topak kiline ait kimyasal kompozisyon verilmektedir. Tabloda görüldüğü gibi topak kilinin % 83'ünü Al_2O_3 ve SiO_2 oluşturmaktadır. Her iki oksit de kordiyerit ve anortitin kristal yapısına katılırlar. Ancak, kil % 1,6'sı Fe_2O_3 ve % 1,3'ü TiO_2 olmak üzere ağırlıkça toplam %5 safsızlık da içermektedir. Hammaddeye uygulanan X-ışını kırınım analizi sonucu elde edilen indis deseni **Şekil 3.1**'de verilmektedir. XRD grafiğinde kilin kuvars ve kaolinit fazlarını içerdiği görülmektedir.

Tablo 3.1. Topak kilinin kimyasal analizi

Oksit	Ağırlıkça yüzde
SiO ₂	49,0
Al ₂ O ₃	34,0
TiO ₂	1,3
Fe ₂ O ₃	1,6
CaO	0,3
MgO	0,3
Na ₂ O	0,2
K ₂ O	1,2
Ateş kaybı	12,0

**Şekil 3.1.** Topak kilinin XRD analizi

3.2.2. Magnezyumlu kil

Kimyasal formülü $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ şeklinde olan kordiyerit fazının gelişimi için gerekli olan MgO ihtiyacının karşılanması amacıyla karışımlara magnezyum oksit içeriği yüksek kil ilave edilmiştir. Eskişehir yöresinden çıkartılan doğal bir mineral olan magnezyumlu kilden elde edilen X-ışını kırınımı indis deseni

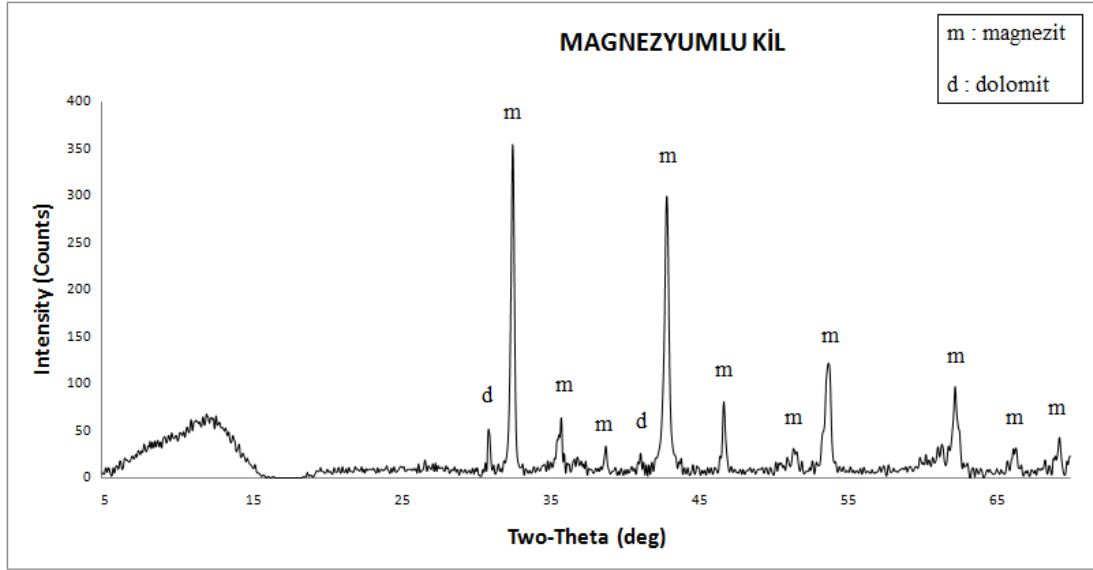
Şekil 3.2’de verilmektedir. X-ışını kırınımı grafiğinden kilin magnesite ve dolomit fazlarını içerdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, hammaddeye ait mineralojik analiz sonucu ve kimyasal kompozisyonu sırasıyla **Tablo 3.2** ve **Tablo 3.3**’de verilmektedir.

Tablo 3.2. Magnezyumlu kilin mineralojik analizi

Mineral	Kimyasal formülü
Magnesite	$MgCO_3$
Montmorillonite	$Al_2Ca_{0.2}H_{10}O_{16}Si_4$
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$
Quartz	SiO_2

Tablo 3.3. Magnezyumlu kilin kimyasal analizi

Oksit	Ağırlıkça yüzde
MgO	73.47
SiO_2	16.17
CaO	4.75
Al_2O_3	3.51
Fe_2O_3	0.92
TiO_2	0.11
K_2O	0.2
BaO	0.074
Na_2O	0.007
ZnO	0.003



Şekil 3.2. Magnezyumlu kilin XRD sonucu

3.2.3. Wollastonit

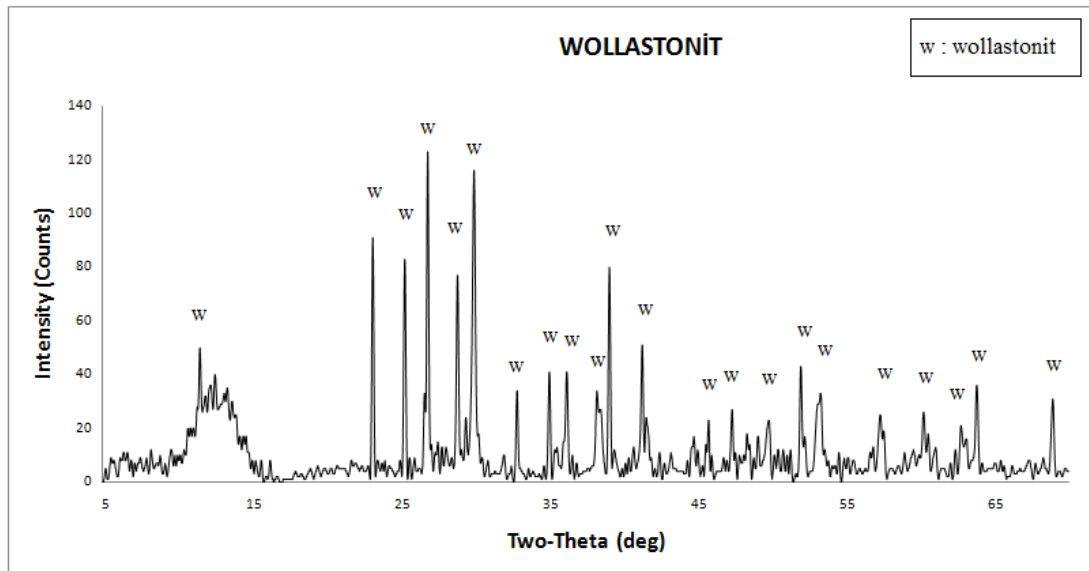
Wollastonit, doğal olarak oluşan kalsiyum metasilikat mineralidir. Kimyasal formülü CaSiO_3 şeklinde olan wollastonit, ağırlıkça % 48.3 CaO ve % 51.7 SiO_2 içerir. Doğal oluşumları nadiren saf haldedir. Çoğu durumda Ca^{+2} iyonları, demir, manganez, magnezyum ve stronsiyum iyonları ile yer değiştirmiş halde ve garnet, diopsit, piroksen, epidote, kalsit, kuvars, feldspat gibi mineraller ile birlikte bulunur [9].

Wollastonit seramik endüstrisinde özellikle sinterlenmemiş ürünün mukavemetinin artırılmasında kullanılan bir hammaddedir. Ayrıca, seramik çamurundaki miktarı arttırıldıkça kurumayı hızlandıracak şekilde etki eder ve fırınlanma süresinin kısaltılmasına imkân verir [9].

Bu çalışmada anortitin ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) kristal yapısına katılacak olan kalsiyum oksitin kaynağı olarak kullanılan wollastonitin kimyasal kompozisyonu **Tablo 3.4'**de verilmektedir. Ayrıca, hammaddeye uygulanan X ışını kırınımı analizi sonucu **Şekil 3.3'**de verilmektedir.

Tablo 3.4. Wollastonit hammaddesinin kimyasal kompozisyonu

Oksit	Ağırlıkça yüzde
CaO	% 43.2
SiO ₂	% 52
Al ₂ O ₃	%1
MgO	%1
Na ₂ O	% 0.2
K ₂ O	% 0.2
Fe ₂ O ₃	% 0.25
Ateş kaybı	% 1.2

**Şekil 3.3.** Wollastonitin XRD analizi

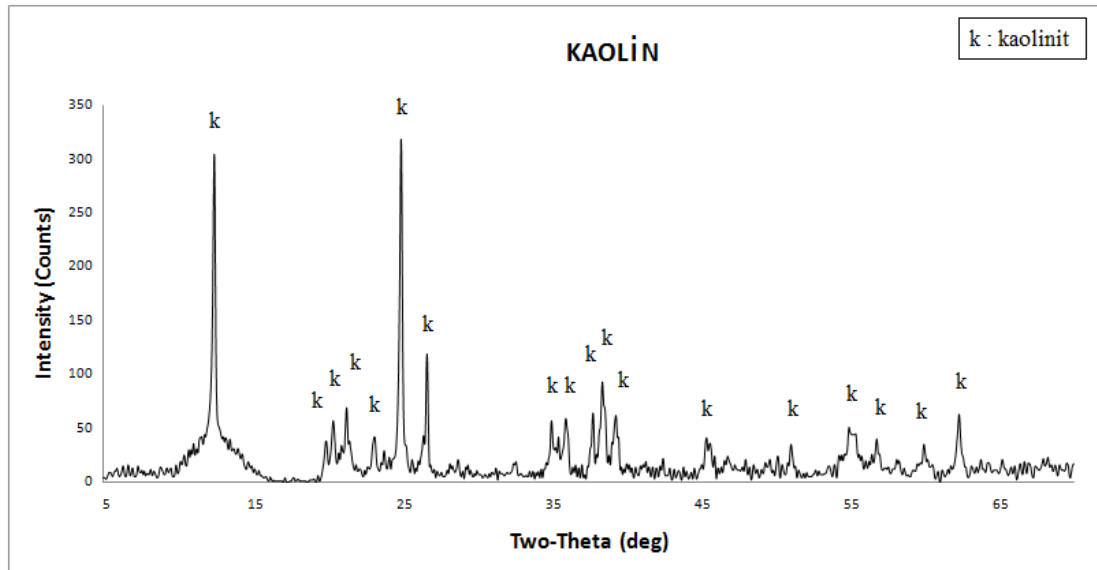
3.2.4. Kaolin

Kaolin de toprak kilinde olduğu gibi yüksek miktarda Al₂O₃ ve SiO₂ içermektedir. Hammaddeye ait kimyasal kompozisyon **Tablo 3.5**'de verilmektedir. Tablodan Al₂O₃ ve SiO₂ içeriğinin kaolin hammaddesinin %85'ini oluşturduğu

görülmektedir. Hammaddenin XRD analizi sonucu elde edilen indis deseni **Şekil 3.4**'de verilmektedir.

Tablo 3.5. Kaolinin kimyasal analizi

Oksit	Ağırlıkça yüzde
SiO ₂	48,0
Al ₂ O ₃	37,0
TiO ₂	0,02
Fe ₂ O ₃	0,65
CaO	0,07
MgO	0,3
Na ₂ O	0,1
K ₂ O	1,6
Ateş kaybı	12,5

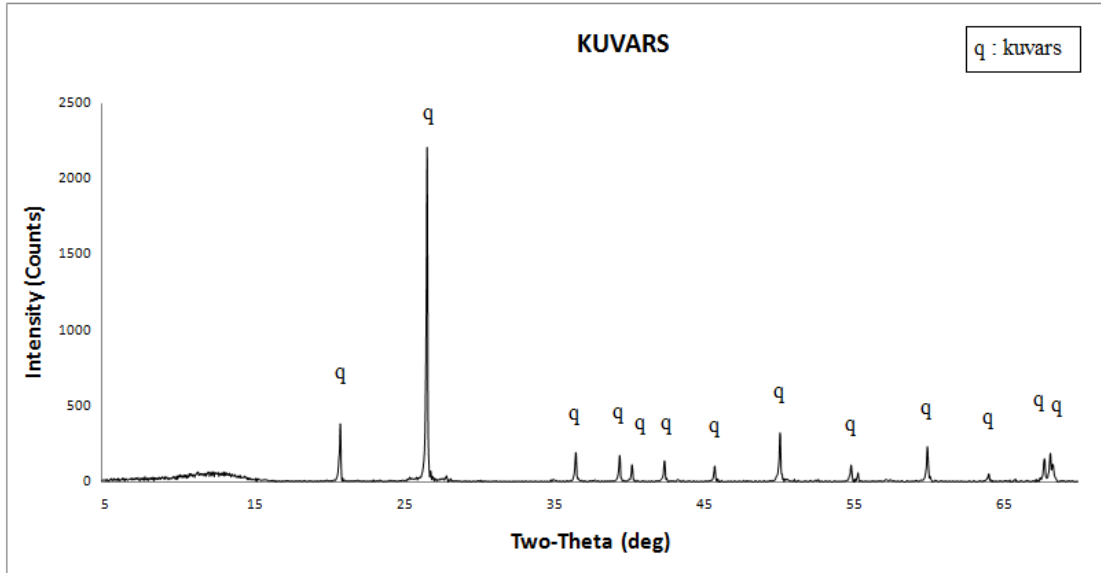


Şekil 3.4. Kaolinin XRD analizi

3.2.5. Kuvars

Seramik endüstrisinin temel hammaddelerinden olan kuvars, bu çalışmada kordiyerit ve anortit kristal yapılarına katılacak olan SiO₂ ihtiyacını karşılamak

amacıyla kullanılmaktadır. Kullanılan hammadde, alümina bilye içeren değirmende 90 saat sulu öğütme uygulandıktan sonra kurutulmuştur. Yapılan kimyasal analizle %99 silika içeriğinin yanı sıra, ağırlıkça yüzdesi % 0.05 olan Fe_2O_3 'in de dâhil olduğu yaklaşık %1 empirüte içerdiği saptanmıştır. Hammaddeye uygulanan X-ışını kırınımı analizi sonucu elde edilen indis deseni **Şekil 3.5**'de verilmektedir.



Şekil 3.5. Kuvarsın XRD analizi

3.3. KARIŞIMLARIN HAZIRLANMASI

Kordiyerit ve anortit fazlarının gelişmesi amacıyla hazırlanan kompozisyonlarda hammadde olarak % 42 magnezyum oksit içerikli magnezyumlu kil, wollastonit, topak kili, kaolin ve kuvars kullanılmıştır. Karışımlarda bağlayıcı olarak kullanılan topak kili ve kaolin miktarlarındaki değişimin bünyenin özellikleri üzerindeki etkisini belirleyebilmek amacıyla diğer hammaddelerin ağırlıkça yüzdeleri sabit tutularak topak kil ve kaolin miktarları farklı olan iki kompozisyon hazırlanmıştır.

Aşağıdaki şekilde kodlanmış olan karışımların kompozisyonları **Tablo 3.6**' de verilmektedir.

TAC 1: Kaolin miktarı yüksek kompozisyon

TAC 2: Kil miktarı yüksek kompozisyon

Tablo 3.6. Karışımların kompozisyonları

HAMMADDE	TAC 1	TAC 2
Magnezyumlu kil	23.82	23.82
Wollastonit	5.62	5.62
Kil	15.27	19.09
Kaolin	51.07	47.25
Kuvars	4.22	4.22

Belirlenen kompozisyonlara göre hazırlanan karışımların alümina bilyeli porselen değirmende 24 saat sulu şekilde öğütölüp homojenleştirilmesinin ardından Malvern Mastersizer m+Ver. 2.15 marka lazer kırınımlı parçacık boyut cihazı kullanılarak tane boyut analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlara göre gerektiğinde ilave sürelerde öğütmeye devam edilerek her iki kompozisyonun da benzer tane boyut ve dağılımına sahip olması sağlanmıştır. Tane boyut analizlerinde kullanılan lazer kırınımlı parçacık boyut cihazı **Şekil 3.6**'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Lazer kırınımlı parçacık boyut cihazı

3.4. KARIŞIMLARIN ŞEKİLLENDİRİLMESİ

Karışımların şekillendirilmesi işleminin kuru presleme yöntemiyle gerçekleştirilecek olması nedeniyle tozlara akışkanlık kazandırılarak pres kalıplarını homojen şekilde doldurabilmeleri sağlanmalıdır. Bunu sağlamak için toz karışımlarının granül haline getirilmesi gerekir. Bu amaçla, öğütme işlemini takiben plastik kaplara aktarılan sulu karışımlar WTC Binder marka etüvde 110°C sıcaklıkta kurutulduktan sonra toz haline getirilmiştir. İnce ve kuru tozlara su püskürtülerek topaklanmaları sağlanmış ve 250 μm – 600 μm elek açıklığına sahip eleklerden geçirilerek belirli bir tane boyut aralığında granül haline getirilmiştir.

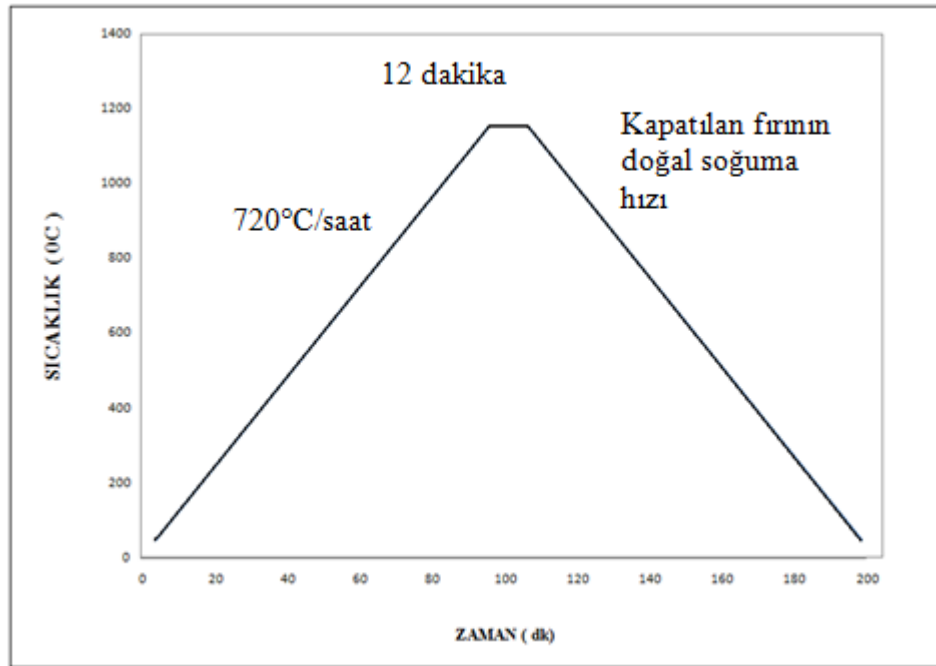
Tek yönlü hidrolik preste 31,5 mm çapında silindirik kalıp kullanılarak pelet numuneler ve 7mmx75 mm boyutlarında dikdörtgen kalıp kullanılarak çubuk numuneler 30 MPa basınç altında şekillendirilmiştir. **Şekil 3.7**'de numunelerin şekillendirilmesinde kullanılan tek yönlü hidrolik pres ve kalıplar görülmektedir.



Şekil 3.7. Hidrolik pres ve kalıplar

3.5. NUMUNELERİN SİNTERLENMESİ

Kuru pres yöntemiyle şekillendirilen numuneler Mobilden Disilisid (MoSi_2) ısıtıcı elemanlara sahip Nabertherm marka laboratuvar tipi kutu fırında 10°C değişen aralıklar ile $1100\text{--}1190^\circ\text{C}$ sıcaklıklar arasında 720°C/saat ısıtma hızıyla maksimum sıcaklıkta 12 dakika beklenilerek hızlı pişim rejimiyle sinterlenmiştir. Sinterlenme sırasında uygulanan ısı rejimi **Şekil 3.8’de** verilmektedir.



Şekil 3.8. Preslenen Numunelerin Sinterlenme Rejimi

3.6. YOĞUNLUK ÖLÇÜMÜ

Sinterlenen numunelerdeki yoğunluk kazanım davranışının belirlenmesi amacıyla numuneler üzerinden iki farklı yoğunluk ölçümü yapılmıştır; kütsel (bulk) yoğunluk ve toz yoğunluğu. Kütsel yoğunluk peletlerin kütle ve hacimleri kullanılarak aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır. Formülde görülen m kütle, V hacim ve d ise yoğunluğu ifade etmektedir.

$$d = \frac{m}{V}$$

Açık ve kapalı poroziteye sahip numunelerin kütlesele yoğunluklarının yanı sıra porozite içermeksizin sahip oldukları yoğunluk değerleri toz yoğunluğu ölçümü ile belirlenmiştir. Toz yoğunluğu ölçümlerinde her sinterlenme sıcaklığı için kullanılacak numune dahili porozite içermeyecek biçimde ince toz haline getirilmiş ve toz yoğunluk değerleri Quantachrome marka helyum piknometresi kullanılarak belirlenmiştir.

Kütlesele yoğunluk ve toz yoğunluğu değerleri kullanılarak malzemenin sinterlenme derecesinin göstergesi olarak göreceli yoğunluk değerleri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$d_r = \frac{d}{d_t} \times 100$$

Formülde kullanılan simgelerden d_r göreceli yoğunluğu, d kütlesele yoğunluğu ve d_t toz yoğunluğunu ifade etmektedir.

3.7. SU EMME ÖLÇÜMÜ

Açık porozite miktarını tespit etmeyi sağlayan su emme ölçümünde her sinterlenme sıcaklığı için üçer numune kaynamakta olan suya konularak suyun porları tamamen doldurabilmesi amacıyla 5 saat suda bekletilmiştir. 5 saatin sonunda numunenin yüzeyindeki fazla su kağıt havlu ile alınarak nemli halde tartılmıştır. Yaş ağırlık (m_y) ve kuru ağırlık (m_k) değerleri aşağıdaki formülde yerine yazılarak numunelerin içerdiği açık por miktarı belirlenmiştir.

$$\% p = \frac{m_y - m_k}{m_k} \times 100$$

3.8. ELASTİK MODÜL ÖLÇÜMÜ

Elastik modül değerleri çubuk şeklindeki numunelerin doğal rezonans frekanslarının ölçümüyle tespit edilmiştir. Metal mesnetler üzerine yerleştirilen numunelerin uç kısımlarına metal uç kullanılarak uygulanan darbenin malzeme içerisinde yarattığı salınım hareketinin frekansı sonik algılayıcı tarafından tespit edilir.

Elastik modül, algılayıcının belirlediği frekans değerinden yararlanılarak aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$E = C M f^2$$

C = Numunenin boyu şekli ve poisson oranına bağlı bir sabit

M = Numunenin kütlesi

F = Titreşimin frekansı

3.9. EĞME MUKAVEMETİ ÖLÇÜMÜ

Elastik modül değerleri hesaplanan numunelerin eğme mukavemet ölçümleri Instron 5569 Model Universal Test cihazında üç nokta eğme düzeneği kullanılarak yapılmıştır. Test düzeneği **Şekil 3.9**'da verilmiştir. Ölçüm sırasında destekler arası mesafe 50 mm olarak hazırlanmış ve yükün uygulanma hızı da 1 mm/dakika olarak belirlenmiştir. Numunenin kırıldığı maksimum yük, kırılma yükü olarak kabul edilmiş ve numunenin eğme mukavemeti bu yük değeri kullanılarak hesaplanmıştır. Eğme mukavemet değerlerinin hesaplanmasında kullanılan formül aşağıda verilmektedir.

$$\sigma = (3PL) / (2a^2b)$$

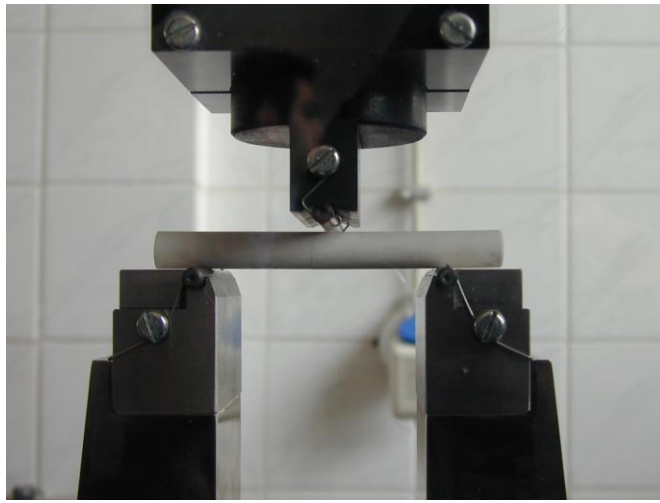
σ : Eğilme mukavemeti

P: Uygulanan yük

L: Destekler arası mesafe

a: Numunenin kalınlığı

b: Numunenin genişliği



Şekil 3.9. Üç nokta eğme test düzeneği

3.10. ISIL GENLEŞME ÖLÇÜMÜ

Isıl genleşme testinde kullanılan Netzsch marka dilatometrede ölçüm yapılabilmesi için her bir sinterleme sıcaklığından bir adet çubuk şeklindeki numune zımparalanarak minimum 25 mm boyunda ve 5 mm çapında silindir haline getirilmiştir. Genleşme ölçümlerinin sağlıklı olması için çubukların iki ucunun birbirine paralel olması sağlanmıştır.

Numunenin birim sıcaklık değişiminde uzunluğundaki değişme miktarını belirlemek amacıyla kullanılan dilatometre cihazı iki bölümden oluşmaktadır;

numunenin ısıtıldığı fırın ve lineer değişkenli diferansiyel transistör. Isıtılan numunedeki genleşme ve büzülme miktarları transistör aracılığıyla elektrik sinyaline dönüştürülerek cihazdan bilgisayara aktarılır ve alüminadan yapılmış standart parçasının genleşme değerleriyle karşılaştırılarak genleşme katsayısı elde edilir. 50–500°C ve 50–800°C sıcaklıklar arasında genleşme katsayısı hesaplanmasını sağlayacak şekilde ölçüm yapılan dilatometre **Şekil 3.10**'de görülmektedir.



Şekil 3.10. Dilatometre

3.11. X IŞINI KIRINIM KARAKTERİZASYONU

Belirli kristal kafesler tarafından soğurulan veya kırınımına uğratılan X ışınlarının tespitine dayanan geleneksel bir bileşim inceleme yöntemi olarak, X ışınları kırınımı analizi mikro yapıda gelişen kristallerin tespitinde kullanılmıştır. Uygulanan her sinterlenme sıcaklığı için bir numune agat havanda toz haline getirilerek Rigaku D-max 2200 series marka cihazla gerçekleştirilmiştir. Analiz sırasında $\text{Cu}_{K\alpha}$ radyasyonu kullanılan tüpün voltajı 40 kV ve akımı 40 mA olarak ayarlanmıştır. Numuneler 2°/dakika tarama hızında ve 0,1 tarama kademesinde 10-70 derece arasında taramaya tabi tutulmuştur. Farklı açı ve şiddetlerde açığa çıkan piklere karşılık gelen kristal kafesi ve düzlemler arası mesafe değeri söz konusu olan kristallere ait standart (J.C.P.D.S Joint Community for Powder Diffraction Standart) değerleri ile karşılaştırılarak mikro yapıda gelişmiş mevcut kristal fazların belirlenmesi gerçekleştirilmiştir.

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. GİRİŞ

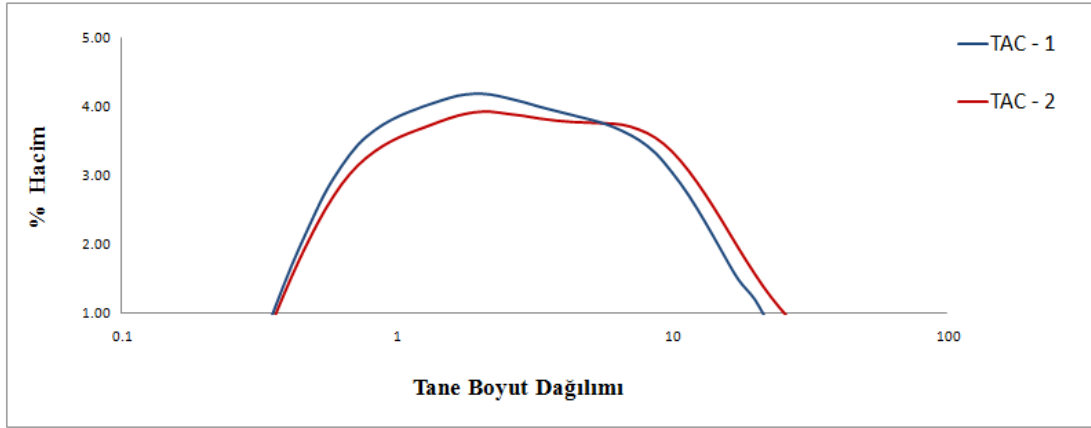
Kordiyerit–anortit esaslı seramik elde etmek amacıyla belirlenen kompozisyonlar doğrultusunda hazırlanan karışımlarda, sinterlenme sonrasında gelişen mikroyapıyla beraber mekanik ve ısı özelliklerinin incelemeleri yapılmıştır. Bu bölümde, daha önceki bölümde bahsedilen analiz yöntemleri uygulanarak elde edilen sonuçlar verilecektir.

4.2. TANE BOYUT ÖLÇÜMÜ

Öğütme aşaması sonrasında karışımlara uygulanan tane boyut dağılımı analizi sonucu elde edilen tane boyut dağılımı–% hacim değişim grafikleri TAC–1 ve TAC–2 kompozisyonları için **Şekil 4.1**'de verilmektedir. Karışımların her ikisi de benzer tane boyut dağılımına sahiptirler. Karışımların $d(0.1)$, $d(0.5)$ ve $d(0.9)$ değerleri **Tablo 4.1**'de görüldüğü üzere birbirine çok yakındır. Tane boyut dağılım grafikleri incelendiğinde karışımların bimodel tane boyut dağılımlarına sahip oldukları görülmektedir. Taneleri yaklaşık olarak $0.8\ \mu\text{m}$ ile $8\ \mu\text{m}$ de merkezlenecek şekilde ince ve kaba taneler olarak iki ayrı gruba bölmek mümkündür.

Tablo 4.1. Öğütülen karışımların $d(0.1)$, $d(0.5)$ ve $d(0.9)$ değerleri.

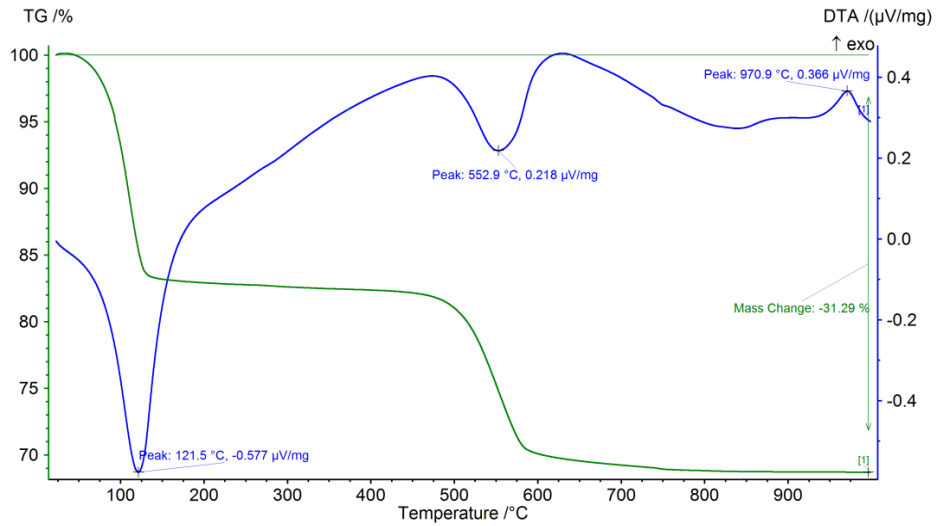
Karışım Kodu	$d(0.1), \mu\text{m}$	$d(0.5), \mu\text{m}$	$d(0.9), \mu\text{m}$
TAC–1	< 0.681	< 2.784	< 12.623
TAC–2	< 0.698	< 2.937	< 13.438



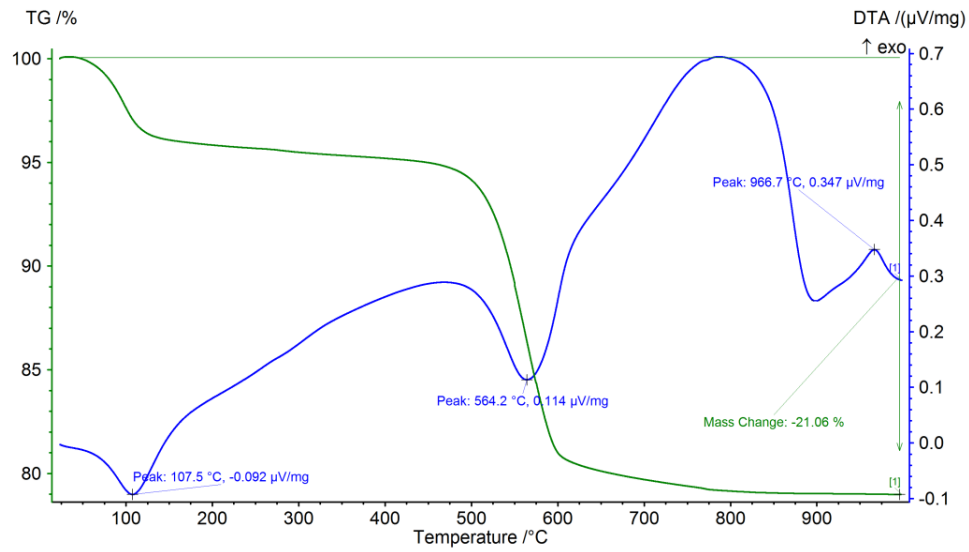
Şekil 4.1. Karışımlara ait tane boyut dağılımı-% hacim değişimi grafiği

4.3. DTA–TG ANALİZİ

Sinterleme sırasında gerçekleşen reaksiyonların belirlenmesi amacıyla, sinterlenme öncesinde TAC–1 ve TAC–2 bünyelerine uygulanan DTA–TG analizi sonucu elde edilen grafikler Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de gösterilmektedir.



Şekil 4.2. TAC–1 kompozisyonunun DTA–TG grafiği

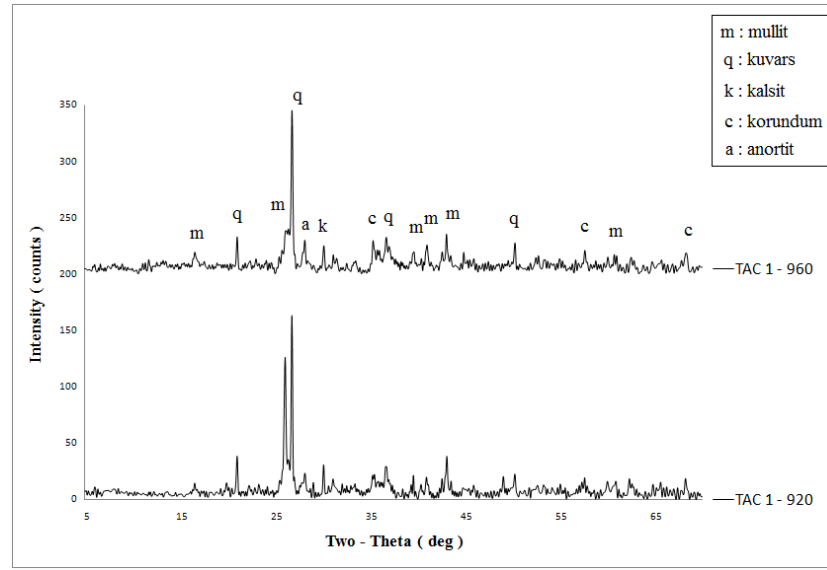


Şekil 4.3. TAC-2 kompozisyonunun DTA-TG grafiği

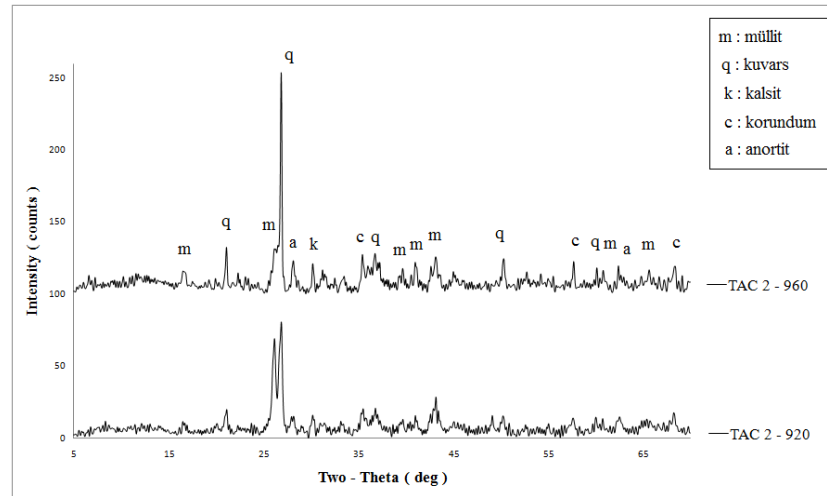
TAC-1 ve TAC-2 kompozisyonlarının DTA grafikleri incelendiğinde benzer ısı davranışları sergilediği görülmektedir. Her iki grafikte de küçük miktarda sıcaklık farklılıkları olsa da iki adet endotermik ve bir adet ekzotermik reaksiyonu temsil eden pikler tespit edilmiştir. İlk endotermik reaksiyon 100–120°C aralığında, ikinci endotermik reaksiyon 550–560°C sıcaklık aralığında ve ekzotermik reaksiyon ise 960–970°C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir.

TAC-1 ve TAC-2 kompozisyonlarının TG grafiklerinde iki aşamalı ağırlık kaybı görülmektedir ve bu ağırlık kayıpları DTA grafiğinin endotermik piklerine denk gelmektedir. 100–120°C sıcaklık aralığında gerçekleşen ilk endotermik reaksiyon; bünyenin fiziksel olarak adsorbladığı suyu ısı olarak buharlaştırmasıyla gerçekleşmektedir. TAC-1 kompozisyonu için buharlaşan su miktarı ağırlıkça %17, TAC-2 kompozisyonu için ise yaklaşık %4 civarındadır. Karışımlar ısınmaya devam ederken 550–560°C sıcaklıklarda ikinci ağırlık kaybı ve endotermik pikler görülmektedir. Bu sıcaklıklarda, karışım içerisindeki hammaddelerden olan kaolinde bulunan kristal suyun buharlaşarak meta kaoline ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) dönüşüm gerçekleşmektedir ve TG grafiklerinde görülen TAC-1 kompozisyonu için yaklaşık %14, TAC-2 kompozisyonu için yaklaşık %17 ağırlık kaybına sebep olmaktadır.

DTA grafiğinde yer alan ekzotermik pikin anlamı; ısınma sırasında bünyeyi oluşturan hammaddelerin kristal yapılarının bozunup yeniden düzenlenmesiyle, yeni kristal fazların oluşması ve bu sırada dışarıya enerji vermeleridir. Oluşan kristal fazları belirlemek amacıyla ekzotermik piklerin görüldüğü sıcaklıklarda karışımlar 3°C/dk. ısıtma hızıyla ve maksimum sıcaklıkta 1 saat beklenerek sinterlenmiş ve sinterlenen malzemelerin XRD analizi yapılmıştır. XRD analizleri sırasıyla TAC-1 ve TAC-2 karışımları için Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de verilmektedir.



Şekil 4.4. TAC-1 kompozisyonunun XRD analizi grafiği



Şekil 4.5. TAC-2 kompozisyonunun XRD analizi grafiği

DTA analizi grafiklerinde ekzotermik piklerin görüldüğü sıcaklıklara göre gerçekleştirilen XRD analizleri sonucunda sinterlenme sırasında ilk oluşan kristallerin mullit olduğu tespit edilmiştir. Her iki kompozisyon için de 900°C civarında görülen mullit kristallerinin yanı sıra anortit kristalleri de gelişmeye başlamıştır.

4.4. YOĞUNLUK ÖLÇÜMLERİ

Bünyelerin sinterlenme davranışını belirleyebilmek amacıyla göreceli yoğunluk ve %çekme değerleri hesaplanmış ve su emme ölçümü yapılmıştır. Göreceli yoğunluk değerinin hesaplanmasında kullanılan kütsel yoğunluk değerleri peletlerin boyutlarının ölçülmesiyle tespit edilmiş ve elde edilen değerler **Tablo 4.2'** de verilmiştir. Yoğunluk değerleri 1140°C sıcaklığa kadar hızla artış göstererek en yüksek değer olan TAC-1 için 2,56 gr/cm³ ve TAC-2 için de 2.57 gr/cm³'e ulaşmış, bu sıcaklıktan itibaren azalmaya başlamıştır.

Tablo 4.2. Peletlerin sıcaklığa bağlı yoğunluk değerleri

	TAC-1	TAC-2
Sinterleme sıcaklığı (°C)	pelet yoğunluk (gr/cm ³)	pelet yoğunluk (gr/cm ³)
1100	2.06	2.06
1120	2.46	2.43
1130	2.52	2.53
1140	2.56	2.57
1150	2.55	2.54
1160	2.50	2.50
1170	2.47	2.47
1190	2.42	2.41

Peletlerin öğütülerek ince toz haline getirilmesinden sonra ölçülen toz yoğunluk değerleri **Tablo 4.3'**de verilmektedir. Sinterlenen numunelerin toz yoğunluğu değerleri sıcaklığın artmasıyla lineer şekilde azalma göstermiştir.

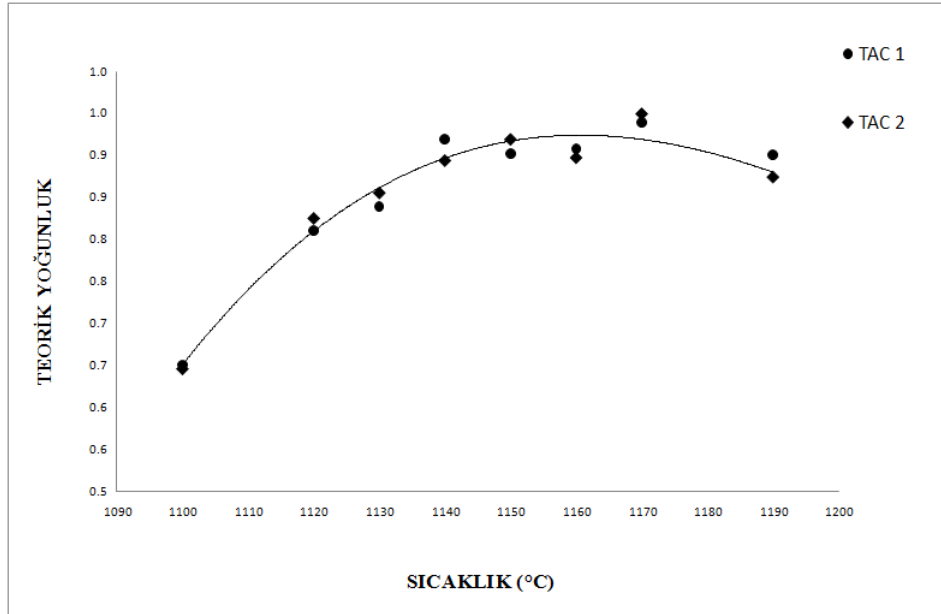
Tablo 4.3. Sıcaklığa bağlı toz yoğunluğu değerleri

	TAC-1	TAC-2
Sinterleme sıcaklığı (°C)	Toz yoğunluğu (gr/cm³)	Toz yoğunluğu (gr/cm³)
1100	3.16	3.19
1120	3.04	2.95
1130	2.99	2.95
1140	2.75	2.87
1150	2.82	2.76
1160	2.76	2.78
1170	2.63	2.60
1190	2.69	2.75

Kütlesel yoğunluk değerlerinin toz yoğunluğu değerlerine bölünmesiyle hesaplanan göreceli yoğunluk değerleri **Tablo 4.4**'de verilmektedir. Ayrıca bu değerlerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimini gösteren grafiği de **Şekil 4.6**'da görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere her iki kompozisyonda 1140 °C üzerindeki sıcaklıklarda %90'ın üzerinde görece yoğunluk değerine ulaşılmıştır.

Tablo 4.4. Sıcaklığa bağlı göreceli yoğunluk değerleri

	TAC-1	TAC-2
Sinterleme sıcaklığı (°C)	Göreceli yoğunluk (%)	Göreceli yoğunluk (%)
1100	0.65	0.65
1120	0.81	0.83
1130	0.84	0.86
1140	0.92	0.89
1150	0.90	0.92
1160	0.91	0.90
1170	0.94	0.95
1190	0.90	0.87

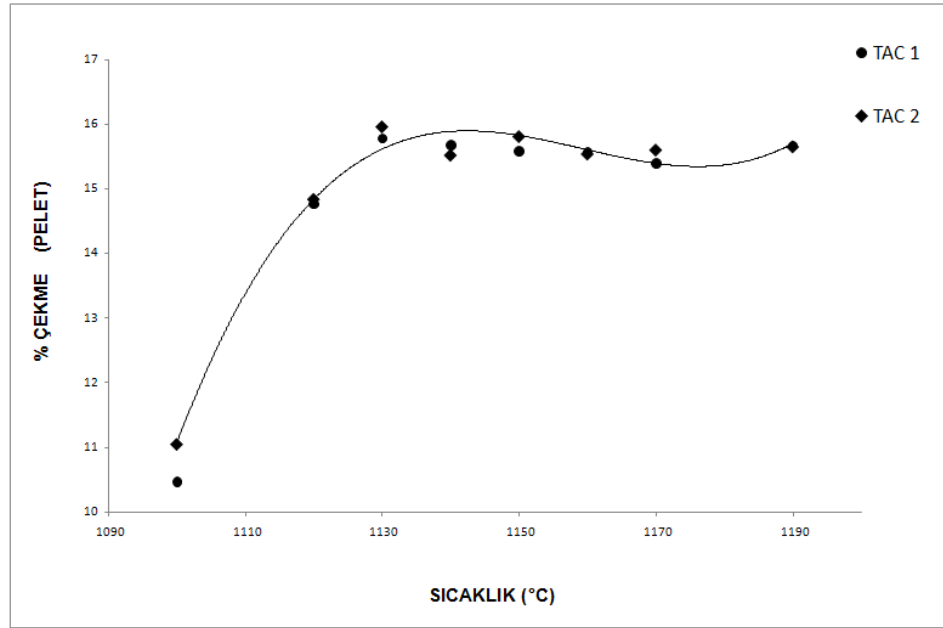


Şekil 4.6. Relative yoğunluk değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Sinterlenme işlemi sırasında numunenin boyutlarında meydana gelen küçülme miktarı, numunelerin sinterlenme öncesi ve sinterlenme sonrası boyutlarının ölçülmesiyle hesaplanmış ve **Tablo 4.5**'de görülen sıcaklığa bağlı % çekme değerleri tablosunda verilmiştir. Bu değerlerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimini gösteren grafiği **Şekil 4.7**'de görülmektedir. Ölçüm için kullanılan çubuklar her iki kompozisyonda da maksimum yoğunluğa ulaştığı sıcaklığa kadar boyca yaklaşık % 16 küçülme göstermiştir.

Tablo 4.5. Çubukların sıcaklığa bağlı % çekme değerleri

	TAC-1	TAC-2
Sinterleme sıcaklığı (° C)	% çekme	% çekme
1100	10.47	11.05
1120	14.76	14.84
1130	15.78	15.96
1140	15.67	15.52
1150	15.58	15.81
1160	15.56	15.54
1170	15.40	15.60
1190	15.66	15.65

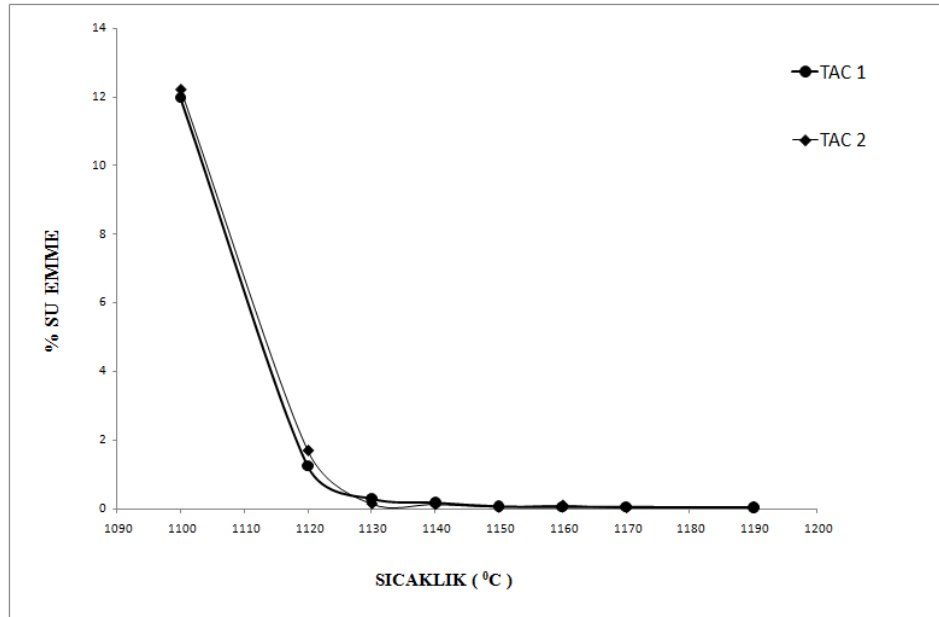


Şekil 4.7 Çubukların % çekme değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin suda 5 saat kaynatılması yöntemiyle uygulanan su emme testi sonucu Arşimet prensibi kullanılarak hesaplanan su emme değerleri **Tablo 4.6**'da ve bu değerlerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimini gösteren grafik de **Şekil 4.8**'de verilmektedir. Grafikten görüldüğü üzere su emme değerleri, sinterleme sıcaklığının artışıyla yoğunlukla ters orantılı olacak şekilde hızla azalma göstermekte ve 1150°C sıcaklıktan itibaren yaklaşık sıfır değerine kadar düşmektedir.

Tablo 4.6. Sıcaklığa bağlı su emme değerleri

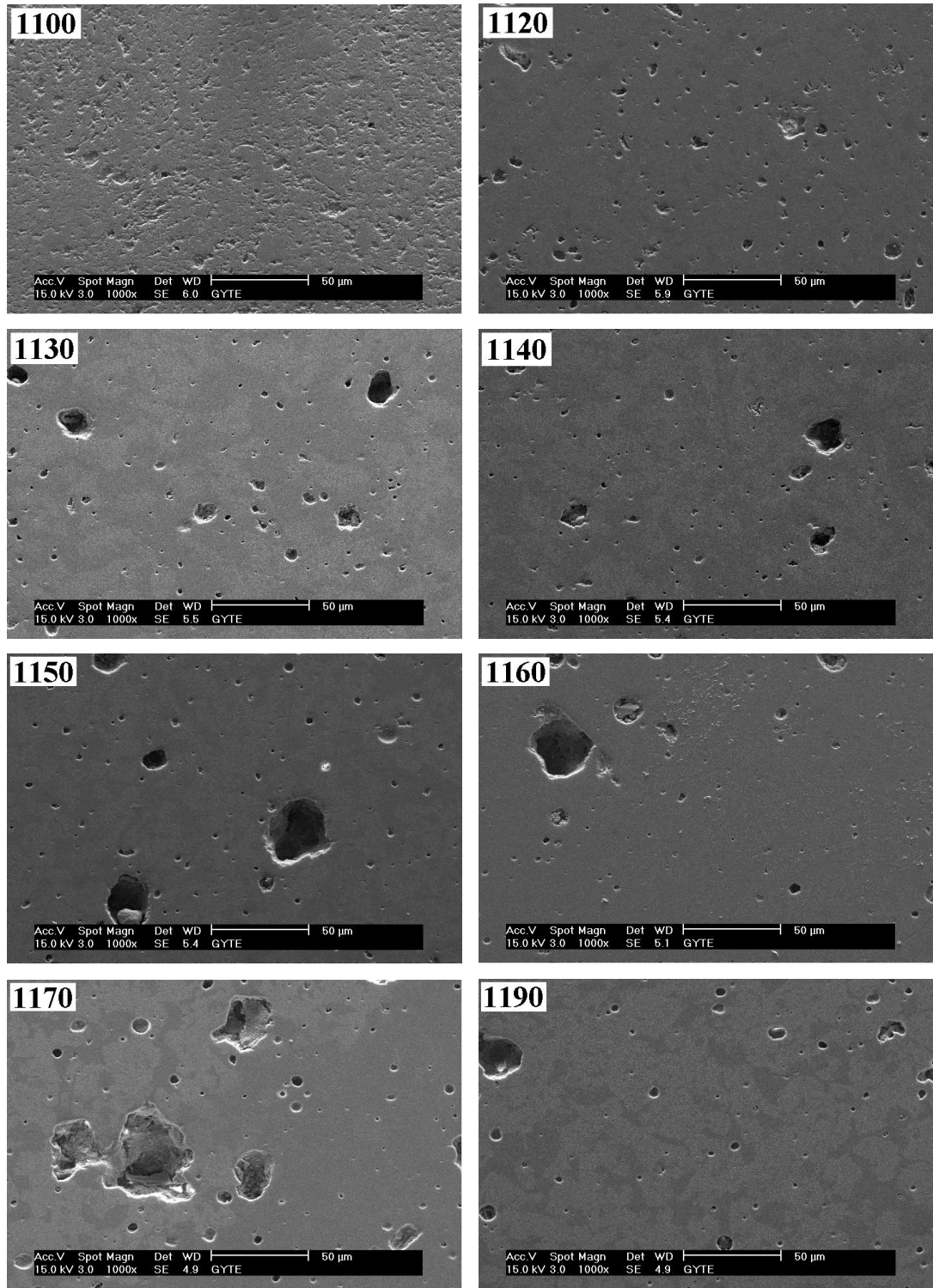
	TAC-1	TAC-2
Sinterleme sıcaklığı (° C)	Su emme (%)	Su emme (%)
1100	11.99	12.22
1120	1.26	1.70
1130	0.31	0.15
1140	0.18	0.13
1150	0.07	0.06
1160	0.06	0.10
1170	0.05	0.03
1190	0.04	0.05



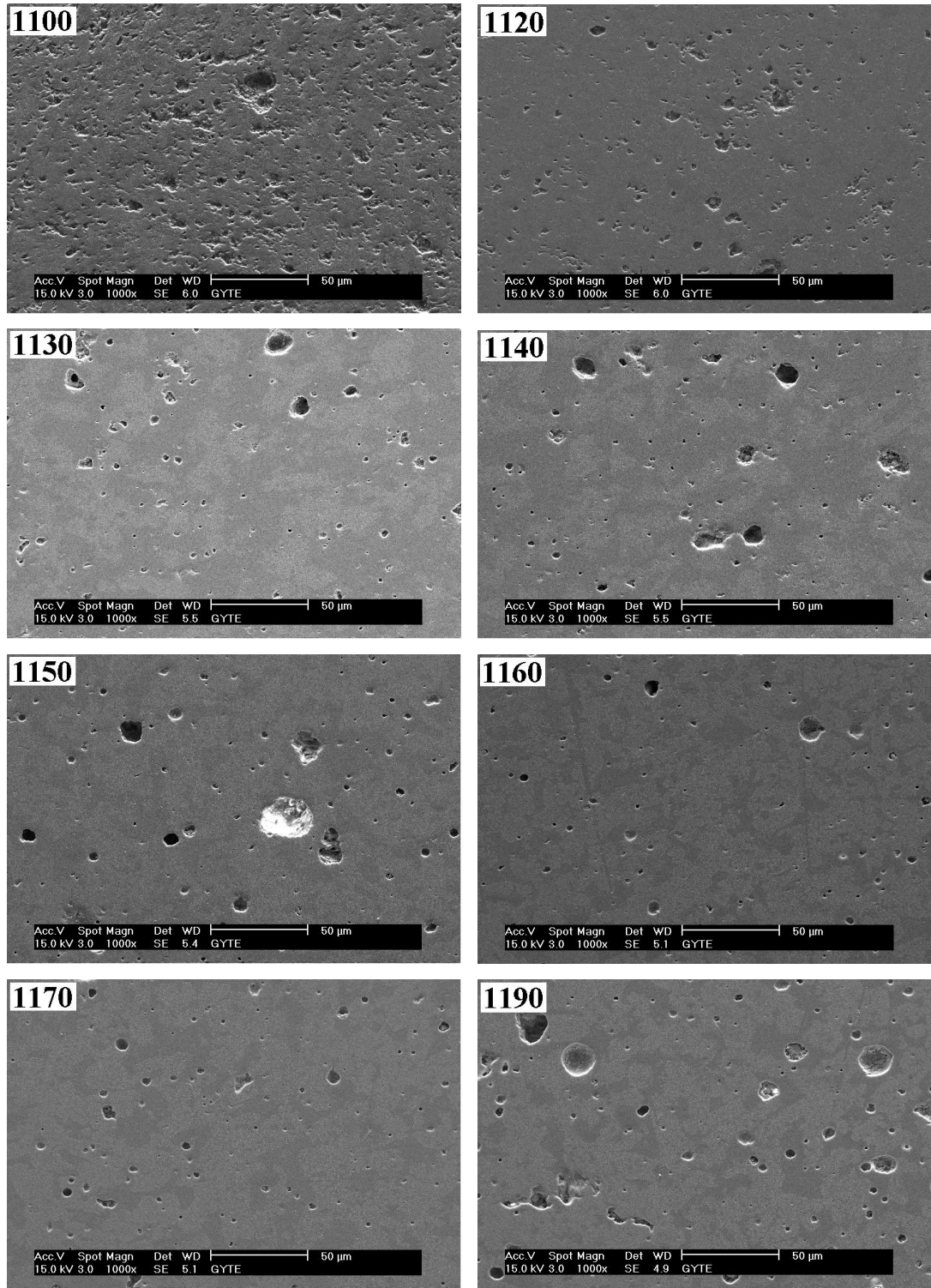
Şekil 4.8. Su emme değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi

4.5. YOĞUNLUK KAZANIMI MİKROYAPISAL İNCELEMESİ

Sinterlenme işlemi sırasında numunelerin yoğunluk kazanımlarının gözlemlenebilmesi amacıyla her sıcaklıktan bir numune reçine kalıba alınarak Taramalı Elektron Mikroskopunda incelenmiştir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da sırasıyla TAC–1 ve TAC–2 kompozisyonları için verilen Taramalı Elektron Mikroskobu görüntülerinde bünyenin sinterlenme sıcaklığının por boyutu ve porların dağılımı üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Düşük sıcaklıklarda küçük ve fazla miktarda bulunan porlar, sinterlenme sıcaklığındaki artışın etkisiyle bir araya gelerek daha büyük boyutlarda porlar oluşturmakta ve por sayısında azalma meydana gelmektedir. Artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak bu porların genişmesi de devam etmektedir.



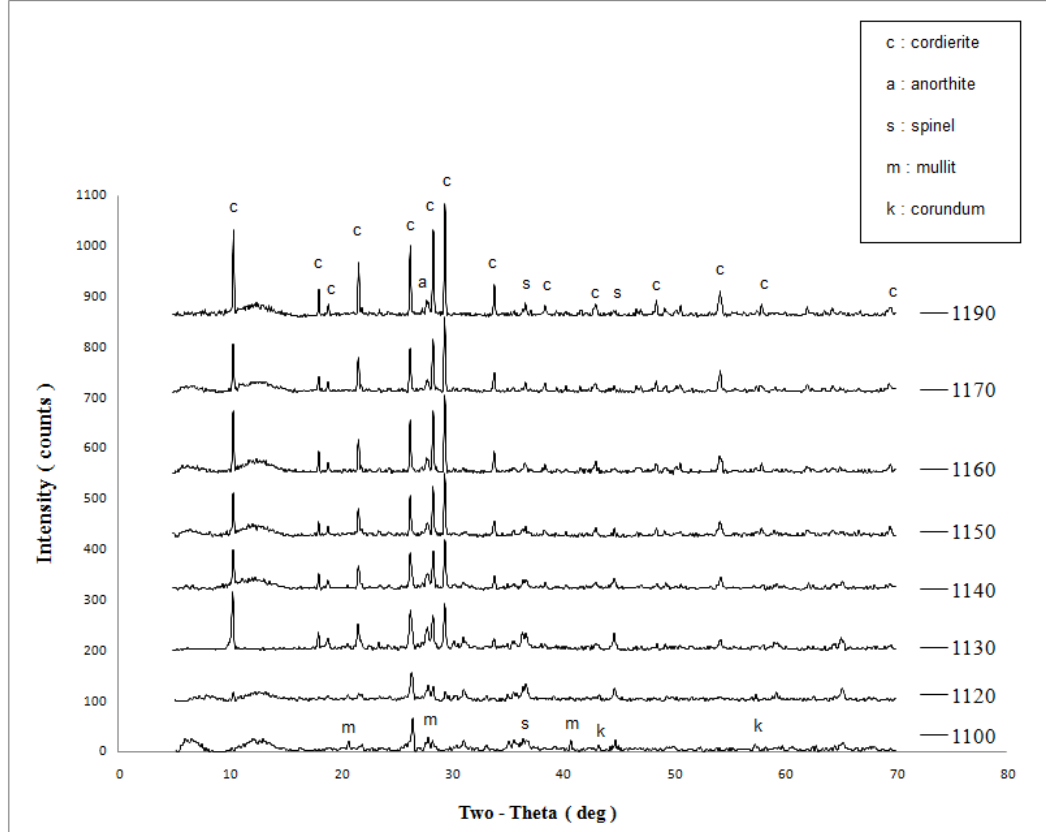
Şekil 4.9. TAC-1 kompozisyonuna ait 1000 büyütme oranında farklı sıcaklıklarda gözenek şekil ve dağılımı görüntüleri (a: 1100 °C , b: 1120 °C , c: 1130 °C , d: 1140 °C , e: 1150 °C , f: 1160 °C , g: 1170 °C , h: 1190 °C)



Şekil 4.10. TAC-2 kompozisyonuna ait 1000 büyütme oranında farklı sıcaklıklarda gözenek şekil ve dağılımı görüntüleri (a: 1100 °C , b: 1120 °C , c: 1130 °C , d: 1140 °C , e: 1150 °C , f: 1160 °C , g: 1170 °C , h: 1190 °C)

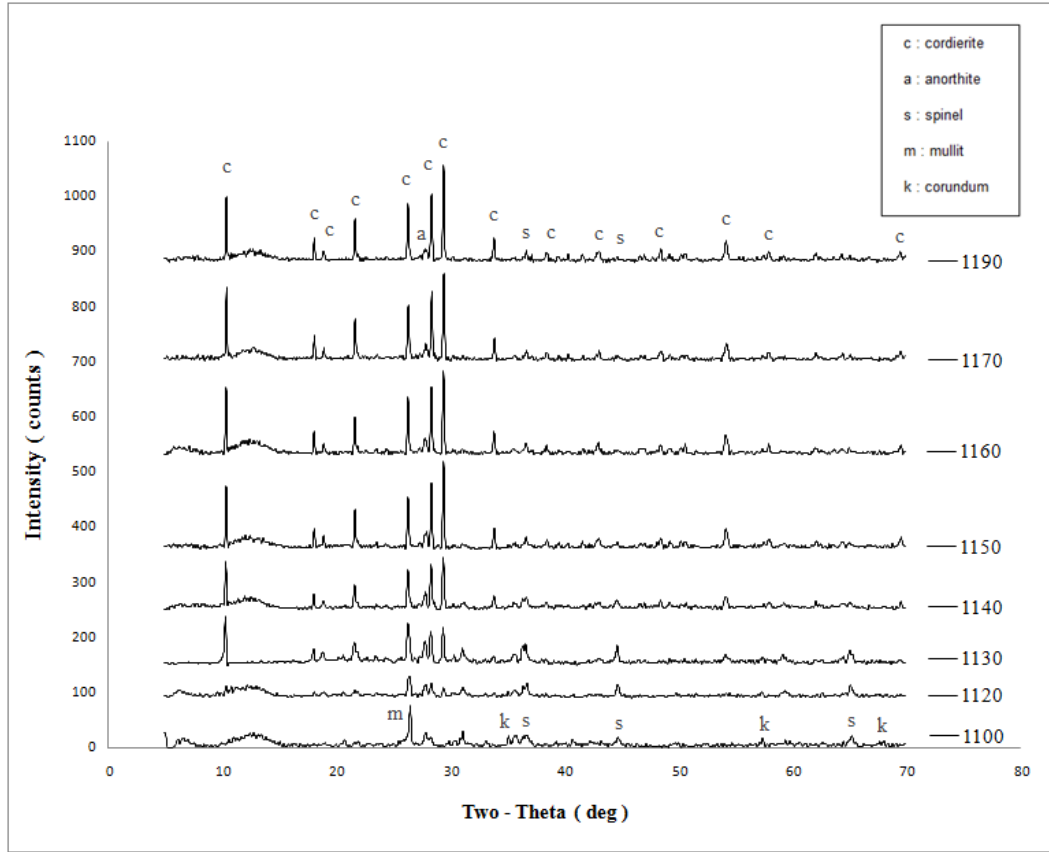
4.6. XRD ANALİZİ

TAC-1 ve TAC-2 karışımlarına ait farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerden elde edilen X-ışını kırınım indis desenlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak grafik halinde gösterimi sırasıyla **Şekil 4.11** ve **Şekil 4.12**'de verilmiştir.



Şekil 4.11. TAC-1 kompozisyonunun 1100–1190 °C sıcaklıklar arasında yapılan XRD analizi grafikleri

X ışını difraksiyonu sonuçları, DTA analizi sonucunda belirlenen ilk kristal olan mullitin 1120 °C sıcaklığa kadar varlığını sürdürdüğünü ve 1130°C sıcaklıktan itibaren yeni kristalin fazlar oluşması için tüketildiğini göstermektedir. Benzer şekilde parçalanma reaksiyonları sonucu açığa çıkan korundum kristallerinin de yeni fazların yapılarına katılması nedeniyle XRD grafiklerinde 1120°C sıcaklıktan itibaren korundum pikleri görülmemektedir.



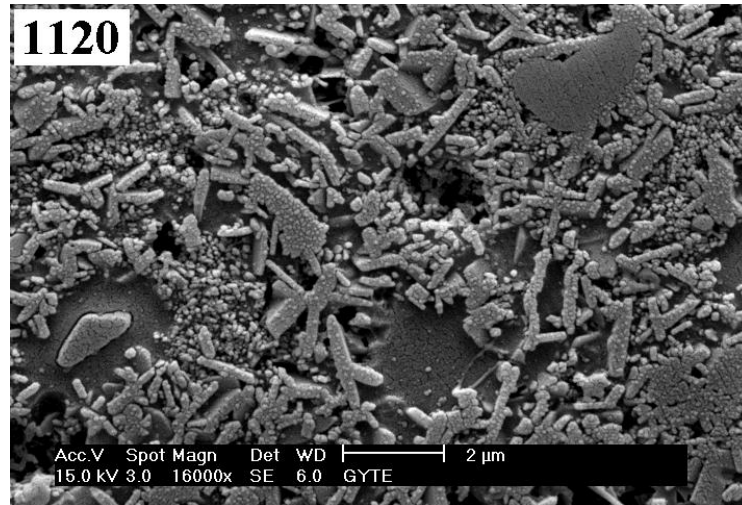
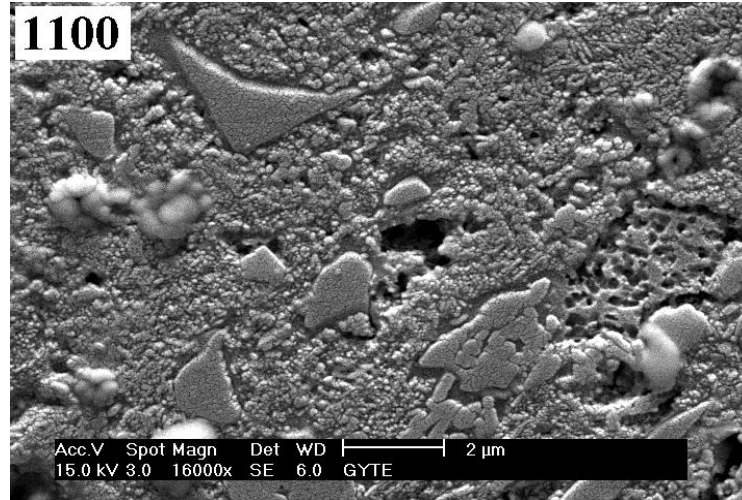
Şekil 4.12. TAC-2 kompozisyonunun 1100–1190 °C sıcaklıklar arasında yapılan XRD analiz grafikleri

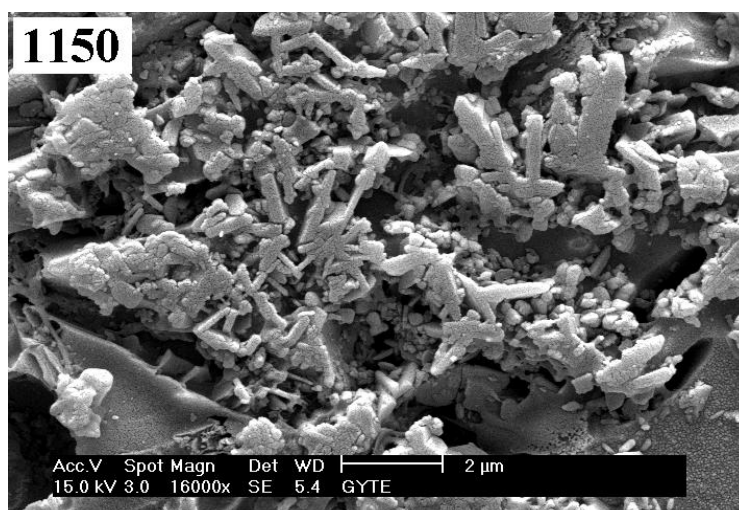
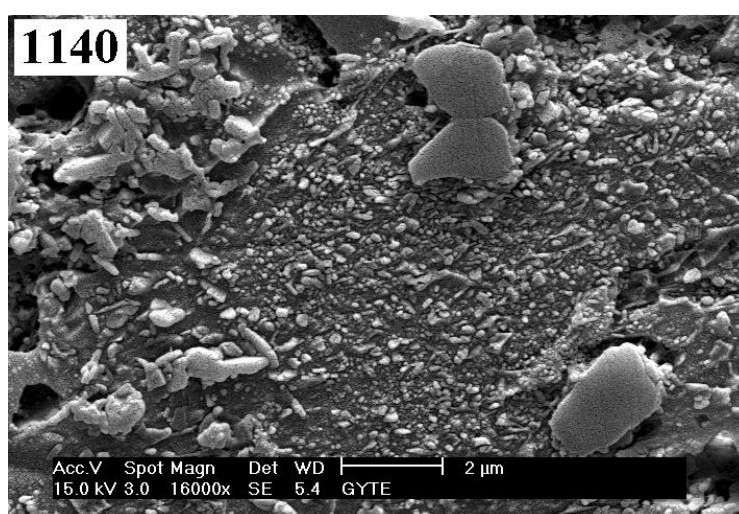
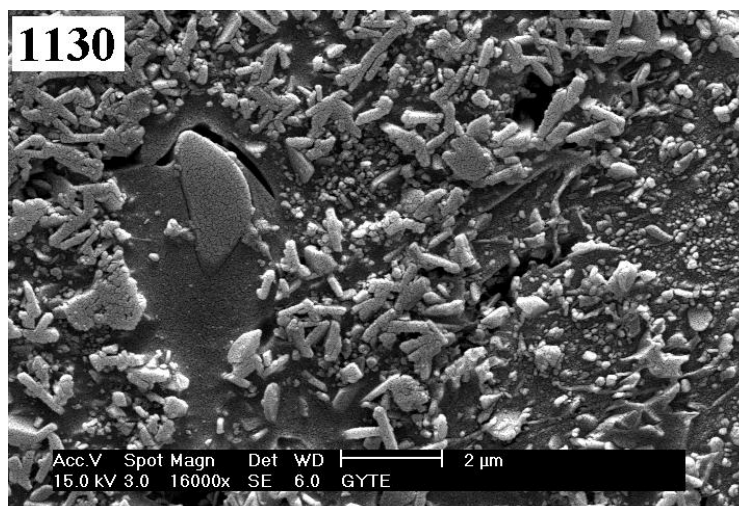
1130°C sıcaklıkta oluşmaya başlayan kordiyerit kristalleri sıcaklıktaki artış ile beraber gelişmeye devam etmekte ve özellikle yüksek sıcaklıklarda her iki bünye için de temel kristalin faz haline gelmektedir.

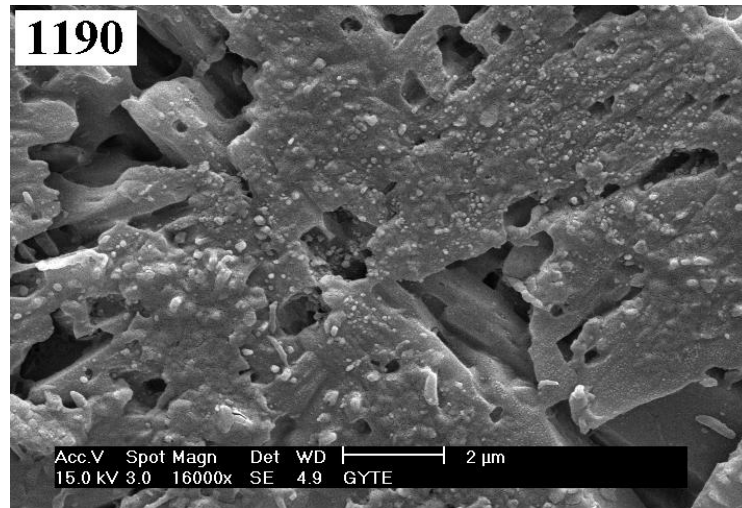
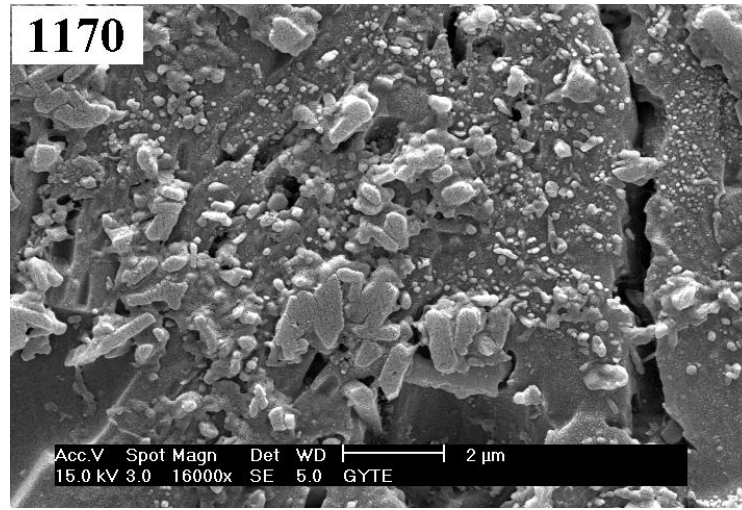
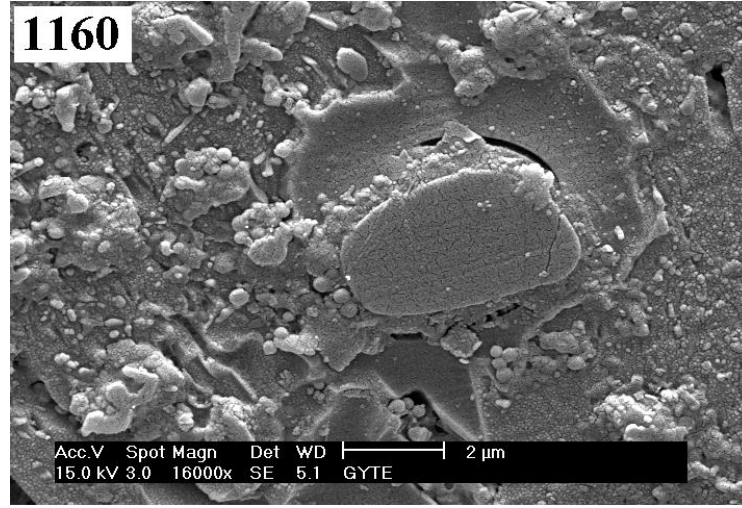
Yaklaşık 900°C sıcaklıklarda oluşmaya başlamış bulunan anortit kristallerinin pikleri ise bütün sinterlenme sıcaklıklarında görülmeye devam etmektedir. Ayrıca, tüm sıcaklıklarda az miktarda da olsa spinel fazının oluştuğu da gözlemlenmiştir.

4.7. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU İNCELEMESİ

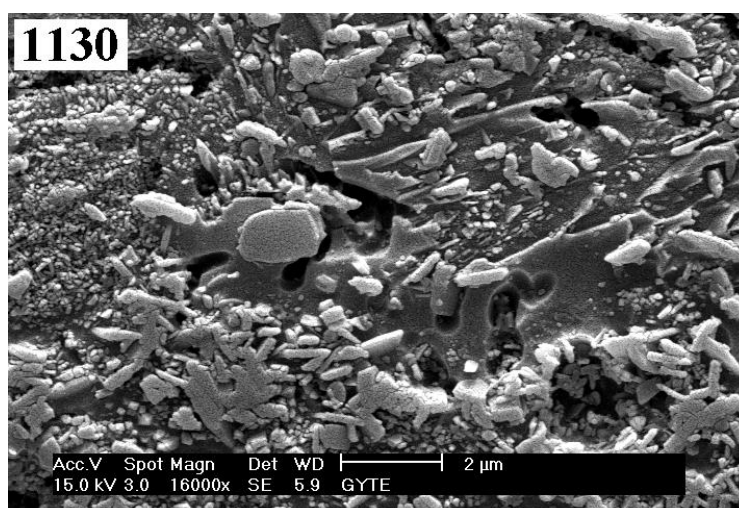
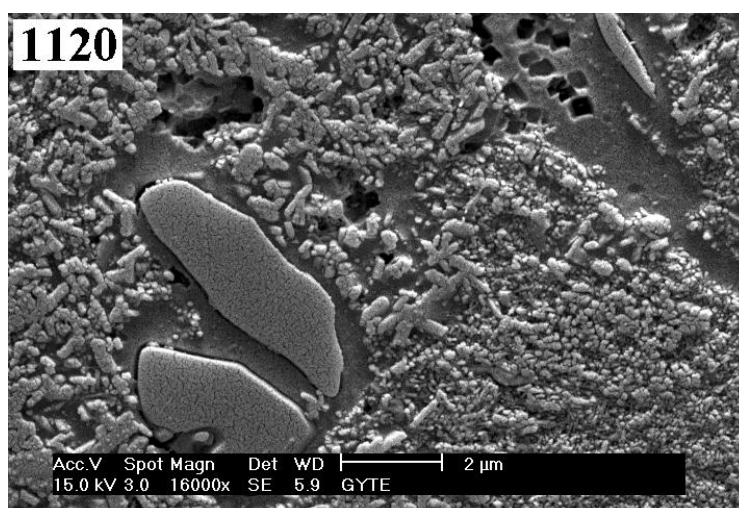
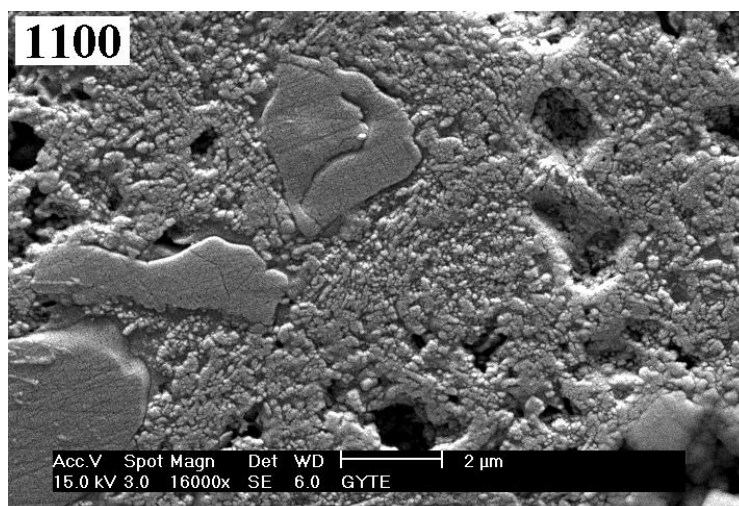
Sinterlenme sırasında mikroyapıda gelişen ve varlıkları X-ışını kırınımı ile tespit edilen kristallerin gelişimini ve mikroyapıdaki dağılımlarını inceleyebilmek amacıyla 1100–1190°C sıcaklıklar arasında sinterlenen numunelerden 16000 büyütme oranıyla Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri alınmıştır. TAC–1 kompozisyonu için artan sinterlenme sıcaklığına göre sıralanan görüntüler **Şekil 4.13**'de, TAC–2 kompozisyonu için artan sinterlenme sıcaklığına göre sıralanan görüntüler ise **Şekil 4.14**'da verilmektedir.

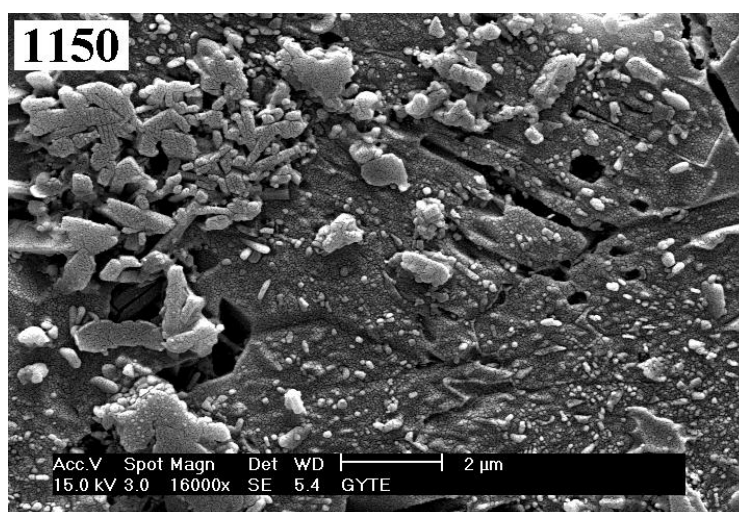


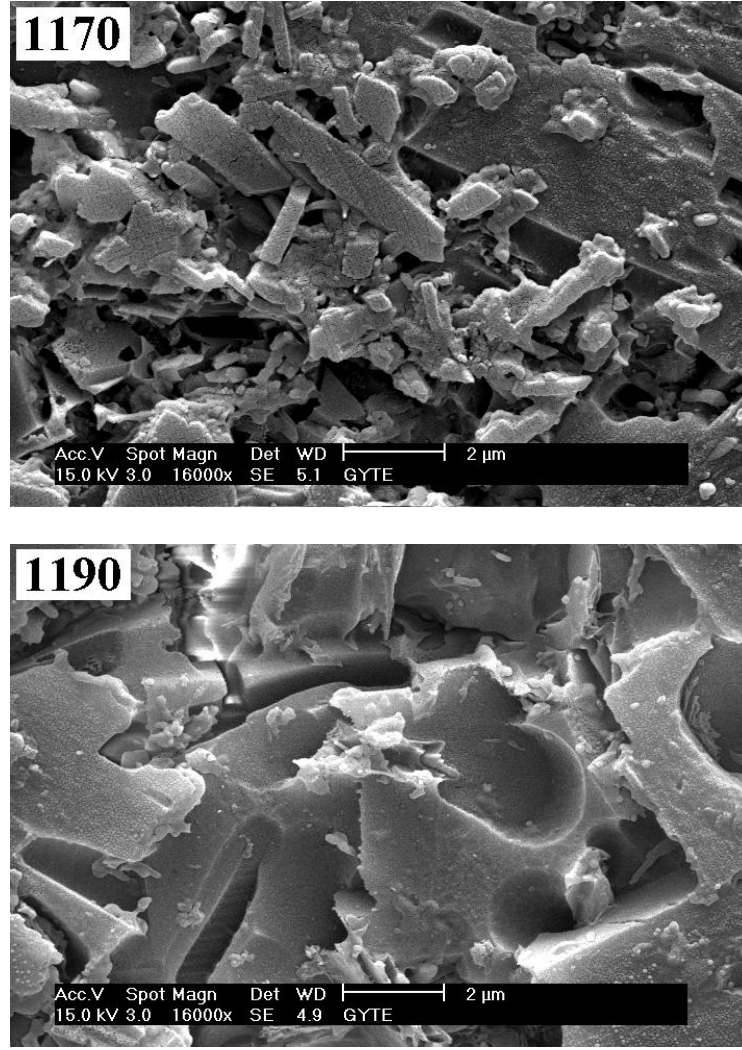




Şekil 4.13. TAC-1 kompozisyonuna ait 16000 büyütme oranında farklı sıcaklıklarda mikro yapı görüntüleri (a: 1100 °C , b: 1120 °C , c: 1130 °C , d: 1140 °C , e: 1150 °C , f: 1160 °C , g: 1170 °C , h: 1190 °C)





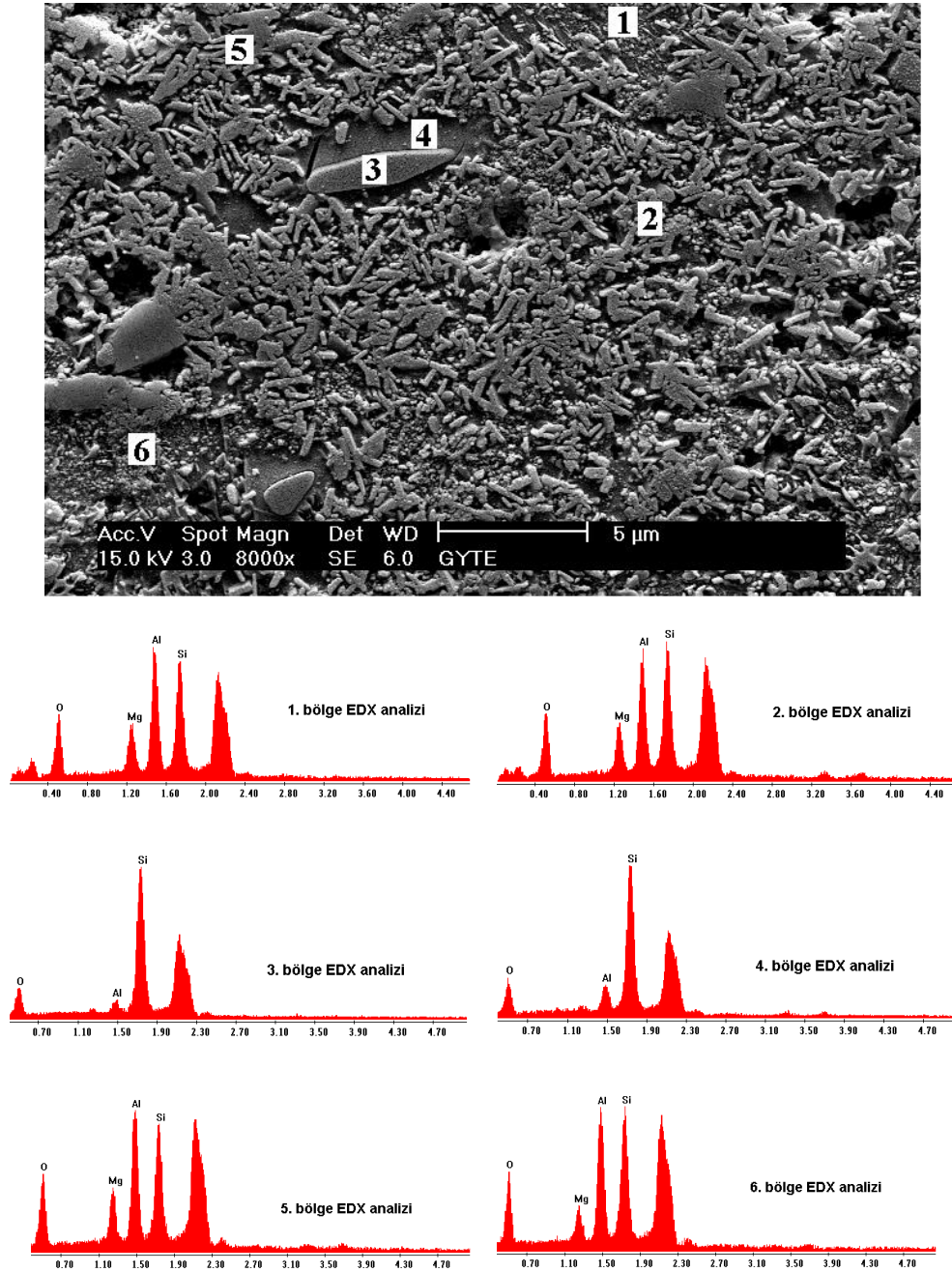


Şekil 4.14. TAC-2 kompozisyonuna ait 16000 büyütme oranında farklı sıcaklıklarda mikro yapı görüntüleri (a: 1100 °C , b: 1120 °C , c: 1130 °C , d: 1140 °C , e: 1150 °C , f: 1160 °C , g: 1170 °C , h: 1190 °C)

TAC-1 ve TAC-2 bünyelerinin her ikisinde de düşük sinterlenme sıcaklıklarında mikron altı boyutlarda oluşmaya başlayan kristaller, sıcaklık artışıyla beraber gelişmekte ve yapının büyük bir bölümü tek tür fazdan oluşmaktadır. SEM görüntülerinde yüksek sıcaklıklarda sıvı faz miktarında meydana gelen artış da görülmektedir. TAC-1 kompozisyonunda 1190°C sıcaklıkta, TAC-2 kompozisyonunda ise 1170°C sıcaklıkta sıvı faz miktarında hızlı bir artış gerçekleşmektedir.

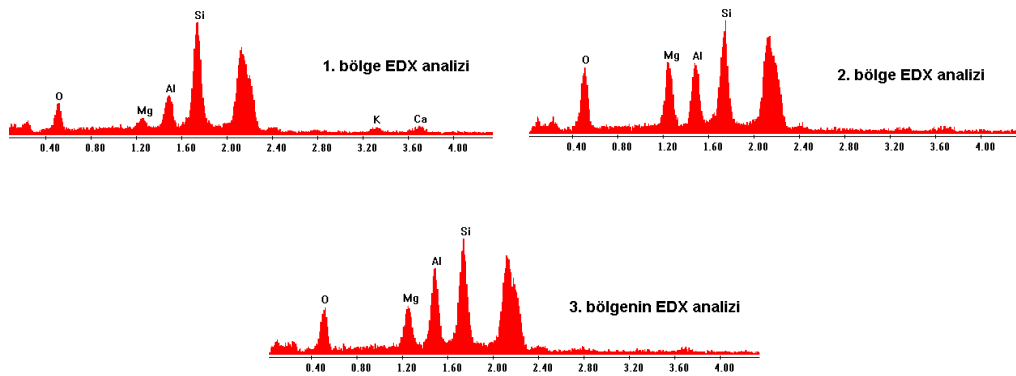
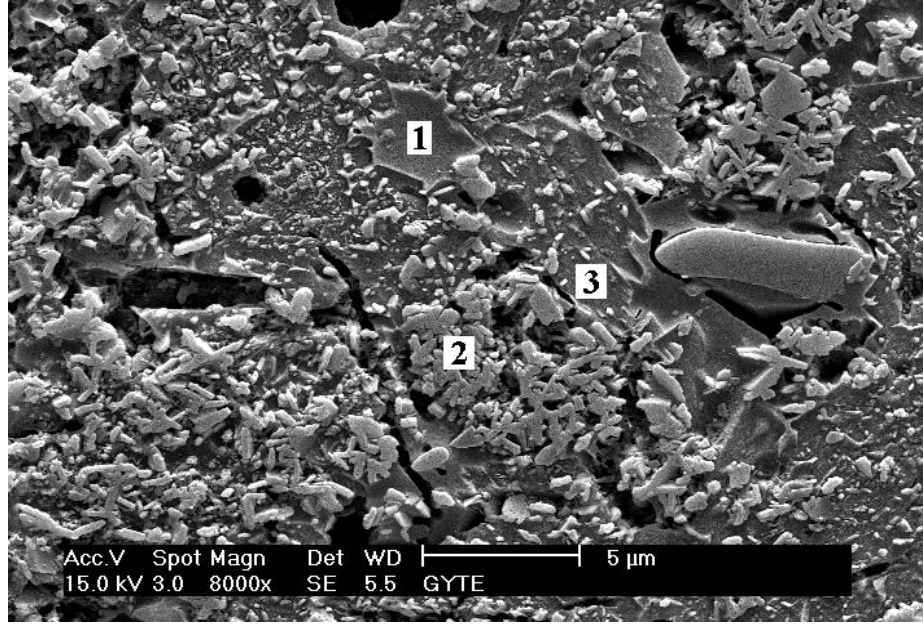
4.8. EDS ANALİZİ

Sinterlenme sonucu bünyede gelişen kristallerin tanımlanması ve yapı içerisindeki dağılımlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan EDS analizi sonuçları Şekil 4.15 ile Şekil 4.21 arasında verilmektedir.



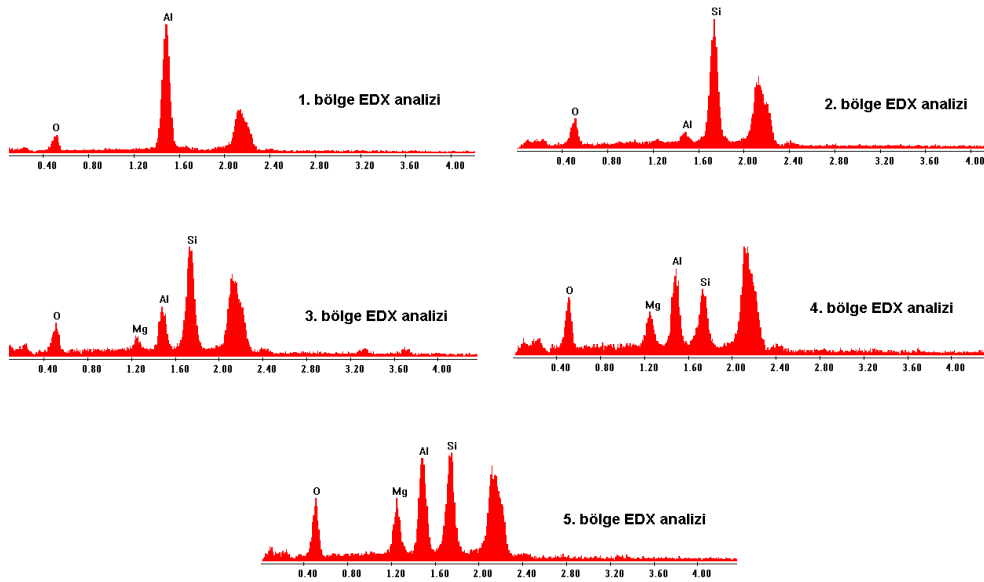
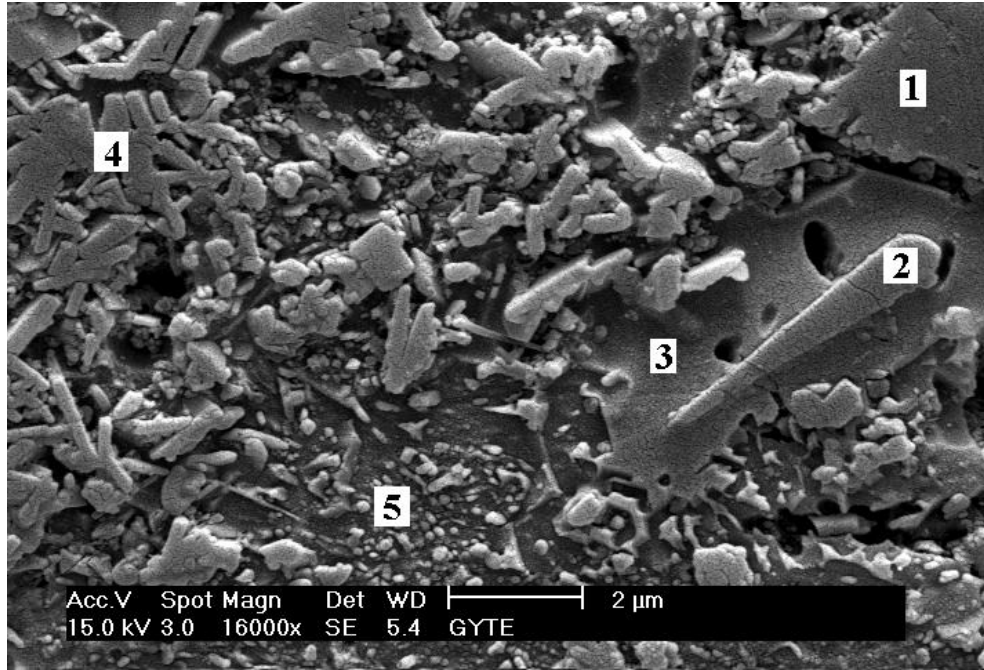
Şekil 4.15. 1120°C sıcaklıkta sinterlenen TAC-1 kompozisyonuna ait EDS görüntüsü

TAC-1 kompozisyonuna ait 1120°C sıcaklıkta sinterlenen numunenin **Şekil 4.15**'de verilen EDS görüntüsünde tespit edilen kristallerden 1, 2, 5 ve 6 numara ile tanımlanan bölgelerde 1120°C sıcaklıkta yeni gelişmeye başlamış olan kordiyerit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) ve spinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) kristallerinin olduğu tahmin edilmektedir. 3 ve 4 numara ile tanımlanan bölgeler silika tanelerini temsil etmektedirler.



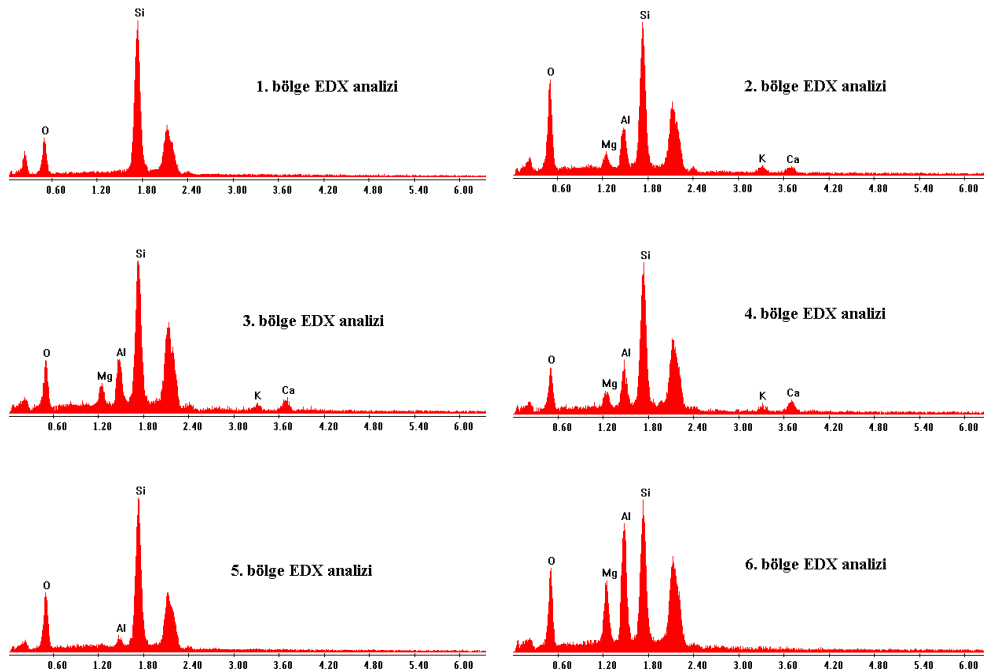
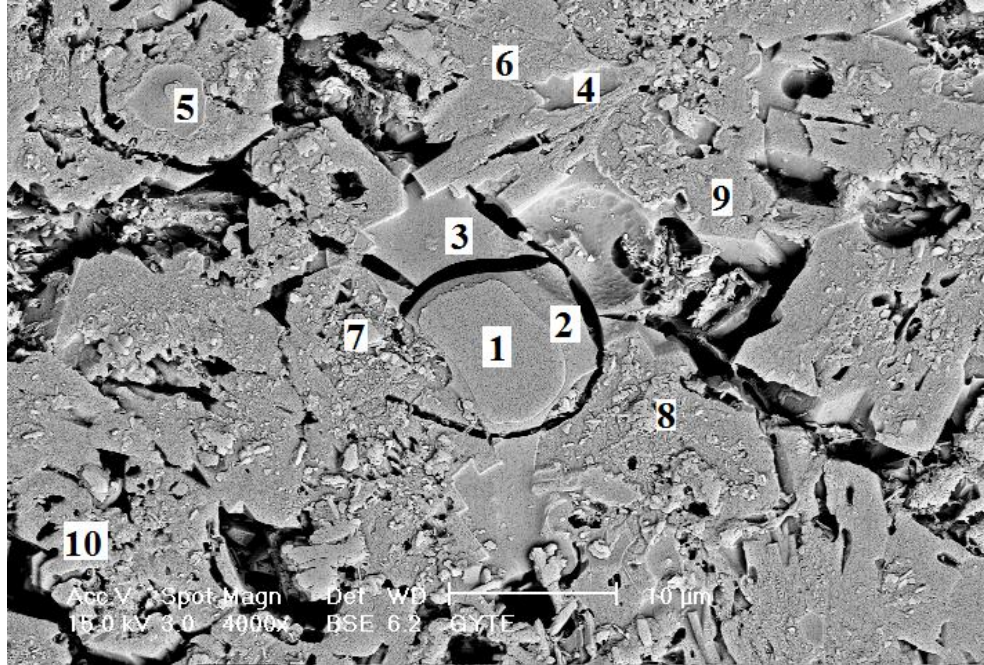
Şekil 4.16. 1140°C sıcaklıkta sinterlenen TAC-1 kompozisyonuna ait EDS görüntüsü

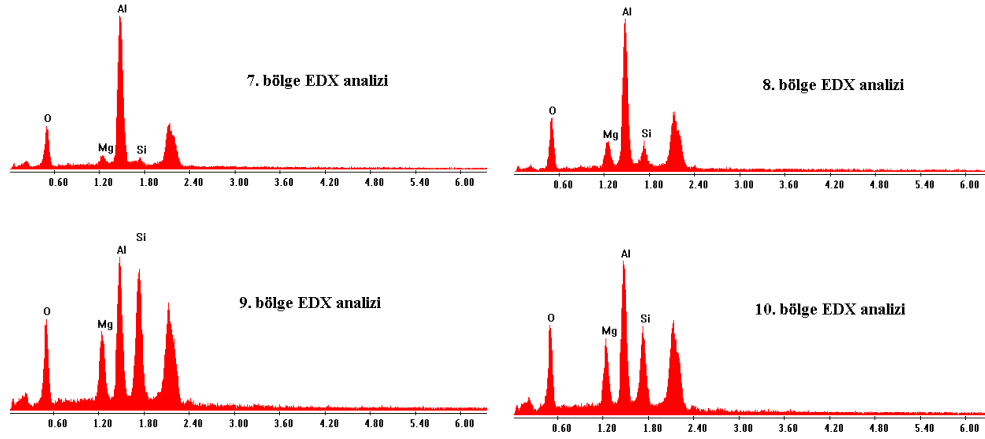
Şekil 4.16' da görülen 1140°C de sinterlenen numunenin EDS görüntüsünde 1 numara ile tanımlanmış bölge erimiş silika, 2 ve 3 numara ile tanımlanmış bölgedeki kristaller kordiyerittir.



Şekil 4.17. 1140°C sıcaklıkta sinterlenen TAC-1 kompozisyonuna ait EDS görüntüsü

Şekil 4.17’de verilen EDS görüntüsünde 1 numara ile tanımlanan bölge alümina, 2 ve 3 numaralar ile tanımlanan bölgeler silika, 4 ve 5 numaraları ile tanımlanan bölgeler kordiyerittir.





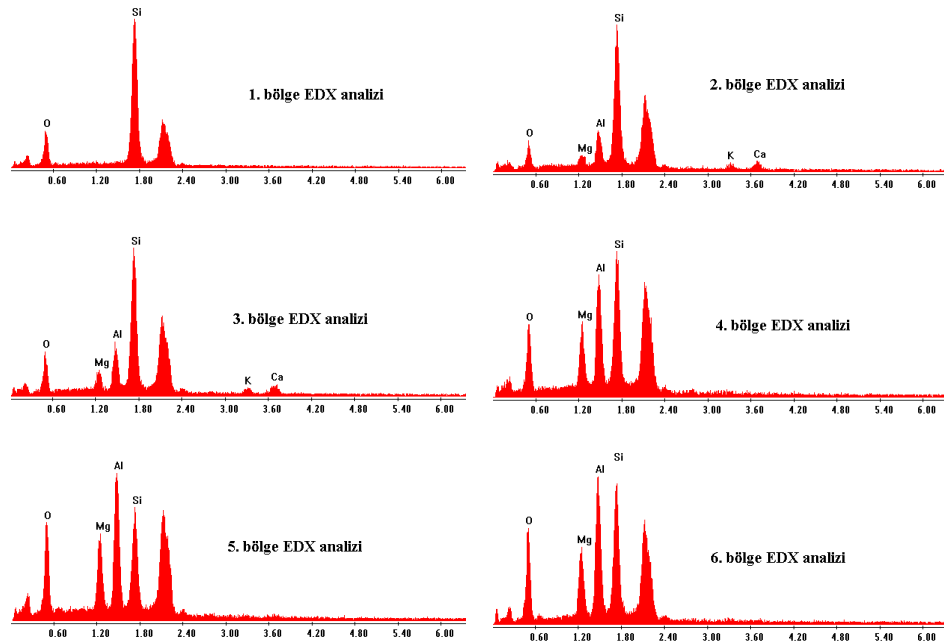
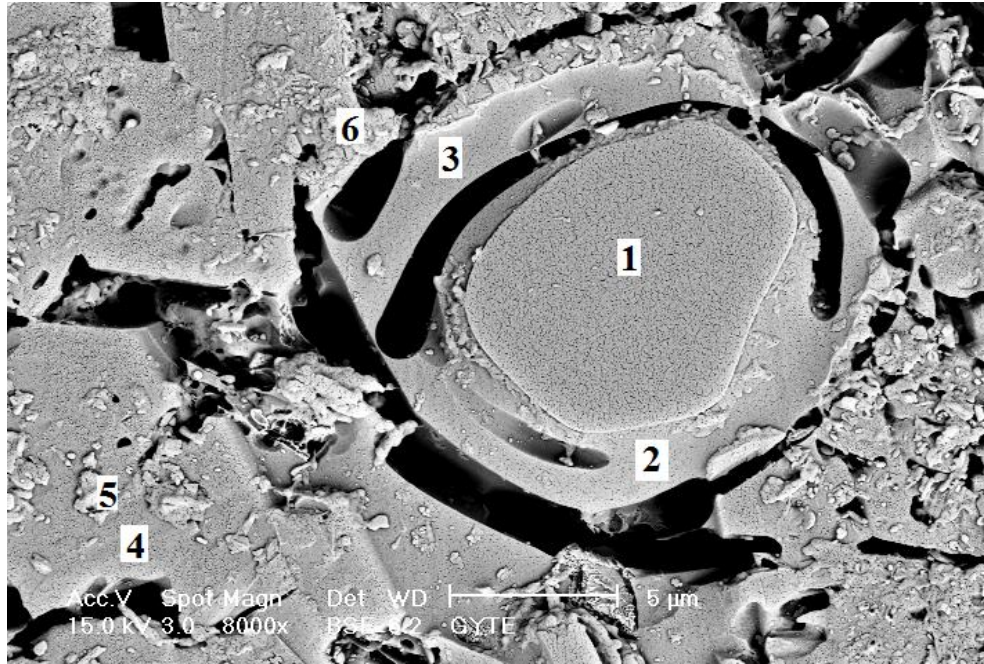
Şekil 4.18. 1170°C sıcaklıkta sinterlenen TAC–1 kompozisyonuna ait EDS görüntüsü

1170°C sıcaklıkta sinterlenen TAC–1 kompozisyonuna sahip numuneden 4000 ve 8000 büyütme oranıyla alınan EDS görüntüleri sırasıyla **Şekil 4.18** ve **Şekil 4.19**'da verilmektedir. **Şekil 4.18**'de verilmekte olan EDS görüntüsünde 1 ve 5 numaralar ile tanımlanan taneler silikadır. 2, 3 ve 4 numaralar ile tanımlanan bölgelerin ise erimiş silika olduğu tahmin edilmektedir. 7 ve 8 olarak numaralandırılan bölgeler alümina taneleri içermektedir. 6, 9 ve 10 olarak numaralandırılan bölgeler ise kordiyerittir.

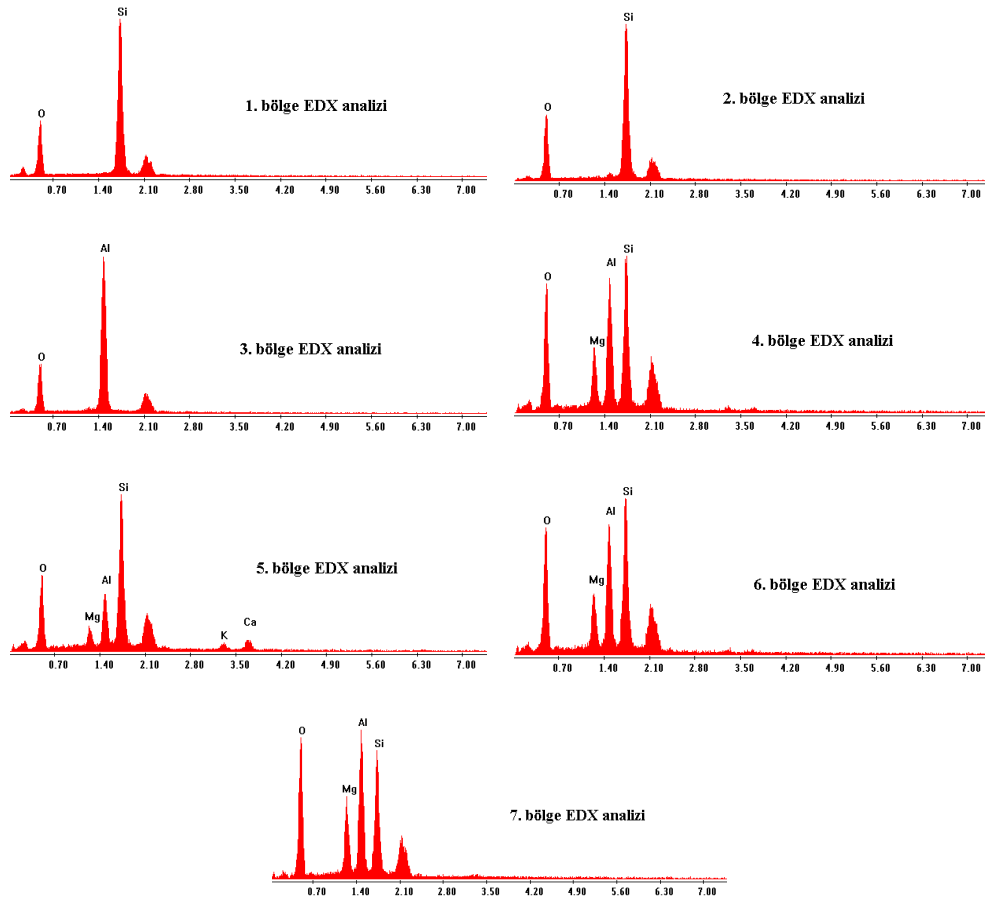
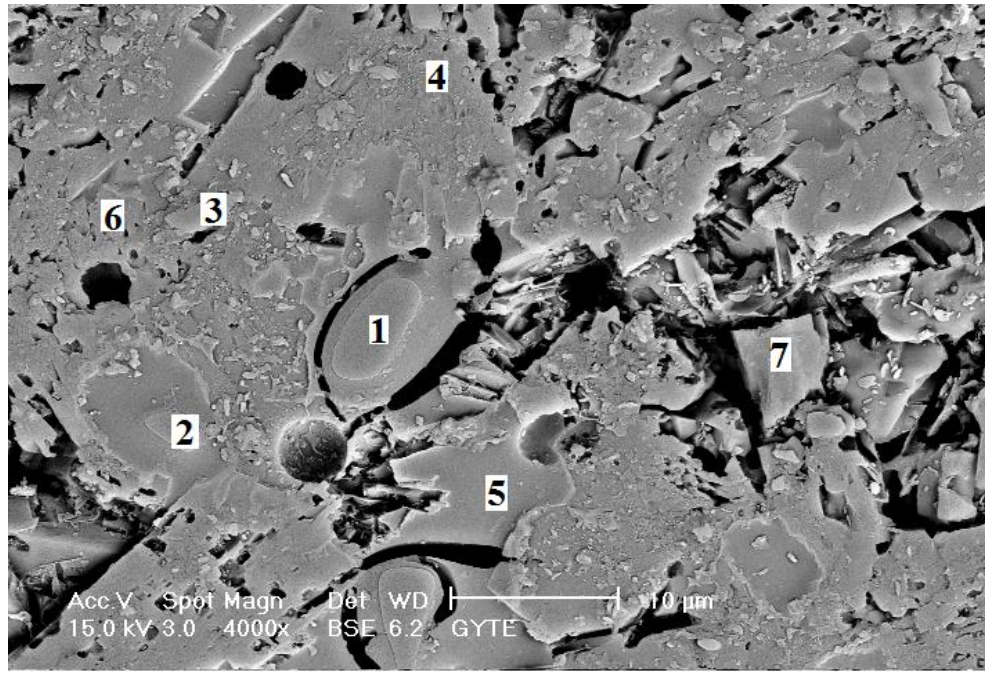
Şekil 4.19'da görülen EDS fotoğrafında ise 1 numara ile gösterilen bölgenin silika tanesi ve bu tanenin etrafını saran 2 ve 3 numaralarıyla kodlanan bölgelerin ise erimiş silika olduğu düşünülmektedir. 4, 5 ve 6 numaralar ile temsil edilen bölgeler kordiyerittir.

Numunelere uygulanan en yüksek sıcaklık olan 1190°C sıcaklıkta sinterlenen, TAC–1 kompozisyonuna sahip numuneden alınan 4000 büyütme oranındaki EDS fotoğrafı **Şekil 4.20**'de görülmektedir. Fotoğrafta görülen 1 ve 2 numaraları ile tanımlanan taneler silika, 5 numaralı bölge erimiş silika, 3 numara ile tanımlanan tane ise alüminadır. 4, 6 ve 7 numaralı bölgeler ise kordiyerittir.

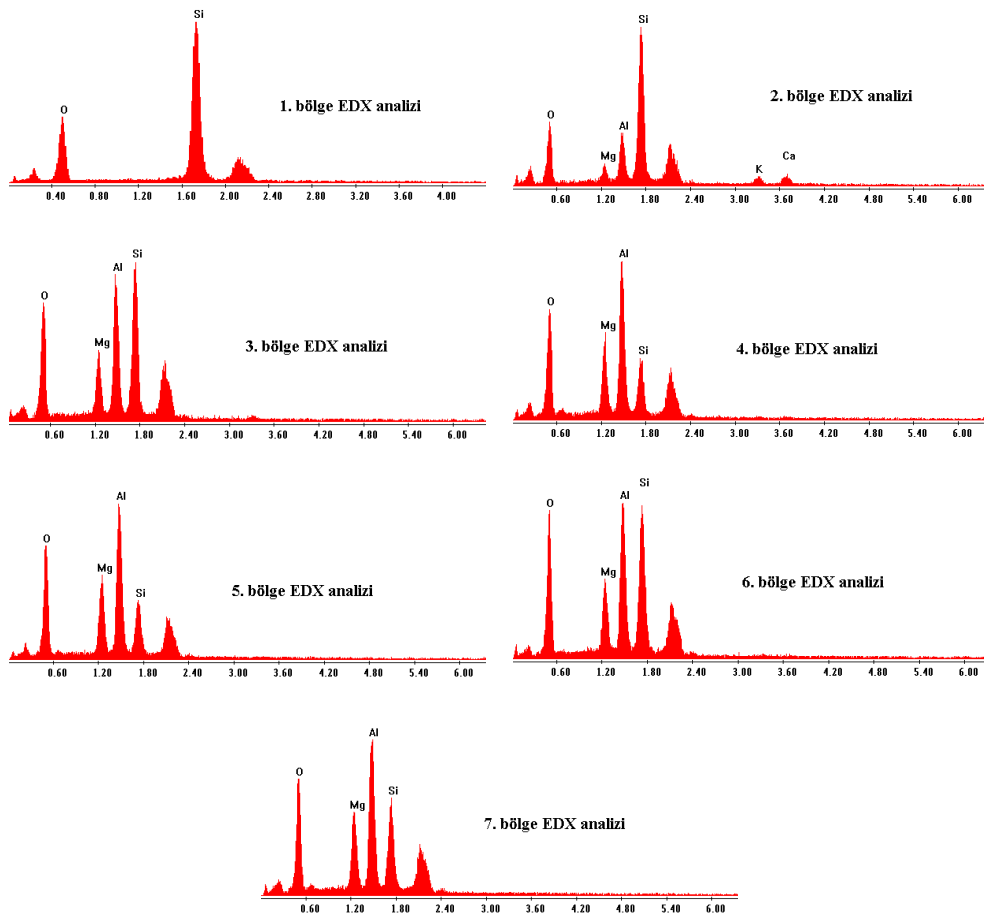
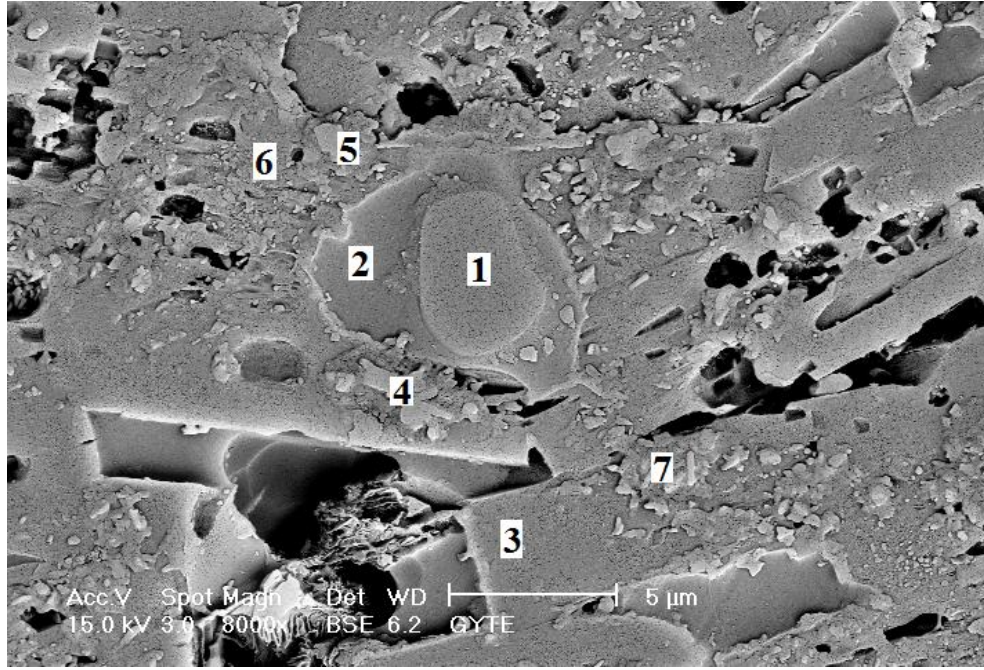
Şekil 4.21’de verilen 8000 büyütme oranına sahip fotoğrafta ise 1 numaralı bölgede silika ve 2 numaralı bölgede erimiş silika görülmektedir. 3 ve 6 numara ile tanımlanan bölgeler kordiyerittir. 4, 5, 7 numara ile tanımlanan bölgelerde ise tarama alanlarında kordiyerit kristallerinin yanı sıra alümina tanelerinin de bulunduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 4.19. 1170°C sıcaklıkta sinterlenen TAC-1 kompozisyonuna ait EDS görüntüsü



Şekil 4.20. 1190°C sıcaklıkta sinterlenen TAC-1 kompozisyonuna ait EDS görüntüsü



Şekil 4.21. 1190°C sıcaklıkta sinterlenen TAC-1 kompozisyonuna ait EDS görüntüsü

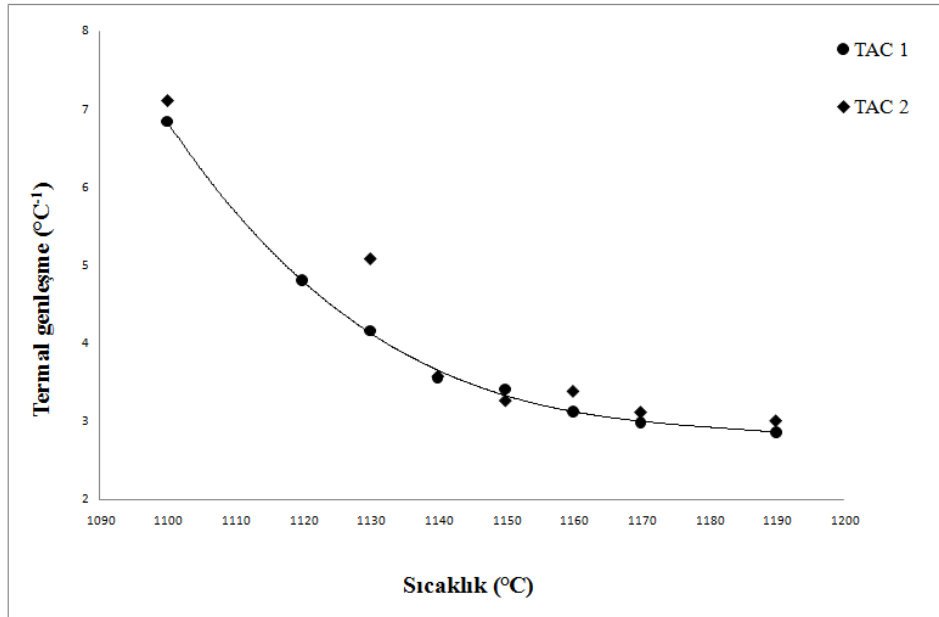
4.9. ISIL GENLEŞME

Kordiyerit içeren malzemelerin genel kullanım sebebinin düşük ısı genleşme katsayısı ve yüksek ısı şok direnci olması nedeniyle hazırlanan bünyelerin ısı davranışını belirlemek amacıyla farklı sinterleme sıcaklıkları için 50–500°C sıcaklıklar arasında ısı genleşme katsayısı hesaplaması yapılmıştır. Ölçümlerden elde edilen değerler **Tablo 4.7**'de ve değerlerin sıcaklıkla değişim grafiği **Şekil 4.19**'da verilmektedir.

Tablo 4.7. Sıcaklığa bağlı ısı genleşme değerleri

	TAC–1	TAC–2
Sinterlenme Sıcaklığı (°C)	Isıl genleşme (°C ⁻¹)	Isıl genleşme (°C ⁻¹)
1100	6.85	7.12
1120	4.82	
1130	4.17	5.09
1140	3.56	3.58
1150	3.42	3.27
1160	3.13	3.39
1170	2.99	3.12
1190	2.87	3.01

Tablo 4.7'de verilen değerlerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimini gösteren **Şekil 4.19**'daki grafiği incelendiğinde; sinterleme sıcaklığının artmasıyla ısı genleşme katsayısının yaklaşık $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ değerine kadar düştüğü görülmektedir.



Şekil 4.19. Isıl genleşme değerlerinin sıcaklıkla değişimi

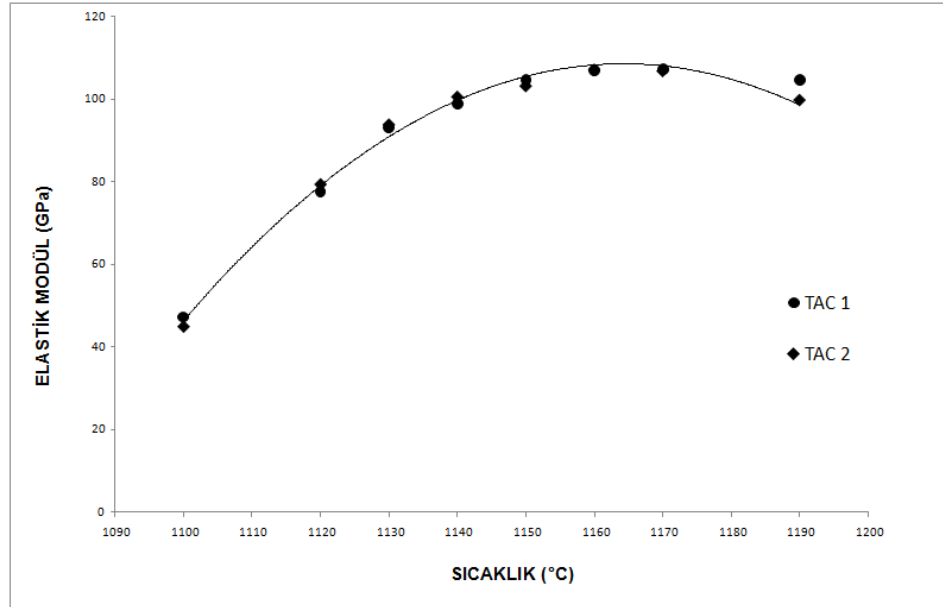
4.10. MEKANİK ÖZELLİKLER

Mekanik özelliklerin belirlenmesinde kullanılan parametrelerden; malzemenin yapı sıkılığının-rijitliğinin ölçüsü olarak tanımlanan elastik modül değerleri sıcaklığa bağlı olarak **Tablo 4.8**'de, elastik modül–sinterleme sıcaklık grafiği ise **Şekil 4.20**'de verilmektedir.

Tablo 4.8. Sıcaklığa bağlı elastik modül değerleri

	TAC-1	TAC-2
Sinterlenme Sıcaklığı (°C)	Elastik modül (GPa)	Elastik modül (GPa)
1100	47.28	45.10
1120	77.70	79.53
1130	93.18	93.97
1140	98.95	100.68
1150	104.75	103.32
1160	106.97	107.25
1170	107.24	106.95
1190	104.67	99.92

Grafikte görüldüğü gibi her iki bünne birbirine yakın değerlere sahip olup benzer davranış göstermektedir. Kompozisyonların ikisi için de elastik modül değerlerinin sıcaklığın artışıyla beraber hızlı bir şekilde artma eğiliminde olduğu ancak, 1160°C civarında azalma gösterdiği görülmektedir.



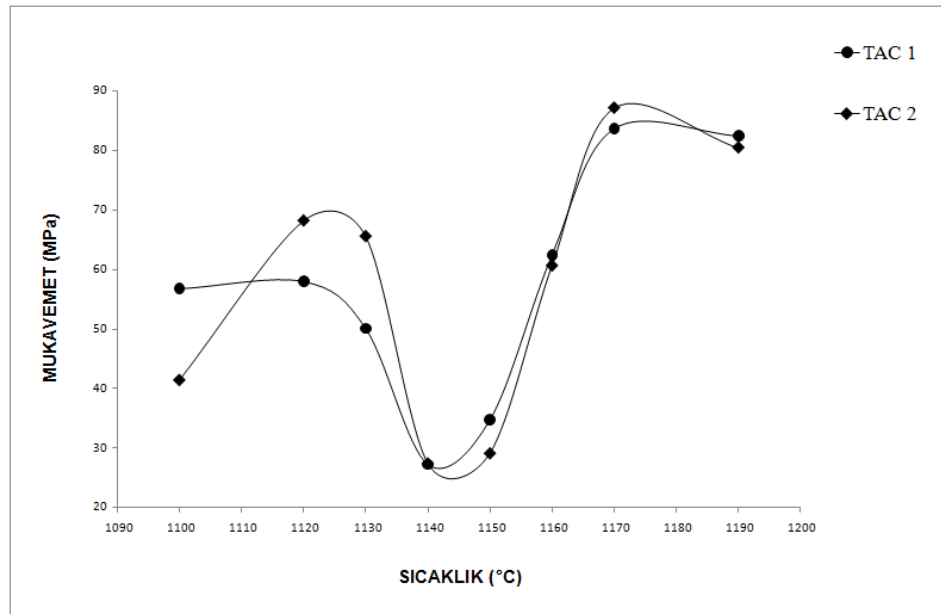
Şekil 4.20. Elastik modül değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Eğme mukavemeti değerleri **Tablo 4.9'** de, değerlerin sıcaklığa bağlı değişim grafiği ise **Şekil 4.21'**de verilmektedir.

Sinterlenme sıcaklığına bağlı olarak mukavemet değerlerindeki değişmeyi gösteren grafik **Şekil 4.21'**de verilmektedir. Düşük ve yüksek sıcaklıklarda, sinterleme sıcaklığındaki artışa bağlı olarak mukavemet değerinde az da olsa bir artış gözlemlenirken özellikle, 1140–1150°C sıcaklıklarında mukavemette ani bir düşüş görülmektedir. TAC–1 ve TAC–2 kompozisyonlarının her ikisinde de görülen bu davranışın sebebi araştırılmış ve elde edilen bulgular bir sonraki bölümde verilmiştir.

Tablo 4.9. Sıcaklığa bağlı mukavemet değerleri

	TAC-1	TAC-2
Sinterlenme Sıcaklığı (°C)	Mukavemet (MPa)	Mukavemet (MPa)
1100	56.81	41.47
1120	58.03	68.27
1130	50.13	65.64
1140	27.26	27.47
1150	34.72	29.15
1160	62.48	60.71
1170	83.77	87.22
1190	82.57	80.55

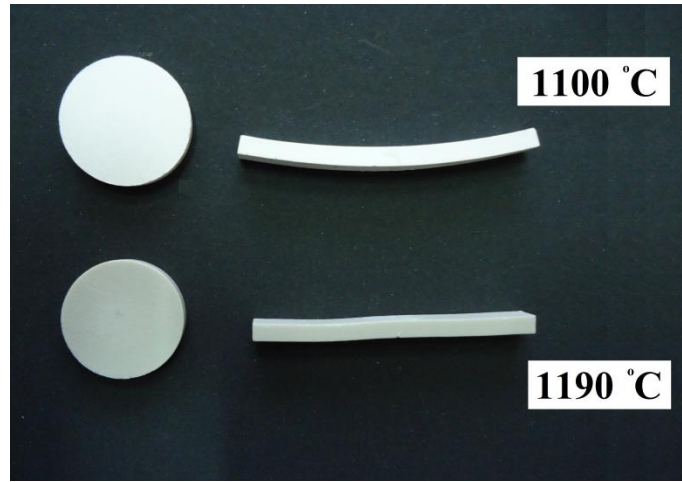
**Şekil 4.21.** Mukavemet değerlerinin sıcaklıkla değişimi

4.11. ARA SICAKLIKLARDA MUKAVEMETTE GÖRÜLEN DÜŞMENİN İNCELENMESİ

Eğme mukavemetinin sıcaklıkla değişimini gösteren **Şekil 4.21**'de TAC-1 ve TAC-2 kompozisyonlarının her ikisinde de 1140 ve 1150°C sıcaklıklarda

mukavemette ciddi bir azalma olduğu görülmektedir. Ara sıcaklıklarda mukavemette görülen bu azalma X ışını kırınımı ve Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak araştırılmıştır.

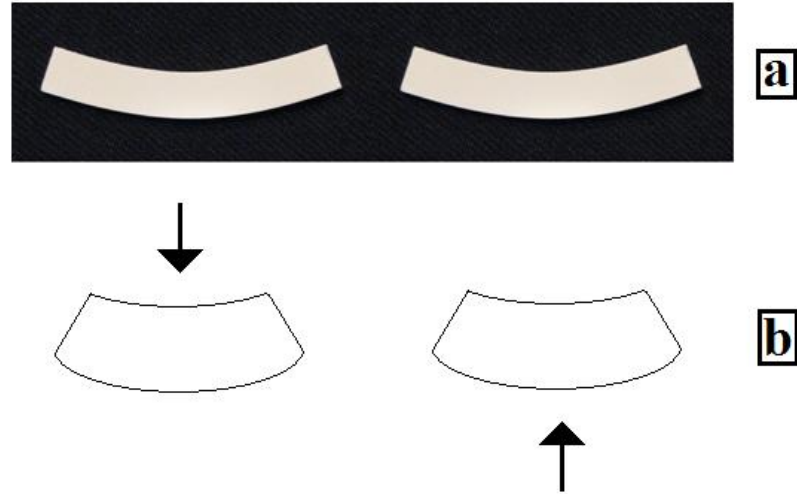
Daha önceki bölümlerde açıklandığı gibi sinterlenme işlemi sırasında yoğunluk değerleri sıcaklığın artışıyla beraber artma göstermektedir. **Şekil 4.22**'de sinterlenme sıcaklığının numunelerin yoğunluk kazanımları-pişme çekmesi üzerindeki etkisi pelet şekilli numunelerin çaplarında ve çubuk şekilli numunelerin boylarında gözlemlenen belirgin değişiklikle açıkça görülmektedir.



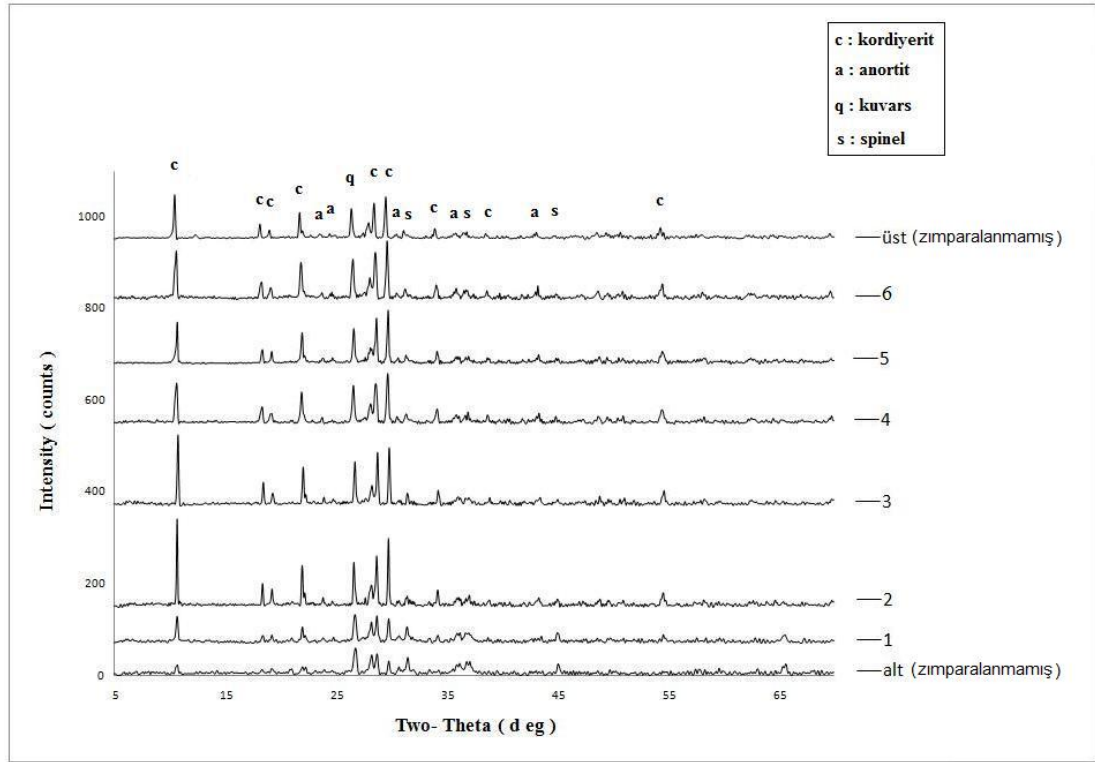
Şekil 4.22. Sinterlenme sıcaklığının numuneler üzerindeki etkisi

Ayrıca, mukavemet ölçümlerinde kullanılmak üzere hazırlanmış çubuk şekilli numunelerin düşük sıcaklıklarda sinterlenmesi sırasında şekil bütünlüğünü koruyamayarak homojen olmayan deformasyona uğradıkları da gözlemlenmiştir. Bu sinterlenmiş çubuk numunelerde görülen şekil bozukluğunun araştırılması amacıyla deneyler sırasında kullanılan standart numunelere göre daha kalın olan iki çubuk numune hazırlanmıştır. TAC-2 kompozisyonu kullanılarak hazırlanan numunelerin, mukavemette azalmanın görülmeye başladığı sıcaklık olan 1130°C sıcaklıkta sinterlendikten sonraki fotoğraflık görüntüsü **Şekil 4.23.a**'da verilmektedir.

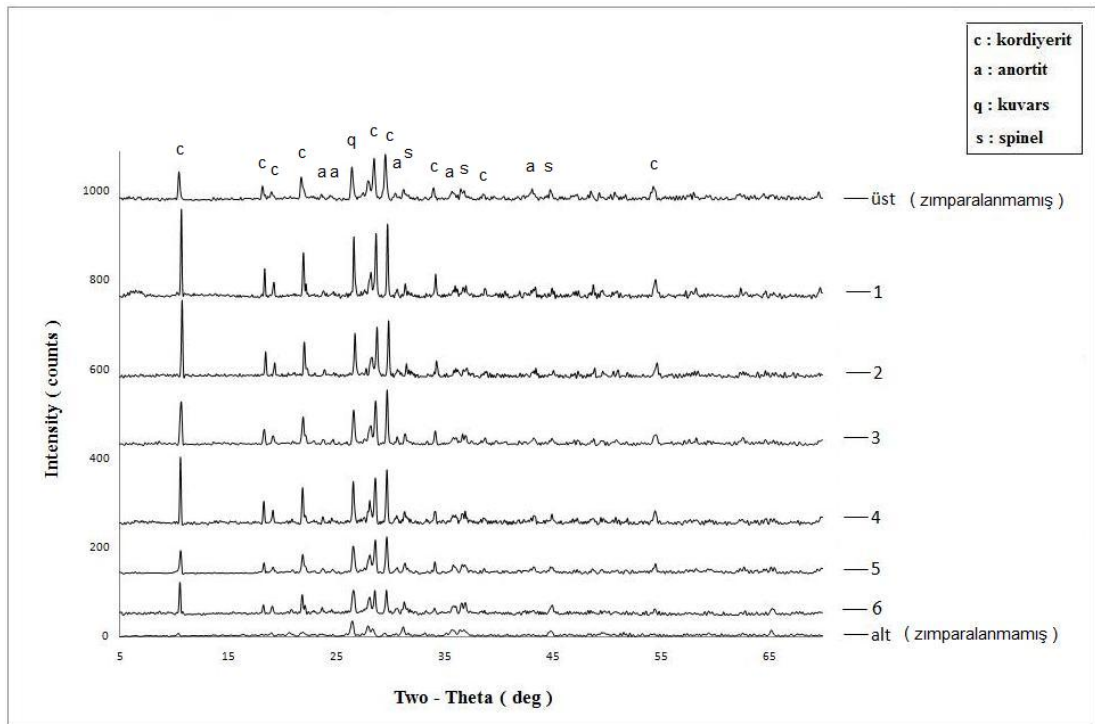
Şekil 4.23.a'da görülen numunelerde meydana gelen en yüksek deformasyonlu bölgenin incelenebilmesi için bu numunelerin uç kısımları kesilerek numunelerden uzaklaştırılmıştır. **Şekil 4.23.b**'de gösterilen eskiz çizimler; bu numuneler kullanılarak analizler için numunelerin nasıl hazırlandığının açıklanabilmesi için çizilmiştir. Numunelerin alt ve üst bölgeleri arasında faz farkı olup olmadığının anlaşılabilmesi için ayrı ayrı bu bölgelerden X-ışını kırınım analizi yapılmıştır. Ayrıca yüzeyden iç kısma doğru gidildikçe faz değişiminin gözlenmesi için belirli miktarlarda kalınlık zımparalama ile giderilmiştir. Bir numunenin üst bölgesinden, diğer numunenin ise alt bölgesinden olmak üzere kademeli olarak zımparalanmıştır. Zımparalama işleminin her kademesinde 1 mm kalınlığında malzeme alındıktan sonra zımparalanan yüzeyden x ışını kırınımı analizi uygulanmıştır. Bu yöntemle numunelerin alt ve üst bölgelerinin ayrı olarak ve daha detaylı incelenebilmesi sağlanmıştır. X ışını kırınımı indis desenleri **Şekil 4.24** ve **Şekil 4.25**'de verilmektedir.



Şekil 4.23. Şekil bozukluğunun araştırılması için hazırlanan numunelerin 1130°C'de sinterlendikten sonraki durumları



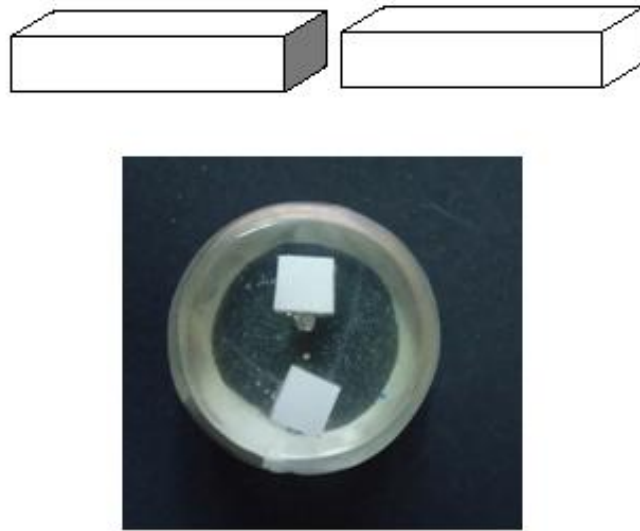
Şekil 4.24. Alt bölgeden zımparalanan numunelerin X ışını indis deseni



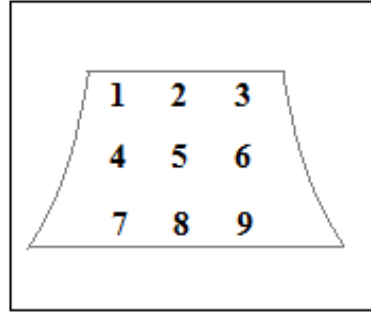
Şekil 4.25. Üst bölgeden zımparalanan numunelerin X ışını indis deseni

Şekil 4.24'de verilen X ışını kırınım indis deseni alt bölgesinden zımparalanmaya başlanmış olan numuneye aittir. **Şekil 4.25**'de verilen X ışını kırınım indis deseni ise üst bölgesinden zımparalanmaya başlanmış olan numuneye aittir. Karşılaştırmayı kolaylaştırmak amacıyla zımparalama uygulanmamış yüzeylerden alınan XRD verileri de grafiklere eklenmiştir. X ışını kırınımı analizleri sonucunda numunelerin üst bölgelerinin çoğunlukla kordiyerit fazını içerdiği belirlenmiştir. Ayrıca, az miktarda anortit ve spinel fazları bulunmaktadır. Numunelerin alt kademelerine inildikçe kordiyerit konsantrasyonunun değiştiği, özellikle alt yüzeyde kordiyerit fazının gelişmemiş olduğu görülmektedir.

Numunelerin alt ve üst yüzeylerinde oluşan faz farkının yoğunluk üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla numunelerin ara kesitleri **Şekil 4.26**'da gösterildiği gibi reçine kalıba alınarak Taramalı Elektron Mikroskobu ile incelenmiştir. Mikroskopta, arakesit numunesi üç farklı düzeye ayrılarak ve her bir düzeyde 3 farklı bölgeden toplamda 9 bölge olmak üzere incelenmiştir. Numuneden görüntülerin alınma düzeni **Şekil 4.27**'de gösterilmektedir.

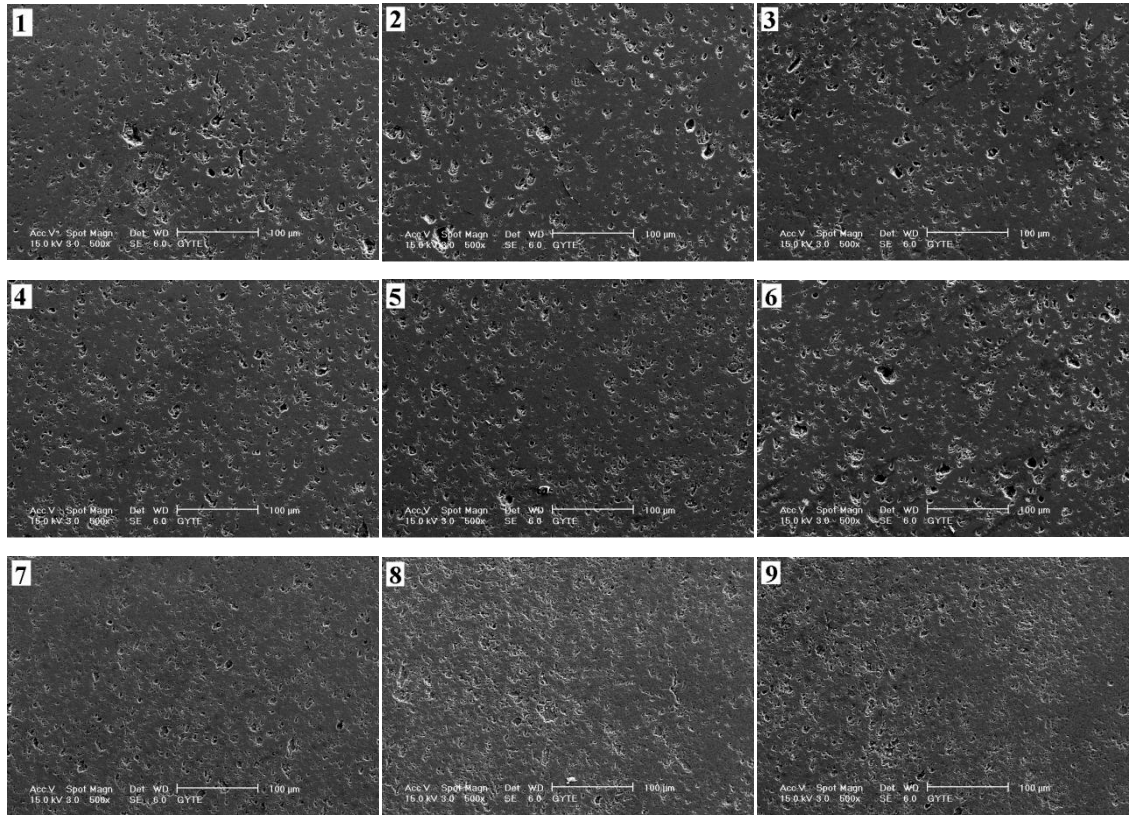


Şekil 4.26. Reçine kalıba alınmış numune ara kesitleri



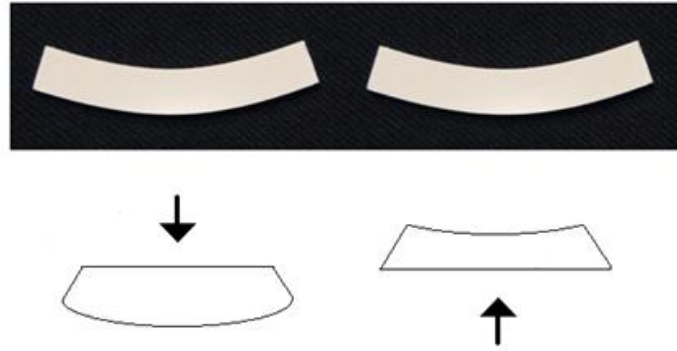
Şekil 4.27. SEM görüntülerinin alındığı bölgeler

Şekil 4.26, numunenin üst yüzeyinin alt yüzeye göre daha dar olduğunu göstermektedir. Şekil 4.28’de verilen Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri de üst ve alt bölgeler arasında yoğunluk farkının olduğunu doğrulamaktadır. Mikroskop görüntülerinde üst bölgeler büyük ve az sayıda gözeneğe sahipken, alt bölgeler küçük ve çok sayıda gözenek içermektedir.

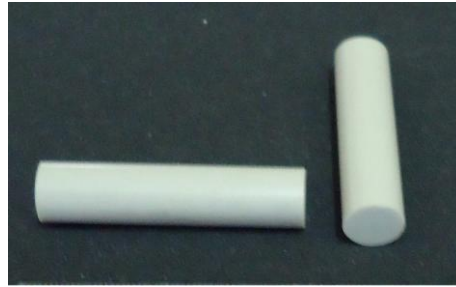


Şekil 4.28. Arakesit SEM görüntüleri

Numunelerin alt ve üst bölgeleri arasında kordiyerit oluşumunda ve miktarında farklılık olduğu gözlemlendikten sonra bu farklılığın ısı genleşme davranışı üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Bu amaçla hazırlanan kalın numunelerin XRD analizinde olduğu gibi orta parçaları alınmış ve **Şekil 4.29**'da görüldüğü gibi bir numunenin alt, diğer numunenin üst bölgesi zımpara ile alınmıştır. Alt ve üst bölgeler ayrı olarak elde edildikten sonra ısı genleşme ölçümü için zımparalanarak **Şekil 4.30**'de verildiği gibi silindirik hale getirilmiştir.



Şekil 4.29. Isıl genleşme ölçümü için numunelerin hazırlanması

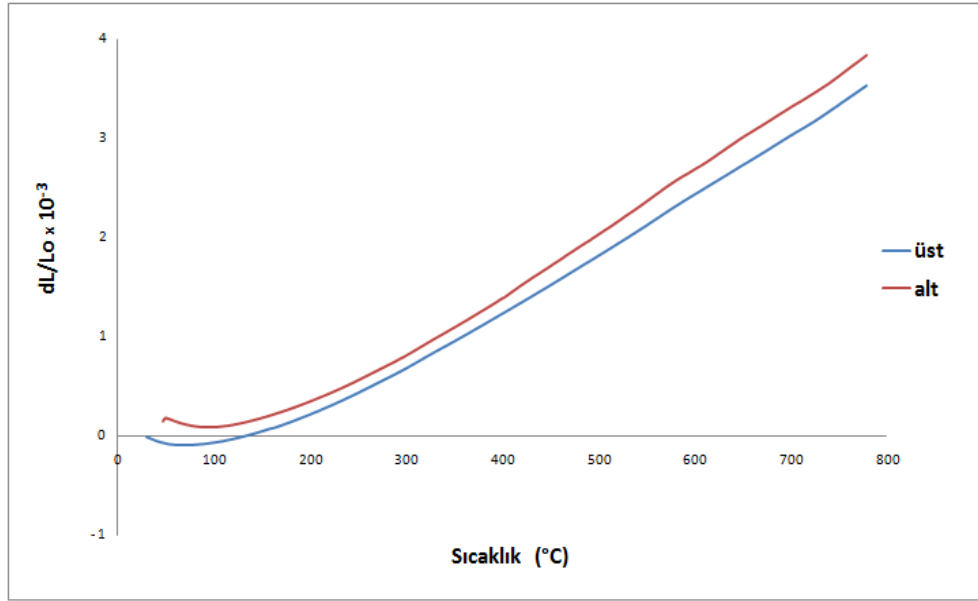


Şekil 4.30. Isıl genleşme ölçümü için hazırlanan numuneler

Netzsch marka dilatometre kullanılarak gerçekleştirilen ısı genleşme ölçümleri sonucu hesaplanan değerler **Tablo 4.10**'da grafikleri ise **Şekil 4.28** ve **Şekil 4.29**'da verilmektedir. Analiz sonucunda üst ve alt bölgelerin termal genleşme değerlerinin birbirlerine yakın oldukları tespit edilmiştir.

Tablo 4.10. Üst ve alt bölgelere ait ısı genleşme değerleri

	50-500°C
Üst bölge	4,20
Alt bölge	4,09

**Şekil 4.31.** Alt ve üst bölgelere ait ısı genleşme grafikleri.

Numunelerin üst ve alt bölgelerinde yoğunluk kazanımında ve ısı genleşme değerlerinde farklılık olması numunelerin şeklinde görülen eğriliği açıklamaktadır.

5. YORUMLAR VE TARTIŞMA

1. Bilyeli değirmende öğütülen karışımlara uygulanan tane boyut dağılımı analizlerinin grafiklerinde görüldüğü gibi her iki karışım da bimodal tane boyut dağılımına sahiptir. Taneler ince ve kaba olarak tanımlanabilecek iki farklı tane boyunda merkezlenmektedir. Tane boyundaki bu tür bir dağılım paketlenme yoğunluğunun, por şeklinin ve boyunun üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bimodal tane boyut dağılımı paketlenme yoğunluğunun yüksek, por boyunun düşük olmasını sağlar dolayısıyla numunelerde yüksek sinterlenme yoğunluğu elde edilir.

2. Sinterlenme öncesinde granüllere uygulanan DTA–TG analizi sonucu elde edilen grafiklerde görülen egzotermik pikler, yeni kristal oluşumlarını ifade etmektedir. Gelişen kristalleri belirlemek amacıyla gerçekleştirilen X ışını kırınımı analizleri sonucunda, yaklaşık 900°C sıcaklıkta kaolinitin dehidratasyonu sonucu müllit kristallerinin oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, düşük miktarda anortit gelişimi de gözlenmektedir.

3. Göreceli yoğunluk değerleri sıcaklığın artışıyla önce hızlı bir şekilde artmakta ancak, 1140–1150°C sıcaklıklardan itibaren artış hızında azalma görülmesine rağmen yoğunluk kazanmaya devam etmektedir. Numunelerin sıcaklığının 1170°C'yi aşmasının ardından ise yoğunluk değerleri azalmaktadır. Grafikte görülen hızlı artışın sebebi düşük ergime sıcaklığına sahip malzemelerin hızla eriyerek sıvı faza geçmesi ve bünyenin içerisindeki gözenekleri dolduracak şekilde yayılmasıdır. Bir miktar malzemenin eriyip sıvı faz sinterleme mekanizması ile boşlukların yapıdan uzaklaştırılması numune boyutlarında azalma meydana getirdiği için yoğunluk değerleri erime hızıyla orantılı olarak artmaktadır. Sıvı fazın oluşması ve yayılmasının ardından, gözeneklerin içindeki gazlar difüzyon mekanizmalarıyla bir araya gelerek daha az sayıda ancak daha büyük boyutlu gözenekler meydana getirmektedir. Bu durum, grafiğin 1140–1170°C sıcaklık aralığında görülen yoğunluk artışının nedenidir. 1170°C sıcaklıktan itibaren yoğunluğun azalması gözeneklerin boyutlarının aşırı derecede büyümesinden kaynaklanmaktadır.

4. Göreceli yoğunluk grafiğinde görülen davranış Taramalı Elektron Mikroskobu çalışmaları ile de takip edilmiştir. Çekme miktarının sıcaklıkla değişiminin gösterildiği grafikte birinci aşamada numunelerin boyutlarının hızla azalması nedeniyle çekme değerleri hızla artmaktadır. İkinci aşamada boyutlardaki küçülmenin yavaşlaması nedeniyle çekme değerleri bir miktar azalmaktadır. Gözeneklerin yapısını ve dağılımını gösteren SEM görüntülerinde görülen davranış da yoğunluk ve çekme verilerini desteklemektedir. Yoğunluk kazanımının düşük olduğu sıcaklıklarda çok sayıda ve küçük olan gözeneklerin sıcaklık artışı ile sayılarının hızla azaldığı ve büyüdüğü görülmektedir.

5. Su emme miktarı numunelerin yüzeyinde bulunan açık gözenekler ile ilgilidir. Sıcaklık artışıyla gözeneklerin şekil ve boyutlarında gerçekleşen değişikliklerle, yüzeydeki bazı gözenekler yok olurken bazılarının izole hale gelmesi sağlanmaktadır. Pelet numuneler kullanılarak gerçekleştirilen su emme ölçümleri sonucu elde edilen değerler, numunelerde maksimum yoğunluğun görüldüğü 1140°C sıcaklıkta yaklaşık sıfır değerine kadar azalma göstermektedir.

6. Bünyedeki fazların sıcaklığa bağlı gelişimini belirlemek amacıyla uygulanan XRD analizleri; her iki kompozisyonunda benzer davranışlar sergilediğini göstermiştir. DTA analizlerinde görülen egzotermik pikin bulunduğu sıcaklık olan 920°C sıcaklıkta mullit ve anortit kristallerinin geliştiği daha önce belirtilmiştir. Sinterlenme sıcaklığı arttırılırken yoğunlaşmanın neredeyse hiç gerçekleşmediği 1100°C sıcaklıkta da mullit, anortit kristalleri varlığını sürdürmekte, bu fazların yanı sıra spinel kristallerinin gelişimi gözlemlenmektedir. Ancak, sıcaklık 20°C arttırıldığında anortit ve spinel kristalleri varlıklarını sürdürürken mullit fazının ortadan kalkıp kordiyerit kristallerinin oluştuğu görülmektedir. Bu gözlemler Taramalı Elektron mikroskobunda yapılan EDS çalışmaları ile de desteklenmiştir.

7. Numunelerin ısı genleşme değerleri sinterleme sıcaklığın artışına bağlı olarak azaldığını göstermektedir. Değerlerdeki bu azalma ısı genleşme katsayısı düşük olan kordiyerit fazının sıcaklıkla beraber baskın faz olarak gelişmesinden ve sıcaklığın artışıyla kordiyerit miktarının artmasından kaynaklanmaktadır.

8. Malzemenin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan bir parametre olan elastik modül, gözeneklilik miktarı ve dağılımındaki değişmeden etkilenir. Gözenek miktarının artması, elastik modül değerlerini azaltır. elastik modül değerleri göreceli yoğunluk değerleri ile benzer davranış göstermektedir. Yoğunluk artarken gözeneklilikteki azalmaya bağlı olarak elastik modül değerleri artış göstermektedir.

9. Bünyelerin kırılma mukavemetini belirlemek amacıyla yapılan üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen veriler; bünyelerin sıcaklığı 1100°C'den 1130°C'ye çıkartılırken yoğunlaşmanın etkisiyle mukavemet değerleri artma göstermektedir. Ancak, 1130°C sıcaklıktan itibaren sıcaklık artışıyla beraber mukavemet değerlerinin düşmeye başladığı ve en yüksek yoğunlukların görüldüğü 1140°C ile 1150°C sıcaklıklarda çok düşük değerlere ulaştığı görülmektedir. Bu sıcaklıkların geçilmesinin ardından mukavemet tekrar yükselmeye başlamaktadır.

10. Mukavemet değerlerinde görülen ani düşmenin sebebinin anlaşılması amacıyla yeni numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin her bir katmanının X ışını ile incelenmesi sonucunda numunelerin içerisinde kordiyerit konsantrasyon farkı olduğu görülmektedir. Bu farkın oluşma sebebi **Şekil 2.1**'de verilen $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ üçlü faz diyagramında görüldüğü gibi kordiyerit fazının ani oluşum eğilimidir. Ayrıca numunelerin ara kesitlerine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri de numunelerin üst ve alt bölgelerinde yoğunluk kazanımının farklı olduğu görülmektedir. Mukavemette görülen düşmenin sebebinin ise kordiyeritin ısı genleşme anizotropisinden dolayı bünyede kristaller arası streslerin geliştiği ancak bu sıcaklıklarda sinterleme işleminin streslerin yok edilmesinde yeterli olmadığı tahmin edilmektedir.

11. Numunelerin üst ve alt bölgelerinden hesaplanan ısı genleşme katsayıları, bünyede konsantrasyon farkı bulunmasına rağmen birbirlerine yakın değerlere sahiptir. Bu durumun sebebinin kordiyerit ve anortitin ısı genleşme değerlerinin birbirlerine yakın olması ve numunenin refrakter zemin ile temas halinde olan alt bölgesinde ince bir tabakada kordiyerit fazının gelişmemiş olması

şeklinde düşünölmektedir. Isıl genleşmede görölen bu farklılık numunenin şeklindeki anormalliğı açıklamaktadır.

KAYNAKLAR

1. Richerson D.W., Modern Ceramic Engineering, Third Edition, Taylor and Francis Group, New York, 2006
2. Kingery W.D., Introduction to Ceramics, Second Edition, John Wiley and Sons, 1976
3. Gökçe H., “Doğal Hammaddelerden Sentetik Kordiyerit Seramiklerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu”, İTÜ Yüksek Lisans Bitirme Tezi, 2002
4. Çelik O.C., “Kordiyerit+Mullit, Kordiyerit+Anortit, Kordiyerit+Anortit+Mullit Kompozit Refrakterlerinin Mikroyapısal İncelenmesi”, GYTE Yüksek Lisans Bitirme Tezi, 2008
5. Camerucci M.A., Urretavizcaya G., Castro M.S., Cavalieri A.L., “Electrical Properties and Thermal Expansion of Cordierite and Cordierite-Mullite Materials”, Journal of the European Ceramic Society, v.21, pp 2917–2923, 2001
6. Gören R., Özgür C., Göçmez H., “The Preparation of Cordierite from Talc, Fly Ash, Fused Silica and Alumina Mixture”, Ceramics International, v.32, pp 53–56, 2006
7. Salwa A.M., Abdel-Hameed, Bakr I.M., “Effect of Alumina on Ceramic Properties of Cordierite Glass-Ceramic from Basalt Rock”, Journal of the European Ceramic Society, v.27, pp 1893–1897, 2007
8. Takahashi J., Natsuisaka M., Shimada S., “Fabrication of Cordierite-Mullite Ceramic Composites with Differently Shaped Mullite Grains”, Journal of the European Ceramic Society, v.22, pp 479–485, 2002
9. Shi Z.M., Bai X., Wang X.F., “Ce⁺⁴ – Modified Cordierite Ceramics”, Ceramics International, v.32, pp 723–726, 2006

10. Terada M., Kawamura K., Isao K., Kakimoto K., Ohsato H., “Effect of Ni Substitution on the Microwave Dielectric Properties of Cordierite”, *Journal of the European Ceramic Society*, v.27, pp 3045–3048, 2007
11. Taruta S., Hayashi T., Kitajima K., “Preparation of Machinable Cordierite-Mica Composite by Low-Temperature Sintering”, *Journal of the European Ceramic Society*, v.24, pp 3149–3154, 2004
12. Oliveira F.A., Fernandes J.C., “Mechanical and Thermal Behaviour of Cordierite–Zirconia Composites”, *Ceramics International*, v.28, pp 79–91, 2002
13. Naskar M.K., Chatterjee M., “A Novel Process for the Synthesis of Cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) Powders from Rice Husk Ash and Other Sources of Silica and Their Comparative Study”, *Journal of the European Ceramic Society*, v.24, pp 3499–3508, 2004
14. Sumi K., Kobayashi Y., Kato E., “Low-Temperature Fabrication of Cordierite Ceramics from Kaolinite and Magnesium Hydroxide Mixture with Boron Oxide”, *Journal of the American Ceramic Society*, v.82, pp 783–785, 1999
15. Camerucci M.A., Urretavizcaya G., Cavalieri A.L., “Mechanical Behaviour of Cordierite and Cordierite-Mullite Materials evaluated by Indentation Techniques”, *Journal of the European Ceramic Society*, v.21, pp 1195–1204, 2001
16. Malanchevsky M.T., Fiscina J.E., Esparza D.A., “Preparation of Synthetic Cordierite by solid-state reaction via bismuth oxide flux”, *Journal of the European Ceramic Society*, v.84, pp 1575–1577, 2001
17. Boudchicha M.R., Achour S., Harabi A., “Crystallization and Sintering of Cordierite and Anorthite Based Binary Ceramics”, *Journal of Materials Science Letters*, v.20, pp 215–217, 2001

18. Yamuna A., Johnson R., Mahajan Y.R., Lalithambika M., “Kaolin–Based Cordierite for Pollution Control”, *Journal of the European Ceramic Society*, v.24, pp 65–73, 2004
19. Shiw Z.M., “Sintering Additives to Eliminate Interphases in Cordierite Ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, v.88, pp 1297–1301, 2005
20. Yalamaç E., Akkurt S., “Additive and Intensive Grinding Effects on Synthesis of Cordierite”, *Ceramics International*, v.32, pp 825–832, 2006
21. Gören R., Özgür C., Göçmez H., “Synthesis of Cordierite Powder from Talc, Diatomite and Alumina”, *Ceramics International*, v.32, pp 407–409, 2006
22. Tulyaganov D.U., Tukhtaev M.E., Escalante J.I., Ribeiro M.J., Labrincha J.A., “Processing of Cordierite Based Ceramics from Alkaline–Earth Aluminosilicate Glass, Kaolin, Alumina and Magnesite”, *Journal of the European Ceramic Society*, v.22, pp 1775–1782, 2002
23. Ebadzadeh T., Lee W.E., “Processing–Microstructure–Property Relations in Mullite–Cordierite Composites”, *Journal of the European Ceramic Society*, v.18, pp 837–848, 1998
24. Majumder M., Mukhopadhyay S., Parkash O., Kumar D., “Sintering and Crystallisation Behaviour of Chemically Prepared Cordierite for Application in Electronic Packaging”, *Ceramics International*, v.30, pp 1067–1070, 2004
25. Mei S., Yang J., Ferreira J.M.F., “The Densification and Morphology of Cordierite–Based Glass–Ceramics”, *Materials Letters*, v.47, pp 205–211, 2001
26. Vepa S.S., Umarji A.M., “Effect of Substitution of Ca on Thermal Expansion of Cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)”, *Journal of American Ceramic Society*, v.7, pp 1873–1876, 1993
27. www.webmineral.com

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında İstanbul’da doğdu. 2002 yılında İstanbul Üniversitesi Cam Seramik Bölümü’nde ön lisans eğitimini, 2007 yılında Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü’nde lisans eğitimini tamamladıktan sonra aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü’nde yüksek lisans eğitimine başladı.