

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

KARBON İÇEREN KORDİYERİT / MÜLLİT
KOMPOZİTLERİN KARAKTERİZASYONU

GAMZE SULTAN BAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2012

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

KARBON İÇEREN KORDİYERİT / MÜLLİT
KOMPOZİTLERİN KARAKTERİZASYONU

GAMZE SULTAN BAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. AHMET ÇAPOĞLU

GEBZE
2012



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20/01/2012 tarih ve 2012/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 15/02/2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Gamze Sultan BAŞ'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU

ÜYE

: Doç. Dr. Muhammed Hasan ASLAN

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Yahya Kemal TÜR

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: KARBON İÇEREN KORDİYERİT / MÜLLİT KOMPOZİTLERİN KARAKTERİZASYONU

YAZAR: GAMZE SULTAN BAŞ

Bu çalışmanın amacı; daha önceki çalışmamızda geliştirilen kordiyerit / müllit esaslı seramiğe grafit formunda karbon ilavesi yaparak müllit-karbon kompozit seramiğinin oluşturulmasını sağlamak ve karakterize etmektir. Bununla birlikte grafit-C içeren oksit refrakterlerinde değişik amaçlar için kompozisyonlara ilave edilen metalik Si ve Al'un bu çalışmada geliştirilecek kompozisyona ilave edilmiştir ve bu ilavelerin malzemelerin sinterlenme ve mekanik özellikler üzerine etkileri de araştırılmıştır.

Sonuçta elde edilen dokuz farklı kompozisyon redükleyici atmosfer sağlamak amacı ile karbon yatağında vakumlu fırında 1400°C ile 1650°C arasında 50°C aralıklarla 1 er saat sinterlenmiştir. Elde edilen numuneler hacimsel yoğunluk, termal genleşme katsayısı gibi teknolojik özellikleri ölçülerek karakterize edilmiştir. X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışınları analizi (EDX) mikroyapı oluşumlarını analiz etmek için çalışılmıştır. Farklı kompozisyonlardan elde edilen numunelerin mekanik özellikleri elastik modülüsü, üç nokta eğme mukavemetini ölçerek hesaplanmıştır.

Yapılan bu analizler sonucunda; grafit-C oranı arttıkça yoğunlaşmanın azaldığı ve %5 grafit-C içeren kompozitinin maksimum yoğunluğu 2.63 g/cm³ iken %15 grafit-C kompozitinin maksimum yoğunluğunun 2.19 g/cm³ olduğu bulunmuştur. Ayrıca, hesaplamalar Al katkısının yoğunluğu olumlu yönde ve Si katkısının yoğunluğu olumsuz yönde etkilediğini göstermiştir. %10 C içeren kompozitin 1600°C'deki yoğunluğu 2.28 g/cm³ iken %10 C, % 5 Al içeren ve % 10 C, % 5 Si içeren kompozitinin yoğunlukları sırasıyla 2.44 ve 1.87 g/cm³ olarak bulunmuştur. Benzer şekilde; sadece % 5 C ve % 5 Al içeren ve % 5 C, % 2.5 Si + % 2.5 Al içeren

kompozitler için ise yoğunluk değerleri sırasıyla 2.27 ve 2.33 g/cm³ olarak belirlenmiştir. % 5 C, % 5 Si içeren kompozitinde ise Si ilavesinin yoğunluğu olumlu yönde etkilemiştir. Bu malzemenin 1600°C'deki yoğunluğu ise 2.44 g/cm³'tür. Yapılan XRD analizleri sonucunda yüksek sıcaklıklarda müllit ana kristalinin yanı sıra SiC kristalleri saptanmıştır. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda grafit-C müllitin yapısını bozarak korundum, kuvars, spinel fazlarının oluşmasını sağlar. XRD sonuçlarına göre yapıda kalıntı karbon olmaması nedeniyle % 5 C, % 5 Si içeren kompozitinde sadece müllit ve SiC kristalleri meydana gelir. Bu da bu kompozitin yoğunluğunun iyileştirilmesini sağlar. Ayrıca, yapılan EDX analizleri ile XRD sonuçlarını destekleyen mikroyapı oluşumları tespit edilmiştir. Öte yandan EDX analizin de XRD analizinde tespit edilemeyen Al₄C₃ oluşumuna rastlanmıştır. Mekanik özellikleri belirlemek amacı ile yapılan elastik modülüs testleri yoğunluk ile orantılı değerler elde edilmiştir. Mukavemet değerlerinde ise üretim şartlarından dolayı beklenenin altında sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Müllit, kordiyerit, SiC, grafit, kompozit

SUMMARY

THESIS TITLE: CHARACTERIZATION OF CARBON CONTAINING CORDIERITE / MULLITE COMPOSITES

AUTHOR: GAMZE SULTAN BAŞ

The purpose of this study is to develop and characterize the mullite-carbon composite ceramics by adding carbon in the form of graphite into the cordierite-mullite based ceramic body which was developed in our previous study. In addition, metallic Si and Al are also added to the prepared compositions as they were added in the production of oxide-graphite composite refractories for different purposes and the effect of metallic Si and Al addition on sintering and mechanical behaviours were also investigated;

The resulting nine different compositions were sintered for 1 hour from 1400°C to 1650°C with 50°C intervals in a carbon bed to provide reduction atmosphere at vacuum furnace. Obtained specimens were characterized by measuring technological properties such as bulk density and thermal expansion coefficient. To analyse microstructure development X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive X-ray analyses (EDX) were carried out. Mechanical properties of test specimens that obtained from different compositions were determined by measuring the elastic modulus and flexural strength.

According to the analyses results, it has been found that the bulk density decreased by increasing the graphite-C content and maximum density that obtained was 2.63 g/cm³ for 5% graphite-C containing composition whereas 2.19 g/cm³ for 15% graphite-C containing composition. Also, density calculations showed that bulk density was affected positively from Al addition and negatively from Si addition. Densities of 10% C containing composite was found to be 2.28 g/cm³ and for compositions containing 10% C, 5% Al and 10% C, 5% Si were found 2.44 and 1.87

g/cm³, respectively at 1600°C. Similarly, densities of 5% C, 5% Al containing and 5% C, 2.5% Si + 2.5% Al containing composites was determined to be 2.27 and 2.33 g/cm³, respectively. However, the addition of Si affect density positively for body containing 5% C and 5% Si and density value was found to be 2.44 g/cm³ for samples sintered at 1600°C. As a result of XRD analyses, mullite as a main phase and crystalline SiC were identified in samples sintered at high temperatures. Also, graphite-C decomposed mullite structure and provided evaluation of quartz, spinel phases at high temperatures. XRD results indicated that because of absence of residual carbon mullite and SiC were the only developing phases in a body containing 5% C and 5% Si. Also, the results of EDX analysis for microstructural development were supported by XRD results. The presence of Al₄C₃ phase in the microstructure was detected by EDX analyses however this observation wasn't supported by XRD results. Elastic modulus values which were determined for identifying the mechanical properties were found to be proportional to the measured bulk density values. The measured strength values were below expectations. This was reasoned the sample preparation conditions.

Keywords: Mullite, cordierite, SiC, graphite, composite

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, başlangıcından sonuna kadar, gerekli bütün yardım, tavsiye ve yönlendirmeleri yapan, karşılaştığım problemlerin çözümünde deneyimlerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Ahmet Çapoğlu'na katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen arkadaşım A. Sabri Berkem'e teşekkürü bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalar sırasında yapılan analizlerle yakından ilgilenen, deneyimlerini bizlerle paylaşan Teknisyen Adem Şen'e ve Uzman Ahmet Nazım'a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca her zaman maddi ve manevi olarak yanımda bulunan, benimle üzüldü benimle mutlu olan, canım annem Şükran Baş, canım babam Halil İbrahim Baş ve canım abim Fatih Baş'a sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	v
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1 GENEL BİLGİLER	1
1.2 ÇALIŞMANIN AMACI	2
1.3 LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
1.3.1 Kordiyerit Ve Kordiyerit – Müllit Kompozit Seramikler	3
1.3.2 MgO – C refrakterlerinde Si ve Al Antioksidanlarının Etkisi	9
1.3.3 Müllit – SiC Kompozit Seramikler	11
1.4 TEORİK BİLGİLER	16
1.4.1 Seramik Malzemeler	16
1.4.2 Geleneksel Seramikler	17
1.4.3 İleri Teknoloji Seramikleri	18
1.4.4 Kordiyerit	19
1.4.5 Müllit	22
1.4.6 Sinterleme Mekanizmaları	22
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
2.1 Bünye Hazırlanması	27
2.2 Üretim Aşaması	28
2.3 Karakterizasyon Teknikleri	29
2.3.1 Tane Boyut Dağılımı	29
2.3.2 XRF Analizi	29
2.3.3 Yoğunluk Hesaplamaları	30

2.3.4	Termal Genleşme Katsayısı Ölçümü	31
2.3.5	Elastisite Modülü (Young Modülü) Ölçümü	31
2.3.6	Üç Nokta Eğme Deneyi	32
2.3.7	X- ışınları Analizi	33
2.3.8	Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi	33
3.	DENEYSEL BULGULAR	34
3.1	XRF ANALİZİ VE KOMPOZİSYONLAR	34
3.2	TANE BOYUT DAĞILIMI ÖLÇÜMLERİ	35
3.3	YOĞUNLUK ÖLÇÜMLERİ	38
3.4	GÖZENeklİLİĞİN MİKROYAPISAL OLARAK İNCELENMESİ	41
3.5	X – IŞINLARI KIRINIMI ANALİZİ	45
3.6	ENERJİ DAĞILIMLI X-IŞINLARI ANALİZİ	53
3.7	ELASTİK MODÜLÜS ÖLÇÜMLERİ	77
3.8	ÜÇ NOKTA EĞME DENEYİ	83
3.9	TERMAL GENLEŞME KATSAYISI	85
3.10	KRİSTAL FAZLARIN MİKROYAPIDAKİ DAĞILIMI	86
4.	YORUMLAR VE TARTIŞMA	94
	KAYNAKLAR DİZİNİ	98
	ÖZGEÇMİŞ	102

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

GPa	Gigapaskal
MPa	Megapaskal
T_m	Erime
K	Kelvin
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
ϵ	Dielektrik sabiti
ρ	Özdirenç
α	Termal genleşme katsayısı
mm	Milimetre
μm	Mikrometre
nm	Nanometre
$\text{\AA}$	Angstrom
g/cm^3	Gram/santimetre küp
mg	Miligram
Ağ.	Ağırlıkça
sa	Saat
Al	Aluminyum
Si	Silisyum
TEC	Termal genleşme katsayısı
d	Yoğunluk
m	Kütle
v	Hacim
f_f	Frekans
E	Elastise modülü
σ_A	Mukavemet
b	Genişlik
L	Uzunluk
T	Kalınlık
h	Kalınlık
T_1	Düzeltilme faktörü

F	Kuvvet
kV	Kilovolt

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1-1 Kordiyerit – müllit refrakterlerinin tipik mikrofotografı	6
1-2 Geleneksel seramik eldesi için tipik akış şeması	17
1-3 MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ üçlü faz diyagramı [Beals, 1952]	19
1-4 Sinterleme mekanizmaları	23
1-5 iki-küre model şemalarının mikroyapı görünümünün karşılaştırılması (a) katı-hal sinterleme (b) sıvı-faz sinterleme	24
2-1 a- Tek taraflı hidrostatik pres, b- Metal kalıp	28
2-2 XRF prensibi	30
2-3 Dilatometre	31
2-4 Grindo sonic frekans ölçüm tekniği	31
3-1 REF 2, REF 5 ve REF 6 için parçacık boyutu analizi	36
3-2 REF 2, REF 3, REF 4 ve REF 10 için parçacık boyutu analizi	37
3-3 REF 7, REF 8 ve REF 9 için parçacık boyutu analizi	37
3-4 REF 2, REF 5, REF 6 kompozitlerinin sinterleme sıcaklıklarına göre yoğunluklarındaki değişim	39
3-5 REF 4, REF 10, REF 2, REF 3 kompozitlerinin sinterleme sıcaklıklarına göre yoğunluklarındaki değişim	39
3-6 REF 7, REF 8, REF 9 kompozitlerinin sinterleme sıcaklıklarına göre yoğunluklarındaki değişim	40
3-7 1500°C ve 1600°C sinterleme sıcaklıklarında 250 büyütmede gözeneklilik görüntüleri (a: REF 2, b: REF 5, c: REF 6)	42
3-8 1500°C ve 1600°C sinterleme sıcaklıklarında 250 büyütmede gözeneklilik görüntüleri (d: REF 4, a: REF 2, e: REF 3)	43
3-9 1500°C, 1550°C ve 1600°C sinterleme sıcaklıklarında 250 büyütmede gözeneklilik görüntüleri (f: REF 7)	44
3-10 REF 2 kompozitinin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak X-Işınları analizleri	45
3-11 REF 3 kompozitinin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak X-Işınları analizleri	46

3-12 REF 4 kompozitinin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak X-Işınları analizleri	47
3-13 REF 5 kompozitinin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak X-Işınları analizleri	48
3-14 REF 6 kompozitinin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak X-Işınları analizleri	49
3-15 REF 7 kompozitinin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak X-Işınları analizleri	50
3-16 REF 8 kompozitinin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak X-Işınları analizleri	51
3-17 REF 9 kompozitinin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak X-Işınları analizleri	52
3-18 REF 10 kompozitinin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak X-Işınları analizleri	53
3-19 REF 2 kompozitinin 1500°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	54
3-20 REF 2 kompozitinin 1500°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	56
3-21 REF 2 kompozitinin 1550°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	57
3-22 REF 2 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	58
3-23 REF 2 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	59
3-24 REF 3 kompozitinin 1500°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	60
3-25 REF 3 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	61
3-26 REF 3 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	62
3-27 REF 4 kompozitinin 1500°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	64

3-28 REF 4 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	65
3-29 REF 5 kompozitinin 1500°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	66
3-30 REF 5 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	67
3-31 REF 5 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	68
3-32 REF 6 kompozitinin 1500°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	69
3-33 REF 6 kompozitinin 1500°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	70
3-34 REF 6 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	71
3-35 REF 7 kompozitinin 1500°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	72
3-36 REF 7 kompozitinin 1550°C 'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	73
3-37 REF 7 kompozitinin 1550°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	74
3-38 REF 7 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	75
3-39 REF 7 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	76
3-40 REF 7 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri	77
3-41 REF 5, REF 2, REF 6 kompozitlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak elastik modülüs değişimleri	78
3-42 REF 4, REF 10, REF 2, REF 3 kompozitlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak elastik modülüs değişimleri	79
3-43 REF 7, REF 8, REF 9 kompozitlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak elastik modülüs değişimleri	80

3-44 REF 2 kompozitlerin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak elastik modülüs ve yoğunluk değişimleri	81
3-45 REF 4 kompozitlerin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak elastik modülüs ve yoğunluk değişimleri	81
3-46 REF 5 kompozitlerin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak elastik modülüs ve yoğunluk değişimleri	82
3-47 REF 7 kompozitlerin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak elastik modülüs ve yoğunluk değişimleri	82
3-48 REF 5, REF 2, REF 6 kompozitlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak üç nokta eğme mukavemeti değişimleri	83
3-49 REF 4, REF 10, REF 2, REF 3 kompozitlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak üç nokta eğme mukavemeti değişimleri	84
3-50 REF 7, REF 8, REF 9 kompozitlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak üç nokta eğme mukavemeti değişimleri	85
3-51 % 10 C içeren REF 2 kompozitinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapı görüntüleri	88
3-52 % 15 C içeren REF 3 kompozitinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapı görüntüleri	89
3-53 % 5 C içeren REF 4 kompozitinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapı görüntüleri	90
3-54 %10 C ve % 5 Al içeren REF 5 kompozitinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapı görüntüleri	91
3-55 %10 C ve % 5 Si içeren REF 6 kompozitinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapı görüntüleri	92
3-56 %5 C ve % 5 Si içeren REF 7 kompozitinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapı görüntüleri	93

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 İleri teknoloji seramiklerinin özellikleri	19
1.2 Kordiyeritin özellikleri	20
2.1 Hammaddelerin kimyasal kompozisyonu	27
3.1 Kordiyerit/müllit kompozit seramik bünye için tipik XRF analizleri	34
3.2 Kompozisyonlar ve kodlamaları	35
3.3 REF 2, REF 5 ve REF 6 için d (0.1), d (0.5) ve d (0.9) değerleri	36
3.4 REF 4, REF 10, REF 2 ve REF 3 için d (0.1), d (0.5) ve d (0.9) değerleri	37
3.5 REF 7, REF 9 ve REF 8 için d (0.1), d (0.5) ve d (0.9) değerleri	38
3.6 Sıcaklığa bağlı termal genleşme katsayısı değerleri	86
3.7 1600°C’de REF 2, REF 3, REF 4, REF 5, REF 6 ve REF 7 kompozitleri için mikroyapı görüntüleri	87

1. GİRİŞ

1.1 GENEL BİLGİLER

Kordiyerit seramikleri sahip oldukları görece düşük genleşme katsayısı, yüksek termal şok direnci, düşük dielektrik sabiti gibi özelliklerinden dolayı pek çok alanda uygulama alanı bulmuştur. Bunlar aşağıda verilmiştir [Boccaccini, 2005; Takahashi, 2002a; Chotard, 2008]:

- Elektronik devre altlığı olarak kullanımı,
- Seramik ses yalıtım uygulamalarında,
- Sıvılardan katıları ayırmak için seramik filtre olarak kullanımı,
- Kontrollü gözenek gerektiren termal yalıtım uygulamalarında,
- Fırınlarda pişirilen numunelerin konulduğu kaset olarak,
- Egsoz gazlarından NO_2 'yi NO gazına dönüştüren sıcaklık dirençli katalist sistemlerde
- Düşük termal genleşme katsayılı ve termal şok dirençli seramiklerin eldesinde
- Katalitik konvertörler ve egsoz gaz filtreleri için düşük genleşmeli bal peteği yapısındaki seramiklerin üretiminde
- Mikrodalga ısı absorbe edici elementlerde
- Elektromanyetik dalga absorbe edicilerde
- Fiber takviyeli seramik kompozitlerinde
- Yarıiletken aygıtlar için müllit-kordiyerit kompozitleri olarak
- Foto algılayıcı elektriksel olarak yalıtılmış seramik malzeme olarak
- Ultrafiltrasyon membranlarında (zar süzgeç)
- Seramik ısı değiştiricilerinde
- Termo elektrik dönüşüm malzemelerinde
- Motor piston başlıklarında metal parçalar üzerinde çok tabakalı kaplama uygulamalarında

- Yüksek frekans bölgesinde ortam yalıtıcısı olarak sinyal sapmalarını önlemek için
- Elektroteknik malzeme üretiminde kullanılırlar.

Bu özelliklerinin yanı sıra kordiyerit seramiklerin dar pişirme aralığı, düşük mekanik özellikleri, elektronik devre altlığı için düşük termal genleşme katsayısı ve katı faz sinterleme ile sinterlenememesi kordiyeritin kullanım alanlarında kısıtlamalara sebep olur. Kordiyeritin bu dezavantajlarını ortadan kaldırmak için izlenen yollardan biri de yüksek termal dayanımı, kabul edilebilir termal genleşme katsayısı ve mükemmel sürünme dayanımına sahip olan müllit ile kuvvetlendirmektir. Bunun sonucu olarak kordiyerit – müllit seramikleri üretilerek mekanik özelliklerinde iyileşme meydana gelir [Takahashi, 2002a; Takahashi, 2002b; Chotard, 2008; Camerucci, 2001]

Daha önce, lisans bitirme çalışması kapsamında yapmış olduğumuz çalışmada; kordiyeritin dezavantajlarını azaltmak amacı ile kordiyerit–müllit kompozit seramikleri hammaddelerden direkt üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Bu çalışma sonunda iki farklı, CI ve CII, kordiyerit–müllit kompozit seramikleri sıvı faz sinterleme mekanizması ile üretilmiştir. CI kompozisyonunun teorik yoğunluğu %98 değerine ulaşmıştır. CI ve CII, için sinterleme aralığı sırasıyla 1515°C ve 1540°C'ye genişletilmiş, mekanik özellikler iyileştirilerek görece daha iyi özelliklere sahip CI kompozisyonu için elastik modülüs ve eğme mukavemeti sırasıyla 145 GPa ve 157 MPa maksimum değerlerine ulaşmıştır. 1460°C'nin aşılması ile birlikte kordiyerit fazı tamamen eriyerek düşük viskoziteli camsı fazı oluşturduğu ve maksimum yoğunluğun elde edildiği 1515°C ve 1540°C'de tek ana fazın müllit olduğu saptanmıştır [Çapoğlu, 2009a; Çapoğlu, 2009b; Baş, 2009]

1.2 ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmanın amacı; daha önceki çalışmamızda geliştirilen kordiyerit / müllit esaslı seramiğe grafit formunda karbon ilavesi yaparak müllit-karbon kompozit seramiğinin oluşturulmasını sağlamak ve karakterize etmektir. Grafit-C içeren Al_2O_3 ,

MgO, spinel gibi seramikler kompozit esaslı refrakter olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler hakkında literatüre kazandırılmış önemli miktarda kaynak mevcuttur. Ancak, kordiyerit / müllit esaslı seramiğe grafit-C ilavesini içeren bir çalışmaya henüz literatürde karşılaşılmamıştır. Bu çalışma ile C-içeren kordiyerit / müllit esaslı seramik geliştirilebilir ise bu malzemenin bir refrakter olarak kullanılabilmesi söz konusu olabilir. Bu amaca hizmet etmesi için grafit -C içeren oksit refrakterlerinde değişik amaçlar ile kompozisyonlara ilave edilen metalik Si ve Al'un bu çalışmada geliştirilecek kompozisyonun sinterlenmesi ve mekanik özellikler üzerine etkilerinin gözlemlenebilmesi için ilave edilmesi planlanmıştır.

1.3 LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

1.3.1 Kordiyerit Ve Kordiyerit – Müllit Kompozit Seramikler

Kordiyerit ve müllit fazları $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ üçlü faz diyagramının en önemli bileşenlerindendir. Kordiyerit ve kordiyerit / müllit kompozit seramiklerinin literatür araştırması yapılırken üretim yöntemleri, kullanılan hammaddeler ve kullanım alanları göz önünde bulundurulmuştur. Yapılan araştırmada konuyla alakalı en önemli makaleler aşağıda kısaca anlatılmıştır.

Kordiyerit ve müllit fazları içeren seramikler genellikle kordiyerit taneleri veya camları, müllit tozlarından ya da sentetik bileşenler temelli başlangıç tozlarından – oksitler, hidroksitler ve kaolin, talk gibi mineral ham maddelerden- elde edilirler. Genellikle reaksiyonu kolaylaştırmak için veya modifikasyon değişikliklerini engellemek için bazı ekler -mineralleştiriciler - kullanılır. Literatürde bulunan bu tür çalışmalara örnekler aşağıdaki gibidir;

Camerucci ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada başlangıç malzemesi olarak ticari şekilde elde edilen kordiyerit ve müllit tozları kullanılmıştır. Kordiyerit tozları ince, orta ve kaba taneli olarak seçilmiş, farklı yüzdelerde müllit tozları kullanılarak kordiyerit ve kordiyerit/müllit kompozit seramikleri elde edilmiştir. Dielektrik sabiti, dielektirik kayıp açısı, öz direnç ve termal genleşme katsayısı ölçülmüştür. Ayrıca

gözeneğin, müllit ve cam fazın içeriğinin ve tane boyutunun elektriksel parametreler üzerine etkisi araştırılmıştır. Kordiyerit ve kordiyerit-müllit malzemeler ticari tozlardan elektronikte altlık olarak kullanmak için proses kontrol edilerek elde etmiştir. Kordiyerit/müllit kompozit seramiklerinin altlık için gerekli en iyi özelliklere sahip olduğu teklif edilmiştir [Camerucci, 2001a].

Sedmale ve arkadaşları yaptıkları çalışmada kordiyerit ve müllit sentetik eklerle birlikte (MgO , $Al(OH)_3$, K_2CO_3) doğal hammaddelerin (illite kil, dolomit) kompozisyonundan oluşturulmuştur. $700^\circ C$ üzerinde illite kilin, $900^\circ C$ üzerinde ise dolomitin ayrışmasıyla reaksiyona yardımcı olan sıvı fazı oluşur ve $1100^\circ C$ üzerinde müllit fazının, $1200^\circ C$ üzerinde ise kordiyerit fazının gelişmesini sağlar. Ayrıca deneysel verilerden ağ. % 14 i geçmedikçe illite ve dolomitin varlığının kordiyerit oluşumunu geliştirdiğini gözlemlemişlerdir [Sedmale, 2006].

Boccaccini ve arkadaşları hızlı pişirme döngülerinde kullanılan porselen ürünler için altlık üretiminde sıkça kullanılan kordiyerit – müllit refrakterlerinin iki farklı ticari kompozisyonlarının mikroyapı ve mikroçatlak ilerleme davranışını incelemişlerdir. İki farklı tipte refrakter plaka seçilmiştir, birincisi (CONC) hızlı mikroçatlak ilerlemesi davranışı gösterirken ikincisi (REFO) erken mikroçatlak oluşumu gösterir fakat mikroçatlağın ilerlemesini geciktirir. Mikroçatlak ilerlemesi Vickers iz bırakma ile çatlak oluşturulduktan sonra SEM ile incelenmiştir. REFO örneklerindeki α -kuvars tanelerinin varlığı CONC örnekleri ile karşılaştırıldığında daha iyi oda sıcaklığı tokluğuna neden olur. Fakat CONC örneklerinde camsı fazın varlığı daha iyi yüksek sıcaklık kırılma tokluğu sağlar. REFO ve CONC malzemelerinin farklı mikroçatlak ilerleme davranışları farklı termal şok dayanımlarıyla açıklanabilir [Boccaccini, 2005].

Hodge tarafından yapılan bu çalışmada kordiyerit tozları öncelikle $1300^\circ C$ 'de magnezyum, alüminyum, silikon karışımlarının kalsinasyonu ile α - kordiyerit formunda elde edilmiştir. Daha sonra kordiyerit ve müllit karışımı elde edilen kordiyerit ve ticari müllit tozları ile yapılmıştır. Bu çalışma da kordiyerit müllit seramiklerinin kordiyeritin eridiği sıcaklıkta ($T_m > 1465^\circ C$) birden yoğunlaşması üzerine odaklanılmıştır. Yapılan çalışmada kordiyeritin eridiği sıcaklığa kadar

önemli bir yoğunlaşmaya neden olan sinterlemeye rastlanmamıştır. Kordiyerit eridikten sonra yoğunlaşma birden meydana gelmektedir. Fakat bu çalışmadaki kordiyerit müllit mikroyapısının oluşumunda erimiş kordiyerit müllit-müllit tane sınırına nüfus edemez. Sonuç olarak kordiyeritin ergime noktasının altında katı-hal sinterlemeyle şekillenen müllit tanelerinin esas yapısı sıvı faz tarafından tam olarak ayrılamaz ve tam yoğunlaşmaya mani olur [Hodge, 1989].

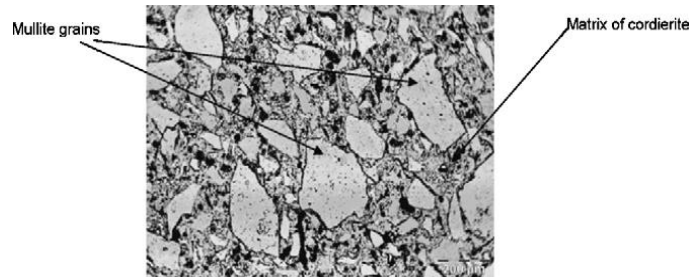
Mussler ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre kordiyerit – müllit kompozitleri güçlendirici faz olarak değişik en/boy oranına sahip uzamış müllit taneleri içerir. Müllit tanelerinin yönlenimsel büyümeleri 1550°C sinterleme sıcaklığından sonra başlar. Sinterleme prosesi boyunca oluşan değişik müllit tanelerinin morfolojileri temel olarak başlangıç tozuna, sinterleme sıcaklığına ve sinterleme sırasında oluşan sıvı faza bağlıdır [Mussler, 1984].

Camerucci ve arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada ise ticari olarak ulaşılabilen kordiyerit ve müllit tozları kullanılarak kordiyerit ve kordiyerit-müllit kompozit seramikleri elde edilmiştir. Kordiyerit tozları kaba, orta ve ince taneli olarak seçilmiş, farklı yüzdelerde müllit tozları kullanılarak kordiyerit, kordiyerit/müllit kompozit seramikleri elde edilmiştir. Vickers sertliği (Hv), kırılma tokluğu (K1c) Vickers indentasyon tekniği ile Knoop sertlik (Hk), Elastik modül (Ek) ise Knoop indentasyon metodu ile ölçülmüştür. Kordiyerit temelli kompozit malzemelerde müllit eklemenin mekanik davranış üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışmaya göre kordiyeritin zayıf olan mekanik özellikleri kordiyerit/müllit kompoziti oluşturularak geliştirilebilir fakat müllitin varlığı kordiyerit malzemenin sinterlenmesini kötüleştirecektir [Camerucci, 2001b].

Dyatlova ve arkadaşları MgO-Al₂O₃-SiO₂ sistemindeki seramik malzemelerin sinterleme işleminde çeşitli mineralleştiricilerin etkisini araştırmışlardır. Bu mineralleştiriciler kullanılarak kordiyerit seramiklerin pişirme sıcaklığının düşürülme olasılığı ve genişleyen pişirme aralığını ispatlamışlardır. Çalışmanın ilk aşamasında florik bileşenlerden sodyum silikaflorid, kriyolit ve alüminyum florid %0.5-2.0 oranlarında mineralleştirici olarak seçilmiştir. Yapılan araştırmaya göre florik bileşenler az miktarlarda olsalar bile özellikle alkali metaller bileşenlerini içerdikleri

zaman sinterleme işleminde aktivasyon etkisine sahip olurlar. Sinterlemede sistemin sıkışma derecesi muhteşem bir şekilde artar, su emilimi azalır ve yapısal bileşenlerin örneğin kristalin ve camsı fazların oranı modifiye edilir, buda malzemenin özelliklerine etki eder. Çalışmanın ikinci aşamasında müllit / kordiyerit seramiklerin sinterlemesi işleminde kristalizasyonda aynı fazları üreten devitrife camın (devitrified glass) etkisini araştırmışlardır. Burdan buldukları sonuçlara göre de müllit – kordiyerit seramiklerinin sintrelenmesinde kullanılan devitrife camlar 1200°C pişirme sıcaklığında düşük poroziteli malzeme eldesini mümkün kılar. Serbest alkali eriyiğinin viskozitesinin artmasından ve sinterlenmiş fazla aynı yapıya sahip olan aktif ‘cybotaxic’ gruplarının varlığından kaynaklanır. Ayrıca yaptıkları bu çalışmalardan sonra uygulamaya yönelik deneysel çalışmalarda yapmışlardır. Geçit refrakter yalıtıcısı olarak kullanılmakta olan şamota göre kullanım süreleri bu ürünlerde 10 kat ve daha fazlası artmıştır. Bu da bu malzemelerin ısı ve elektrik yalıtımında, makine – inşatta yapısal parçalarında, metalurjide, kimyasal ve diğer endüstriyel sektörlerde kullanımının önerilmesini mümkün kılmıştır [Dyatlova, 2000].

Chotard ve arkadaşları yaptıkları çalışmada **Şekil 1.1**'de görüldüğü gibi kordiyerit matriks (%70 ağırlık) içine dağılan müllit tanelerinden (% 30. ağırlık) oluşan, fırınlarda kiremit ve tuğla olarak kullanılan iki fazlı kordiyerit-müllit refrakter malzemelerinin termomekanik davranışlarını anlamayı amaçlamışlardır. Kordiyerit ($1,5-3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ve müllit ($4-6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) fazları çok farklı termal genleşme katsayılarına (TEC) sahiptirler, bu farklılıktan dolayı termal döngüler sırasında iç gerilimlerden dolayı hasarlar meydana gelir.



Şekil 1-1 Kordiyerit – müllit refrakterlerinin tipik mikrofotografı

Çalışmada bu termal döngü sürecinde oluşan hasar olaylarını daha iyi anlamak için iki farklı tahribatsız karakterizasyon tekniği (AE- ses yayılımı, US echo-ultrasonik titreşim ekografi) ile dilatometre ölçümleri yapılmıştır. Deneyler sonucu elde edilen bilgilere göre termal döngü sayısı arttıkça müllit-kordiyerit refrakterlerinin termal genleşme katsayısı uyuşmazlığından kaynaklanan mikroçatlaklar artmaktadır. Maksimum sıcaklık yeteri kadar yüksek olduğu zaman düşük viskoziteli camsı faz bu hasar işleminde geçici iyileşme sağlar ve mekanik özelliklerin gelişimine sebep olur. Düşük sıcaklıklarda is aynı zamanda elastik modülü ve termal genleşme katsayısını düşürerek hasar işleminde çok muhtemeldir ki bu malzemelerin termal şoklara direncini geliştirecektir [Chotard, 2008].

Tulyagavov ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada endüstriyel atık olan alüminyumca zengin anot çamurundan müllit elde edilmiştir. 1250°C ile 1650°C sıcaklıkları arasında sinterlenen silindir şeklindeki numunelere mikroyapısal inceleme yapılmıştır. Alüminyumun bitmesi ve alkalilerin artması yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı ve camsı faz içinde görünür konsantrasyon geçişlerinin arttığı saptanmıştır[Tulyagavov, 2005].

Goren ve arkadaşları bu çalışmada ikinci bir kristalin veya amorf faz olmadan saf kordiyerit elde edilmiştir. Ayrıca talk, dolomit ve alüminanın ham maddelerinin karışımından elde edilen kordiyeritin oluşumuna sinterleme parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen bilgilere göre kordiyeritin rekristalizasyonunu iyileştirmek içi sinterleme süresi en az sinterleme sıcaklığı kadar önemlidir. Ayrıca sentezlenen kordiyeritin yoğunluğu ve termal genleşme katsayısı teorik değerlere çok yakın çıkmıştır [Goren, 2006].

Kordiyerit – müllit kompozit seramiklerini üretmede kullanılan diğer önemli yöntem ise seramik toz üretim prosesi olan solgel metoduyla üretilmiş kordiyerit müllit başlangıç tozlarının kullanılmasıdır. Literatürde bulunan bu tür çalışmalara örnekler ise aşağıdaki gibidir;

Takahashi ve arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada ise kordiyerit/müllit kompozitleri farklı başlangıç malzemeleri (sırasıyla Al, Si ve Mg kaynağı olarak

alümina sol ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ tozu, silika sol ve SiO_2 tozu ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tozu) kullanılarak üretilmiştir. Kordiyerit/müllit kompozitlerinin güçlendirici faz olarak değişik en/boy oranlarında uzamış müllit tanelerini içeren mikroyapı karakteristiğinde olması beklenir. Sinterleme sırasında oluşan müllit tanelerinin değişik morfolojileri temel olarak başlangıç tozuna, sinterleme sıcaklığına ve sinterleme sırasındaki sıvı faz oluşumuna bağlıdır. Bu çalışmanın ana hedefi kordiyerit/müllit kompozitlerinde müllit tanelerinin morfolojisini ve oranını kontrol etmek için metot belirlemektir [Takahashi, 2002a].

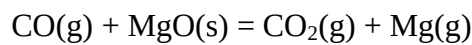
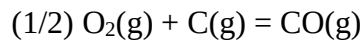
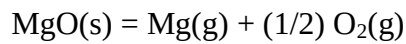
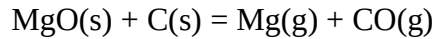
Takahashi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada değişik yüzde karışımlardaki kordiyerit/müllit kompozitleri silika ve alümina sollarından ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tozlarının karışımından üretilmiştir. Bu seramik kompozitler NaCl veya Na_2SO_4 derişik atmosferinde 1000°C 24 saat ısıtıldı ve kordiyerit/müllit sistemi için korozyon karakteristikleri incelenmiştir. Çalışmaya göre kordiyerit/müllit kompozitlerinde müllit bileşeni 1000°C 'de NaCl ve Na_2SO_4 'e karşı kordiyerite göre daha iyi korozyon direnci gösterir [Takahashi, 2002b].

Daha önce yapılmış olan çalışmada literatür de göz önünde bulundurularak kordiyerit – müllit seramikleri yerinde olarak üretildi. Sonuçta düşük gözenekliliğe, %98 teorik yoğunluğa ve yüksek mukavemete sahip kordiyerit – müllit seramikleri elde edildi. 1460°C 'nin aşılması ile birlikte kordiyerit fazı tamamen eriyerek düşük viskoziteli camsı fazı oluşturdu ve maksimum yoğunluğun elde edildiği 1515°C 'de tek ana fazın müllit olduğu saptandı[Çapoğlu, 2009a; Çapoğlu, 2009b; Baş, 2009]. Yaptığımız bu çalışmada ise daha önce ürettiğimiz kordiyerit – müllit seramiklerine grafit (C) ve literatürde mevcut olan antioksidanlar eklenerek oluşacak yeni kompozitin dayanım sıcaklığı arttırılmak istendi. Eklenecek antioksidanları belirlemek amacı ile yapılan literatür taramasından aşağıda kısaca bahsedilmektedir.

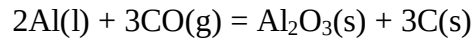
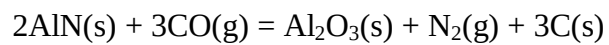
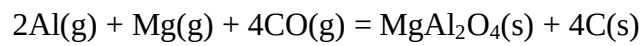
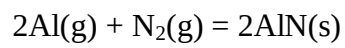
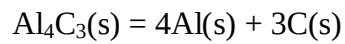
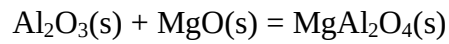
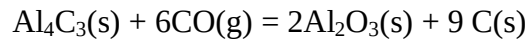
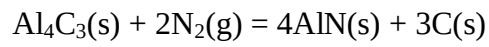
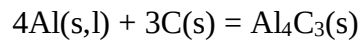
1.3.2 MgO – C refrakterlerinde Si ve Al Antioksidanlarının Etkisi

Literatürde mevcut olan çalışmalarda MgO – C refrakterlerine katkı yapılan çeşitli antioksidanların etkisi araştırılmıştır. Bu araştırmalardan elde edilen sonuçlara göre Si, Al ve Si + Al gibi metal antioksidan katkılarının MgO – C refrakterlerinin oksidasyon dirençlerinde, yüksek sıcaklık mukavemetlerinde ve korozyon dirençlerinde iyileştirme meydana getirdiği belirlenmiştir. Genel olarak bu çalışmalara bakıldığında Al katkısının grafitin oksidasyonunu ve korozyon direncini bir miktar iyileştirdiği aynı zaman da Si ve Si + Al katkılarının da grafit oksidasyon ve korozyon direncini bir miktar iyileştirdiği ama Al katkısında iyileştirme oranın daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Grafit oksidasyon ve korozyon dirençlerinin yanı sıra Al ve Si' un yüksek sıcaklıkta C ile reaksiyonu sonucunda meydana gelebilecek Al_4C_3 , SiC ve azot varlığında AlN bileşenlerinin etkisi ile mekanik özelliklerinde de iyileşme meydana gelebilir [Aneziris, 2007; Yamaguchi, 2002; Vandchali, 2009; Lee, 2001a; Vandchali, 2008; Lee, 2004; Lee, 2001b]. Literatürde MgO – C refrakterlerinde Si ve Al antioksidanlarının katkısı ile meydana gelebilecek reaksiyonlar ve nihai ürünlerden bir kısmı mikroyapısal gözlemlere ve termodinamik tahminlere bağlı olarak aşağıda verilmiştir [Yamaguchi, 2002; Vandchali, 2009; Lee, 2001a; Lee, 2001b;].

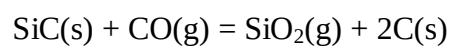
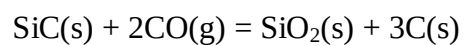
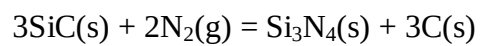
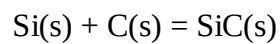
MgO – C refrakterlerinde meydana gelebilecek tipik reaksiyonlar;

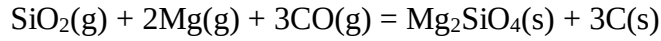


Al katkısı ile meydana gelebilecek reaksiyonlar;



Si katkısı ile meydana gelebilecek reaksiyonlar;





Yapılan araştırmalar sonucunda elde edilen bilgiler doğrultusunda yapmış olduğumuz bu çalışmada kordiyerit – müllit seramikleri grafit (C) ile birlikte Si, Al, Si+Al antioksidanları ile katkılandırıldı. Sonuçta yüksek sıcaklığa dayanıklı, yapısında müllit ve SiC içeren seramik malzemeler elde edildi. Literatür de çeşitli yöntemlerle ve hammaddelerle elde edilen müllit – SiC seramikleri araştırıldı. Araştırmalar sonucu elde edilen bilgiler aşağıda kısaca verilmektedir;

1.3.3 Müllit – SiC Kompozit Seramikler

Naghizadeh ve arkadaşları, Al_2O_3 ve SiO_2 kaynağı olarak Boehmite (AlOOH) ve koloidal silikayı kullanarak 1400°C 'de kalsine müllit elde etmişlerdir. Kalsine edilen müllite üç farklı kompozisyon da kullanılmıştır; kalsine müllit (M), ağırlık %10 Çin yaprak grafit katkılı kalsine müllit (MG) ve ağırlık % 10 karbon siyahı katkılı kalsine müllit (MC). Elde edilen numuneler 12 saat 200°C 'de kürlendikten sonra 1600°C ile 1650°C sıcaklıklarında, indirgeyici atmosfer olarak kullanılan karbon yatağında farklı zamanlarda pişirilmiştir. 1600°C 'de 1 saat pişirilen numunelerde M, MG ve MC'de korundum ve müllit temel fazlarının yanı sıra grafit, AP ($\text{Al}_{1,9}\text{Si}_{0,05}\text{O}_{2,95}$) ve ASi ($\text{Al}_{5,33}\text{Si}_{0,679}\text{O}_{9,33}$) fazları bulunmuştur. 1600°C 'de 3 saat pişirilen numunelerde ise MG ve MC'de korundum temel faz olup SiC, AP ve AS ($\text{Al}_{1,7}\text{Si}_{0,15}\text{O}_{2,85}$) fazları bulunmuş M de ise müllit ve korundum temel fazları ve AP, AS fazları bulunmuştur. 1650°C de 3 saat pişirilen numunelerde MC ve MG için korundum temel faz olup bunun yanında sırasıyla SiC ve SiC, grafit, AP fazları, M de ise müllit ve korundum fazları gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu müllitin özel şartlar altında bozunabildiği ve indirgeyici atmosferde ise bozunmanın yüksek sıcaklıklarda mümkün olduğu belirtilmiştir. Bu bozunma davranışının müllit – karbon içeren refrakterlerin endüstriyel uygulamalarında önemli olduğu düşünülmektedir.[Naghizadeh, 2011]

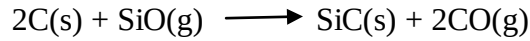
Ando ve arkadaşları müllit ve SiC tozlarını karıştırarak elde ettikleri tozları nitrojen gazı ortamında sıcak preste 1650°C 'de 4 saat, 35 MPa basınç altında

preslemiştir. Sonuçta elde edilen numunelere zımparalanıp parlatıldıktan sonra dört nokta eğme testi yapılmış ve Vickers çatlak yapıcı kullanılarak ön çatlaklar oluşturulmuştur. Yarı-eliptik çatlaklar oluşturulan numuneler çatlakları iyileştirebilmek amacı ile hava ortamında 1000°C'de 20 saat, 1100°C'de 10 saat, 1200°C'de 5 saat ve 1300°C'de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuştur. Çatlak oluşturulan numunelere oda sıcaklığında, 800, 1000, 1100, 1200 ve 1300°C'de eğme testleri yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda ön çatlak oluşturulmuş numunelerin mukavemeti hava ortamında yüksek sıcaklıklarda ön oksidasyon kullanılarak ön çatlak iyileştirme ile toparlanmıştır. Optimum çatlak iyileştirme şartlarının hava ortamında 1300°C 1 saat de olduğu, bu şartlar altında 200 µm çapındaki yarı eliptik çatlakların iyileştirildiği gözlemlenmiştir. Ayrıca 1200°C'ye kadar çatlak iyileştirilmiş bölgelerin matrisle karşılaştırıldığında yeterli eğme mukavemetine sahip olduğu belirtilmiştir.[Ando, 2002]

Samanta ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada başlangıç malzemesi olarak α -SiC çözeltisine alüminyum tozu ekleyerek karıştırılmıştır. SiC parçacıkları içinde dağılmış alüminyumun hidroksit hidrojeni benzeri bir kütle olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu jel benzeri kütle 800°C'de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuştur. Yapılan ısıtılma işleminden sonra kütle değirmende öğütülüp ve öğütülen tozlardan elde edilen pelet şeklindeki numuneler 2 saat 1000 - 1700°C aralığında pişirilmiştir. Isıl işlem sırasında SiC oksijenin varlığında SiO₂'e dönüşür ve teorik hacim %108'e çıkar. Oluşan bu SiO₂, SiC parçacıklarının üzerinde yüzey tabakası olarak davranır ve Al₂O₃ ile birleşerek müllit gibi alümina silikatların oluşmasına sebep olur. Bu oluşum %4.8 oranında hacimde artışa yol açar. Numunelerdeki Al₂O₃ oranı arttıkça hacim değişimi azalır ve düşük miktardaki Al₂O₃ oranı 1500°C üzerindeki sıcaklıklarda alümina silikat oluşumu ve nete – yakın – biçim (near-net-shape) üretimi için uygun değildir. Bu proses nete – yakın – biçimde sinterlenmiş yapılara yol açmasa da SiC'ün muhafaza edilmesini, müllitin ana faz olmasını sağladığı ve sinterlenmiş yapılara görece düşük çekme ile malzemelerin mühendislik seramikleri olarak kullanılmasına olanak verdiği belirtilmiştir. Ayrıca bu prosesin üretim maliyetlerinde büyük oranda düşüş sağlayacağı öngörülmüştür. Bu üretim yöntemin SiC – müllit –

Al_2O_3 kompozit malzemelerinin yapımında iyi bir alternatif olabileceği düşünülmektedir.[Samanta, 2001]

Lin ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmada çifte yerinde (in-situ) reaksiyon ile müllit/SiC ve müllit/zirkonya/SiC kompozitlerini üretmiştir. β -SiC parçacıkları karbon siyahı ve kollaidal silika ile sentezlenmiş, müllit ise alümina, amorf silika tozlarının reaksiyon sentezi ile elde edilmiştir. Müllit/zirkonya karışımını elde etmek amacı ile % 3 mol yitriyalı zirkonya; alümina ve amorf silika tozlarına eklenmiştir. SiC başlangıç malzemesini ve matris faz için toz karışımını içeren preslenmiş peletler 3 aşamada sinterlenmiştir; SiC parçacıklarının sentezi için 1500°C 'de 6 dk, karbonun ayrılması için 600°C de ve yoğunlaşma için 1500°C 'de 2 saat sinterlenmişlerdir. Silikanın karbotermal indirgenmesi ile meydana gelen SiC oluşum reaksiyonu 2 aşamada verilmiştir;



Yapılan çalışmalar sonucunda SiC oranına bağlı olarak farklı yoğunluklarda SiC ve müllit fazları elde edilmiştir. Çifte reaksiyon sentezinde artan SiC miktarı ile peletlerin hacimsel yoğunluğunun sert bir biçimde düştüğü gözlemlenmiştir. Yoğunlaşmadaki ısı işlem sadece faz kompozisyonlarına etki etmemiş ayrıca hacimsel yoğunluktaki artışı sınırlamıştır. Numunelerdeki zayıf yoğunlaşmaya sebep olarak sentez sırasındaki müllit oluşumu gösterilmiştir.[Lin, 2003]

Zawrah ve Aly'nin yapmış olduğu çalışmada farklı alümina, silisyum karbür ve alüminyum alaşımları kullanılarak toz metalürjisi metodu ile 5 farklı kompozisyon hazırlanmıştır. Bu kompozisyonlardan elde edilen numuneler 700°C 'de 3 saat ısı işlemine tabi tutulduktan sonra hava ortamında 1600°C 'de pişirilir. Sinterleme sonrası elde edilen numunelere XRD, SEM, hacimsel yoğunluk, görünür gözenek, ve basma mukavemeti testleri uygulanmıştır. Yapılan testler ve analizler sonucunda tüm numunelerde alümina, müllit, SiC fazları ve bunların yanı sıra başlangıç kompozisyonlarına bağlı olarak kristobalit, alüminyum ve silikaca zengin $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$

alümina silikat fazı elde edilmiştir. Silikaca zengin olan yeni $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ fazının müllit miktarının azalması ile ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Oluşan müllit ve silikaca zengin fazların SiC ve Al - metalin oksitlenmesini engellediği ve bu faz kompozisyonlarının yüksek yoğunluk, düşük gözenek ve iyi mekanik özelliklere olanak sağladığı belirtilmiştir.[Zawrah, 2006]

Riedel ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmada alümina veya ticari olarak temin edilen polimerlerle birlikte doldurucu olarak işlevselleştirilmiş alümina nano parçacıklar kullanılarak müllit – SiC sentezine yeni bir yol geliştirilmiştir. Müllit oluşumu nano alümina dolgu parçacıklarının polisiloksan parçacıklarından şekillendirilmiş silikaca zengin seramik matrise karşı olan yüksek reaktifliğinden dolayı alışılmışın dışında düşük sıcaklıklarda başarılmıştır. Bu yeni proses polimer şekillendirme tekniği kullanılarak görece düşük gözenekli yoğun müllit – SiC nanokompozitlerinin oluşumuna olanak sağlamıştır. Yapılan mikroyapı analizlerine göre SiC ayrılmış karbon gibi müllit kristallerinin büyümesine engel olmuştur ve elde edilen müllit kristallerinin boyutları 50 – 200 nm metre arasındadır ki piroliz yöntemiyle polisiloksenden üretilmiş müllit kristallerinin boyutlarının mikron mertebesinde olduğu vurgulanmıştır. Sonuçta elde edilen kompozitin kompleks şekilli yüksek sıcaklık ürünlerinde, ileri fiberler ve fiber takviyeli kompozitler gibi korozyon dayanımlı seramik aygıtlar, mikroelektronik altlıklarında ve diğer uygulamalarda kullanılabileceği öngörülmüştür.[Riedel, 2009]

Warrier ve Anilkumar'ın yapmış olduğu çalışmada Boehmite ve TEOS karışımını içeren jel başlangıç malzemesine çekirdekleştirici ekleyerek elde edilmiştir. Çekirdekleştiricinin müllit oluşum sıcaklığını aşağıya çektiği belirlenmiştir. Çekirdekleştirici içeren müllit solüsyonu SiC parçacıklarını (~200 nm) 50-80 nm arası kalınlıkta kaplamak amacı ile kullanılmıştır ve kaplanan parçacıklar müllit – SiC kompozitlerini elde etmek için 1450 – 1550°C aralığında sinterlenmiştir. Düşük sıcaklıkta müllit oluşumunun sebebi çekirdekleştirici, erken yoğunlaşmaya sebep ise viskoz faz sinterleme ve müllit fazının kristalleşmesi gösterilmiştir. Bu yeni yaklaşımın sıcak pres yöntemi kullanmadan yoğun müllit – SiC nanokompozitlerinin üretiminde ümit vadeden bir yöntem olduğu öngörülmüştür. [Warrier, 2001]

Pederiva ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmada aktif doldurucu kontrollü piroliz tekniği temelli modifiye edilmiş proses yoluyla homojen müllit – SiC nanokompozitlerini üretmeyi hedeflemişlerdir. Çalışmada başlangıç malzemesi olarak 3:2 stokiyometrisindeki mülliti oluşturmak amacı ile gerekli oranlarda metiltrietoksisilan ve α -Al₂O₃ kullanılmıştır. Bu çalışmadaki üretim yönteminin benzerlerinden farkı sol-gel yöntemi ile seramik tozlarından ve metil modifiyeli silikon alkositlerden başlangıç dolgu polisiloksenin hazırlanması olarak gösterilmiştir. Yapılan testler ve analizlere göre 900°C üzerinde Al₂O₃ – dolgu siloksan amorf SiOCmatris / Al₂O₃ kompozitine dönüşür. 1300°C çevresinde bu malzeme cam geçiş sıcaklığının üzerinde bulunan silikon oksikarbid matrisin viskoz sinterleme prosesinden dolayı yoğunlaşır. 1350 °C'nin üzerine çıkıldığında ise SiOC camı SiO₂ ve nano SiC'e dönüşür ve sonrasında silika kristobalit kristaline dönüşebilir. 1500°C'de ise müllit; alümina ve faz ayrışmasından oluşan SiO₂'nin reaksiyonundan meydana gelir ve sonuçta SiC nanokristallerinin müllit matrisi içinde homojen dağıldığı müllit – SiC nanokompoziti ortaya çıkar. [Pederiva, 2000]

Lee ve arkadaşları bu çalışmada iki farklı metotla müllit elde ettikten sonra elde ettiklere ürünlere ticari olarak satın aldıkları küçük SiC levhaları (platelets) %10 ve %20 oranlarında karıştırarak 600°C'de 1 saat kalsine ettikten sonra 1500 – 1650°C arasında 5 – 15 MPa aralığında basınç altında sıcak pres yöntemi kullanarak küçük SiC levhalar ile güçlendirilmiş fiber kompozitleri elde etmişlerdir. Bahsi geçen yöntemlerden birinde Boehmite ve koloidal silika başlangıç malzemeleri kullanılarak sol-gel yoluyla müllit tozu elde edilmiş, diğerinde ise stokiyometrik müllit tozu elde etmek amacı ile kaolen ve α -Al₂O₃ tozları gerekli oranlarda karıştırılmıştır. Her iki yöntemle de elde edilen ürünlerde sıcaklık arttıkça yoğunluğun arttığı fakat küçük SiC levhalarının miktarı arttıkça yoğunlaşmada düşüş meydana geldiği gözlemlenmiştir. Sol-gel yöntemi ile elde edilen kompozitte maksimum yoğunluğa 1650°C'de ulaşılırken kaolinit/ α -Al₂O₃ tozlarından elde edilen kompozitte ise maksimum yoğunluğa 1600°C'de ulaşılmıştır. Kırılma tokluğu ve Kıc değerleri ise her iki yöntemde de küçük SiC levhaların miktarları arttıkça sırasıyla sol-gel yöntemi ve kaolinit/ α -Al₂O₃ tozlarından türetilmiş müllitler için 1650°C'de 1600°C'de maksimum değerlerine ulaşırlar. Eğme testinden sonra kırılma yüzeylerinin SEM

görüntülerini inceleyerek çatlağın küçük SiC levhalarının etrafından dolaşmasının kırılma tokluğuna müthiş katkı sağladığı belirtilmiştir fakat bazı bölgelerde çatlakların küçük SiC levhalarından ilerlemesinin çatlak kenetlenmesine küçük bir kanıt olacağı öngörülmüştür.[Lee, 1999]

Deng yapmış olduğu çalışmada monolitik müllit ve iki farklı fiber oryantasyonuna sahip SiC fiber takviyeli müllit kompozitlerin basınçlı sürünme davranışları araştırılmıştır. SiC fiberler yükleme yönüne paralel $[0^\circ]$ ve dik konumda $[90^\circ]$ yerleştirilmiştir. Yapılan testlerden elde edilen sonuçlara göre camsı faz içeren müllit matrisi camsı fazın viskoz akışından dolayı önemli derece bir deformasyon gösterir. Fakat her iki tipteki SiC fiber takviyeli kompozit de monolitik müllit ile karşılaştırıldığında mükemmel sürünme dayanımına sahiptirler. Karışım kuralı modeline bakıldığında $[0^\circ]$ kompozitin sürünme davranışı SiC ün sürünme davranışını temel alması gerekir, $[90^\circ]$ kompozitte ise sürünme davranışının müllit matrisin sürünme davranışını temel alınması gerekir. Fakat yapılan çalışmaya göre $[90^\circ]$ kompozit de sürünme boyunca SiC fiberler ve müllit matris arasında meydana gelen sürtünmeden dolayı sürünme mukavemetinde önemli derecede bir iyileşme gözlenir.[Deng, 1999]

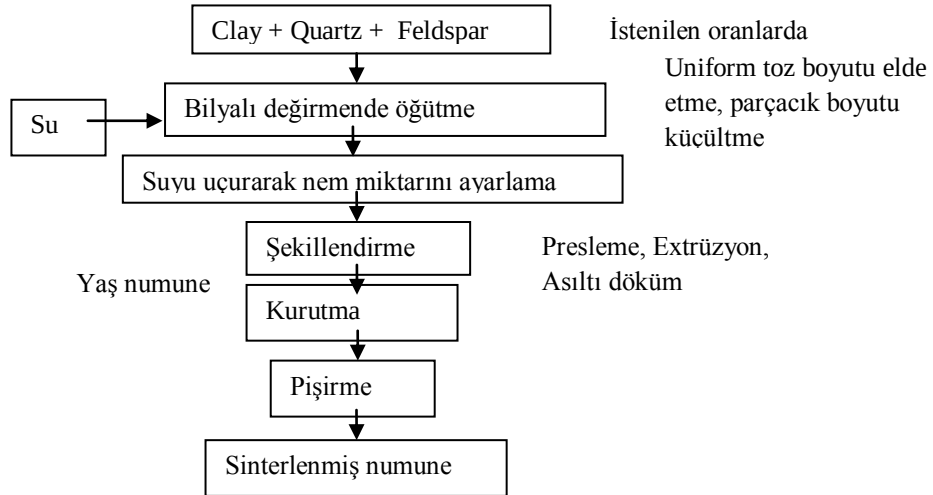
1.4 TEORİK BİLGİLER

1.4.1 Seramik Malzemeler

Seramik, yunanca kil anlamındaki keramos sözcüğünden türemiştir. Seramikler, çoğul olarak kullanıldığı zaman, metaller ve alaşımları hariç, kimyasal açıdan anorganik olan, genellikle yüksek ısıda işlemlerle elde edilen ürün ya da maddelerin tümü olarak tanımlanır. Seramik-metal karışımı ya da az miktarda organik malzeme içeren bileşimler çok zaman seramik malzeme olarak değerlendirilir.

1.4.2 Geleneksel Seramikler

Bu tür seramikler genellikle kil ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) + kuvars (SiO_2) + feldspar ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)'dan oluşan “üçlü” bir karışımdan oluşurlar. Bu üçlü kompozisyon esas itibari ile Al_2O_3 , SiO_2 ve K_2O 'dan ibarettir. Bu hammaddeler doğadan direkt olarak elde edilirler. Bu üçlü karışımda; kil numunenin şekillenmesi için gerekli olan plastikiği verir, kuvars yapıya mukavemet verir ve yapının ana iskeletini oluşturur, feldspar ise pişirme sırasında camsı fazı oluşturur. Porselenler, porselen tabaklar, diş ve elektrik porselenleri, yer ve duvar karoları, fayanslar ve buna benzer ürünler bu gruba dâhildirler.



Şekil 1-2 Geleneksel seramik eldesi için tipik akış şeması

Eskiden beri bilinen bu grup seramikler pişmiş hamurun yapısına göre iki sınıfa ayrılır.

1.4.2.1 Gözenekli Seramikler

Bu tür seramik ürünlerin kırıkları topraksı, hamurları geçirgendir. Bu tür seramiklere örnek olarak; pişmiş topraklar, kalaylı fayanslar, yüksek ısıya dayanıklı refrakter ürünler ve beyaz geçirgen seramikler verilebilir.

1.4.2.2 Geçirimsiz Seramikler

Bu tür seramiklerin geçirimsizlik özellikleri, daha yüksek derecede pişerek camlaşmalarından kaynaklanır. Bu tür seramiklere örnek olarak; sert porselenler, yumuşak porselenler ve sıhhi porselenler verilebilir.

1.4.3 İleri Teknoloji Seramikleri

Bunlara yeni veya modern seramikler de denir. Bu tür seramikler genelde arı bileşikler olup başlıca oksitler, karbürler ve nitrürlerden oluşurlar. Bunların iyonsallık ve kovalanlık nitelikleri bileşimlerindeki elemanların elektro negatiflik dereceleri arasındaki farka bağlıdır. Örneğin MgO %73 iyonsal ve %20 kovalan, SiO₂ %51 iyonsal ve %49 kovalan, SiC ise %11 iyonsal ve %89 kovalan eğilimlidir. Yüksek mukavemet, rijitlik ve sertlik, aşınmaya, kimyasal etkilere ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılık, boyutlarda kararlılık gibi üstün özellikleri nedeniyle uçak ve uzay endüstrisinde son yıllarda büyük ölçüde kullanılmaktadırlar. Bazı seramikler yarı iletkenlerdir, dielektrik, piezoelektrik, manyetik ve süper iletkenlik özelliklerine sahip olduklarından elektronik endüstrisinde çok değişik amaçlarda kullanılırlar.

Saf bileşiklerde oluşan ileri teknoloji seramikler oksitler, karbürler ve nitrürler olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Al₂O₃, TiO₂, BaTiO₃, SiC, WC ve Si₃N₄ bunlara birer örnek olarak gösterilebilir. Genellikle toz halinde arı maddeler yüksek sıcaklıkta preslenerek şekillendirilirler. Preslenme sırasında difüzyonla parçacıklar birbirine kaynar, sürekli, boşluksuz bir kristal yapıya dönüşürler. Çok sert ve gevrek olduklarından içlerinde mevcut boşluk, çatlak ve benzeri kusurlar mukavemeti büyük ölçüde azaltır, bu nedenle büyük özenle üretilmeleri gerekir.

İleri teknoloji seramiklerinin ergime sıcaklıkları çoğunlukla 2000°C'ın üzerindedir. Özellikle yüksek sıcaklığa ve aşınmaya dayanıklılık istenen yerlerde kullanılır. Bunların içinde Al₂O₃ (alümina) en geniş uygulama alanına sahiptir. Kesici takım, buji izolatörü, koruyucu zırh, motor parçaları, yapay kemik, entegre devre altlığı, gibi değişik amaçlar da kullanılır. Kırılma tokluğu yüksek, aşınmaya ve

yüksek sıcaklığa dayanıklı kısmen dönüşmüş zirkonya (ZrO_2) ile soğutma ve yağlama gerektirmeyen motor parçaları üretilmeye elverişlidir. WC yüksek kesme hızlı takım olarak kullanılır. **Tablo 1.1**'de bazı ileri teknoloji seramiklerinin özellikleri verilmiştir [Bilgen, 2003].

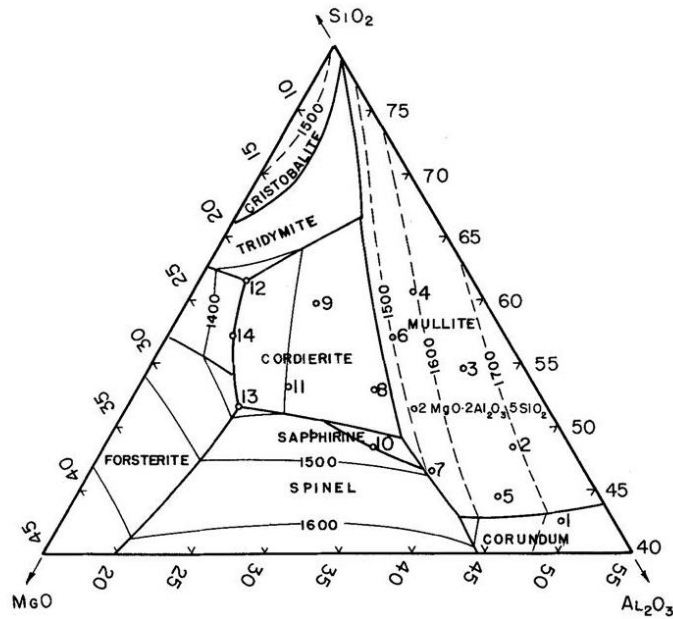
Tablo 1.1 İleri teknoloji seramiklerinin özellikleri

Malzeme	Özgöl ağırlık Mg/m ³	Basınç muk. MPa	Eğme muk. MPa	Elastite Mod.GPa	Ergime sıcaklığı °C
Al_2O_3	3,9	3000	300-400	390	2050
SiC	3,2	2000	200-500	414	2500
Si_3N_4	3,2	1200	300-850	304	1900
ZrO_2	5,6	2000	200-500	138	2570

1.4.4 Kordiyerit

Bu bölümde kordiyeritin genel karakteristiğine göz atıldıktan sonra özellikleri, kullanım alanları ve üretim yöntemlerine ait literatür araştırmasına yer verilmiştir.

1.4.4.1 Kordiyeritin Genel Özellikleri



Şekil 1-3 MgO- Al_2O_3 -SiO₂ üçlü faz diyagramı [Beals, 1952]

Kordiyerit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), Fransız yerbilimci Cordier tarafından 1913 de keşfedildiğinden beri kapsamlı araştırma konusu oldu [Oliveira, 2002]. Kordiyerit düşük dielektrik sabiti ($\epsilon=5^{-6}$), yüksek öz direnç ($\rho>10^{12} \Omega\text{cm}$), yüksek termal ve kimyasal kararlılık ve yüksek sıcaklıklarda çok düşük termal genleşme kat sayısından ($\alpha= 1 - 2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) kaynaklanan mükemmel termal şok direnci özelliklerinden dolayı eşsiz seramik malzemelerden biridir [Oliveira, 2002; Goren, 2006; Ribeiro, 2008; Naskar, 2004; Boccaccini, 2005; Lee, 1998]. Kordiyeritin özellikleri **Tablo 1.2**'de verilmiştir.

Tablo 1.2 Kordiyeritin özellikleri

(a) Kordiyeritin temel fiziksel özellikleri

T_{erime} ($^\circ\text{C}$)	Yoğunluk (g/cm^3)	Kristal yapısı	Latis Parametresi ($\text{\AA}$)	Kırınım İndeksi	Moleküler Ağırlık (mg)
1460	2.65	Ortorombik	a = 17.13, b = 9.8, c = 9.35	1.55	584.95

(b) Kordiyerit minerali teknik özellikleri

Özellikler	Birim	Standart	Değer
Kimyasal formül		...	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$
Yoğunluk	gr/cm^3	ASTM C20	2,60
Renk	...	...	Pleokroik
Kristal yapı	...	...	Ortorombik
Su emme	%	ASTM C373	0,02-3,2

Basma dayanımı	MPa	ASTM C773	350
Çekme dayanımı	MPa	ASTM Test4	25,5
Eğme dayanımı	MPa	ASTM F417	117
Elastisite modülü	GPa	ASTM C848	70
Maksimum dayanma sıcaklığı	°C	...	1371
Termal genleşme katsayısı	1/K (25-1000°C)	ASTM C372	1,7

Bugün 3 farklı formda kordiyeritin tanımı bilinmektedir. Bunlar α -kordiyerit, β -kordiyerit ve μ -kordiyerit fazlarıdır. α -kordiyerit yüksek sıcaklıkta elde edilir. 1450 ve 1460°C arasında kararlıdır. β -kordiyerit düşük sıcaklık kordiyeritidir. 1450°C'den daha düşük sıcaklıklarda kararlıdır. μ -kordiyerit ise yarı kararlı düşük sıcaklık kordiyeritidir.

α -kordiyerit saf oksitlerin katı-hal reaksiyonu ile sentezlenebilir, doğal kordiyerittir. β -kordiyerit, 830°C altında camın hidrotermal reaksiyonu ile elde edilir. μ -kordiyerit ise ince cam tozunun 800°C'de kristalizasyonu sonucu oluşur. Bu 3 kordiyerit formunun refraktif indeks ve termal genleşme katsayıları birbirinden farklıdır.

Kordiyeritin kristal yapısı ortorombiktir. Pişirme sırasında müllit fazı önce oluşur. Kordiyerit arttıkça müllit azalır. Bu sırada hegzagonal kordiyerit gelişir. Yüksek sıcaklıkta uzun süre beklendiğinde ortorombik yapıya dönüşüm olur. 980°C'de ısıtmada kaolen bir silis matriks içinde ince taneli müllit oluşturarak parçalanır. Kordiyerit sentezinde kaolen miktarı az tutulmalıdır. Çünkü kaolen sinterleme sırasında büzülmeyi artırır, yoğunluk artışını engeller.

Kordiyerit içine alumina ilavesi karışımın refrakterliğini arttırır, fakat normal zaman ve sıcaklıkta yüksek genleşmeli korundum istenmeyen bir ürün olarak kalır. Bu nedenle alumina yerine alüminyum hidroksit kullanılmalıdır.

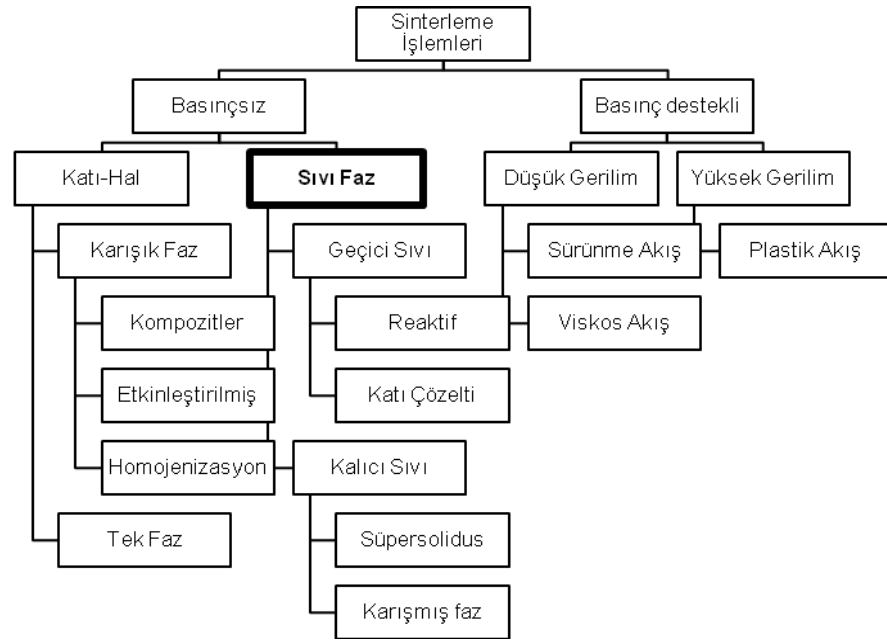
Hammadde olarak talk kullanıldığında da dikkatli olmak gerekir. Çünkü talk ısıtıldığında silisi serbest bırakır. Bu da bünyede genleşmenin artmasına neden olur [Chitulica, 2007; Karkhanavala, 1953].

1.4.5 Müllit

Müllit (stokiyometrik müllit) $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$; erime noktası 1810°C , yumuşama noktası 1650°C , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde normal atmosfer basıncı altında oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklara çıkıldığında oluşan tek kararlı fazdır. Alümina ve silika içeren tüm seramik ürünlerde oluşur. Refrakter ve porselen ürünlerde özellikle istenilen bir fazdır. Yer karolarından ateşleme parçalarına (buji vb.); yüksek sıcaklık fırınlarından jet motorlarına; hızlı pişirim fırınlarında kullanılan rulolardan laboratuvar malzemelerine (havanlar, krozeler vb.); seramik fırınlarında kullanılan raflardan buhar türbinlerine kadar oldukça geniş bir kullanım alanı vardır. Müllit seramiklerin bu kadar geniş bir kullanım alanına sahip olmasının nedeni yüksek erime noktası, yüksek kimyasal dayanım, düşük termal genleşme katsayısı, düşük dielektrik sabiti, yüksek bükülme dayanımı, yüksek sürünme dayanımı ve yüksek sıcaklıklardan oda sıcaklığına inildiğinde gösterdiği iyi termal şok direnci gibi sahip olduğu üstün fiziksel özelliklerdir. [Takahashi, 2002a; Chotard, 2008; Takahashi, 2002b]

1.4.6 Sinterleme Mekanizmaları

Şekil 1.4'de sinterleme mekanizmaları verilmiştir. Çalışmamızda sıvı faz sinterleme mekanizması etkin olduğu için sadece sıvı faz sinterleme mekanizması ayrıntılarıyla anlatılacaktır.



Şekil 1-4 Sinterleme mekanizmaları

1.4.6.1 Sıvı Faz Sinterleme

Geniş çeşitlilikte malzemeler sıvı faz sinterleme ile üretilirler. Taneler arasında az miktarda sıvı gelişecek şekilde tozların kompozisyonu ve pişirme sıcaklığı seçilir. Tanelerin yeniden yerleşmesi sıvı fazın oluşumundan hemen sonra gerçekleşir ve daha verimli paketlenmeye bağlı yoğunlaşma sağlanır. Sıvıda çözülmüş katının taşınımı ile daha fazla yoğunlaşma ve mikroyapıda katılaşma meydana gelir.

Sıvı faz sinterleme sistemine örnekler;

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ Yapısal seramikler

$\text{BaTiO}_3\text{-LiF}$ Dielektrikler

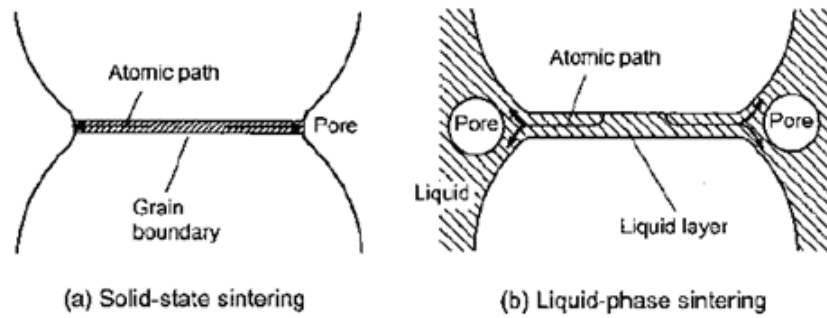
$\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ Varistörler

W-Cu Elektrik bağlantısı

WC-Co	Kesme takımları, kalıplar, matkaplar
Al ₂ O ₃ -MgO	Refrakterler
Ag-Hg	Diş amalgamı
AlN-Y ₂ O ₃	Elektronik altlıklar
ZrO ₂ -CaO	Kağıt kesiciler
Mo-Cu	Soğutucular
Fe-Fe ₃ P	Magnetik sensörler

1.4.6.2 Sıvı Faz Sinterlemenin Temel Özellikleri

Sıvı, katı yüzeylerini çevrelemek için yayılır ve ıslatır, parçacıklar sıvı köprü tarafından dağılabilir. Sıvı köprünün kalınlığı, katı faz sinterlemedeki tane sınırı kalınlığından daha fazladır. Fakat sıvıdaki difüzyon katıdakinden daha hızlıdır, sıvının varlığı difüzyonu arttırmak için yol sağlar. [Rahaman, 2003]



Şekil 1-5 iki-küre model şemalarının mikroyapı görünümünün karşılaştırılması (a) katı-hal sinterleme (b) sıvı-faz sinterleme

1.4.6.3 Yoğunlaşma İçin İtici Güç

Sıvının katıyı ıslattığı ve yüzeyine baştan sona dağıldığı varsayılır, katı-gaz ara yüzeyi elimine edilebilir ve gözenekler sıvıda şekillenebilir. Sıvı – gaz ara yüzey alanının azaltılması çekme ve yoğunlaşma için itici gücü sağlar. Sıvı içindeki r yarıçaplı küresel gözenekler için kavis yüzeyi boyunca basınç değişiklikleri (Young ve Laplace denklemi)

$$\Delta P = -2\gamma_{sg}/r \quad (1.1)$$

γ_{sg} , sıvı gaz ara yüzeyinin yüzey enerjisidir. Sıvının basıncı gözeneğinkinden daha düşüktür ve bu parçacıklar üzerinde basma gerilmesi yaratır [Rahaman, 2003].

1.4.6.4 Sıvı Faz Sinterleme ile Yoğunlaşmanın Arttırılması

i) Yeniden düzenlenmenin arttırılması: Parçacıklar arasındaki sürtünme kuvveti azdır. Dolayısıyla katıların yeniden düzenlenmesi daha kolaydır. Bu durum; daha iyi paketlenme ve daha iyi yoğunlaşma sağlar.

ii) Kütle transferinin arttırılması: Difüzyonun daha hızlı olmasından dolayı kütle transferi daha iyidir. Bu durum daha iyi paketlenme, daha iyi yoğunlaşma sağlar [Rahaman, 2003].

1.4.6.5 Sıvı Faz Sinterlemenin Avantajları ve Dezavantajları

i) Avantajları:

Daha iyi yoğunlaşma

Düşük sinterleme sıcaklığı

Daha ekonomik

ii) Dezavantajları:

Sıvı faz ne olacak: Tane sınırlarında faz olarak kalırsa mekanik ve elektriksel özellikleri negatif etkiler.

Tane büyümesini kontrol etmek kolay değildir. Sıvı kabalaşmayı çoğaltabilir. Kontrol etmek için isteğe bağlı empürite koyulur [Rahaman, 2003].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

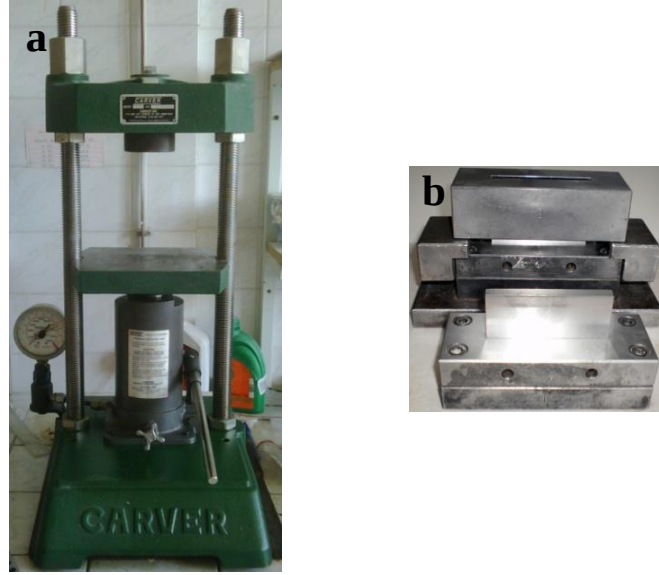
2.1 Bünye Hazırlanması

Ticari olarak elde edilen Mg-42, kil263, kaolin 187, alümina HTM-30 ve kuartz SS-600 hammaddeleri kullanılarak oluşturulan kordiyerit müllit esaslı kompozisyona grafit, silisyum ve alüminyum katkılı seramik kompozitlerinin mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerine sinterleme sıcaklığının etkisi araştırıldı. Kullanılan ham maddelerin tedarikçi firmalardan elde edilen kompozisyonları ve empürite içerikleri **Tablo 2.1** de görülmektedir. Tabloda kullanılan A.K. kısaltması; ateşte kayıp miktarını ifade etmektedir. Katkı olarak kullanılan ve ticari olarak elde edilen grafit formunda karbon %99.97 saflıktadır ve ortalama 7.6 μm tane boyutuna sahiptir. Alfa Aesar firması tarafından satın alınan %99.97 saflıktaki Si peletleri toz haline getirildikten sonra kullanılmıştır. Jet motorlarında kullanılacak şekilde safiyete sahip ticari olarak pazarlanan Al tozu ise 250 μm tane boyutuna sahiptir. Kordiyerit ve müllit kompozit bünyelerinin farklı oranlarda katkı malzemeleri kullanılarak homojen karışımını elde etmek için hazırlanan kompozisyonlar öğütücü sıvı ortam olarak etanolün ve öğütücü olarak da alümina bilyelerin kullanılmasıyla 24 saat porselen potalarda karıştırıldı/öğütüldü. Karıştırma/öğütme işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen çamurlar plastik kaplara aktarıldı. Plastik kaplara aktarılan çamurlar 110°C'ye ayarlanan WTC Binder marka etüvde kuruyana kadar bekletildi. Hazırlanan çamurlar toz haline getirilene kadar havan tokmağı ile ezildi. Ezilen tozlar daha sonra ince taneli su damlacıkları ile spreylenerek nemlendirildi ve preslemeye uygun hale getirildi.

Tablo 2.1 Hammaddelerin kimyasal kompozisyonu

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	A.K.
Alumina HTM-30	99.5	0.020	----	----	0.3	----	0.020	0.007	0.12
Quartz SS-600	----	99.0	----	----	----	----	0.05	----	----
Kaolinite	36.30	48.08	0.54	0.21	0.08	0.65	0.40	0.71	13.03
Mg-clay	2.24	5.75	5.36	39.75	0.08	0.05	0.40	0.11	45.96

2.2 Üretim Aşaması



Şekil 2-1 a- Tek taraflı hidrostatik pres, b- Metal kalıp

Karakterizasyon testlerinde kullanılmak üzere test numuneleri elde etmek için %5 nem oranına sahip olan tozlar elle kontrol edilen **Şekil 2.1 a**'daki tek taraflı hidrostatik presle 30MPa basınç altında her numune için 60 saniye beklenilerek preslendi. **Şekil 2.1 b**'deki metal kalıplar kullanılarak numuneler dikdörtgen prizma çubuk şeklinde elde edildi. Tüm kompozisyonlar için her bir sıcaklıkta sinterlenmek üzere 3'er numune hazırlandı. Pişmemiş çubukların boyutları 7mm x 75 mm x ~4mm dir. Elde edilen bu çubuk şekilli numuneler kontrollü atmosfer sağlamak amacı ile karbon yatağında 550°C'ye kadar vakum 550°C'nin üzerine çıkıldığında ise argon atmosferinde 1400°C ile 1650°C arasındaki sinterleme sıcaklıklarında MoSi₂ ısıtma elemanı Nabertherm Vakumlu fırında tek seferde pişirildi. Pişirme sıcaklıklarına 300°C/sa hızla ulaşıldı ve bu sıcaklıkta numuneler 1 saat pişirildikten sonra fırın otomatik olarak kapandı ve soğuma hızı fırının soğuma hızına eşdeğer oldu. Numuneler genellikle fırından alınmadan önce bütün bir gece fırında bekletildi.

2.3 Karakterizasyon Teknikleri

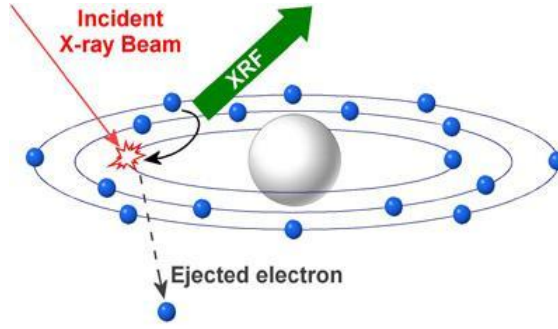
Elde edilen numunelerin mikroyapı ve mekanik karakterizasyonu için tane boyutu dağılımları, XRF analizleri, yoğunluk ölçümleri, elastisite ölçümleri, termal genleşme katsayısı ölçümleri, üç nokta eğme deneyleri, sertlik ölçümleri ve kırılma tokluğu hesaplamaları, X-ışınları analizleri (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX analizleri yapıldı. Kullanılan karakterizasyon yöntemlerinden aşağıda kısaca bahsedilmektedir.

2.3.1 Tane Boyut Dağılımı

Karıştırılan/öğütülen karışımların tane boyut dağılımları öğütmenin akabinde çamur değirmenden çıktıktan hemen sonra çamurdan alınan numune ile ölçüldü. Malzemelerdeki sağlamlık, kimyasal reaktivlik, opaklık, akışkanlık gibi özellikler ve malzeme mukavemeti, malzemelerin içindeki tane boyu karakteristiklerine bağlıdır. Küçük tanelerin boyutlarını ölçmek için Dinamik Işık Saçınımı Teorisi kullanılır. Dinamik ışık saçınımı tanecik boyutunu ve molekül boyutunu ölçmek için kullanılır. Bu teknik Brownian hareketi ile hareket eden parçacıkların difüzyonunu ölçer ve bunu Stokes – Einstein ilişkisini kullanarak tane ve tane boyutu dağılımına dönüştürür. Müdahalesiz Geri Saçılım (Non – Invasive Back Scatter) teknolojisi en yüksek dinamik boyut ve konsantrasyon aralığıyla birlikte simültane olarak en yüksek hassaslığı vermek için birleştirilmiştir. Dinamik ışık saçınımı modelini kullanabilmek için hem örneğin hem de ortamın kırılma indislerinin bilinmesi gerekmektedir. Tane boyutu dağılımı analizi için Malvern Zetasizer Nano ZS model cihaz kullanılmıştır.

2.3.2 XRF Analizi

X-ışınları Floresans (XRF) spektroskopisi elementel kompozisyonu belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Hızlı, duyarlı, kullanım kolaylığı, malzemeye zarar vermeme ve düşük fiyat özellikleri göz önüne alındığında teknolojik ve bilimsel araştırmadaki önemi daha da artmaktadır.



Şekil 2-2 XRF prensibi

XRF çalışma prensibi; Temel olarak eğer atom yüksek enerjili bir X-ışını fotonu düşürülecek olursa atomdan fotoelektronlar kopartılacaktır. Bu koşulda atomun yörüngelerinde bir yada daha fazla elektron boşlukları oluşacak ve kararsız olan atom dış yörüngelerdeki elektronların boşlukları doldurması ile kararlı duruma gelecektir. Fakat her bir elektron boşluğu doldurmada atom orbital enerji farkı ile orantılı bir foton yayacaktır. Bu karakteristik foton enerjileri algılanarak kimyasal kompozisyon nitel ve nicel olarak hesaplanabilir.

Önceden belirlenmiş olan C-I kordiyerit – müllit elde etmek üzere hazırlanan temel kompozisyondan 50 gram alınarak XRF analizi Çanakkale Seramik A.Ş. de yaptırılmıştır.

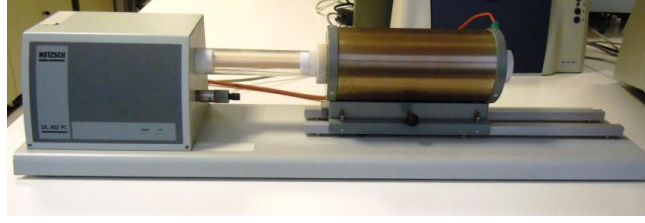
2.3.3 Yoğunluk Hesaplamaları

Sinterleme işleminden sonra çubukların hacim ve ağırlıkları kullanılarak hacimsel yoğunlukları aşağıdaki formül ile hesaplandı:

$$d = \frac{m}{v} \quad (2.1)$$

Formülde m kütleyi, v hacmi, d ise yoğunluğu ifade etmektedir.

2.3.4 Termal Genleşme Katsayısı Ölçümü

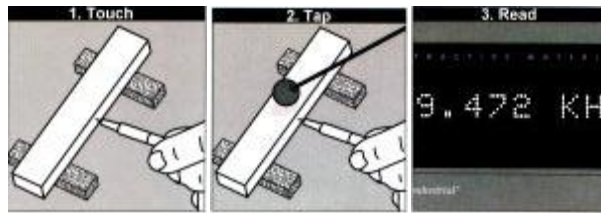


Şekil 2-3 Dilatometre

Genleşme katsayısı, bir maddenin ısı etkisiyle genleştiği miktarın belirlenmesi için kullanılan katsayıdır. Birim hacimdeki bir maddenin birim sıcaklık değişiminde hacmindeki değişim miktarı olarak tanımlanır. Isı değişikliği etkisi altında kalan bir malzemeyi oluşturan atomların, enerji düzeylerinin değişmesi ile moleküler bağ uzunlukları değişir. Dolayısıyla atomlar arası mesafelerin değişmesi maddenin hacmini de değiştirir.

Termal genleşme kat sayısı her sıcaklık için elde edilen çubuklar boyları kısaltılarak zımpara yardımı ile keskin bölgelerden kurtulmak amacı ile yuvarlandı. Yuvarlanan çubukların uçları daha doğru ölçümler alabilmek amacı ile birbirine paralel ve düz olacak şekilde ayarlandı. Daha sonra sinterlenmiş silindirik çubukların termal genleşme katsayıları 10°K/dk ısıtma hızıyla NETZSCH otomatik dilatometre (Şekil 2.3) kullanılarak oda sıcaklığı ile 1100°C sıcaklığı arasında normal atmosfer şartları altında ölçüldü.

2.3.5 Elastisite Modülü (Young Modülü) Ölçümü



Şekil 2-4 Grindo sonic frekans ölçüm tekniği

Sinterlenmiş numunelerin elastisite modüllü oda sıcaklığında ASTM C1259-94 standartlarına dayanarak rezonans frekans modeliyle Grindo - Sonic sistem (Grindo – Sonic MkV, J. W. Lemmens, Belgium) kullanılarak ölçülmüştür. Bu sistemle şekilde görüldüğü gibi numune 2 destek arasına konulur, destekler arası mesafenin formülü aşağıda verilmiştir:

$$X = L - (L \times 0.224 \times 2) \quad (2.2)$$

Burada X destekler arası mesafeyi, L sinterlenmiş numunenin boyunu ifade eder. Destekler arasına yerleştirilen çubuğa küçük bir tokmakla vurulur ve sensör yardımı ile cihazdan frekans değeri okunur. Okunan bu frekans değerinin de yardımı ile aşağıdaki formüle bağlı olarak elastisite modülü hesaplanır:

$$E = 0.9465 (mf_f^2/b)(L^3/t^3) T_1 \quad (2.3)$$

$$T_1 = 1 + 6.585 (t/L)^2 \quad (2.4)$$

Burada E elastisite modülü, f_f frekans, m kütle, b genişlik, L uzunluk, t kalınlık ve T_1 düzeltme faktörünü ifade eder.

2.3.6 Üç Nokta Eğme Deneyi

Sinterlenmiş çubukların eğme mukavemetleri evrensel elektronik test aleti olan 5569 Model Instron cihaz ile ölçülmüştür. ASTM C1161-90 standartlarına dayanarak destekler arası mesafe her numune için 50 mm olarak ve kuvveti uygulayan piston kafası hızı 1mm/dk olarak ayarlanmıştır. Malzemenin uygulandığı orta noktada eğilmeye karşı zorlanma daha fazla olduğundan akmaya başlaması ilk bu noktada meydana gelmektedir. Üç nokta eğme deneyi ile elde edilen mukavemet değeri aşağıdaki formüle bağlı olarak hesaplanır:

$$\sigma_A = \frac{3}{2} \frac{FL}{bh^2} \quad (2.5)$$

Burada σ_A mukavemeti, F uygulanan kuvveti, b genişlik ve h kalınlığı ifade eder.

2.3.7 X- ışınları Analizi

Elde edilen numuneler X- ışınları analizi yapmak amacı ile toz haline getirildi ve Rigaku Dmax 2200 marka cihaz ile analiz yapıldı. Rigaku D/Max-2200/PC XRD Cihazı 200 Vac 3q 20 A/50 Hz güç kapasitesine sahip bir yüksek teknoloji ürünü olup standart ve yüksek sıcaklık fırın üniteleri ile hizmet vermektedir. Cu kaynaklı (A4 1L-Cu / 60 kV, 2.0 kw) X ışını tüpü ve tüpün ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna (Thermo NESLAB, M 100) sahip olan cihazda monokromatize X-Işını elde edilmesini sağlayan Grafit Monokromatör kullanılmaktadır. X-Işını Toz Difraktometre dedektörünün q-2q ve 2q-q taramaları sonucu kırınım deseni elde edilmektedir. Maddenin X-Işını Kırınım Deseni verilerinin Jade 6.5 yazılım programında bulunan, PDF kart numaralarına sahip yaklaşık 120.000 civarında madde ile karşılaştırılması sonucu Kalitatif Mineral Analizi yapılmaktadır.

2.3.8 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi

Kompozit numunelerdeki kristal fazının gelişimini ve sinterleme sonrasında oluşan mikroyapının gelişimini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu ile analiz yapılmıştır. Numuneler epoksi kalıp içinde sabitlendikten sonra zımparalama işlemine tabi tutulmuştur ve en son yüzeyin pürüzlülüğünü iyice azaltmak için numuneler elmas pasta ile parlatılmıştır. Camsı fazın bulunduğu kompozitte oluşan kristalleri ortaya çıkarmak için parlatma işlemini takiben HF (hidroflorik) asidi kullanılarak dağlama yapılmıştır. Dağlanan ve dağlanmayan numuneler temizleme işleminden sonra numunelerin iletkenliğinin sağlanması için 3 dakika vakum altında altın ile kaplanmıştır. Daha sonra Philips XL/SFE markalı SEM cihazı kullanılarak 25kV uygulanan voltaj ile 250 ve 64000 büyütme aralığında ölçümler yapılmıştır. Ayrıca alınan görüntülerdeki fazların kimyasal bileşimi için numunelere enerji dağılımlı X-ışınları analizi yapılmış, fazların bileşimleri hakkında bilgi edinilmiştir.

3. DENEYSEL BULGULAR

Farklı oranlarda grafit-karbon içeren kordiyerit / müllit seramikleri farklı oranlarda Si ve Al katkılarıyla 9 farklı kompozisyon olarak hammaddelerden tek pişirimle hazırlandı. Hazırlanan bu kompozisyonların sinterleme öncesi ve sonrası yapılan analizler sonucunda mikroyapı özellikleri ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

3.1 XRF ANALİZİ VE KOMPOZİSYONLAR

Grafit-C içeren kompozisyonlara temel oluşturan cordiyerit müllit kompozit seramiğini oluşturmak üzere ham maddeleri içeren bünye 24 saat karıştırılıp/öğütülmüştür. Elde edilen çamur kurutulup tokmakla toz haline getirildikten sonra XRF analizli yapılmıştır. Yapılan analizler sonucu Cordlit I (C-I) olarak kodlanan kompozisyonun kimyasal analizi **Tablo 3.1**'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1 Kordiyerit/müllit kompozit seramik bünye için tipik XRF analizleri

Oksit	C-I Ağ. %
SiO_2	39.20
Al_2O_3	48.26
CaO	1.51
TiO_2	0.14
Fe_2O_3	0.63
MgO	4.27
Na_2O	0.25
K_2O	0.18
Ateşte Kayıp	5.56

Elementel analizi yapılan CI kompozisyonu farklı oranda grafit-karbon kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan öncül kompozisyonlardan elde edilen

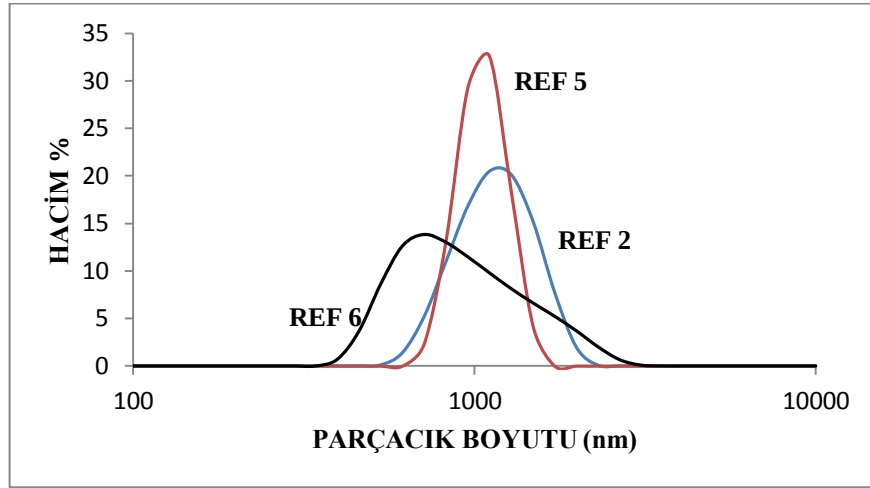
deneysel sonuçlar göz önünde bulundurularak, literatürde de olumlu etkisi olduğu belirtilen Si ve Al metalleri farklı oranlarda ilave edilmiştir. Sonuçta yapılan bu çalışmada 9 farklı Karbon içeren kordiyerit / müllit kompozit seramikleri elde edilmiştir. Çalışmada hazırlanan kompozisyonlar ve kodlamaları **Tablo 3.2**'de verilmiştir.

Tablo 3.2 Kompozisyonlar ve kodlamaları

KOMPOZİSYONLAR (% ağırlık)			
REF 2	CI +	% 10 C	
REF 3		%15 C	
REF 4		% 5 C	
REF 5		% 10 C	% 5 Al
REF 6		% 10 C	% 5 Si
REF 7		% 5 C	% 5 Si
REF 8		% 5 C	% 5 Al
REF 9		% 5 C	% 2,5 Al + %2,5 Si
REF 10		% 7,5 C	

3.2 TANE BOYUT DAĞILIMI ÖLÇÜMLERİ

Karıştırma/öğütme işleminden sonra çamurlardan alınan numunelere parçacık boyutu analizleri yapılmıştır ve yapılan ölçümler sonucunda elde edilen parçacık boyutu - % hacim grafikleri **Şekil 3.1**, **Şekil 3.2** ve **Şekil 3.3**'de verilmiştir. Elde edilen şekillerde de görüldüğü gibi yapılan analizler tüm kompozisyonların uni model dağılıma sahip olduğunu gösterir. Dağılımlarda tek maksimum nokta vardır. Analizler sonucu elde edilen d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri ise **Tablo 3.3**, **Tablo 3.4** ve **Tablo 3.5**'de gösterilmiştir. Seramik bünyelerde parçacık boyutu dağılımının verimli paketlenmeye olağanüstü bir etkisi olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla parçacık boyutu dağılımı aynı zamanda gözeneklerin şekli ve boyutu, çekme davranışı ve mikroyapı gelişimi üzerinde büyük bir etkiye sahiptir [Reed, 1995] .



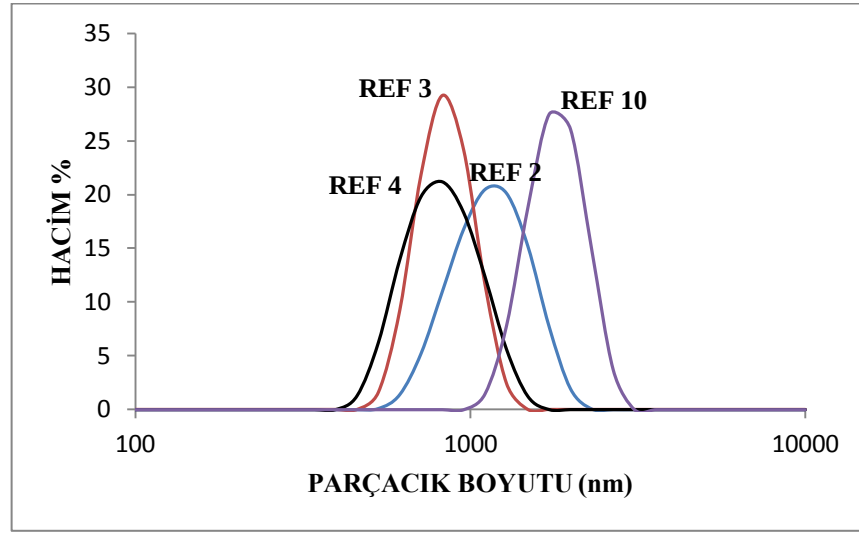
Şekil 3-1 REF 2, REF 5 ve REF 6 için parçacık boyutu analizi

Şekil 3.1 incelendiğinde %10 C içeren refrakterler karşılaştırıldığında katkı içermeyen REF 2'nin tane boyutunun %5 Al içeren REF 5'den yüksek %5 Si içeren REF 6'dan ise düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca REF 6'nın REF 2 ve REF 5'e göre daha geniş bir tane boyut dağılımına sahip olduğu anlaşılmıştır. Genel olarak **Tablo3.3'**de $d(0.1)$, $d(0.5)$ ve $d(0.9)$ değerlerine bakıldığında ise %10 C içeren refrakterlerin tane boyutları arasında çok büyük farklılıklara rastlanmadığı anlaşılmaktadır.

Tablo 3.3 REF 2, REF 5 ve REF 6 için $d(0.1)$, $d(0.5)$ ve $d(0.9)$ değerleri

REFRAKTER	$d(0.1)$ nm	$d(0.5)$ nm	$d(0.9)$ nm
REF 2	722.125	1141.25	1625
REF 5	842.87	1125.67	1373
REF 6	612.48	838.38	1247.52

Şekil 3.2'de ise farklı karbon oranlarına sahip kordiyerit / müllit kompozitlerinin parçacık boyut dağılımı grafikleri verilmiştir. Sırasıyla % 5 ve % 10 C oranına sahip REF 4 ve REF 2 kompozitlerin maksimum noktaları benzerdir ve sırasıyla % 7.5 ve % 15 C oranına ve benzer maksimum parçacık boyutuna sahip REF 10 ve REF 3 kompozitlerinden görece yüksek bulunmuştur.

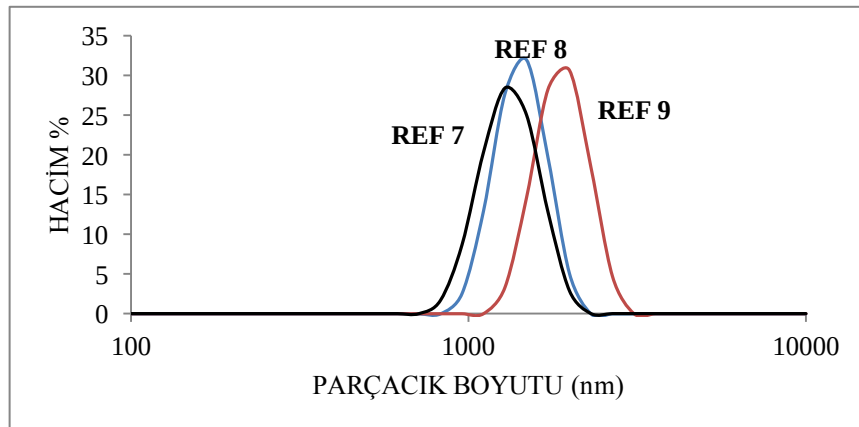


Şekil 3-2 REF 2, REF 3, REF 4 ve REF 10 için parçacık boyutu analizi

Tablo 3.4'de ise REF 2, REF 3, REF 4 ve REF 10 kompozitleri için $d(0.1)$, $d(0.5)$ ve $d(0.9)$ değerleri verilmiştir.

Tablo 3.4 REF 4, REF 10, REF 2 ve REF 3 için $d(0.1)$, $d(0.5)$ ve $d(0.9)$ değerleri

REFRAKTER	$d(0.1)$ nm	$d(0.5)$ nm	$d(0.9)$ nm
REF 4	657.73	840.17	1126.33
REF 10	1575.33	1753	2254
REF 2	842.87	1125.67	1373
REF 3	834.925	832.825	1088.575



Şekil 3-3 REF 7, REF 8 ve REF 9 için parçacık boyutu analizi

Şekil 3.3'de %5 C'lu farklı oranlarda Si ve Al katkılarına sahip kordiyerit / müllit kompozitlerin parçacık boyutu - % Hacim grafikleri verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi REF 7, REF 8 ve REF 9 kompozitleri benzer tane boyut dağılımlarına sahiptirler ve **Tablo 3.5'**de verilen d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri de benzer dağılımlara sahip olduklarını doğrulamaktadır.

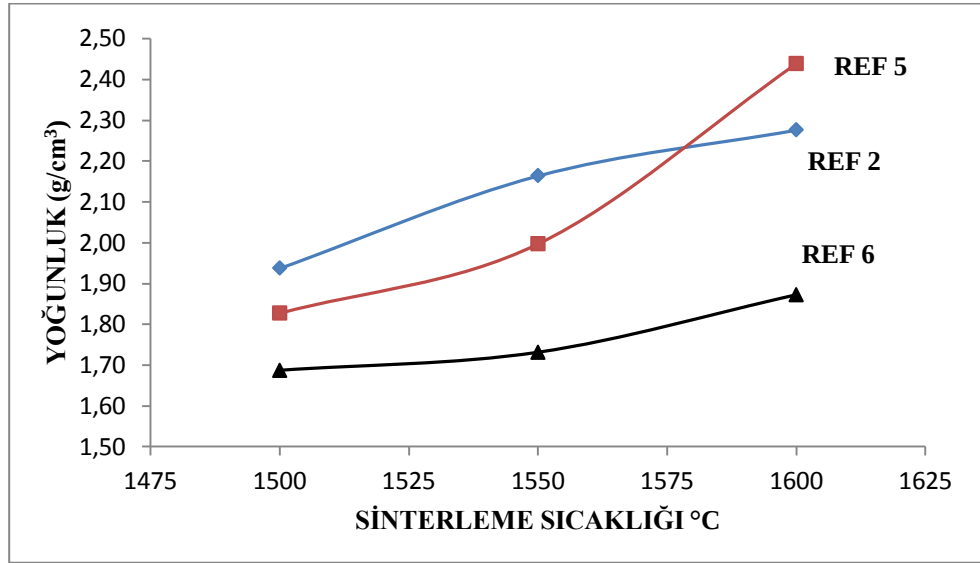
Tablo 3.5 REF 7, REF 9 ve REF 8 için d (0.1), d (0.5) ve d (0.9) değerleri

REFRAKTER	d (0.1) nm	d (0.5) nm	d (0.9) nm
REF 7	1030.27	1303.33	1799.75
REF 9	1771.33	2285.67	2764.67
REF 8	1204.33	1517	1888.67

3.3 YOĞUNLUK ÖLÇÜMLERİ

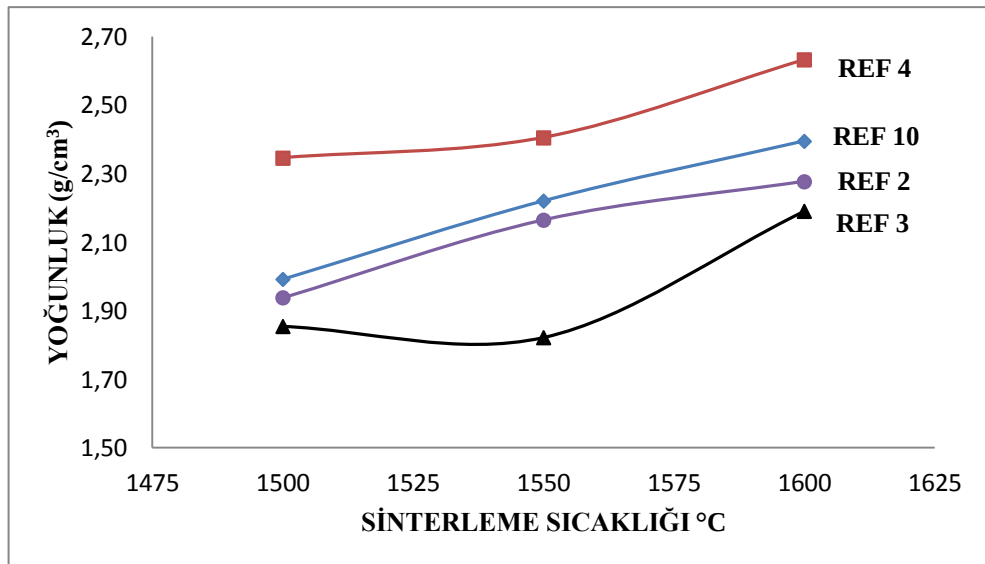
Yoğunlaşma davranışlarını anlamak amacı ile farklı karbon oranlarına ve Si, Al katkılarına sahip kordiyerit / müllit kompozitleri 1500°C ile 1600°C sıcaklıkları arasında 50°C'lik pişirme aralıkları ile 1'er saat sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerden elde edilen dikdörtgen prizma numunelerin hacimsel yoğunlukları hesaplanmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda **Şekil 3.4**, **Şekil 3.5** ve **Şekil 3.6'**da sinterleme sıcaklığına bağlı olarak kordiyerit / müllit kompozitlerin yoğunluklarında ki değişim incelenmiştir.

Şekil 3.4'de % 10 C içeren kordiyerit / müllit kompozitleri incelenmiştir. %10 C içeren REF 2 kompozitinin yoğunluğunun artan sinterleme sıcaklığı ile arttığı ve 1550 - 1600°C arasında bu artışın azalarak gerçekleştiği görülmüştür. REF 2 kompozitinin hacimsel yoğunluğu 1600°C'de 2.28 g/cm³ maksimum değerine ulaşmıştır. %10 C içeren % 5 Al katkılı REF 5 kompoziti ise 1500°C'den 1600 °C'ye kadar artan bir yoğunlaşma eğilimi göstermiştir ve 1600°C'de 2.44 g/cm³ maksimum yoğunluğuna ulaşmıştır. %10 C içeren, % 5 Si katkılı REF 6 kompozisyonu ise 1500°C'den 1600'ye görece düşük bir yoğunlaşma göstermiştir ve değerini 1.69 g/cm³'den 1.87 g/cm³'e yükseltmiştir.



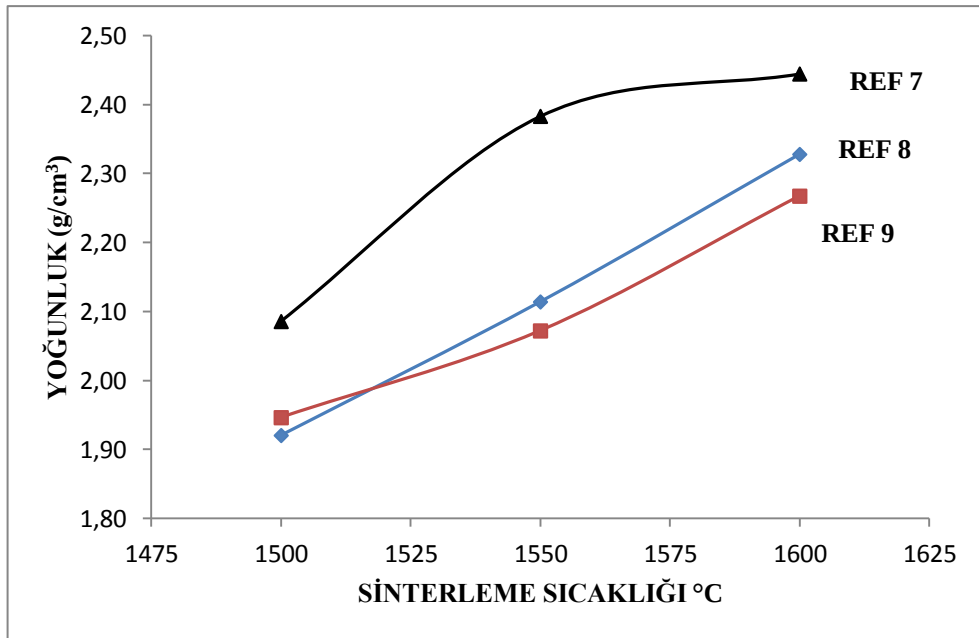
Şekil 3-4 REF 2, REF 5, REF 6 kompozitlerinin sinterleme sıcaklıklarına göre yoğunluklarındaki değişim

Şekil 3.5'de ise sırasıyla % 5, % 7.5, % 10 ve % 15 karbon içeren REF 4, REF 10, REF 2 ve REF 3 kompozitlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değişimleri grafiği verilmiştir. Elde edilen grafiklerde tüm kompozit kompozisyonları için artan sinterleme sıcaklığı ile hacimsel yoğunluğun arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3-5 REF 4, REF 10, REF 2, REF 3 kompozitlerinin sinterleme sıcaklıklarına göre yoğunluklarındaki değişim

Ayrıca **Şekil 3.5'e** göre karbon oranlarına bakıldığında ise kompozisyon içerisinde ki karbon oranı azaldıkça yoğunluklarda artış meydana gelmiştir. % 15 karbon içeren REF 3 kompozitinde 1500°C'de yoğunluk 1.85 g/cm³ iken 1600°C'de 2,19 g/cm³'dür. Fakat % 5 karbon içeren REF 4 kompozitine bakıldığında ise bu değerler sırasıyla 2.35 g/cm³ ve 2.63 g/cm³ olarak bulunmuştur. % 7.5 karbon içeren ve %10 karbon içeren REF 10 ve REF 2 kompozitleri ise birbirine paralel bir yoğunlaşma davranışı göstermiştir.1600°C'de ise sırasıyla 2.28 g/cm³ ve 2.39 g/cm³ maksimum değerlerine ulaşmışlardır.



Şekil 3-6 REF 7, REF 8, REF 9 kompozitlerinin sinterleme sıcaklıklarına göre yoğunluklarındaki değişim

Şekil 3.6'da ise % 5 karbon içeren kordiyerit / müllit kompozitlerine sırasıyla % 5 Si katkısı, % 2.5 Si + % 2.5 Al katkısı ve %5 Al katkısı yapılan REF 7, REF 9 ve REF 8 kompozitlerinde sinterleme sıcaklığının yoğunluğa etkisi görülmektedir. % 5 Si katkılı REF 7 kompoziti 1500°C'de 2.09 g/cm³ yoğunluğa sahipken artan sinterleme sıcaklığıyla 1550°C'de değerini 2.38 g/cm³'e çıkarır. 1550°C'den 1600 °C'ye ise yoğunlaşma hızının düştüğü ve 2.44 g/cm³ maksimum değerine ulaştığı anlaşılmaktadır. % 2.5 Si + % 2.5 Al katkılı REF 9 ile % 5 Al katkılı REF 8 kompozitleri ise birbirine yakın sinterleme davranışı gösterirler. 1500°C'de REF 9 ve

REF 8 için yoğunluk değerleri 1.95 g/cm^3 ve 1.92 g/cm^3 iken 1600°C 'ye çıkıldığında ise sırasıyla 2.27 g/cm^3 ve 2.33 g/cm^3 değerlerine ulaşırlar.

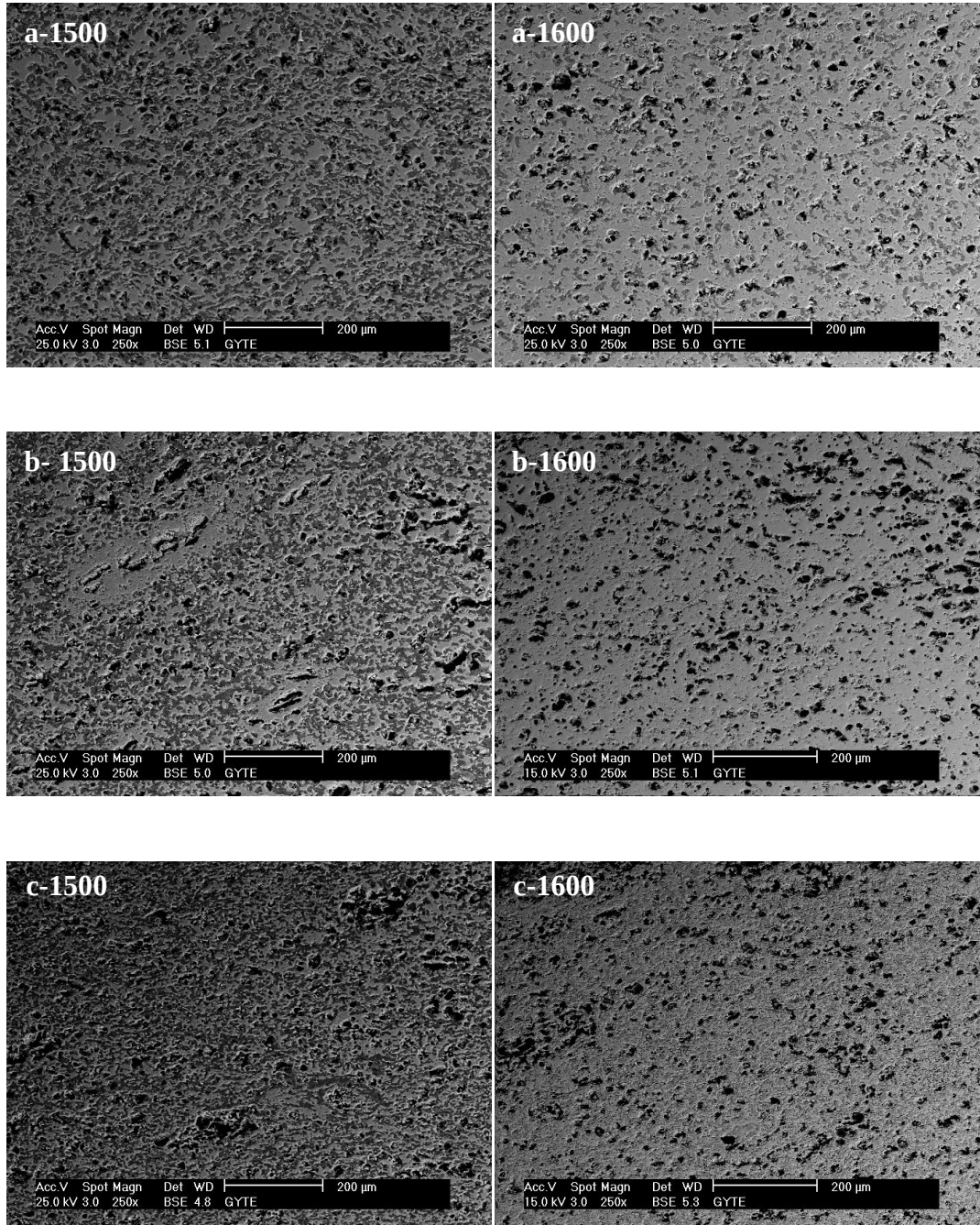
3.4 GÖZENEKLİLİĞİN MİKROYAPISAL OLARAK İNCELENMESİ

Cam faz oluşumunun yoğunlaşmaya etkisi ayrıca SEM mikroyapı fotoğrafları ile görüntülenmiştir. **Şekil 3.7**'de sırasıyla REF 2, REF 5 ve REF 6, **Şekil 3.8**'de sırasıyla REF 4, REF 2, REF 3 ve **Şekil 3.9**'da ise REF 7 için artan sinterleme sıcaklığı ile gözenek dağılımındaki ve miktarındaki farklılıklar gösterilmiştir. Düşük sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelere bakıldığında tamamlanmamış yoğunlaşmanın sonucu olarak tüm kompozisyonların numunelerinin çok sayıda bir birine bağlanmış küçük gözenekleri içerdiği açıkça görülür. Sinterleme sıcaklığı arttıkça yoğunluk değerlerinin maksimum olduğu 1600°C sinterleme sıcaklıklarına çıkıldığında kompozisyonlar da yoğunluk artışlarına bağlı olarak küçük gözeneklerin kaybolduğu ve gözeneklerin birleşerek daha büyük gözenekleri oluşturdukları ve yoğunlaşmanın fazla olduğu kompozisyonlarda gözeneklerin izole hale geldiği görülmüştür.

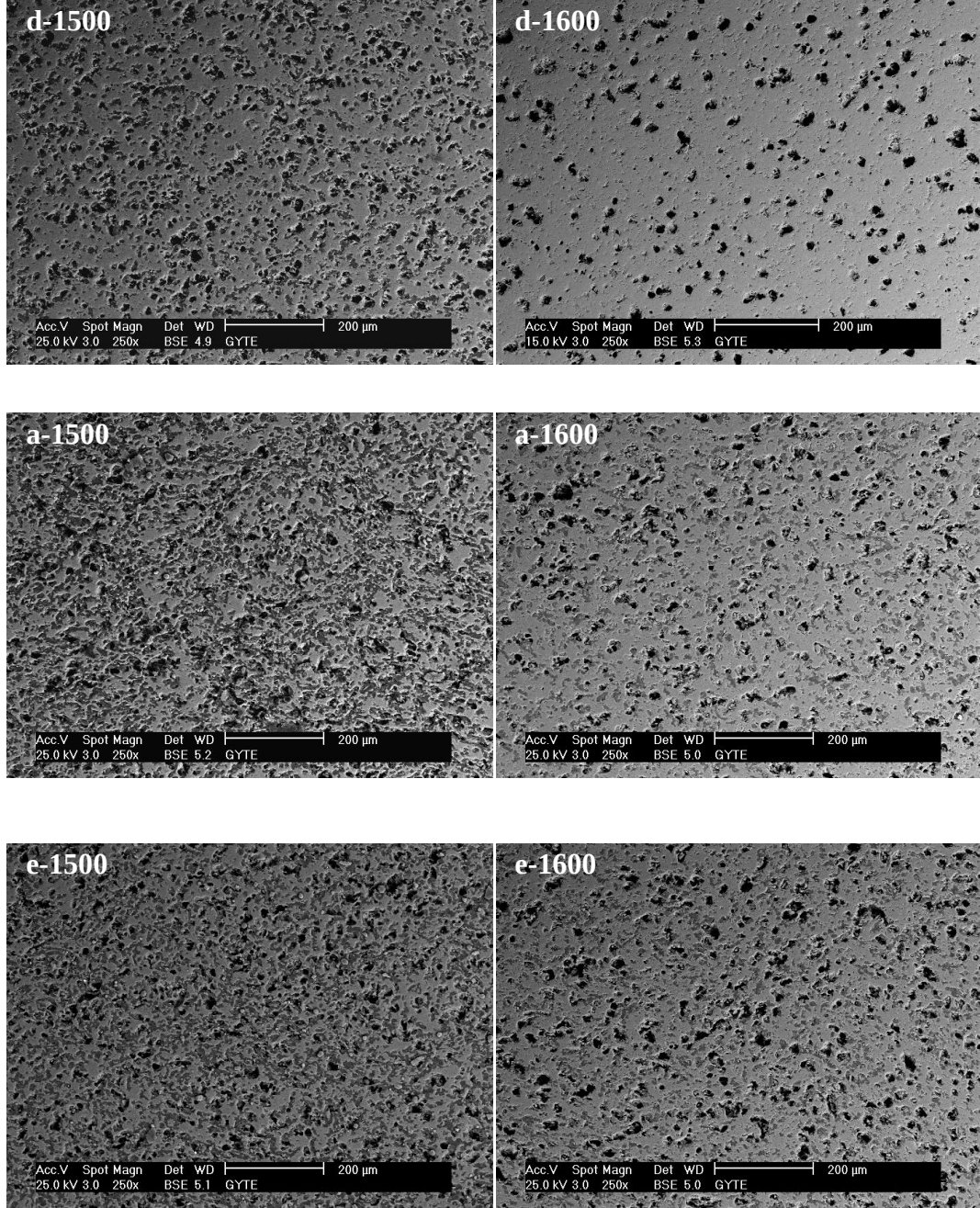
Şekil 3.7'deki SEM görüntüleri incelendiğinde % 10 grafit-C içeren kordiyerit / müllit kompozitlerinde % 5 grafit-C içeren REF 5'in yoğunluğunun sadece grafit-C içeren REF 2'ye oranla daha yüksek artış gösterdiği ve % 5 Si içeren REF 6'da ise yoğunlaşmanın düşük olduğu görülmektedir.

Şekil 3.8'deki SEM görüntüleri incelendiğinde artan karbon yüzdesi ile yoğunluk artışının azaldığı sırasıyla % 5 grafit-C içeren REF 4, % 10 grafit-C içeren REF 2 ve % 15 grafit-C içeren REF 3 kordiyerit / müllit kompozitlerinin gözenek dağılımlarına ve miktarlarına bakıldığında anlaşılmıştır.

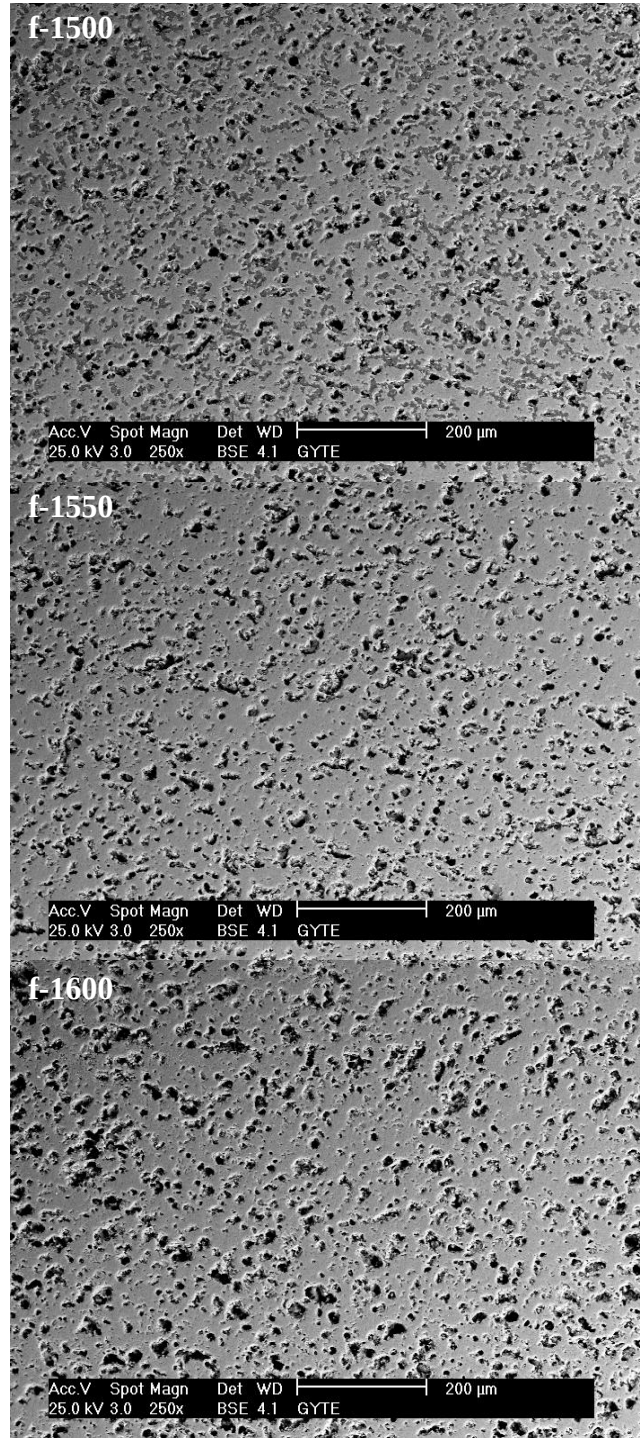
Şekil 3.9'deki SEM görüntüleri ise %5 karbon içeren, % 5 Si katkılı REF 7 kordiyerit /müllit kompozitlerin de 1500°C 'den 1550°C 'ye geçerken hızlı bir yoğunluk artışı gerçekleştiği ve 1550°C 'den 1600°C 'ye geçerken ise yoğunlaşmada önemli oranlarda artış gerçekleşmediğini göstermiştir.



Şekil 3-7 1500°C ve 1600°C sinterleme sıcaklıklarında 250 büyütmede gözeneklilik görüntüleri (a: REF 2, b: REF 5, c: REF 6)



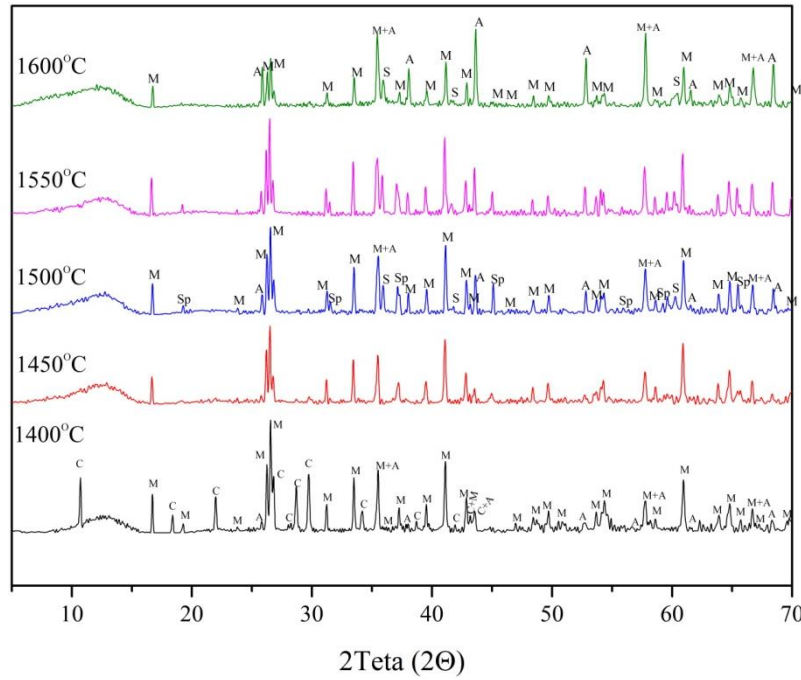
Şekil 3-8 1500°C ve 1600°C sinterleme sıcaklıklarında 250 büyütmede gözeneklilik görüntüleri (d: REF 4, a: REF 2, e: REF 3)



Şekil 3-9 1500°C, 1550°C ve 1600°C sinterleme sıcaklıklarında 250 büyütmede gözeneklilik görüntüleri (f: REF 7)

3.5 X – IŞINLARI KIRINIMI ANALİZİ

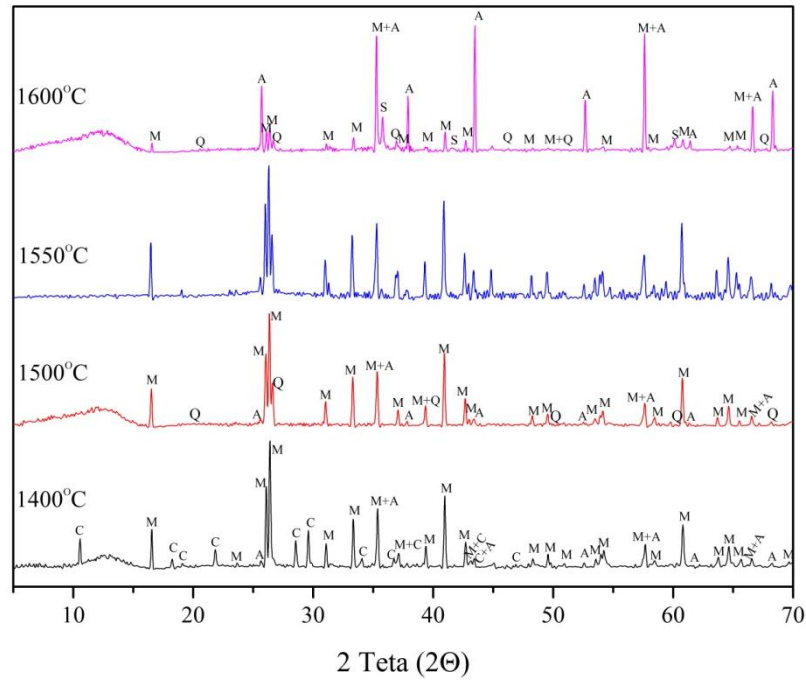
Sinterleme sonrasında elde edilen grafit-C içeren kordiyerit / müllit kompozit numuneleri X-ışınları kırınım analizi yapmak amacı ile toz haline getirilmiştir. Yapılan X-ışınları analizi ile kompozit numunelerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapıda mevcut olan ve gelişen fazların tayini ve gelişen fazlarda herhangi bir değişim olup olmadığını anlamak hedeflenmiştir. REF 2, REF 3, REF 4, REF 5, REF 6, REF 7, REF 8, REF 9 ve REF 10 kompozitleri için yapılan X-ışınları kırınım analizleri **Şekil 3.10 – Şekil 3.18** arasındaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 3-10 REF 2 kompozitinin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak X-Işınları analizleri

Şekil 3.10'da % 10 grafit-C içeren REF 2 kompozitinin X-Işını difraksiyon desenleri sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak gösterilmiştir. 1400°C'den 1600°C'ye kadar analizi yapılan numunelerde bulunan kordiyerit, müllit, silisyum karbür, korundum ve spinel pikleri sırasıyla C, M, S, A ve Sp simgeleri ile gösterilmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ile kordiyerit kristalin fazlarının şiddeti azalmıştır ve bazı araştırmacılar tarafından ve daha önce yapmış olduğumuz

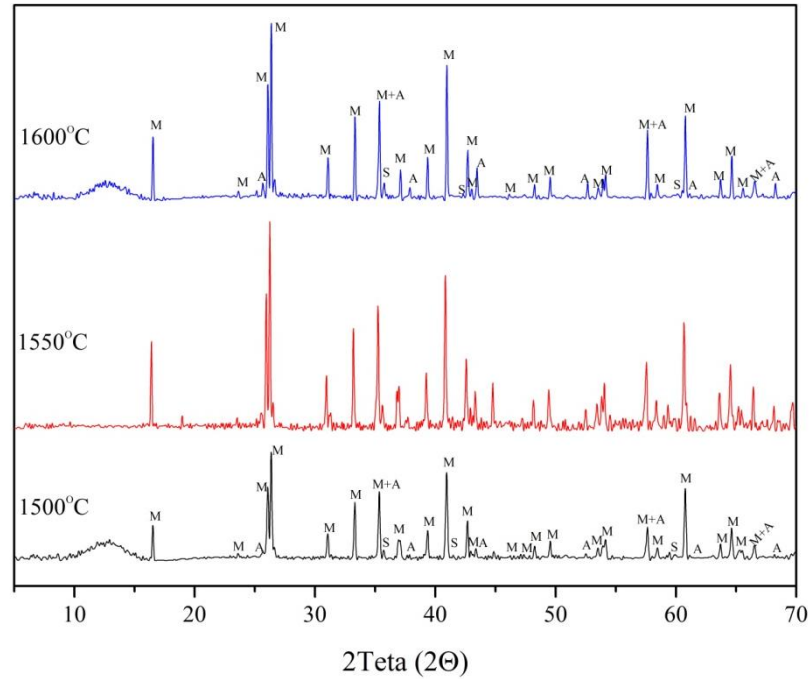
çalışmada da belirtildiği gibi kordiyeritin tamamen yok olduğu sıcaklığın yani, 1450°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde kordiyerit piklerine rastlanmamıştır ve kordiyerit eriyerek camsı fazı oluşturmuştur[Mussler, 1984; Çapoğlu, 2009a; Çapoğlu, 2009b; Baş, 2009]. 1450°C'de ayrıca ana faz olarak müllit gözlemlenmiştir ve müllit fazlarının yanı sıra daha az bulunan, düşük kristallığe sahip korundum fazı bulunmuştur. Artan sinterleme sıcaklığıyla 1500°C'ye ulaşıldığında müllit piklerinde önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir fakat korundum miktarı nispeten artmış ve spinel ve SiC piklerinin olduğu gözlemlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı 1500°C'den 1600°C'ye çıktığında ise müllit fazlarının nispeten azaldığı görülmüş ve spinel fazına rastlanamamıştır. Ayrıca 1600°C'de korundum ve SiC piklerinde artış meydana geldiği görülmüştür.



Şekil 3-11 REF 3 kompozitinin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak X-Işınları analizleri

Şekil 3.11'de % 15 grafit-C içeren REF 3 kompozitinin X-Işını difraksiyon desenleri sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak gösterilmiştir. 1400°C'den 1600°C'ye kadar analizi yapılan numunelerde bulunan kordiyerit, müllit, silisyum karbür, korundum ve kuvars pikleri sırasıyla C, M, S, A ve Q simgeleri ile gösterilmiştir. Bu

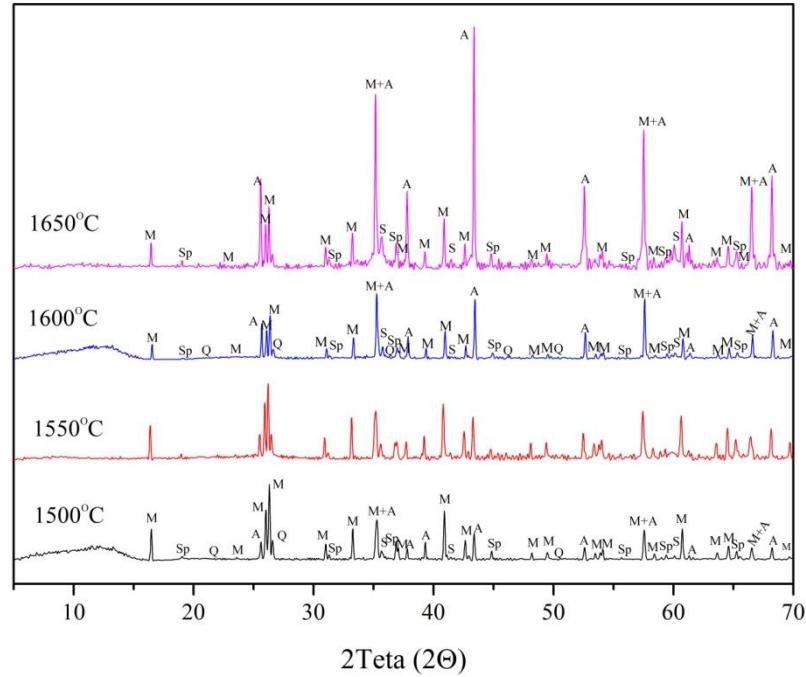
kompozitte de artan sinterleme sıcaklığı ile kordiyerit kristalin fazlarının şiddeti azalmıştır ve 1450°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde, kordiyerit piklerine rastlanmamıştır. Kordiyerit eriyerek camsı fazı oluşturmuştur. 1450°C'de ayrıca müllit fazları ana faz olarak gözlemlenmiştir ve müllit fazlarının yanı sıra daha az bulunan, düşük kristallığe sahip korundum fazı çok düşük seviyelerde bulunmuştur. Müllit ve korundum piklerinin şiddetinde 1500°C'ye kadar önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir, 1550°C'ye gelindiğinde ise nispeten arttığı görülmüştür. 1500°C'de ayrıca kuvars fazlarının oluşmaya başladığı görülmüştür. 1600°C'de ana faz olan müllit piklerinin oldukça azaldığı ve müllitin yapıda minör faz olarak bulunduğu görülmüştür. Korundum fazında ise önemli ölçüde artış meydana gelmiştir ve ana fazın korundum olduğu görülmüştür. Yapıda ayrıca 1600°C'de SiC fazının oluştuğu da X-ışını difraksiyon desenlerinden anlaşılmaktadır. Yapı içerisinde az miktarda bulunan kuvars fazı 1600°C'de ortamda varlığını sürdürmektedir.



Şekil 3-12 REF 4 kompozitinin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak X-Işınları analizleri

Şekil 3.12'de % 5 grafit-C içeren REF 4 kompozitinin X-Işını difraksiyon desenleri sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak gösterilmiştir. 1500°C'den

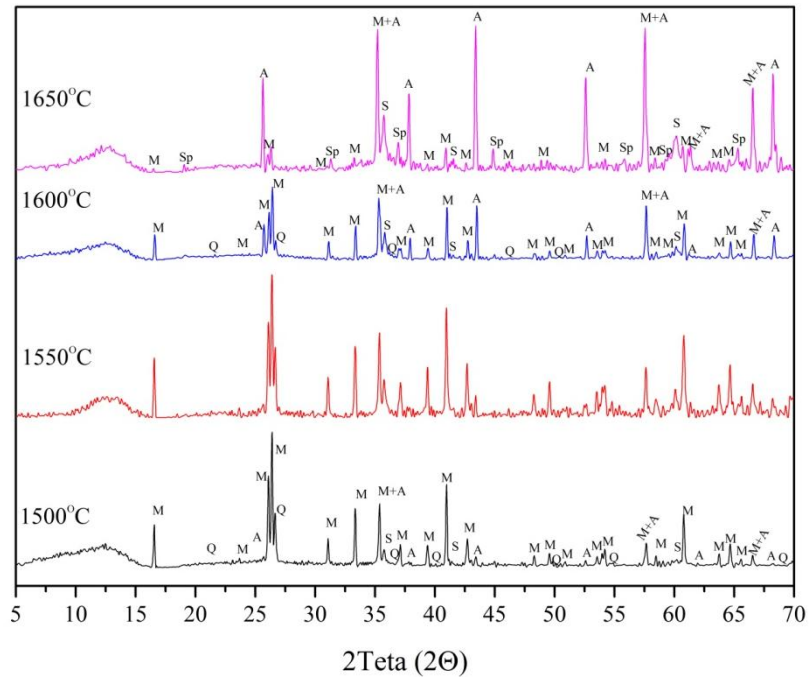
1600°C'ye kadar analizi yapılan numunelerde bulunan müllit, silisyum karbür ve korundum pikleri sırasıyla M, S ve A simgeleri ile gösterilmiştir. 1500°C'de elde edilen X-ışını difraksiyon desenlerine göre ana kristalin faz müllittir, korundum ve SiC kristalleri ise yapıda minör faz olarak bulunmuşlardır. Sinterleme sıcaklığı 1500°C'den 1550°C'ye çıkarıldığında ise ana kristalin faz olan müllit piki şiddetini arttırmıştır. Ayrıca, korundum ve SiC kristallerinin pikleri de şiddetlerini nispeten arttırmışlardır. 1600°C'ye gelindiğinde ise müllit kristallerinin pik şiddetleri az miktarda düşmesine rağmen yapıda ana faz olarak bulunmaya devam etmiştir. Yapıda az bir miktarda bulunan korundum ve SiC kristallerinin pik şiddetlerinde ise bir miktar artış meydana gelmiştir.



Şekil 3-13 REF 5 kompozitinin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak X-Işınları analizleri

Şekil 3.13'de REF 5 kompozitinin X-Işını difraksiyon desenleri sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak gösterilmiştir. 1500°C'den 1650°C'ye kadar analizi yapılan numunelerde bulunan müllit, silisyum karbür, korundum, spinel ve kuvars pikleri sırasıyla M, S, A, Sp ve Q simgeleri ile gösterilmiştir. 1500°C'de ana faz olan müllit kristalinin pik şiddetlerinde 1550°C'de önemli bir değişiklik meydana

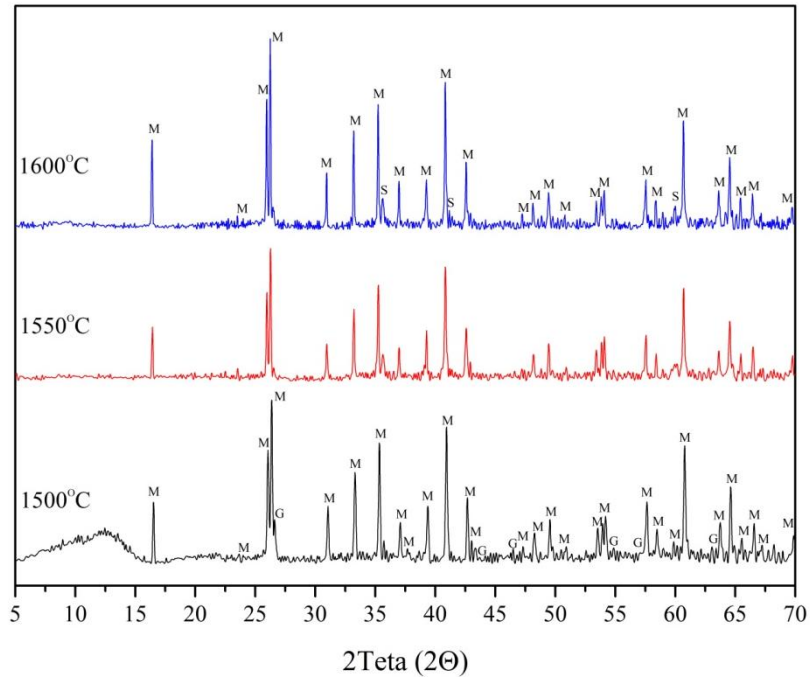
gelmemiş, 1600°C'de bir miktar düşüş gerçekleşmiş ve 1650°C'de şiddetini tekrar arttırarak yapıda varlığını ana kristalin faz olarak sürdürmeye devam etmiştir. 1500°C'de minör faz olarak bulunan korundum kristalleri ise artan sinterleme sıcaklığı ile pik şiddetlerini arttırmış ve 1650°C'ye bakıldığında ana kristalin faza dönüştüğü gözlemlenmiştir. Yapıda minör faz olarak bulunan SiC kristallerinin pik şiddetleri incelendiğinde de 1500°C'den 1650°C'ye kadar SiC kristallerinin miktarında artış gerçekleştiği görülmüştür. Yapıda çok düşük miktarlarda bulunan kuvars ve spinel fazları ise 1500°C'den 1650'ye kadar önemli bir değişikliğe uğramamıştır.



Şekil 3-14 REF 6 kompozitinin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak X-Işınları analizleri

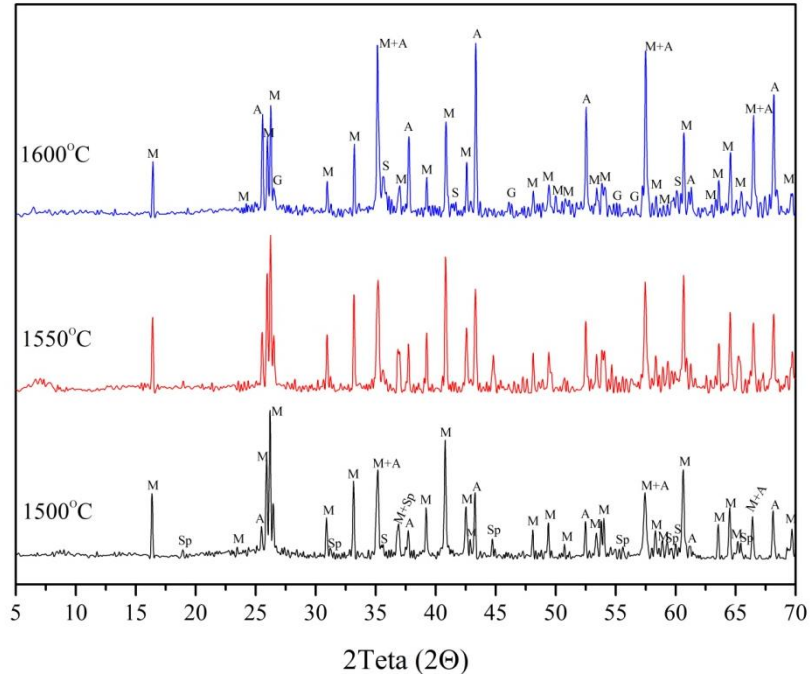
Şekil 3.14'de % 10 grafit-C ve % 5 Si içeren REF 6 kompozitinin X-Işını difraksiyon desenleri sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak gösterilmiştir. 1500°C'den 1650°C'ye kadar analizi yapılan numunelerde bulunan müllit, silisyum karbür, korundum, spinel ve kuvars pikleri sırasıyla M, S, A, Sp ve Q simgeleri ile gösterilmiştir. Yapılan X-ışını kırınım analizi sonucu 1500°C'de ana kristalin fazın müllit olduğu anlaşılmıştır. Müllit fazının yanı sıra az miktarda korundum, kuvars ve SiC fazlarına rastlanmıştır. SiC kristallerinin pik şiddetleri; sıcaklığın 1500°C'den

1650'ye arttırılmasıyla sürekli bir artış göstermiştir. 1500°C'den 1550°C'ye kadar müllit ve kuvars kristallerinin pik şiddetleri artmış, fakat 1550°C'den 1650°C'ye piklerin şiddetleri önemli miktarda azalmıştır ve 1650°C'de yapıda kuvars piklerine rastlanmamıştır. Korundum pikinde ise 1550°C'de önemli bir artış meydana gelmemesine rağmen 1650°C'de şiddetini önemli derecede arttırmıştır. Ayrıca 1650°C'de spinel oluşumu gözlemlenmiştir.



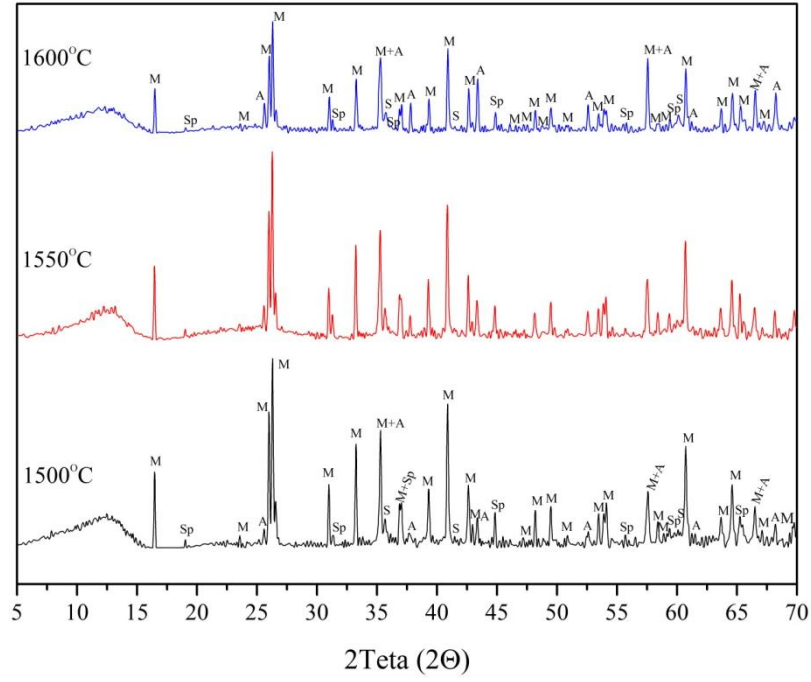
Şekil 3-15 REF 7 kompozitinin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak X-Işınları analizleri

Şekil 3.15'de %5 C ve %5 Si içeren REF 7 kompozitinin X-Işını difraksiyon desenleri sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak gösterilmiştir. 1500°C'den 1600°C'ye kadar analizi yapılan numunelerde bulunan müllit, silisyum karbür ve grafit pikleri sırasıyla M, S ve G simgeleri ile gösterilmiştir. 1500°C ana kristalin faz olan müllitin yanı sıra minör faz olarak grafit piklerine rastlanmıştır. SiC kristallerinin pikleri ilk olarak 1550°C'de gözlemlenmiştir ve artan sinterleme sıcaklığı ile müllit ve SiC piklerinin şiddetleri de artmıştır. 1600°C'ye gelindiğinde ise yapıda sadece müllit ve SiC piklerinin var olduğu gözlemlenmiştir.



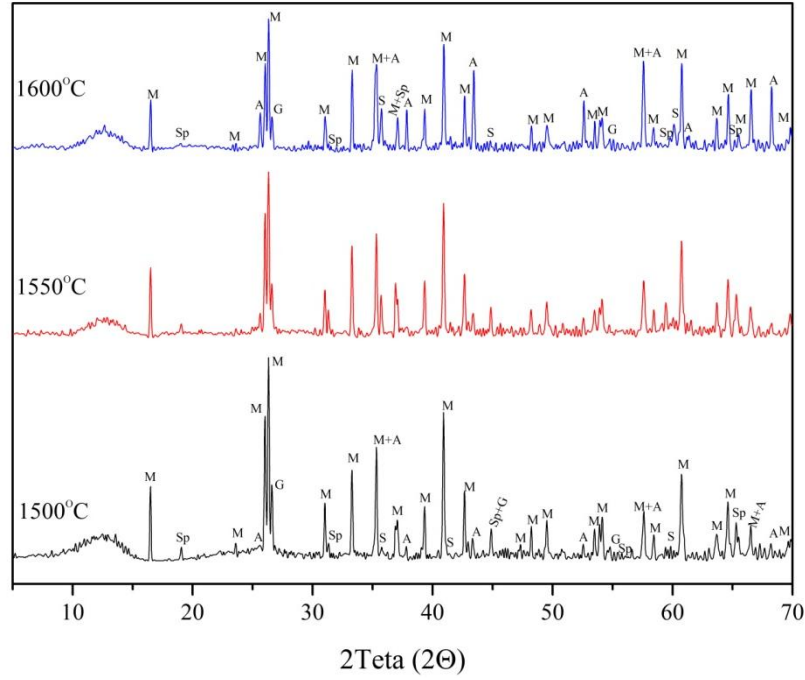
Şekil 3-16 REF 8 kompozitinin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak X-Işınları analizleri

Şekil 3.16'da % 5 grafit-C ve % 5 Al içeren REF 8 kompozitinin X-Işını difraksiyon desenleri sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak gösterilmiştir. 1500°C'den 1600°C'ye kadar analizi yapılan numunelerde bulunan müllit, silisyum karbür, korundum, spinel ve grafit pikleri sırasıyla M, S, A, Sp ve G simgeleri ile gösterilmiştir. 1500°C'de ana kristalin faz olan müllitin yanı sıra bir miktar korundum, SiC ve spinel kristallerine rastlanmıştır. Müllit fazı 1550°C'de bir miktar artmış, 1600°C'de bir miktar azalmıştır ve genel olarak yapıdaki miktarında önemli bir değişiklik olmamıştır. Artan sinterleme sıcaklığı ile korundum ve SiC piklerinin şiddetlerinde azda olsa bir artış meydana gelmiştir. 1550°C'de pik şiddeti bir miktar artan korundumun sinterleme sıcaklığı 1600°C'ye ulaştığında pik şiddetinde önemli bir artış meydana gelmiştir. Yapıda az miktarda bulunan spinel fazı ise sinterleme sıcaklığı arttıkça azalmış ve 1600°C'de ise her hangi bir spinel pikine rastlanmamıştır. 1550°C'de varlığı gözlenen grafit pikinin şiddeti 1600°C'de önemli miktarda azalmıştır.



Şekil 3-17 REF 9 kompozitinin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak X-Işınları analizleri

Şekil 3.17'de % 5 grafit-C, % 2.5 Al ve % 2.5 Si içeren REF 9 kompozitinin X-Işını difraksiyon desenleri sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak gösterilmiştir. 1500°C'den 1600°C'ye kadar analizi yapılan numunelerde bulunan müllit, silisyum karbür, korundum ve spinel pikleri sırasıyla M, S, A ve Sp simgeleri ile gösterilmiştir. 1500°C'de ana kristalin faz olarak bulunan müllit fazının yanı sıra düşük oranda korundum, SiC ve spinel fazlarına rastlanmıştır. Artan sinterleme sıcaklığı ile müllit kristallerinin pik şiddetlerinin azaldığı gözükmemektedir. Korundum, SiC ve spinel fazlarında ise önemli değişim meydana gelmemiştir. 1500°C'den 1600°C'ye çıkıldığında spinel fazının pikleri yaklaşık olarak aynı şiddetlerde saptanmış, korundum fazının piklerinin şiddeti bir miktar artarken SiC fazının pik şiddetleri ise 1550°C'ye kadar bir miktar artmış ve 1600°C'ye çıkıldığında ise bir miktar azalmıştır.



Şekil 3-18 REF 10 kompozitinin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak X-Işınları analizleri

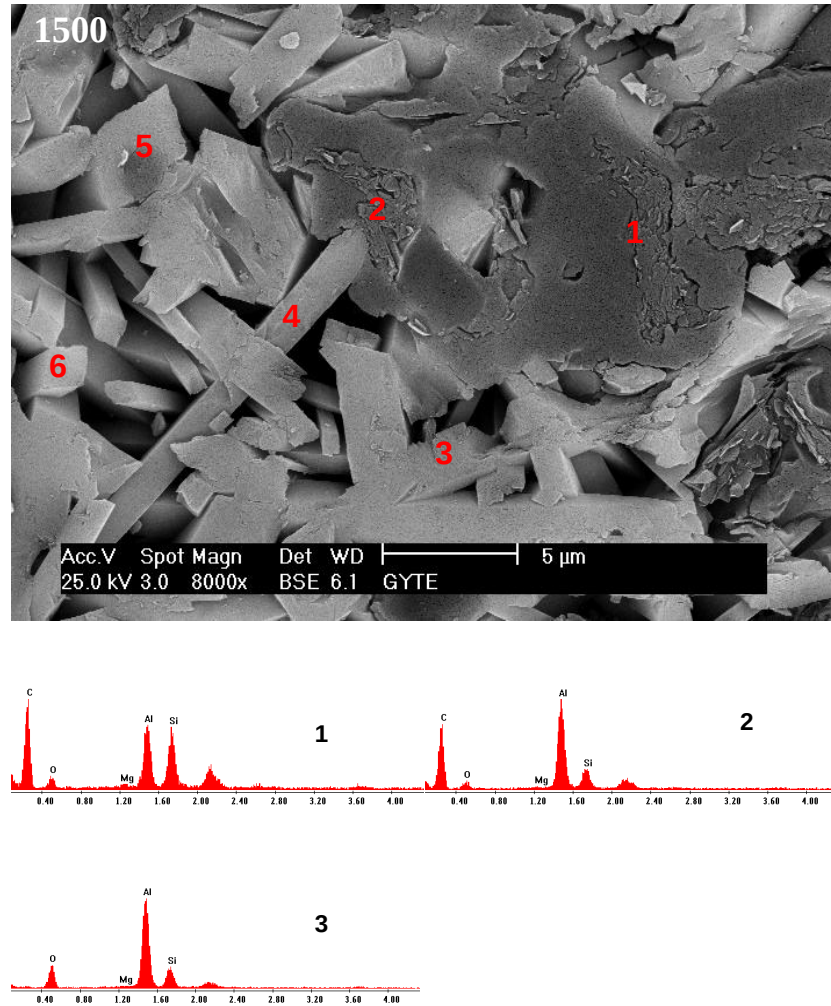
Şekil 3.18'de % 7.5 grafit-C içeren REF 10 kompozitinin X-Işını difraksiyon desenleri sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak gösterilmiştir. 1500°C'den 1600°C'ye kadar analizi yapılan numunelerde bulunan müllit, silisyum karbür, korundum, spinel ve grafit pikleri sırasıyla M, S, A, Sp ve G simgeleri ile gösterilmiştir. 1500°C'de ana kristalin faz olan müllitin yanı sıra korudum, SiC, spinel ve grafit fazları tespit edilmiştir. 1500°C'den 1550'ye çıkıldığında müllit ve spinel fazlarının pik şiddetlerinde önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir. Fakat 1600°C'ye çıkıldığında müllit ve spinel fazlarının pik şiddetlerinin bir miktar azaldığı gözlemlenmiştir. Korundum ve SiC kristal fazlarının pik şiddetleri sıcaklık 1500°C'den 1600°C'ye çıkarken giderek artmıştır. Grafit fazı pik şiddetleri ise 1500°C'den 1600°C'ya çıkıldıkça azalmıştır.

3.6 ENERJİ DAĞILIMLI X-IŞINLARI ANALİZİ

Grafit – C içeren kordiyerit / müllit seramik numunelerin de sinterlemenin mikroyapı oluşumlarına etkisini görmek ve oluşan kristalleri tespit etmek amacı ile

1500°C, 1550°C ve 1600°C'de REF 2 ve REF 7 kompozitlerine; 1500°C ve 1600°C'de ise REF 3, REF 4, REF 5 ve REF 6 kompozitlerine EDX analizi yapılmıştır. Yapılan analizler sonucu elde edilen görüntüler ve EDX desenleri **Şekil 3.19 – Şekil 3.40** arasında verilmiştir.

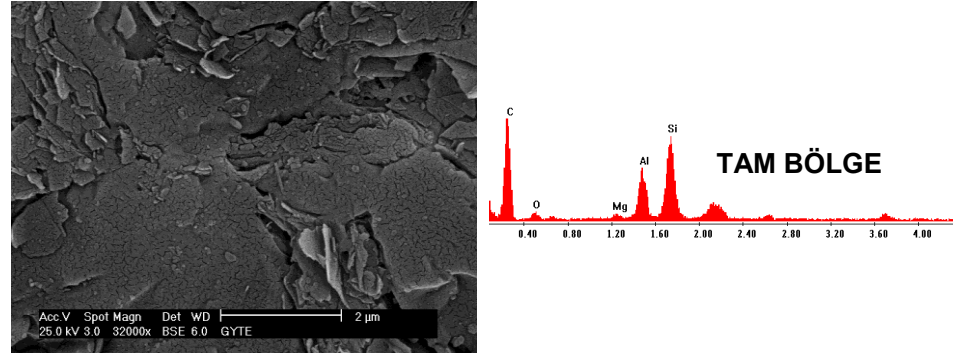
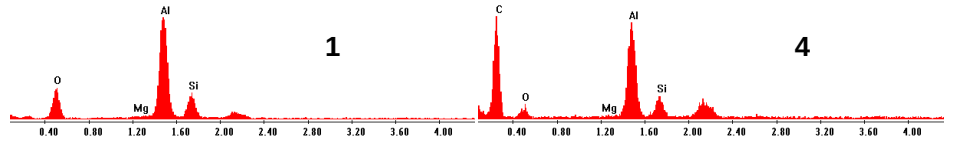
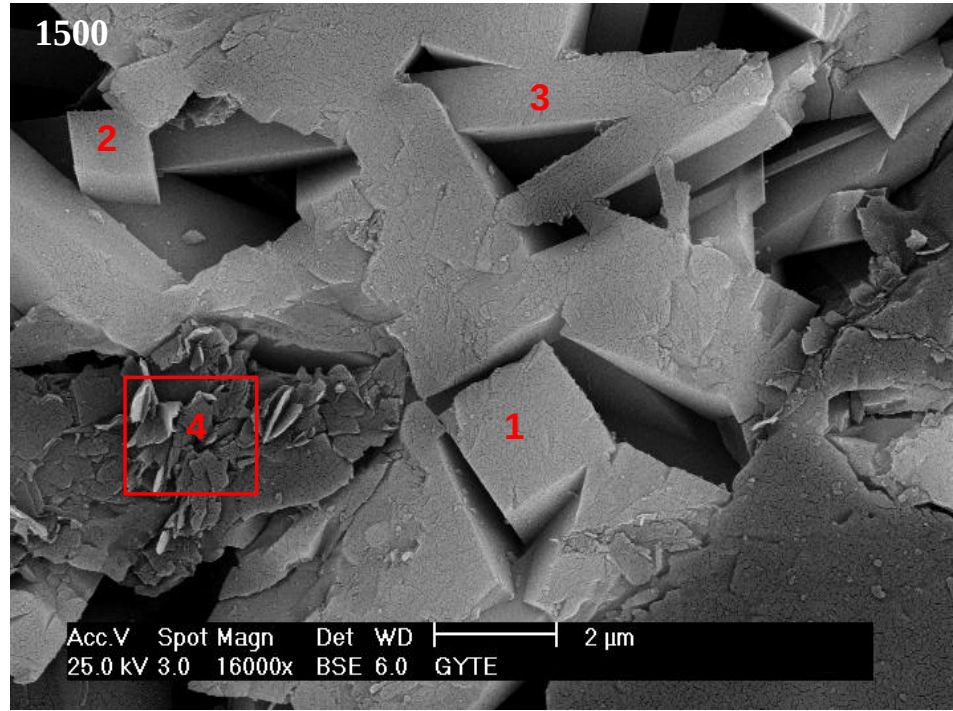
Şekil 3.19 ve **Şekil 3.20**'de % 10 grafit-C içeren REF 2 kompozitinin 1500°C sinterleme sıcaklığında elde edilen numuneleri için EDX analizi görüntüleri ve EDX desenleri verilmiştir.



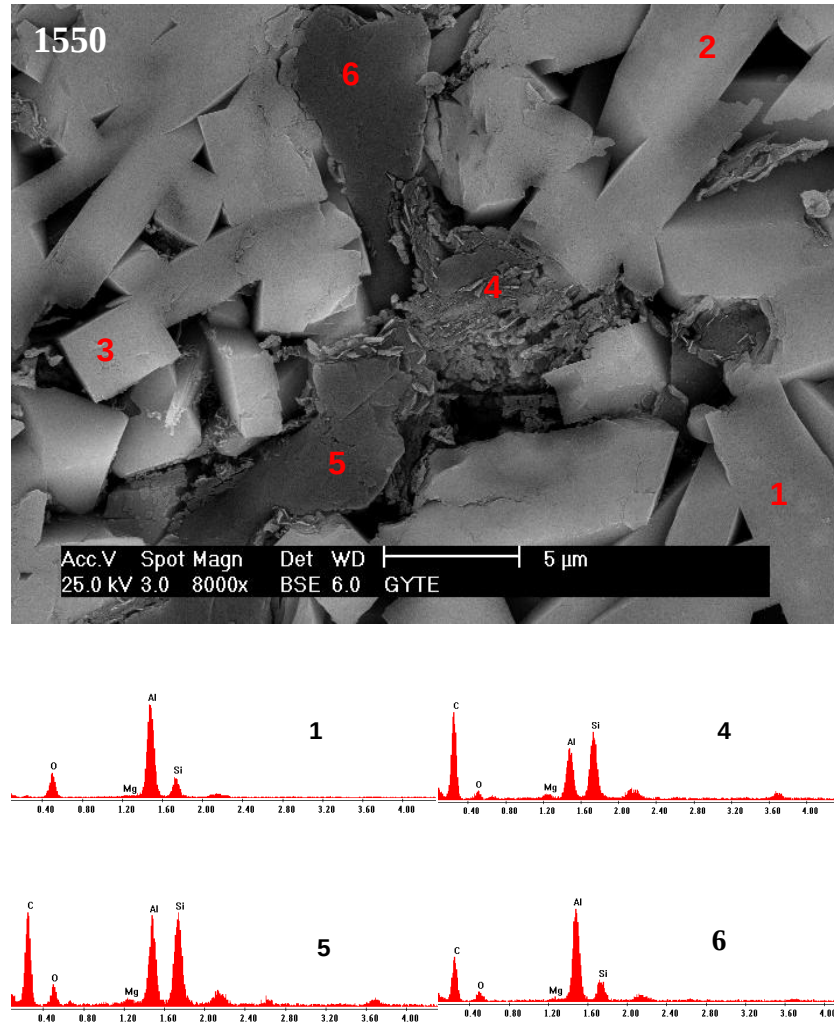
Şekil 3-19 REF 2 kompozitinin 1500°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

Şekil 3.19'da elde edilen görüntülerde 1 numaralı bölgeden alınan, 1. EDX deseni incelendiğinde SiC yapısının meydana geldiği ve bu yapının altında bulunan müllit kristallerinin varlığı nedeniyle indis deseninin müllit ve SiC kristallerine ait olduğu düşünülmüştür. Ayrıca, EDX desenindeki C'a ait pikin şiddetinin yüksek olması SiC oluşturmak üzere reaksiyona girmeyerek kalan kalıntı grafit-C varlığına da işaret etmektedir. 2 numaralı bölgede de 2. EDX desenine bakılarak benzer bir durum söz konusu olduğu ve yapıda SiC kristallerinin ve kalıntı grafit – C'un olabileceği ifade edilebilir. 3, 4, 5 ve 6 numaralı bölgeleri temsil eden 3. EDX deseni göz önünde bulundurularak bu yapıların müllit kristali olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 3.20'de 1, 2 ve 3 numaralı bölgeleri temsil eden 1. EDX deseni incelendiğinde bu yapıların müllit kristalleri olduğu tespit edilmiştir. 4 numaralı bölgeye yapılan bölgesel EDX analizi sonucu elde edilen 4. EDX deseninde O pikinin yok denecek kadar az olması, C pikinin yüksek olması, aynı zamanda Al, Si piklerinin varlığı dolayısıyla bu yapıda Al_4C_3 oluşumundan şüphelenilmiştir. 4 numaralı bölgeden elde edilen görüntü bir kademe daha büyütülerek detaylandırılmış ve tam bölgeden saptanan EDX desenine bakılarak bu yapıda ayrı ayrı SiC ve Al_4C_3 oluşumundan şüphelenilmiştir. SiC oluşumu X-Işınları kırınım deseni analizi ile desteklenirken Al_4C_3 oluşumu X-Işınları kırınım deseni analizi ile desteklenmemiştir. Bunun sebebinin XRD analizinin ölçüm limitlerinden kaynaklandığı ve Al_4C_3 fazlarının miktarının %3'ün altında olduğundan dolayı XRD analizi sonucu saptanamamış olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca yapılan termodinamik çalışmalarda Al_4C_3 oluşumunun indirgeyici ortamda, yüksek sinterleme sıcaklıklarında ve C varlığında söz konusu olduğu belirtilmiştir[Aneziris, 2007; Lee, 2001a; Vandchali, 2008; Lee, 2001b].



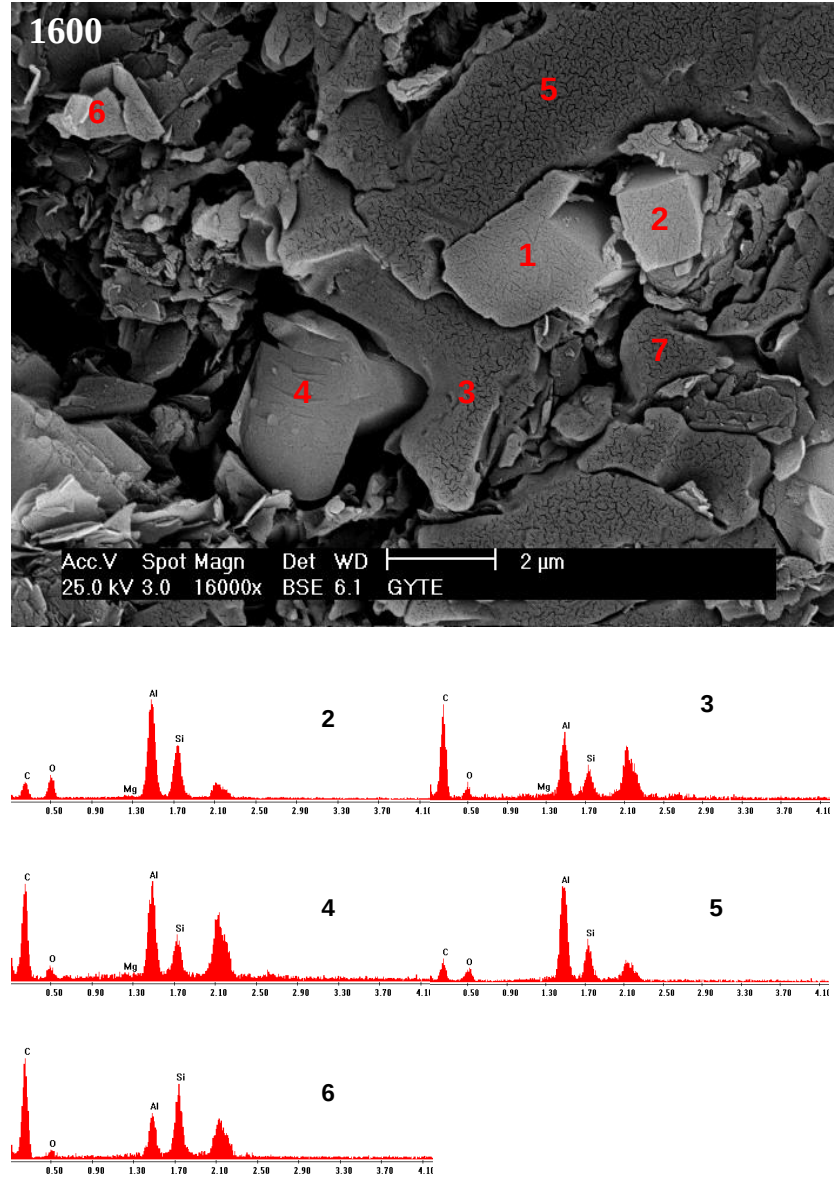
Şekil 3-20 REF 2 kompozitinin 1500°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri



Şekil 3-21 REF 2 kompozitinin 1550°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

Şekil 3.21'de % 10 grafit-C içeren REF 2 kompozitinin 1550°C sinterleme sıcaklığında elde edilen numuneleri için EDX analizi görüntüleri ve EDX desenleri verilmiştir. 1, 2 ve 3 numaralı bölgeleri temsil eden 1. EDX deseninden bu yapıların müllit kristaline ait olduğu tespit edilmiştir. 4 numaralı bölgenin EDX deseninin şekil 3.19 ile benzer şekilde SiC ve XRD analizinde tespit edilememesine rağmen Al_4C_3 yapılarına ait olduğu düşünülmektedir. Görüntüsü alınan bu yapının incelendiğinde morfolojik olarak da bünye içindeki diğer yapılardan farklı olduğu gözükmemektedir. 5 ve 6 numaralı bölgelere bakıldığında ise yapıların sırasıyla SiC, kalıntı grafit – C ve kalıntı grafit – C olduğu bu bölgelerin etrafında ve altına mevcut olan müllit

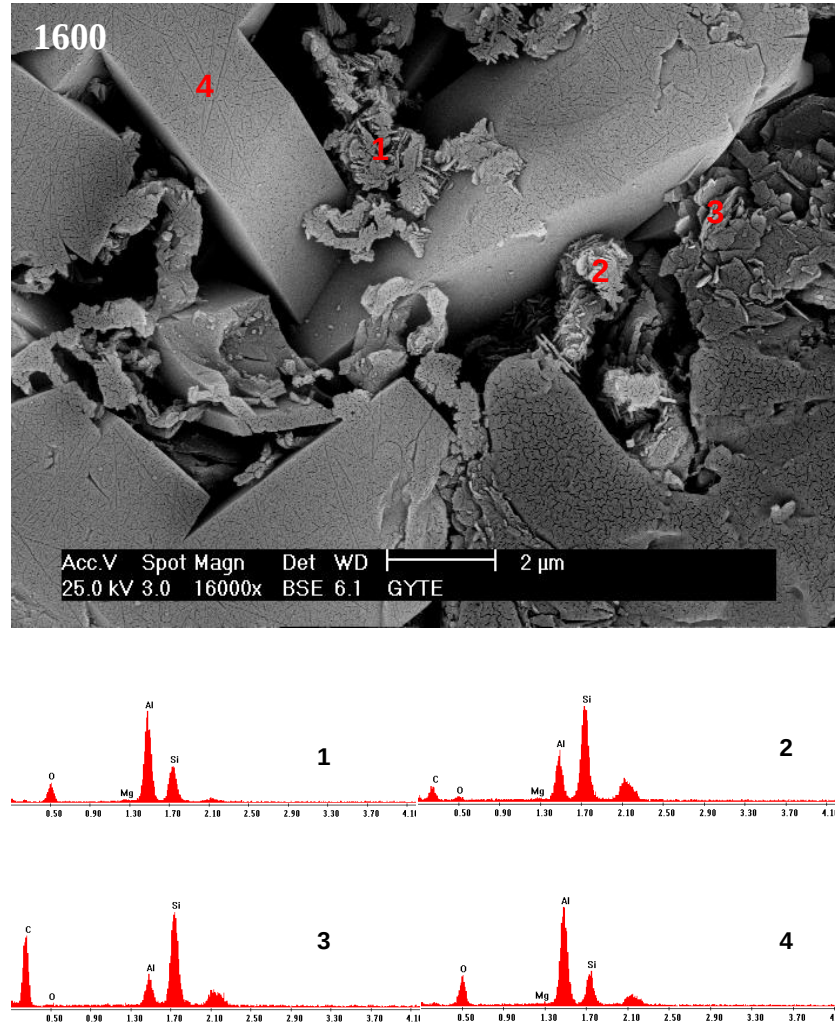
kristallerinin de varlığı ile 5. ve 6. indis deseninin sırasıyla SiC, kalıntı grafit – C, müllit ve kalıntı grafit – C, müllite ait olduğu düşünülmüştür.



Şekil 3-22 REF 2 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

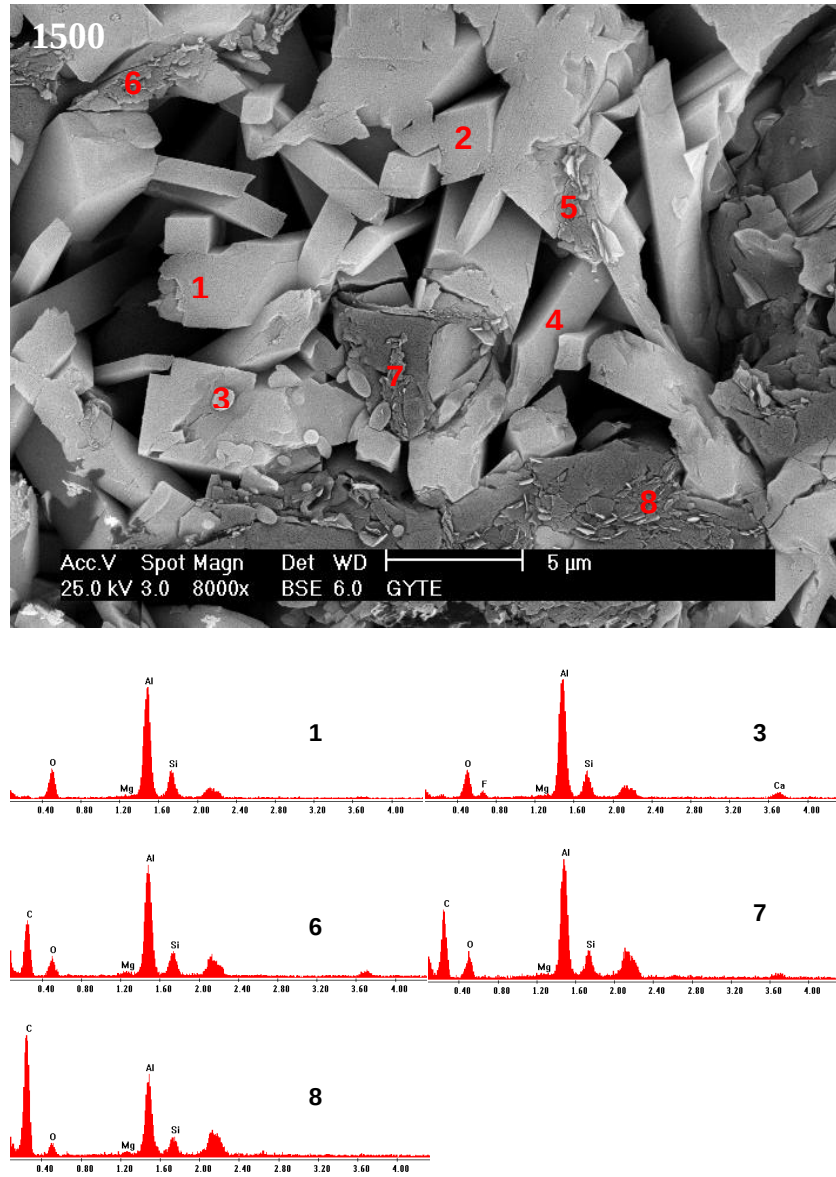
Şekil 3.22 ve **Şekil 3.23**'de REF 2 kompozitinin 1600°C sinterleme sıcaklığında elde edilen numuneleri için EDX analizi görüntüleri ve EDX desenleri verilmiştir.

Şekil 3.22'de 1 ve 2 numaralı bölge 1. EDX deseni ile gösterilmiştir. Bu bölgelerdeki yapıların müllit olduğu ve etrafında SiC ya da kalıntı Si olabileceği düşünülmektedir. 3 numaralı bölgede müllit üzerinde kalıntı grafit – C olduğu 3. EDX desenine bakarak tahmin edilmiştir. 4 numaralı bölgeyi temsil eden 4. EDX desenlerinin müllit üzerine depo edilmiş kalıntı grafit – C kristallerine ait olduğu düşünülmüştür. 5 numaralı bölgeden elde edilen 5. EDX desenine göre bu bölgedeki yapının formunu koruyamayan müllit kristali olduğu tespit edilmiştir. 6. EDX desenine bakarak 6 numaralı bölgenin de SiC ve XRD ile desteklenmemesine rağmen Al_4C_3 yapılarına ait olduğu $1500^{\circ}C$ ve $1600^{\circ}C$ 'de elde edilen EDX desenlerindeki görüntülerle benzer sebeplerden düşünülmüştür.



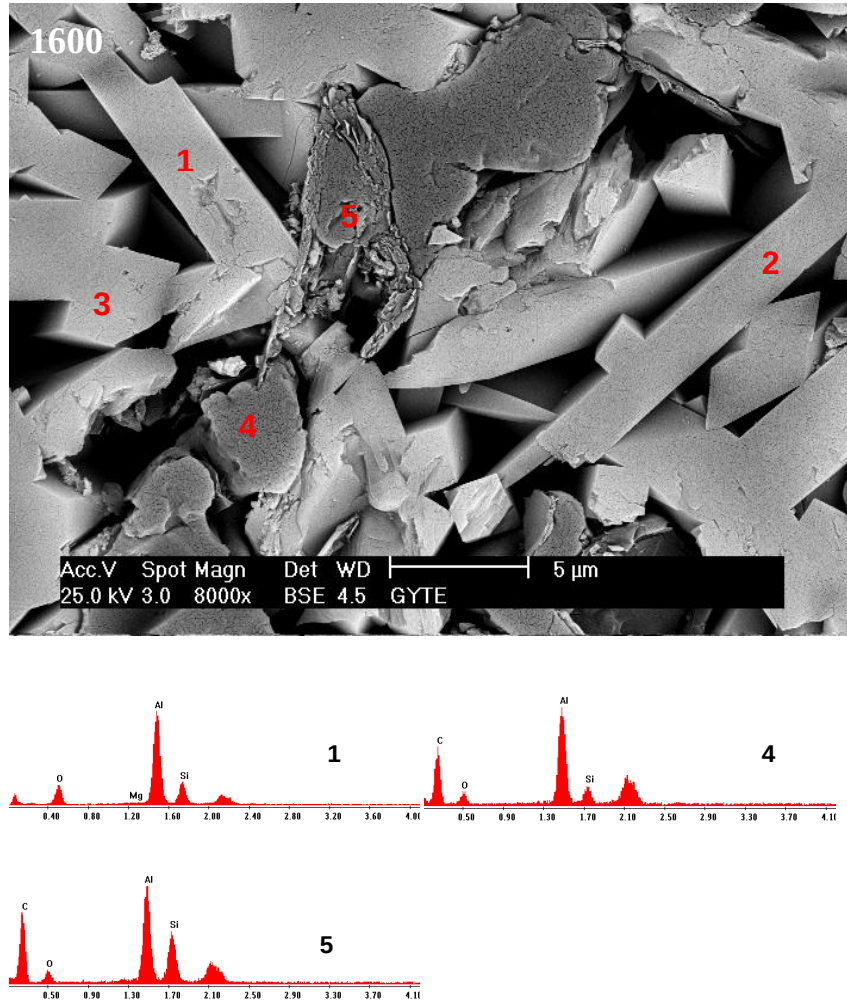
Şekil 3-23 REF 2 kompozitinin $1600^{\circ}C$ 'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

Şekil 3.23'de 1. EDX deseni incelendiğinde 1 numaralı bölgedeki yapının formu bozulmuş veya camsı fazdan gelişen müllit olduğu tahmin edilmiştir. 2 numaralı bölgede ise kalıntı metalik Al ve Si olabileceği ifade edilebilir. 3 numaralı bölgeyi temsil eden 3. EDX desenine ait olan piklerin ise SiC ve düşük miktarda, XRD analizinde tespit edilememesine rağmen Al_4C_3 olduğu kanısına varılmıştır. 4 numaralı bölgeyi temsil eden yapının müllit olduğu 4. EDX desenlerinden tespit edilmiştir.

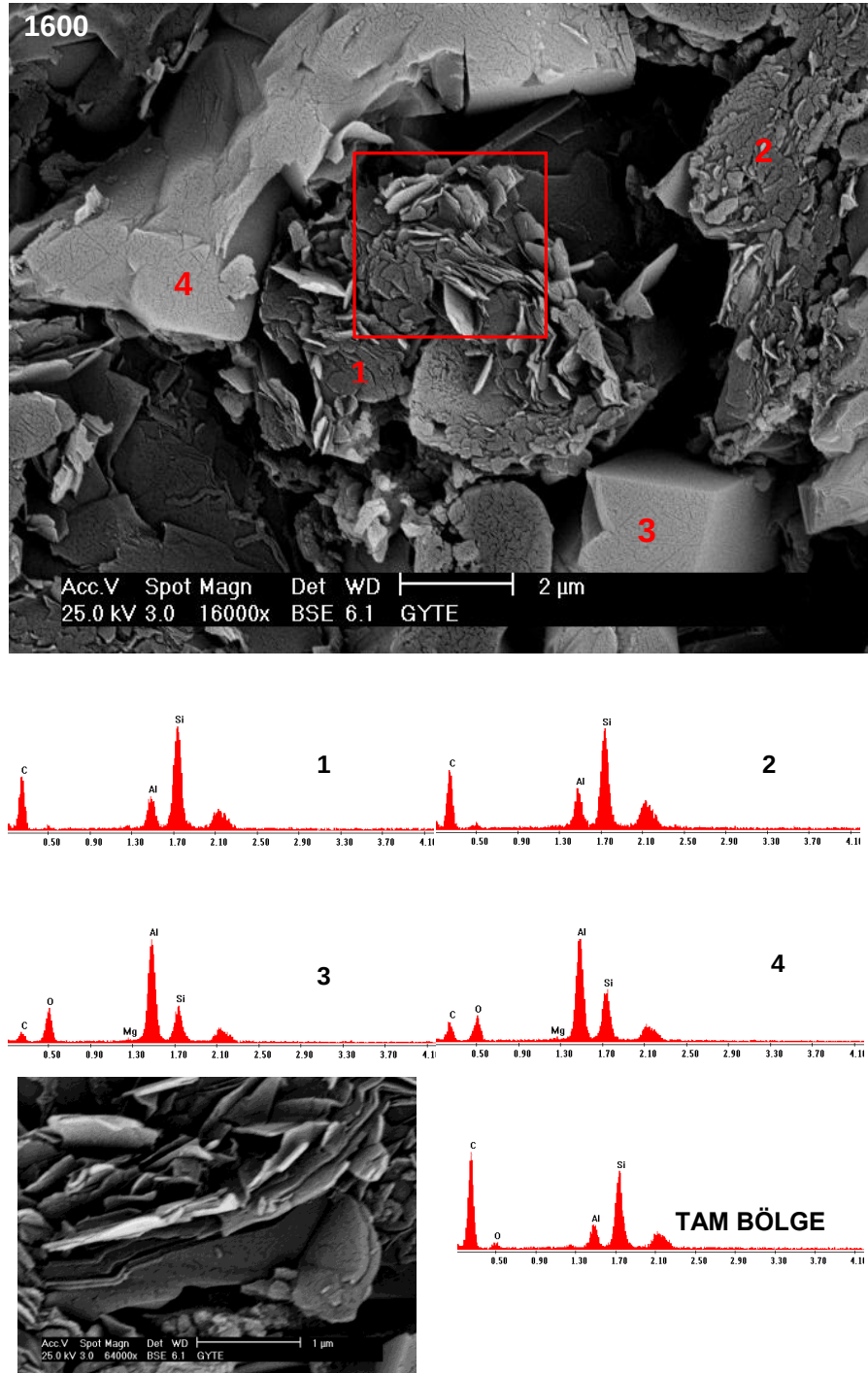


Şekil 3-24 REF 3 kompozitinin 1500°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

Şekil 3.24'de % 15 grafit – C içeren REF 3 kompozitinin 1500°C sinterleme sıcaklığında elde edilen numuneleri için EDX analizi görüntüleri ve EDX desenleri verilmiştir. 1, 2, 3, 4 ve 5 numaralı bölgeleri temsil eden 1. ve 3. EDX desenleri göz önünde bulundurularak yapıların müllit kristaline ait olduğu tespit edilmiştir. 6 ve 7 numaralı bölgeleri temsil eden 6. ve 7. EDX deseninden yüksek C varlığında kararlılığını koruyan müllit ile etkileşimde Al_4C_3 kristallerine ait olduğu düşünülmüştür. Bu bölgede de daha önce bahsedildiği gibi Al_4C_3 kristallerinin miktarının % 3'ün altında olmasından dolayı XRD'de saptanamadığı düşünülmüştür. 8 numaralı bölgede ise çevredeki Al_2O_3 ile etkileşimde serbest grafit – C olduğu tahmin edilmiştir.



Şekil 3-25 REF 3 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

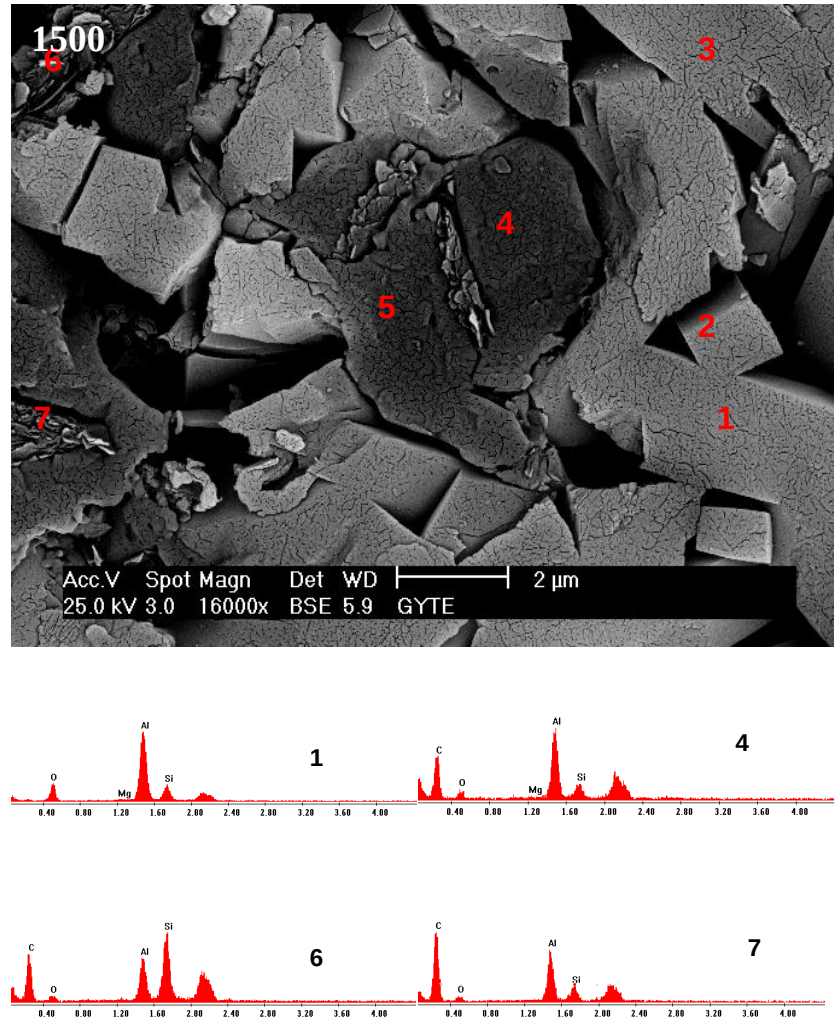


Şekil 3-26 REF 3 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

Şekil 3.25 ve Şekil 3.26'de % 15 grafit – C içeren REF 3 kompozitinin 1600°C sinterleme sıcaklığında elde edilen numuneleri için EDX analizi görüntüleri ve EDX desenleri verilmiştir.

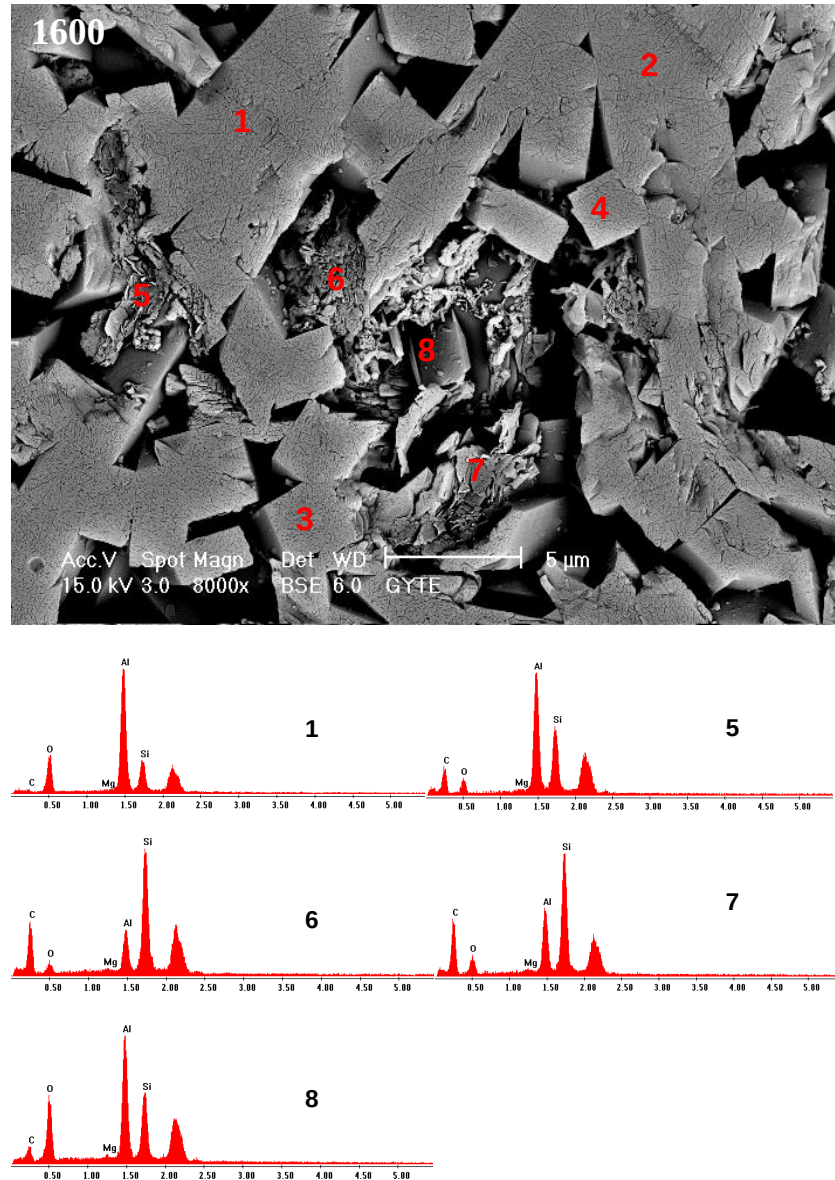
Şekil 3.25'de 1. EDX deseninden 1,2 ve 3 numaralı bölgelerdeki yapıların müllit olduğu tespit edilmiştir. 4 numaralı bölgeyi temsil eden 4. EDX deseninden bu bölgede ayrı ayrı SiC ve Al_4C_3 kristallerine ait olduğu ifade edilebilir. SiC oluşumu X-Işınları kırınım deseni analizi ile desteklenirken Al_4C_3 oluşumu X-Işınları kırınım deseni analizi ile desteklenmemiştir. Bunun sebebinin de benzer şekilde XRD analizinin ölçüm limitlerinden kaynaklandığı ve Al_4C_3 fazlarının miktarının %3'ün altında olduğundan dolayı XRD analizi sonucu saptanamamış olabileceği düşünülmüştür. 5 numaralı bölgede ise 5. EDX deseni göz önünde bulundurularak müllit üzerinde gelişmiş SiC yapılarının var olduğu düşünülmüştür.

Şekil 3.26'da 1 ve 2 numaralı bölgeleri temsil eden 1. ve 2. EDX desenleri incelendiğinde; O pikinin yok denecek kadar az olması, C pikinin yüksek olması, aynı zamanda Al, Si piklerinin varlığı dolayısıyla bu yapıda Al_4C_3 oluşumundan şüphelenilmiştir. SiC oluşumu X-Işınları kırınım deseni analizi ile desteklenirken Al_4C_3 oluşumu X-Işınları kırınım deseni analizi ile desteklenmemiştir. Bunun sebebinin XRD analizinin ölçüm limitlerinden kaynaklandığı ve Al_4C_3 fazlarının miktarının %3'ün altında olduğundan dolayı XRD analizi sonucu saptanamamış olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca yapılan termodinamik çalışmalarda Al_4C_3 oluşumunun indirgeyici ortamda, yüksek sinterleme sıcaklıklarında ve C varlığında söz konusu olduğu belirtilmiştir[Aneziris, 2007; Lee, 2001a; Vandchali, 2008; Lee, 2001b]. 3 ve 4 numaralı bölgelerdeki yapıların 3. ve 4. EDX desenleri incelendiğinde ise müllit kristallerine ait oldukları tespit edilmiştir. 1 numaralı bölge civarına yapılan büyütme ile elde edilen yeni bölgeye tam bölge taraması yapıldığında EDX deseninden bu bölgede SiC kristallerinin varlığı tespit edilmiştir.



Şekil 3-27 REF 4 kompozitinin 1500°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

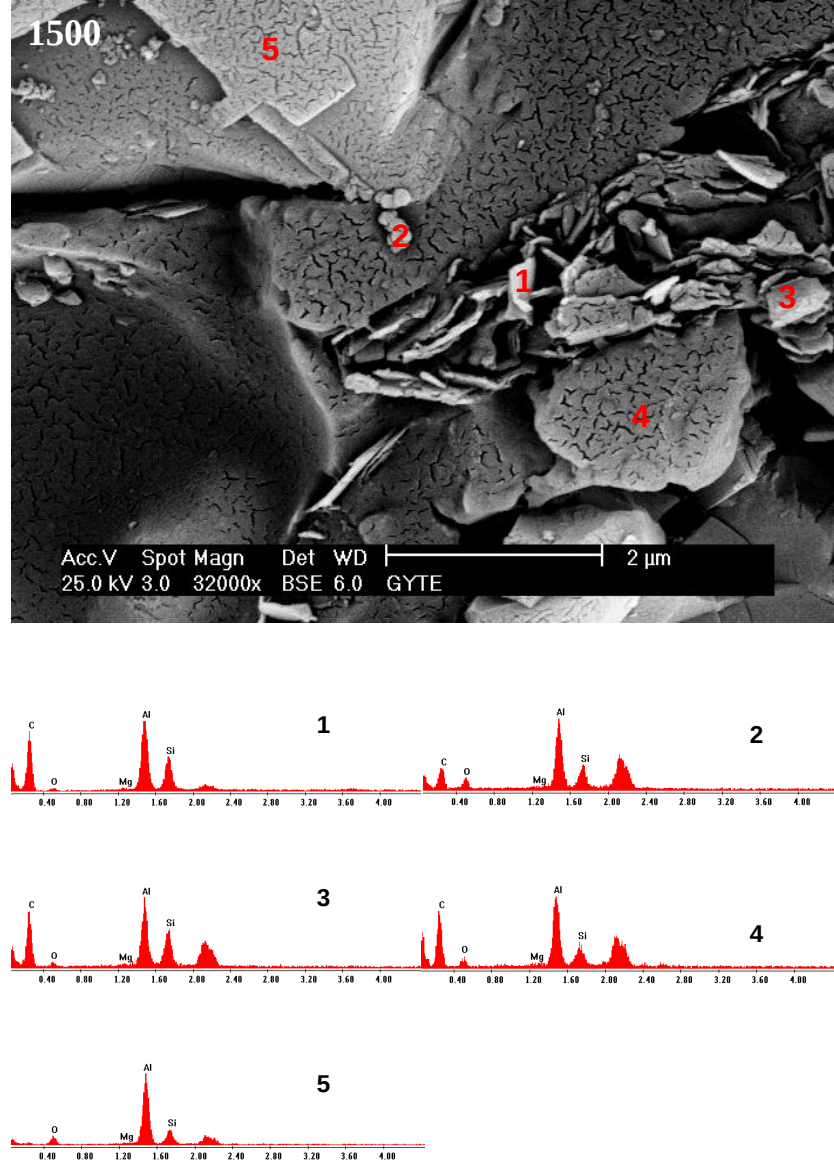
Şekil 3.27'de % 5 grafit – C içeren REF 4 kompozitinin 1500°C sinterleme sıcaklığında elde edilen numuneleri için EDX analizi görüntüleri ve indis desenleri verilmiştir. 1, 2 ve 3 numaralı bölgelerini gösteren 1. EDX desenlerinden bu bölgelerin müllit kristali olduğu anlaşılmıştır. 4. EDX deseni göz önünde bulundurularak 4 ve 5 numaralı bölgelerin kalıntı Al_2O_3 üzerine deposit olmuş grafit-C yada SiC olabileceği ifade edilebilir. 6 numaralı bölgeye ait EDX deseninden bu bölgenin SiC kristallerine ait olduğu ve yapının çevresinde müllit kristalleri olduğu tahmin edilmiştir. 7. EDX deseni incelendiğinde ise bu bölgede yüksek sıcaklıkta Al varlığı ve redükleyici ortamdan dolayı Al_4C_3 oluşmuş olabileceğinden şüphelenilmiştir. Bu bölgedeki Al_4C_3 oluşumu da XRD analizi ile desteklenmemiştir.



Şekil 3-28 REF 4 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

Şekil 3.28'de % 5 grafit – C içeren REF 4 kompozitinin 1600°C sinterleme sıcaklığında elde edilen numuneleri için EDX analizi görüntüleri ve EDX desenleri verilmiştir. 1, 2, 3 ve 4 numaralı bölgelerin müllit kristaline ait olduğu 1. EDX deseninden tespit edilmiştir. 5 numaralı bölgeye ait olan 5. EDX deseni müllitten etkilenmiş ve üzerinde birikmiş SiC kristallerine rastlanmıştır. 6 ve 7 numaralı bölgelerde ise SiC kristalleri ve çevresindeki müllit kristallerinden 6. ve 7. EDX deseninin elde edildiği düşünülmüştür. 8 numaralı bölgenin ise kırılmış müllit

kristaline ait olduğu ve bu bölgenin çevresinde de C kalıntıları bulunduğu 8. indis deseninden anlaşılmıştır.

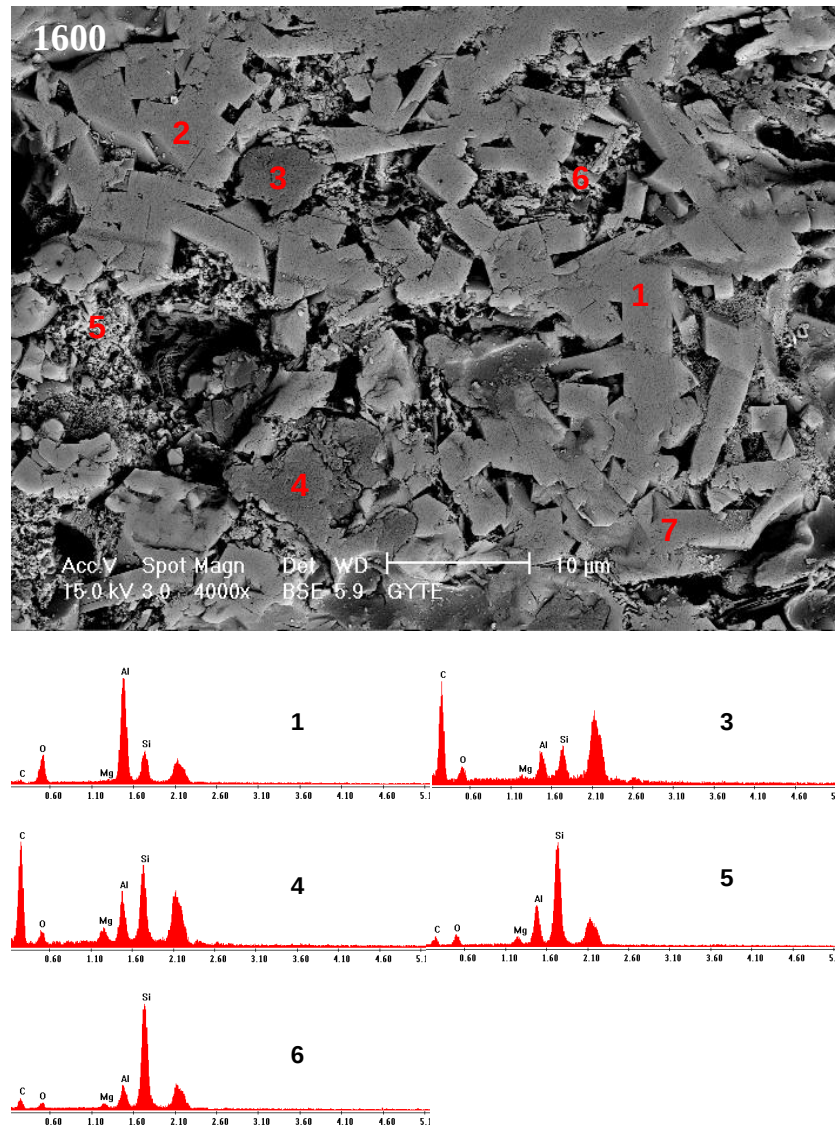


Şekil 3-29 REF 5 kompozitinin 1500°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

Şekil 3.29'da % 10 grafit – C ve % 5 Al içeren REF 5 kompozitinin 1500°C sinterleme sıcaklığında elde edilen numuneleri için EDX analizi görüntüleri ve EDX desenleri verilmiştir. 1. ve 3. EDX desenleri göz önünde bulundurularak 1 ve 3 numaralı bölgelerde ayrı ayrı SiC ve Al_4C_3 oluşumundan şüphelenilmiştir. SiC fazının varlığı XRD ile desteklenirken Al_4C_3 fazının varlığı desteklenmemiştir. 2

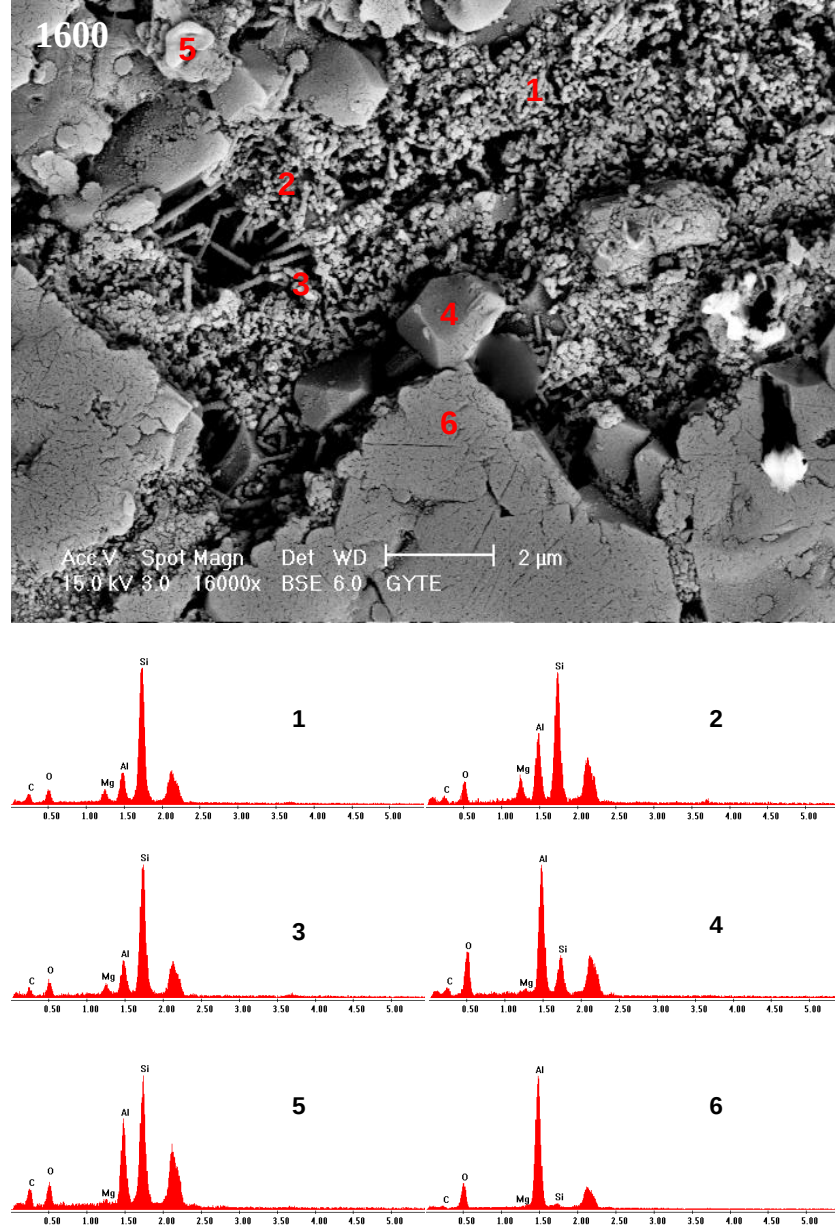
numaralı bölgenin 2. EDX deseninden kalıntı Al_2O_3 olduğu ve etraftaki C ile etkileşimde olduğu düşünülmüştür. 4 numaralı bölgede bozunmaya uğramış müllit ve üzerinde SiC kristallerinin oluşmuş olabileceği ifade edilmiştir. 5 numaralı bölgenin ise 5. EDX deseninden müllit kristaline ait olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 3.30 ve Şekil 3.31'de % 10 grafit – C ve % 5 Al içeren REF 5 kompozitinin 1600°C sinterleme sıcaklığında elde edilen numuneleri için EDX analizi görüntüleri ve EDX desenleri verilmiştir.



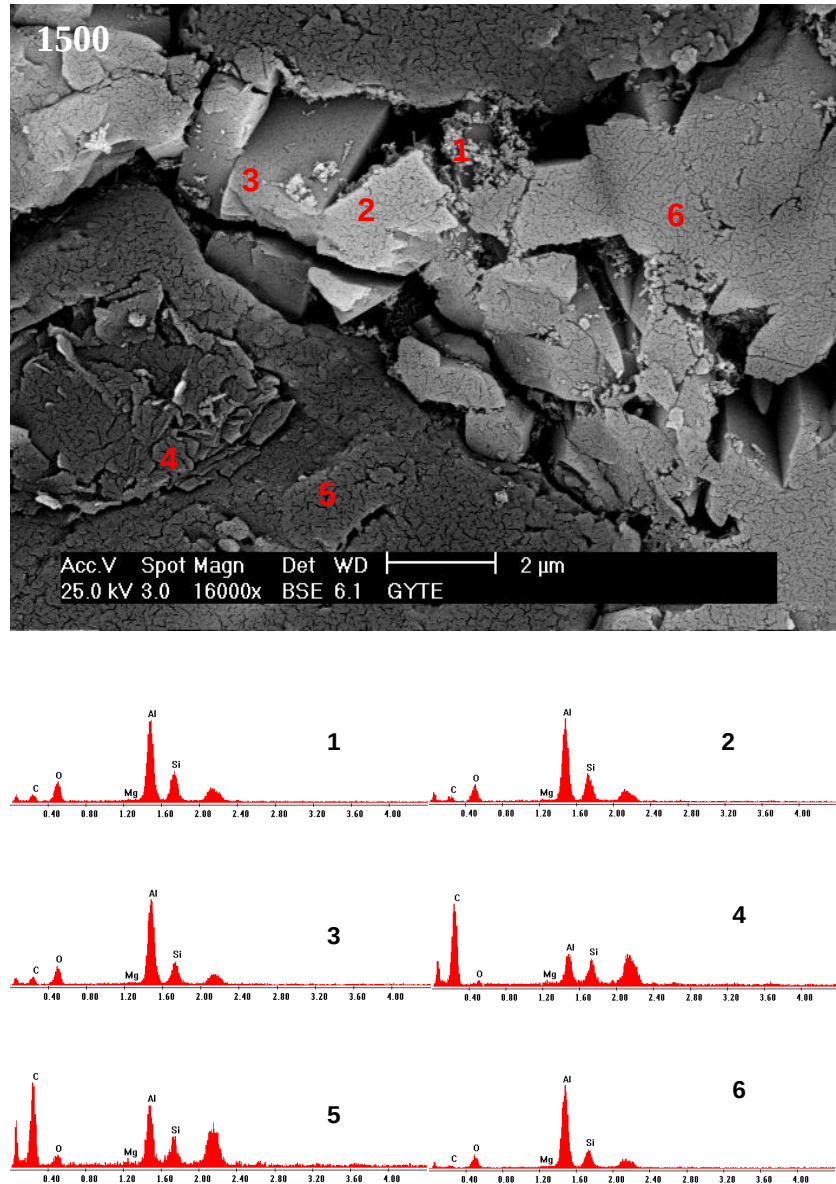
Şekil 3-30 REF 5 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

Şekil 3.30'da 1, 2 ve 7 numaralı bölgelerin 1. EDX desenine bakılarak müllit kristali oldukları tespit edilmiştir. 3 ve 4 numaralı bölgelerde ise 3. ve 4. EDX desenine bakılarak ortam gereği bozunuma uğraya müllit ve çevresinde spinel oluşmuş olabileceği tahmin edilmiştir. 5 ve 6 numaralı bölgelerde ise 5. EDX desenine bakılarak müllit ve spinel varlığından bahsedilebilir.



Şekil 3-31 REF 5 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

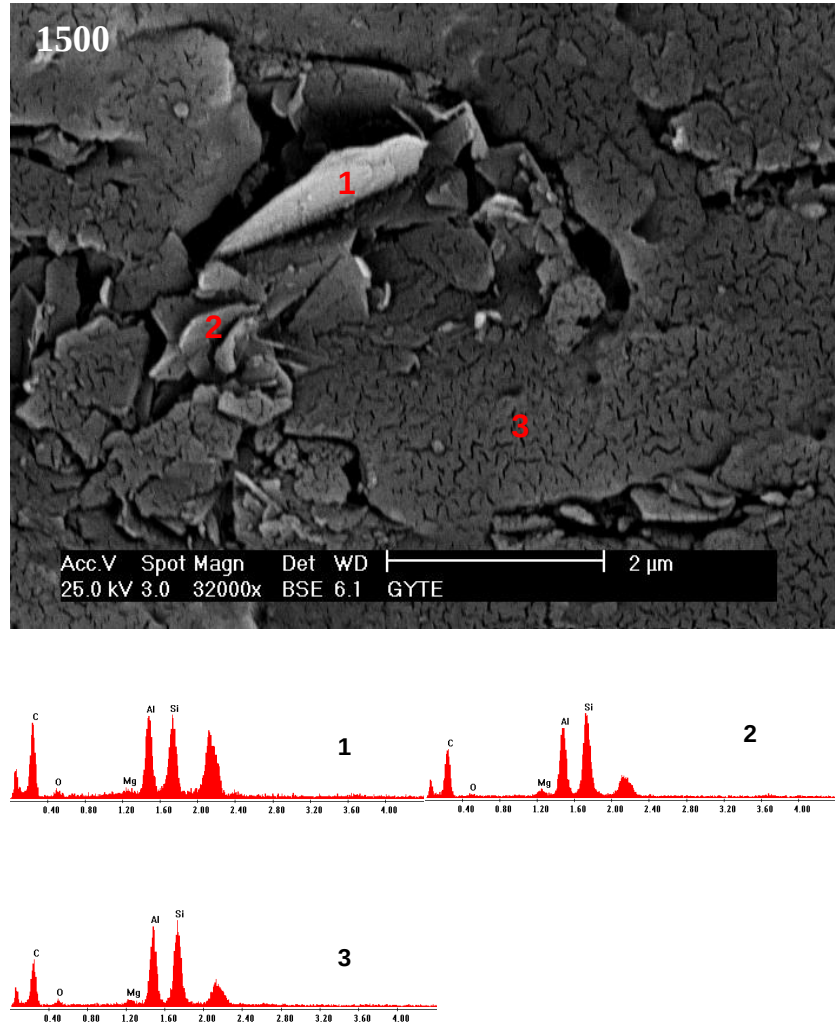
Şekil 3.31'de 1, 2 ve 3 numaralı bölgelere ait olan 1., 2. ve 3. EDX desenleri incelenerek bu bölgelerde spinel ve SiC oluşumu tespit edilmiştir. 4 numaralı bölgeden elde edilen 4. EDX deseni bölgede müllit olduğunu ve etraftaki C'larla etkileşimde olduğunu ifade eder. 5 numaralı bölgelerde müllit ve SiC kristallerine rastlanmıştır. 6 numaralı bölgelerin EDX desenlerine bakıldığında ise bu bölgelerde korundum meydana geldiği söylenebilir.



Şekil 3-32 REF 6 kompozitinin 1500°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

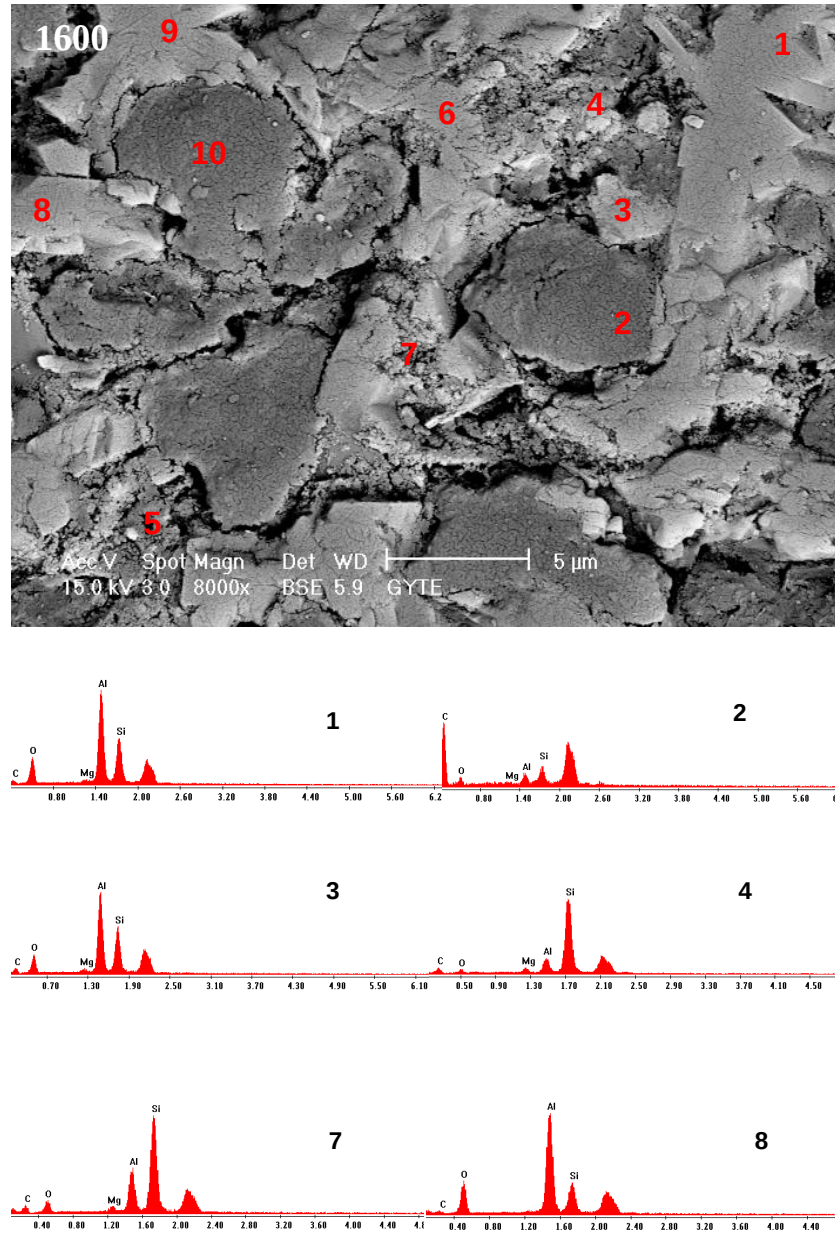
Şekil 3.32 ve Şekil 3.33'de % 10 grafit – C ve % 5 Si içeren REF 6 kompozitinin 1500°C sinterleme sıcaklığında elde edilen numuneleri için EDX analizi görüntüleri ve EDX desenleri verilmiştir.

Şekil 3.32'de 1, 2 ve 3 numaralı bölgelerin EDX desenlerinden müllit kristalleri olduğu söylenebilir. 4 numaralı bölgede Al ve Si eşdeğer piklere sahiptir ve C pik şiddetinin yüksek olmasından dolayı bu bölgede ayrı ayrı SiC ve Al_4C_3 oluşumundan şüphelenilmektedir. Al_4C_3 fazının varlığı XRD ile desteklenmemiştir. 5 numaralı bölgede müllit üzerine depozit olmuş kalıntı C ve 6 numaralı bölgede müllit kristali bulunduğu sırasıyla 5. ve 6. EDX desenlerinden tespit edilmiştir.



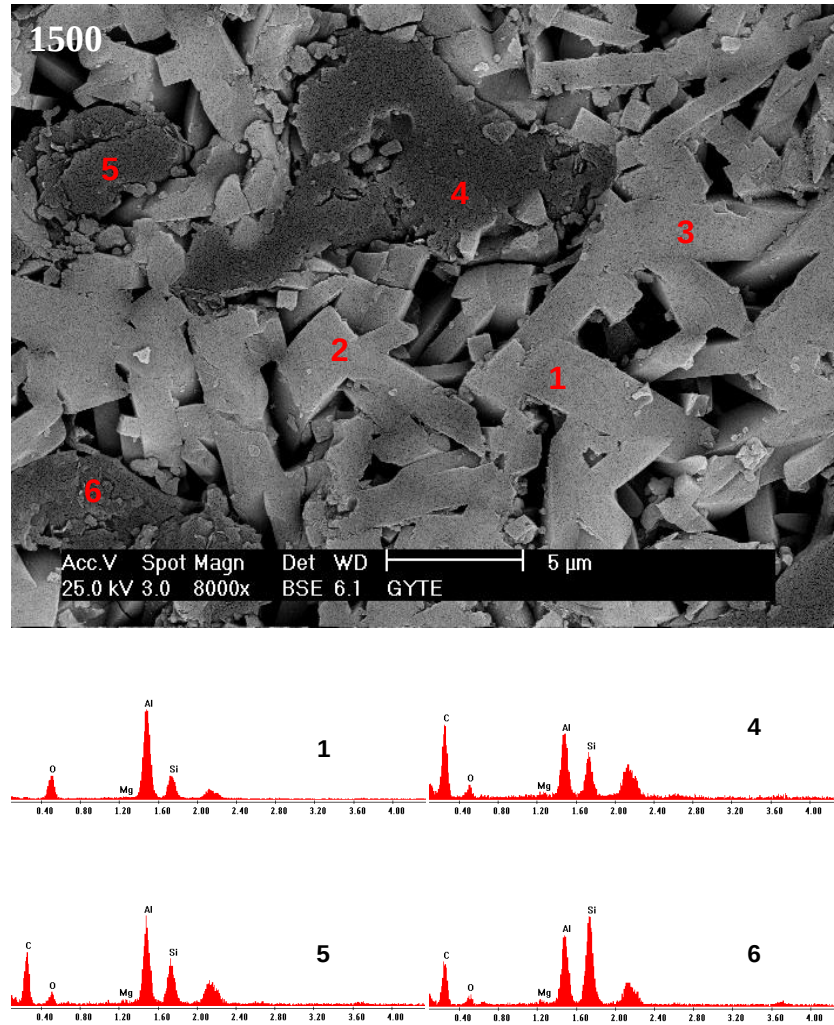
Şekil 3-33 REF 6 kompozitinin 1500°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

Şekil 3.33'de 1 numaralı bölgede 1. EDX deseni göz önünde bulundurularak SiC ve Al_4C_3 kristallerinin varlığından şüphelenilmektedir. SiC fazının varlığı XRD ile desteklenirken Al_4C_3 fazının varlığı desteklenmemiştir. 2 ve 3 numaralı bölgelerde de 1 numaralı bölge ile benzer şekilde SiC ve Al_4C_3 kristallerinin varlığından şüphelenilmiş ya da bu bölgelerin bozunmaya uğramış müllit üzerine depozit olmuş C olabileceği düşünülmüştür.



Şekil 3-34 REF 6 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

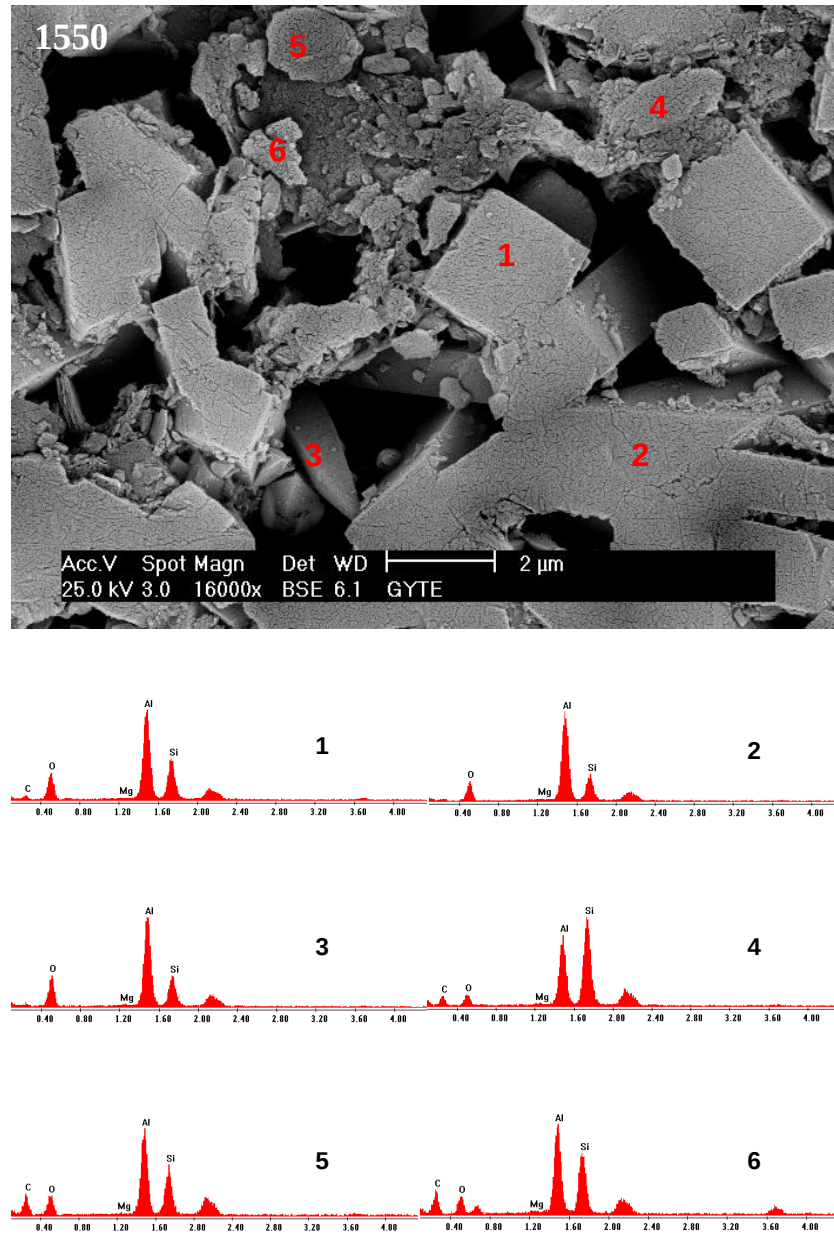
Şekil 3.34'de % 10 grafit – C ve % 5 Si içeren REF 6 kompozitinin 1600°C sinterleme sıcaklığında elde edilen numuneleri için EDX analizi görüntüleri ve EDX desenleri verilmiştir. 1, 3, 7 ve 8 numaralı bölgelerin EDX desenleri incelendiğinde müllit kristallerine ait olduğu tespit edilmiştir. 2 numaralı bölgeye ait 2. EDX desenine göre bu bölgede müllit üzerine depozit olmuş C veya SiC varlığından söz edilebilir. 4, 5 ve 6 numaralı bölgeleri gösteren 4. EDX deseni kalıntı kuvars piklerini ifade eder.



Şekil 3-35 REF 7 kompozitinin 1500°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

Şekil 3.35'de % 5 grafit – C ve % 5 Si içeren REF 7 kompozitinin 1500°C sinterleme sıcaklığında elde edilen numuneleri için EDX analizi görüntüleri ve EDX

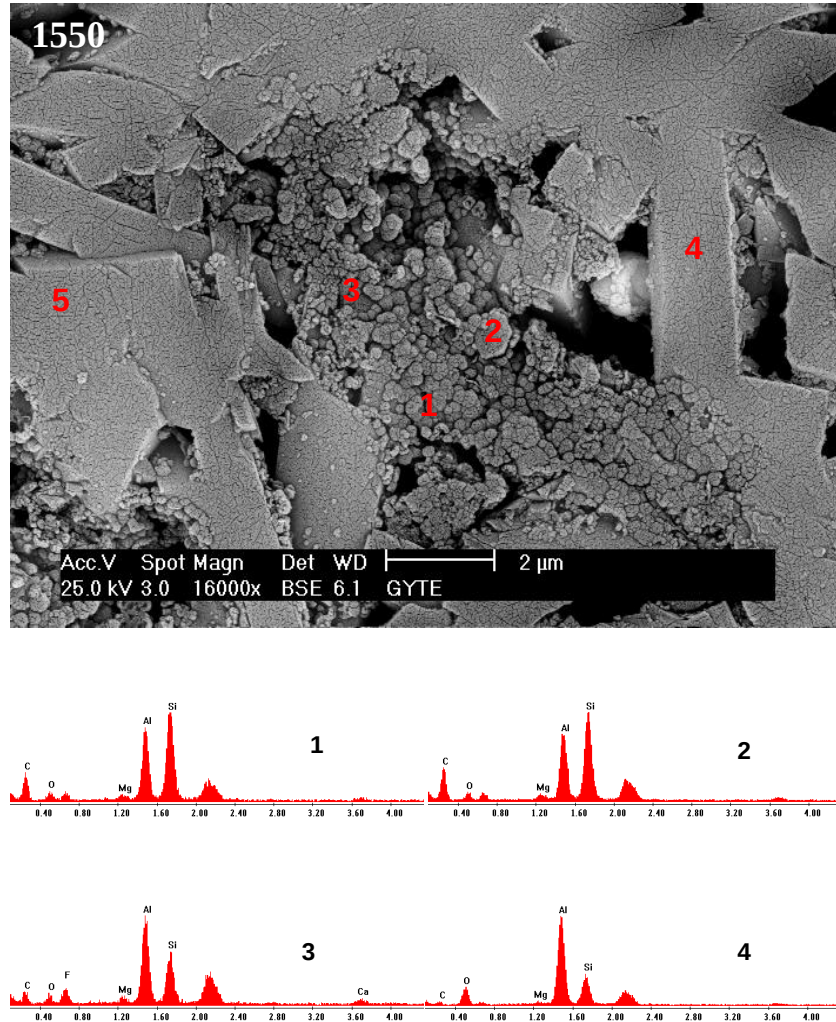
desenleri verilmiştir. 1, 2 ve 3 numaralı bölgelerden alınan 1. EDX deseni bu bölgelerin müllit fazına ait olduğunu gösterir. 4 ve 5 numaralı bölgelerden alınan EDX deseni göz önünde bulundurularak bu bölgelerde müllitten etkilenmiş SiC ve Al_4C_3 fazlarının bulunduğu şüphelenilmiştir. Al_4C_3 fazlarının varlığı XRD analizi ile desteklenmemiştir. Ayrıca 6 numaralı bölgede de SiC ve Al_4C_3 fazlarının varlığından şüphelenilmiştir.



Şekil 3-36 REF 7 kompozitinin 1550°C 'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

Şekil 3.36 ve Şekil 3.37'de % 5 grafit – C ve % 5 Si içeren REF 6 kompozitinin 1550°C sinterleme sıcaklığında elde edilen numuneleri için EDX analizi görüntüleri ve EDX desenleri verilmiştir.

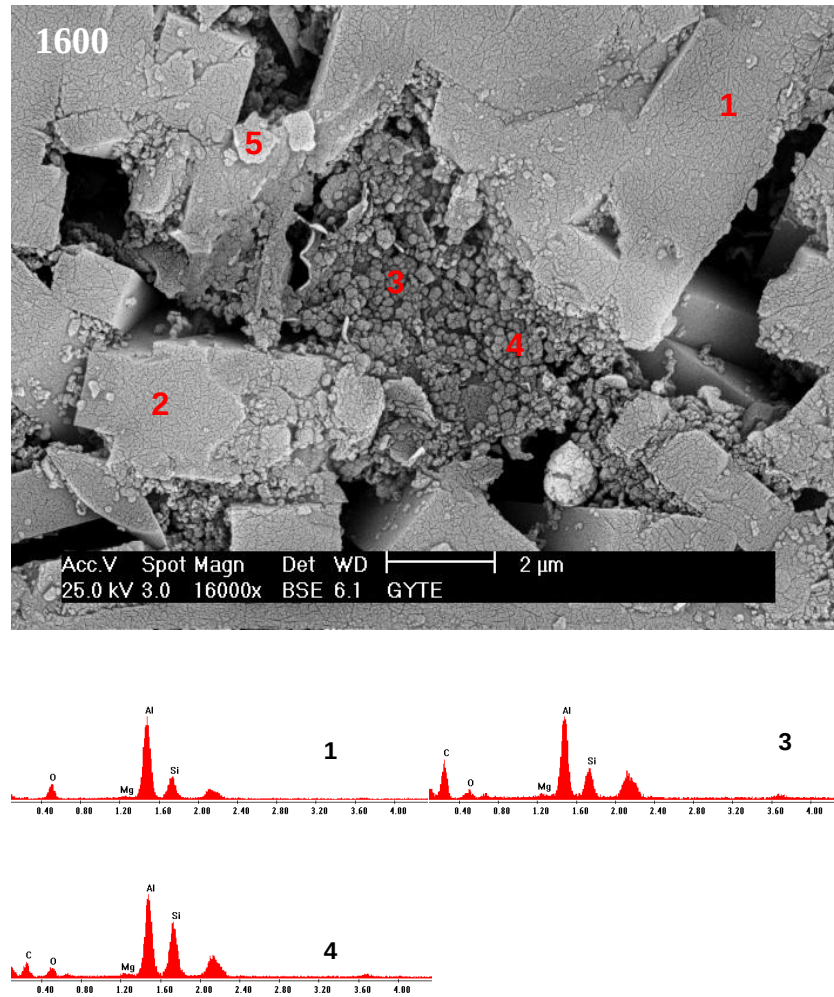
Şekil 3.36'da 1, 2 ve 3 numaralı bölgelerde müllit kristallerinin varlığı 1., 2. ve 3. EDX desenleri ile tespit edilmiştir. 4 numaralı bölgede ise 4. EDX desenine bakarak müllit kristalleri üzerine depozit olmuş kalıntı C'lerden bahsedilebilir. 5 ve 6 numaralı bölgelerde müllit üzerine depozit olmuş kalıntı C veya SiC bulunduğu 5. ve 6. EDX desenlerine bakılarak düşünülmüştür.



Şekil 3-37 REF 7 kompozitinin 1550°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

Şekil 3.37'de 1 ve 2 numaralı bölgelerde müllit üzerine depozit olmuş SiC oluşumu 1. ve 2. EDX desenlerinden görülmüştür. 3 ve 4 numaralı bölgelerin ise müllit olduğu EDX desenlerinden tespit edilmiştir.

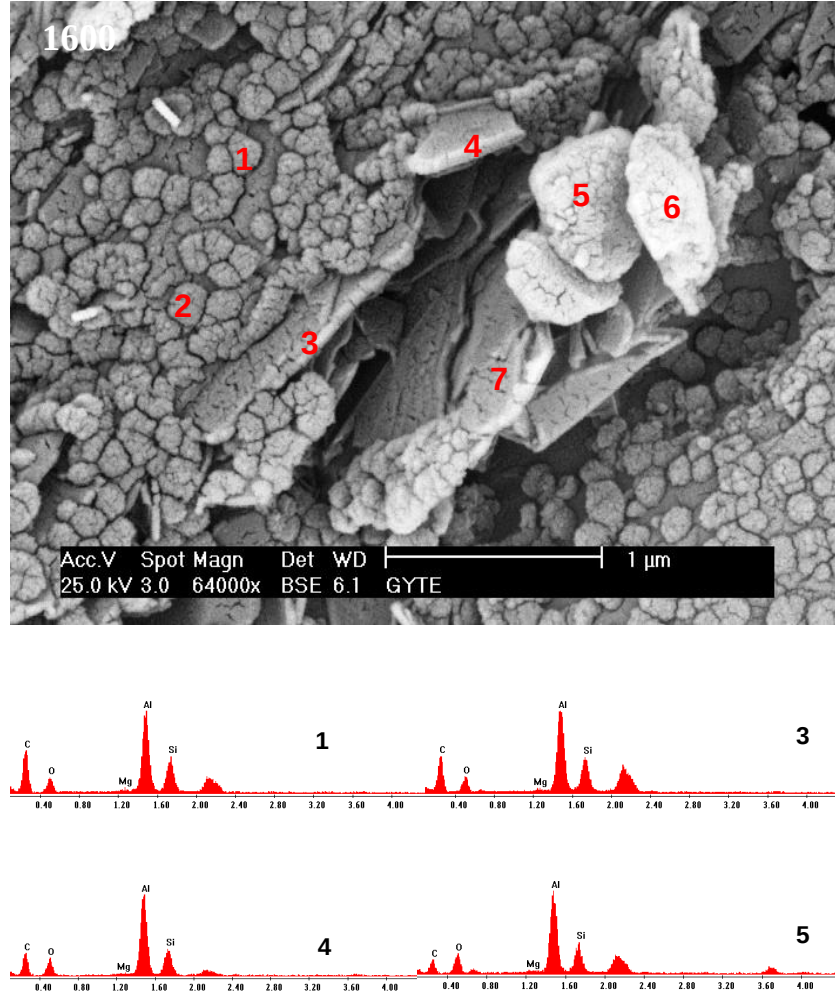
Şekil 3.38, Şekil 3.39 ve Şekil 3.40'da % 5 grafit – C ve % 5 Si içeren REF 6 kompozitinin 1600°C sinterleme sıcaklığında elde edilen numuneleri için EDX analizi görüntüleri ve EDX desenleri verilmiştir.



Şekil 3-38 REF 7 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

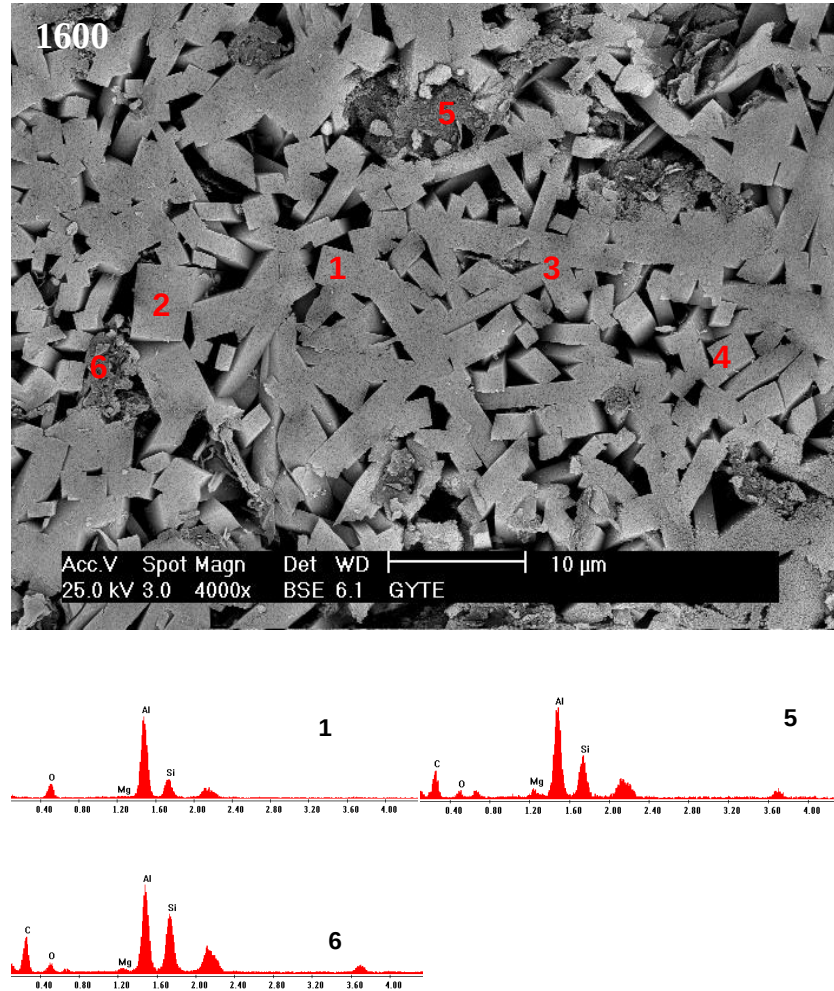
Şekil 3.38'de 1, 2 ve 5 numaralı bölgeleri temsil eden 1. EDX deseni incelendiğinde bu bölgelerde müllit kristalleri tespit edilmiştir. 3 ve 4 numaralı

bölgelerde ise müllit üzerine depozit olmuş SiC varlığından 3. ve 4. EDX desenlerine bakılarak söz edilebilir.



Şekil 3-39 REF 7 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

Şekil 3.39'da 1 ve 2 numaralı bölgelerde müllitteki Si'lar kullanarak müllit üzerinde SiC oluştuğu 1. EDX deseni göz önünde bulundurularak tahmin edilmiştir. 3 numaralı bölgede de benzer şekilde müllit ve SiC bulunduğu düşünülmüştür. 4 ve 5 numaralı bölgelerde ise 4. ve 5. EDX deseninin etraftaki müllitlerden etkilendiği düşünülmüş ve Al₄C₃ oluşumundan şüphelenilmiştir fakat miktarının XRD ölçüm limitlerinin altında olduğu için XRD analizinde saptanamadığı tahmin edilmiştir.

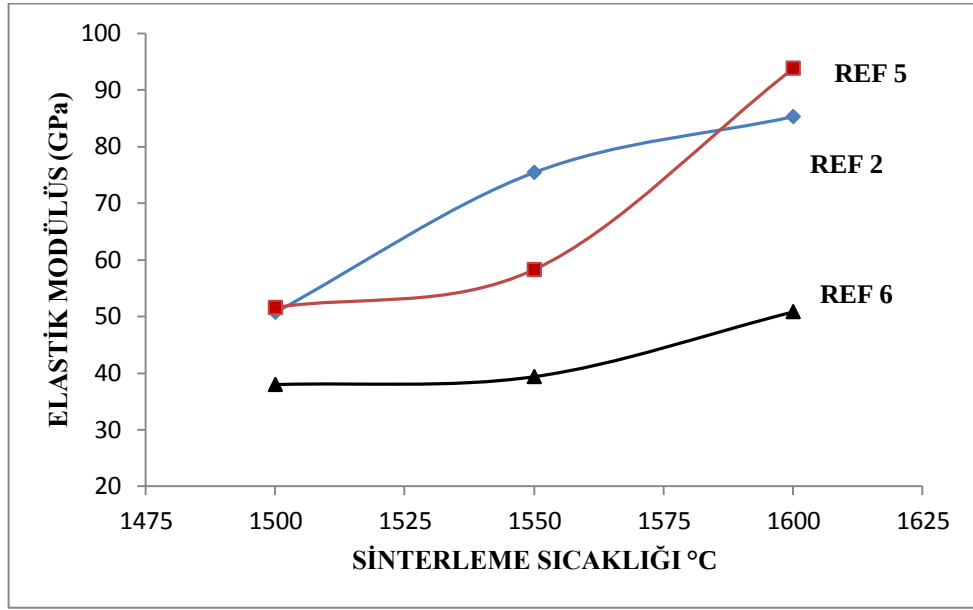


Şekil 3-40 REF 7 kompozitinin 1600°C'de ki EDX analizi alınan bölgeler ve EDX desenleri

Şekil 3.40'da ise 1, 2, 3 ve 4 numaralı bölgeleri temsil eden 1. EDX deseninden bu bölgelerde müllit kristallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. 5 ve 6 numaralı bölgelerin ise 5. ve 6. EDX desenlerine bakılarak karbonca zengin müllitten etkilenmiş SiC olabileceği tahmin edilmiştir.

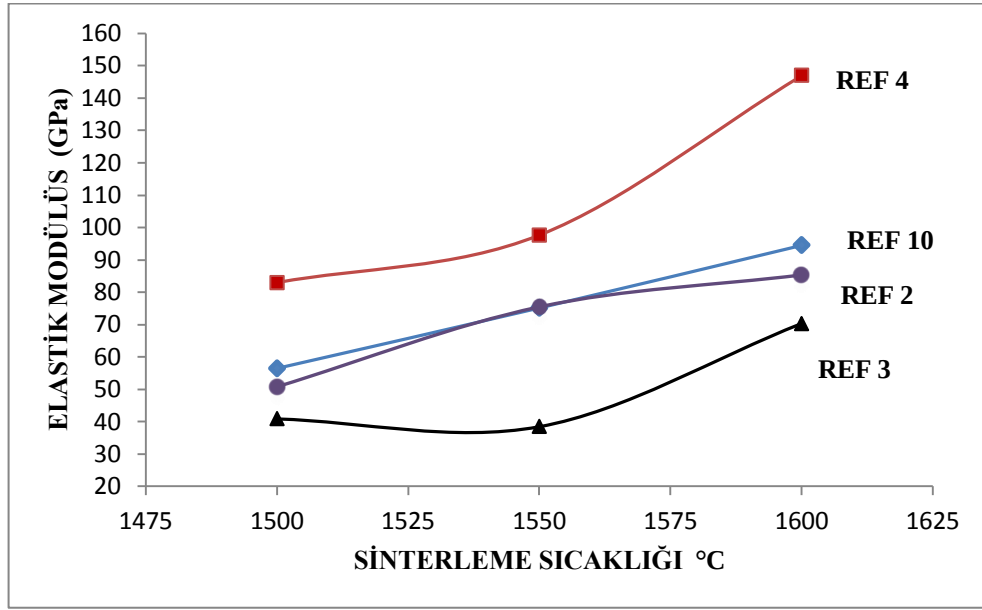
3.7 ELASTİK MODÜLÜS ÖLÇÜMLERİ

Tek taraflı hidrostatik presle elde edilen numuneler karbon içeren kordiyerit / müllit kompozitleri için 1500°C ile 1600°C sıcaklıkları arasında 50° aralıklarla elastik modülüslerini ölçmek için sinterlendi. Sonuçlar Şekil 3.41, Şekil 3.42 ve Şekil 3.43'de gösterilmiştir.



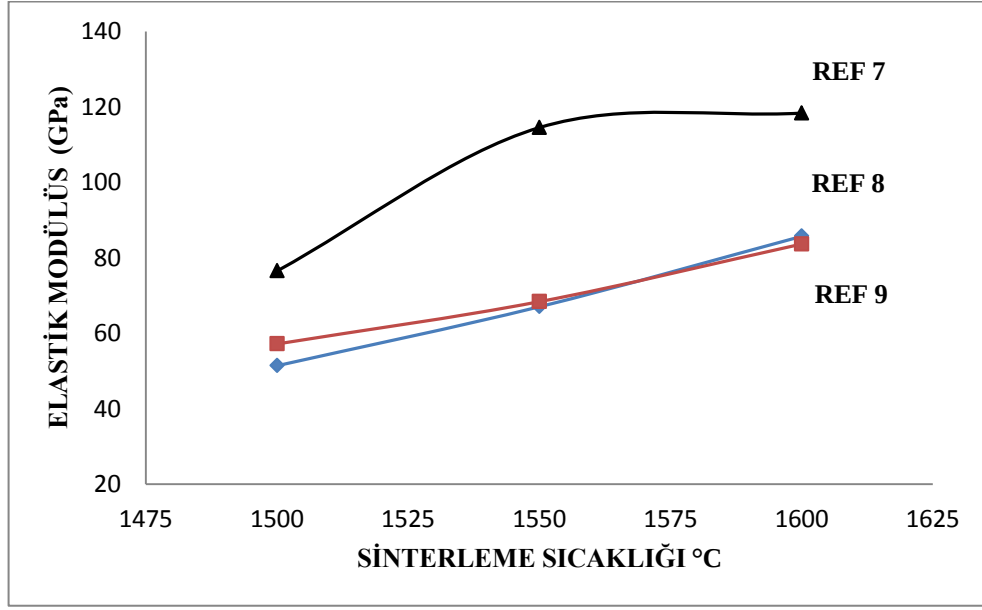
Şekil 3-41 REF 5, REF 2, REF 6 kompozitlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak elastik modülüs değişimleri

Şekil 3.41'de %10 karbon içeren kordiyerit / müllit kompozitlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak elastik modülüs değerlerindeki değişim verilmiştir. % 10 grafit – C ve % 5 Al içeren REF 5 kompoziti 1500°C'de 51.57 GPa elastik modülüs değerine sahipken 1550°C'de değerini nispeten düşük oranda arttırmıştır ve 58.26 GPa değerine ulaşmıştır. 1550°C'den 1600°C'ye yükselirken ise elastik modülüsünde hızlı bir artış meydana gelmiştir ve 1600°C'de 93.81 GPa maksimum elastik modülüs değerine ulaşmıştır. Sadece % 10 grafit – C içeren REF 2 kompoziti ise 1500°C'de REF 5 kompoziti ile nispeten benzer elastik modülüs değerine sahipken 1600°C'de 85.27 GPa değerine ulaşmıştır. %10 grafit – C içeren REF 6 kompoziti ise görece düşük elastik modülüse sahiptir ve 1500°C ve 1550°C'de benzer değerlere sahiptir ve bu değerler sırasıyla 37.97 GPa ve 39.37 GPa'dır. Sinterleme sıcaklığı 1600°C'ye çıktığında ise bir miktar artış göstererek maksimum 50.83 GPa elastik modülüs değerine ulaşmıştır.



Şekil 3-42 REF 4, REF 10, REF 2, REF 3 kompozitlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak elastik modülüs değişimleri

Şekil 42'de farklı oranlarda karbon içeren kordiyerit / müllit kompozitlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak elastik modülüs değerlerindeki değişim verilmiştir. Grafikten de anlaşıldığı gibi kordiyerit / müllit kompozitlerinde karbon içeriği arttıkça elastik modülüs değerleri azalmıştır. 1500°C'de 82.91 GPa elastik modülüse sahip olan % 5 grafit – C içeren REF 4 kompoziti 1550°C'de değerini 97.60°C'ye yükseltmiştir ve 1500°C'den 1600'ye elastik modülüs değeri hızlı bir artış göstermiş ve 146.99 GPa değerine ulaşmıştır. % 7.5 grafit – C içeren REF 10 ve % 10 grafit – C içeren REF 2 kompozitlerinin birbirine yakın elastik modülüs değerlerine sahip oldukları grafikten anlaşılmıştır. 1500°C'de sırasıyla 56.43 GPa ve 50.73 GPa elastik modülüs değerlerine sahipken 1600°C'de bu değerler sırasıyla 94.53 GPa ve 85.27 GPa bulunmuştur. % 15 grafit – C içeren REF 3 kompozitinin sinterleme sıcaklığı ile birlikte elastik modülüs değerleri incelendiğinde ise 1500°C ve 1550°C'de önemli bir değişime rastlanmamıştır sırasıyla 40.89 GPa, 38.49 değerleri bulunmuş ve 1600°C'de maksimum 70.25 GPa değerine ulaşmıştır.

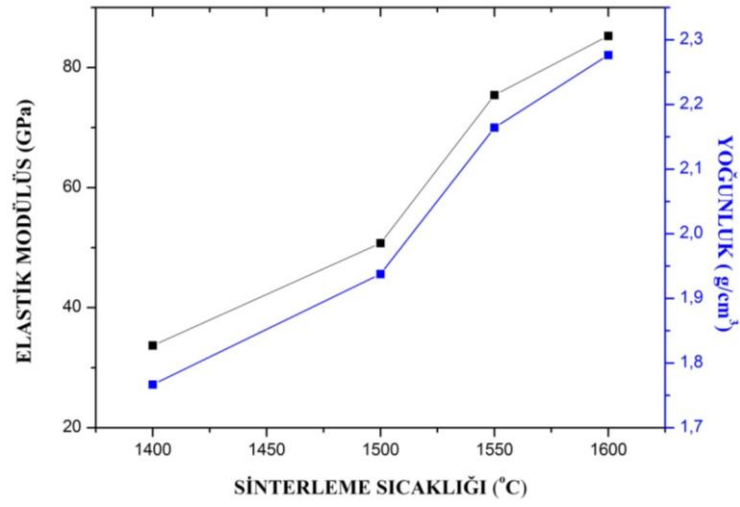


Şekil 3-43 REF 7, REF 8, REF 9 kompozitlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak elastik modülüs değişimleri

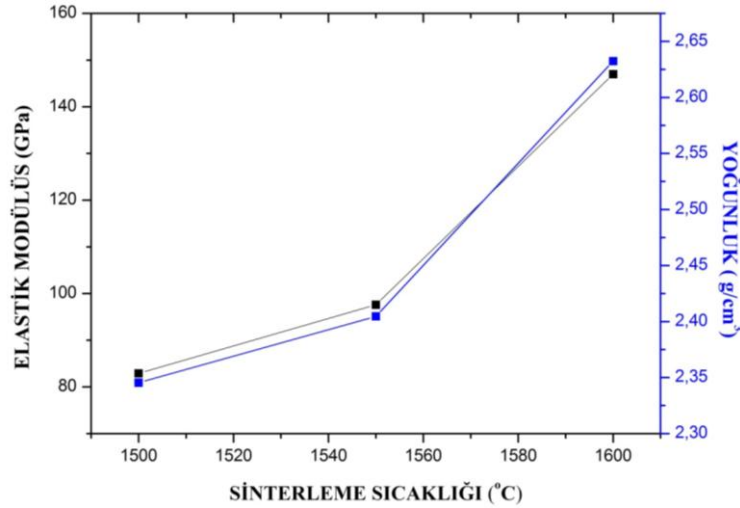
Şekil 43'de ise % 5 grafit – C içeren kordiyerit / müllit kompozitlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak elastik modülüs değerlerindeki değişim verilmiştir. % 5 grafit – C ve % 5 Si içeren REF 7 kompozitinin 1500°C'deki elastik modülüs değeri 76.59 GPa iken 1550°C'de 114.52 GPa'a yükselmiştir. 1600°C'de ise önemli bir artış gözlemlenememiştir ve 118.35 GPa değerine ulaşmıştır. % 5 grafit – C ve % 5 Si içeren REF 8 ve % 5 grafit – C , % 2.5 Si ve % 2.5 Al içeren REF 9 kompozitlerinde artan sıcaklıkla birlikte benzer elastik modülüs değerlerine ulaşılmıştır. 1500°C'de elastik modülüsleri sırasıyla 51.48 GPa, 57.25 GPa iken 1600°C'de 85.78 GPa ve 83.66 GPa değerlerine ulaşmıştır.

Yoğunluğun elastik modülüse etkisini anlamak amacı ile sinterleme sıcaklığına bağlı olarak elde edilen tipik yoğunluk ve elastik modülüs değerleri bir arada **Şekil 3.44 – Şekil 3.47** arasında verilmiştir.

Şekil 3.44'de % 10 grafit – C içeren REF 2 kompoziti için 1400°C - 1600°C sinterleme sıcaklığı aralığında artan sinterleme sıcaklığı ile elastik modülüs ve yoğunluk değerlerinin arttığı ve bu değerlerdeki artışın birbirlerine paralel olduğu gözlemlenmiştir.

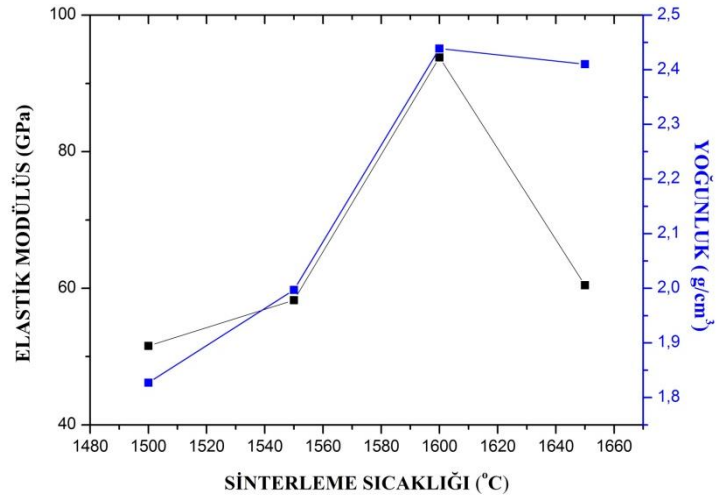


Şekil 3-44 REF 2 kompozitlerin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak elastik modülüs ve yoğunluk değişimleri



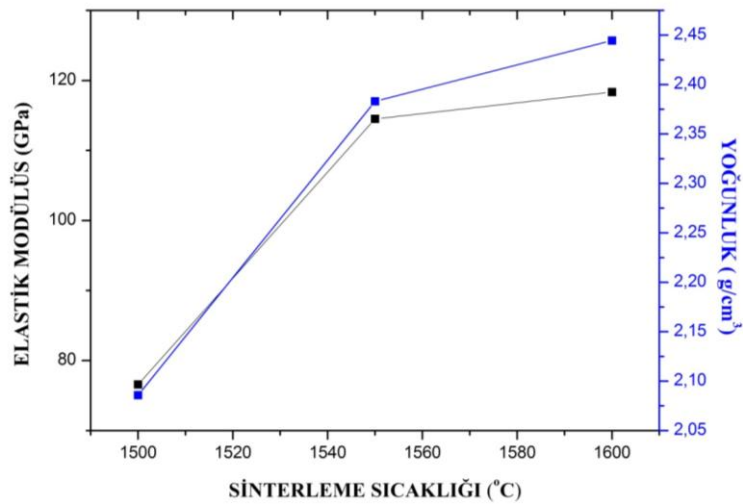
Şekil 3-45 REF 4 kompozitlerin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak elastik modülüs ve yoğunluk değişimleri

Şekil 3.45 ise % 5 grafit – C içeren REF 4 kompozitinin 1500°C - 1600°C sinterleme sıcaklığı aralığında artan sinterleme sıcaklığı ile elastik modülüs ve yoğunluk değerlerinin arttığı ve bu değerlerdeki artış oranlarının birbirlerini takip ettiği gözlemlenmiştir.



Şekil 3-46 REF 5 kompozitlerin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak elastik modülüs ve yoğunluk değişimleri

Şekil 3.46'da ise % 10 grafit – C ve % 5 Al içeren REF 5 kompozitinin 1500°C'den 1600°C'ye kadar artan sinterleme sıcaklığı ile elastik modülüs ve yoğunluk değerlerinin arttığı ve bu değerlerdeki artış oranlarının birbirlerini takip ettiği gözlemlenmiştir. Fakat 1650°C sinterleme sıcaklığına çıkıldığında yoğunlukta düşme meydana geldiği ve bunu takiben elastik modülüste de düşme meydana geldiği görülmüştür. Elastik modülüs değerindeki düşüş oranı yoğunluk değerlerindeki düşüş oranından görece fazladır.

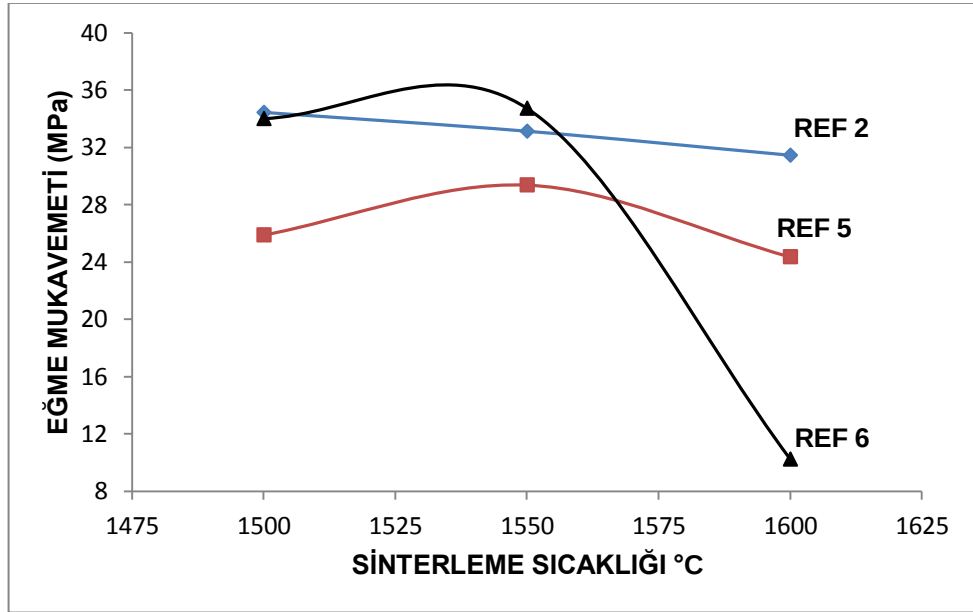


Şekil 3-47 REF 7 kompozitlerin sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak elastik modülüs ve yoğunluk değişimleri

Şekil 3.47’de ise % 5 grafit – C ve % 5 Si içeren REF 7 kompozitinin 1500°C - 1600°C sinterleme sıcaklığı aralığında artan sinterleme sıcaklığı ile elastik modülüs ve yoğunluk değerlerinin arttığı ve bu değerlerdeki artış oranlarının birbirlerini takip ettiği gözlemlenmiştir.

3.8 ÜÇ NOKTA EĞME DENEYİ

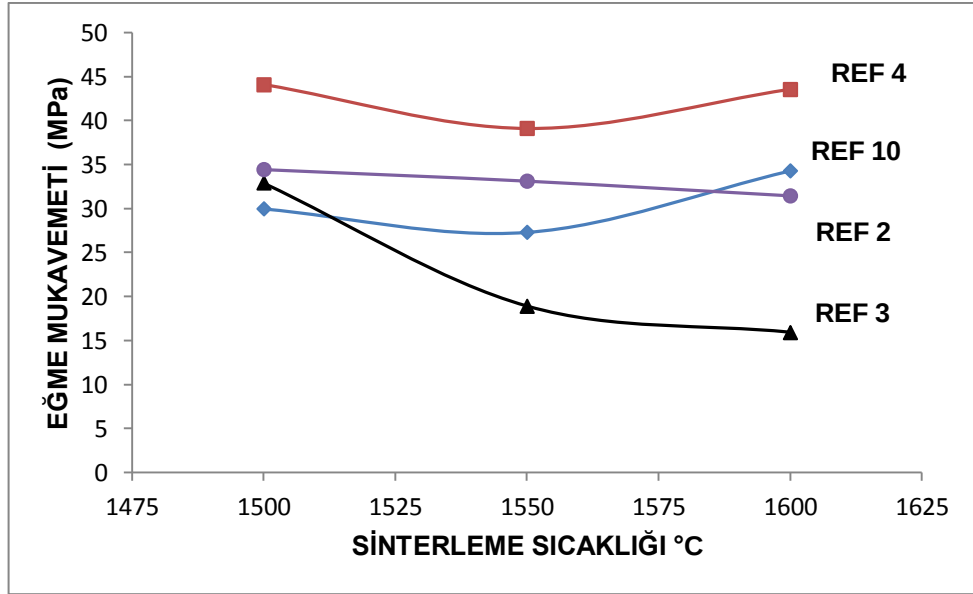
Tek taraflı hidrostatik presle elde edilen numuneler karbon içeren kordiyerit / müllit kompozitleri için 1500°C ile 1600°C sıcaklıkları arasında 50°C aralıklarla üç nokta eğme mukavemetlerini ölçmek için sinterlenmiştir. Sonuçlar Şekil 3.48, Şekil 3.49 ve Şekil 3.50’da gösterilmektedir.



Şekil 3-48 REF 5, REF 2, REF 6 kompozitlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak üç nokta eğme mukavemeti değişimleri

Şekil 3.48’de %10 karbon içeren kordiyerit / müllit kompozitlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak üç nokta eğme mukavemet değerlerindeki değişim verilmiştir. % 10 grafit – C içeren REF 2 kompozitinin eğme mukavemetinde artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte nispeten lineer azalma görülmüştür. 1500°C’de 34.43 MPa olan eğme mukavemeti değeri 1600°C’ye ulaşıldığında 31.44 MPa olarak bulunmuştur. % 10 grafit – C ve % 5 Al içeren REF 5 kompozitinde 1500°C’den

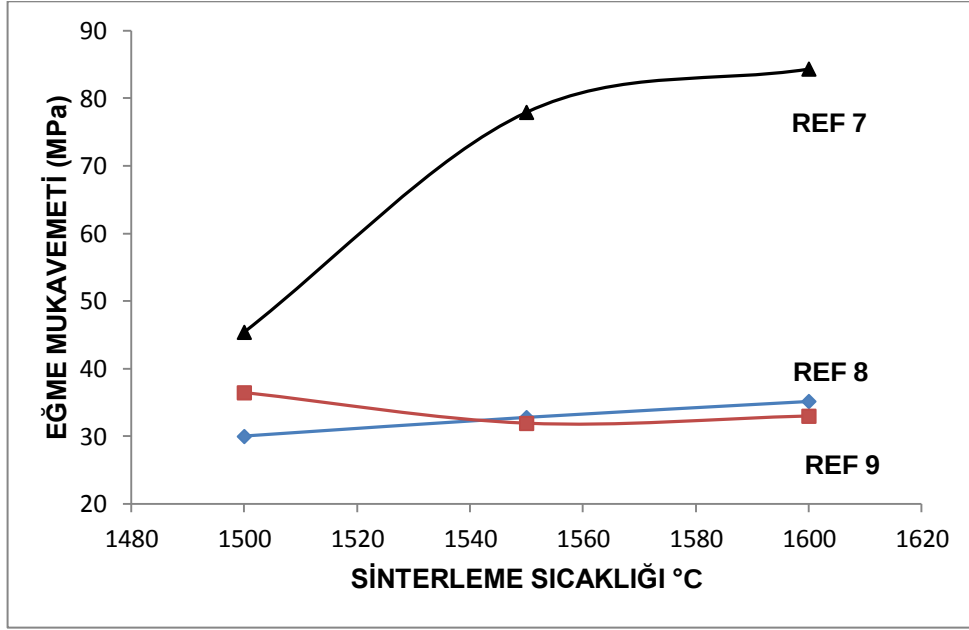
1550°C'ye giderken değeri 25.88 MPa'dan 29.37'ye yükselmiş fakat 1600°C'ye geldiğinde değeri 24.36 MPa'a düşmüştür. % 10 grafit – C ve % 5 Si içeren REF 6 kompoziti ise 1500°C ve 1600°C'de yaklaşık olarak aynı değerlere ulaşmış fakat 1550°C'den 1600°C'ye giderken ani bir düşüşle 34.72 MPa'dan 10.23 MPa değerine inmiştir.



Şekil 3-49 REF 4, REF 10, REF 2, REF 3 kompozitlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak üç nokta eğme mukavemeti değişimleri

Şekil 3.49'da ise farklı oranlarda grafit – C içeren kordiyerit / müllit kompozitlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak üç nokta eğme mukavemeti değerlerindeki değişim verilmiştir. % 5 grafit – C içeren REF 4 kompozitinin eğme mukavemeti azalıp artan bir yol izlemiştir ve sonuçta birbirine yakın değerler elde edilmiştir. 1500°C, 1550°C ve 1600°C'de eğme mukavemet değerleri sırasıyla 44.06 MPa, 39.11 MPa ve 43.52 MPa olarak bulunmuştur. % 7.5 grafit – C içeren REF 10 kompoziti REF 4 kompoziti ile benzer bir eğme mukavemeti davranışı göstermiş fakat REF 4'e göre daha düşük değerler bulunmuştur. REF 10 kompoziti için 1500°C, 1550°C ve 1600°C'de eğme mukavemet değerleri sırasıyla 29.97 MPa, 27.31 MPa ve 34.29 MPa olarak bulunmuştur. % 10 grafit – C içeren REF 2 kompozitinin eğme mukavemet değeri ise artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte 34.43 MPa'dan 31.44 MPa'a inmiştir. % 15 grafit – C içeren REF 3 kompozitinde ise

diğerlerine göre daha keskin bir düşüş meydana gelmiştir ve 1500°C'de 32.91 MPa olan eğme mukavemeti 1600°C'de 15.91 MPa'a inmiştir.



Şekil 3-50 REF 7, REF 8, REF 9 kompozitlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak üç nokta eğme mukavemeti değişimleri

Şekil 3.50'de ise % 5 grafit - C içeren kordiyerit / müllit kompozitlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak üç nokta eğme mukavemet değerlerindeki değişim verilmiştir. % 5 grafit - C ve % 5 Si içeren REF 7 kompozitinin 1500°C'de ki eğme mukavemeti değeri 45.42 MPa iken 1550°C' de 77.94 MPa yükselmiş ve 1600°C'de ise değeri azalarak artmış ve 84.35 MPa değerine ulaşmıştır. % 5 grafit - C ve % 5 Al içeren REF 8 ve % 5 grafit - C , % 2.5 Si ve % 2.5 Al içeren REF 9 kompozitleri ise 1500°C'de sırasıyla 30.01 MPa ve 36.47 MPa değerlerine sahipken 1600°C'de değerleri sırasıyla 35.19 MPa ve 33.0 MPa bulunmuştur.

3.9 TERMAL GENLEŞME KATSAYISI

Karbon içeren kordiyerit / müllit kompozit seramiklerinin sinterleme sıcaklığı ile birlikte REF 2, REF 3, REF 4, REF 5 ve REF 6 kompozisyonları için termal genleşme katsayısı değerlerindeki değişim **Tablo 3.6'**da verilmiştir. Kompozisyonlar

içerisinde meydana gelen yapıların oranlarında önemli ölçüde değişiklikler olmaması sebebiyle grafit formda karbon içeren kordiyerit / müllit seramiklerinin termal genleşme katsayısı değerlerinde de önemli ölçülerde değişiklik meydana gelmemiştir. Elde edilen tipik termal genleşme katsayıları sinterleme sıcaklığına bağlı olarak **Tablo 3.6**'da verilmiştir.

Tablo 3.6 Sıcaklığa bağlı termal genleşme katsayısı değerleri

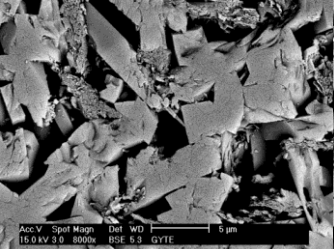
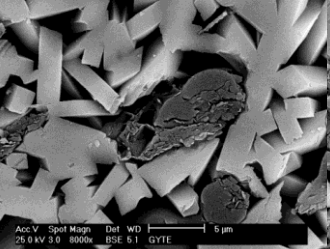
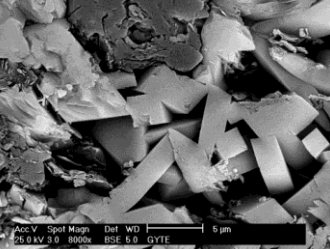
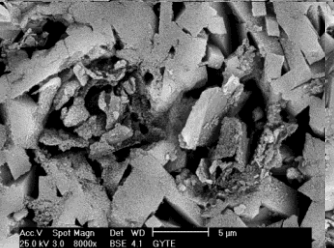
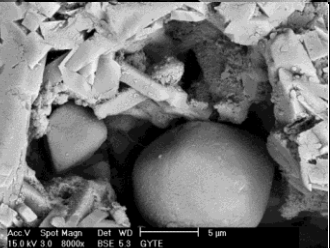
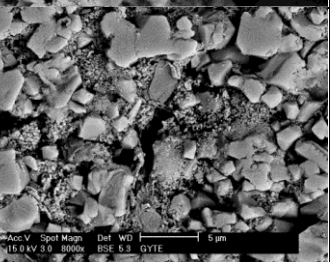
TERMAL GENLEŞME KATSAYISI			
KOMPOZİSYON	SICAKLIK	50-500⁰ * 10⁻⁶	500-1100⁰ * 10⁻⁶
REF 6	1600	5.0629	6.6783
	1500	5.0773	6.3849
REF 5	1600	5.8933	7.3217
	1500	5.4532	6.8641
REF 4	1600	4.9344	6.7448
	1500	4.9880	6.4975
REF 3	1600	5.6215	7.0537
	1500	5.7401	7.2941
REF 2	1600	4.6555	7.4957
	1550	5.9109	7.2972
	1500	5.6208	6.9645
	1450	5.1857	6.5646
	1400	4.0593	5.3254

3.10 KRİSTAL FAZLARIN MİKROYAPIDAKİ DAĞILIMI

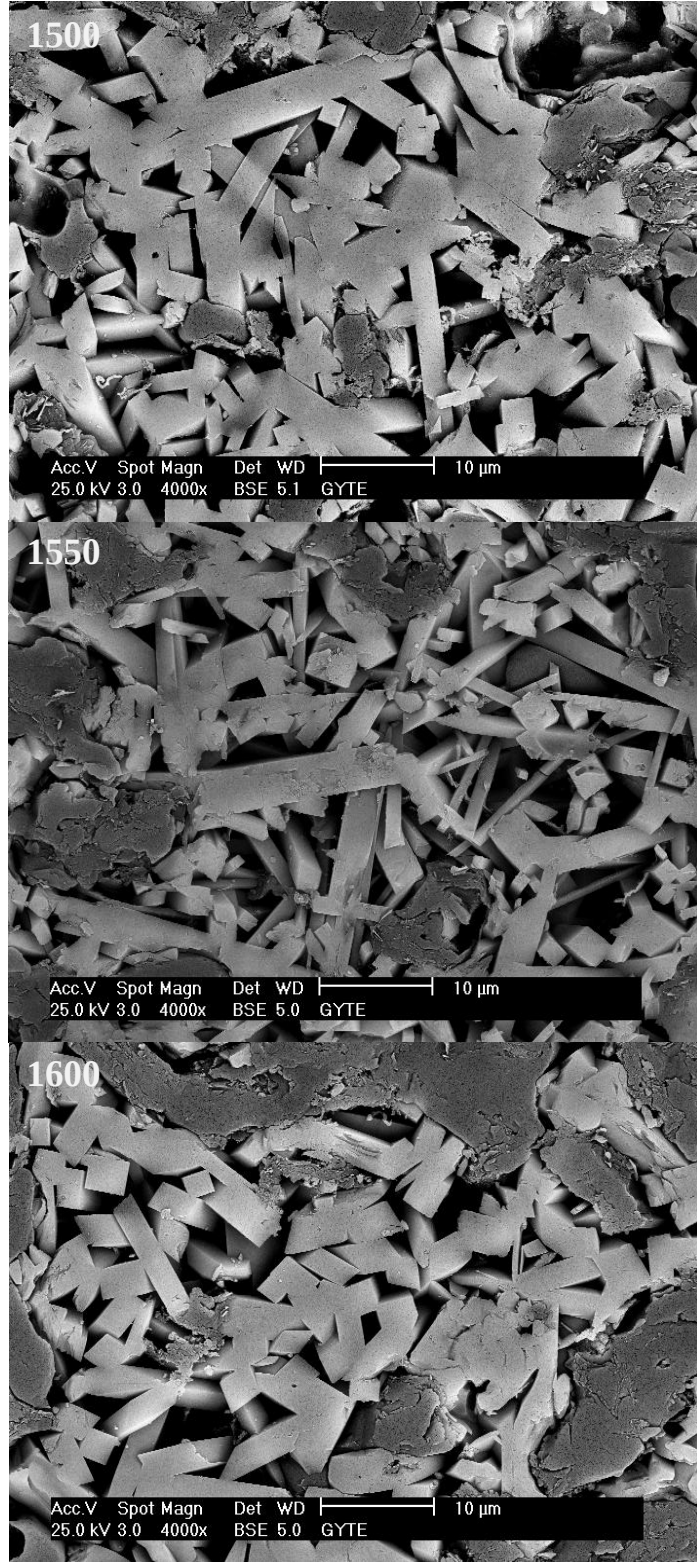
Karbon içeren kordiyerit / müllit kompozit seramiklerinin sinterleme sıcaklığı ile birlikte mikroyapıda gelişen farklı fazları ve kompozitler arasındaki farklılıkları görmek amacıyla % 10 C içeren REF 2, % 15 C içeren REF 3, % 5 C içeren REF 4, % 10 C ve % 5 Al içeren REF 5, % 10 C ve % 5 Si içeren REF 6, % 5 C ve % 5 Si

içeren REF 7 kompozitleri için 1600°C’de elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri karşılaştırmalı olarak **Tablo 3.7**’de verilmiştir.

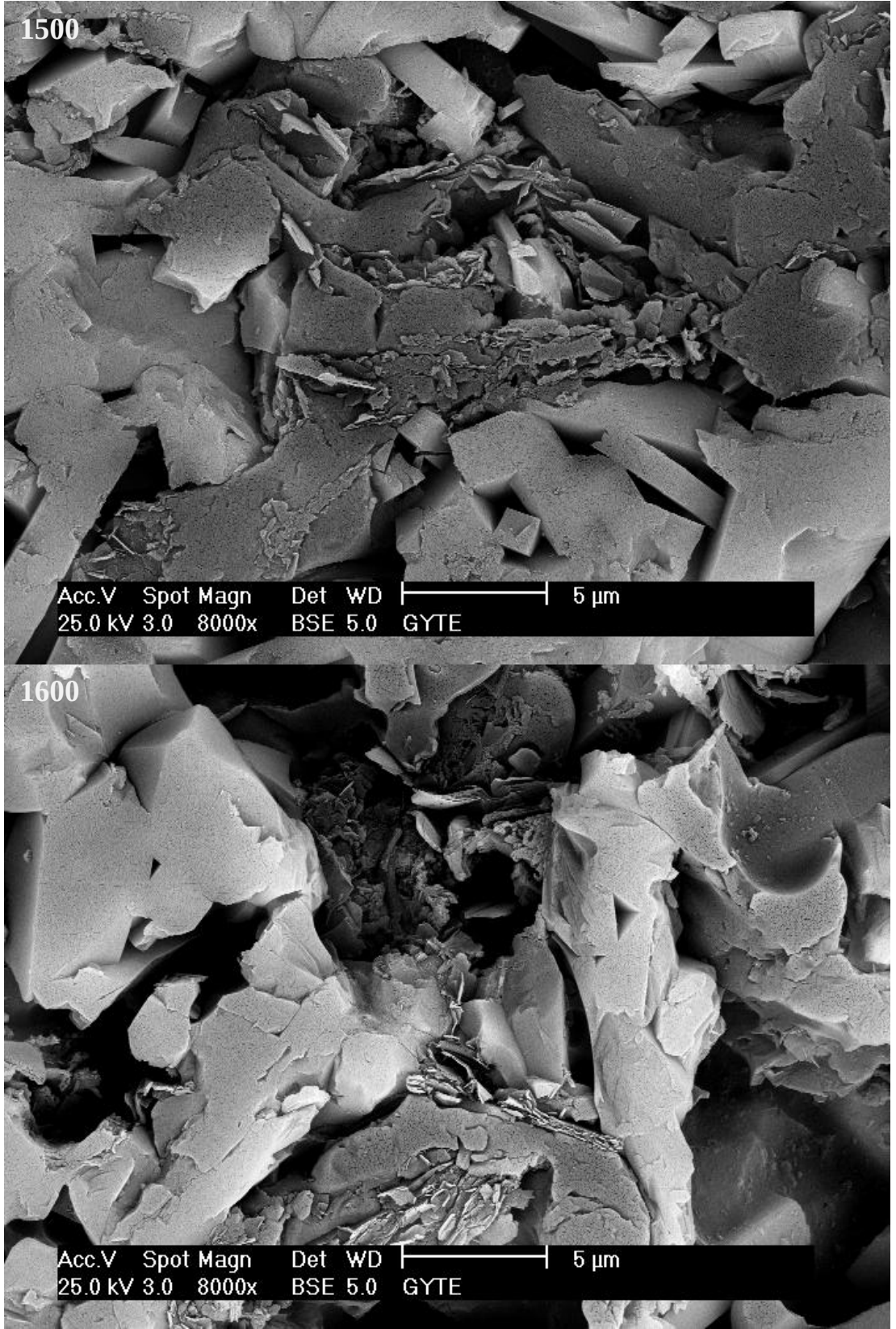
Tablo 3.7 1600°C’de REF 2, REF 3, REF 4, REF 5, REF 6 ve REF 7 kompozitleri için mikroyapı görüntüleri

	% 5 Grafit – C	% 10 Grafit – C	% 15 Grafit – C
			
%5 Si			
%5 Al			

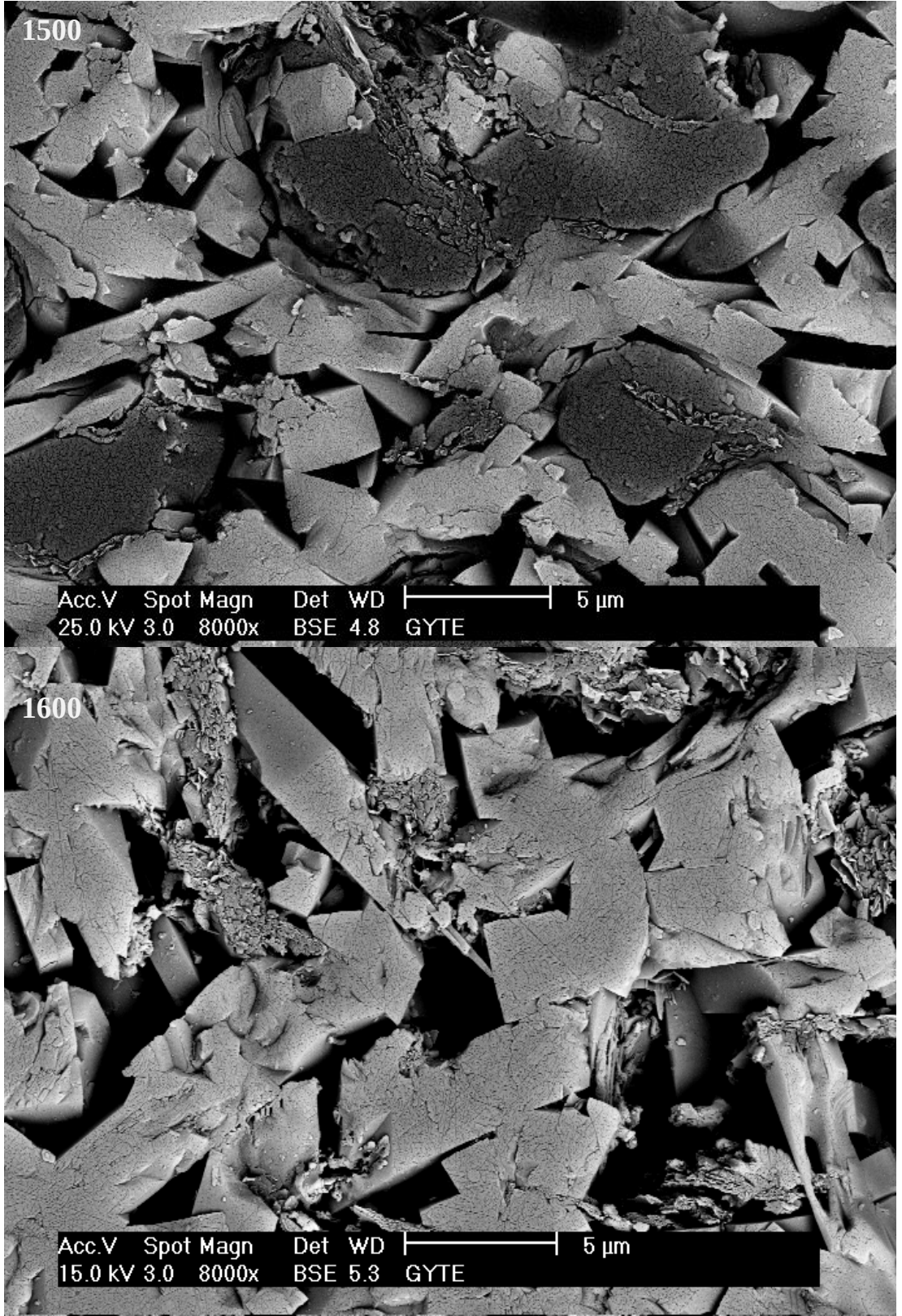
Ayrıca **Şekil 3.51 – Şekil 3.56** arasında % 10 C içeren REF 2, % 15 C içeren REF 3, % 5 C içeren REF 4, % 10 C ve % 5 Al içeren REF 5, % 10 C ve % 5 Si içeren REF 6, % 5 C ve % 5 Si içeren REF 7 kompozitleri için farklı sinterleme sıcaklıklarında mikroyapı oluşumları verilmiştir.



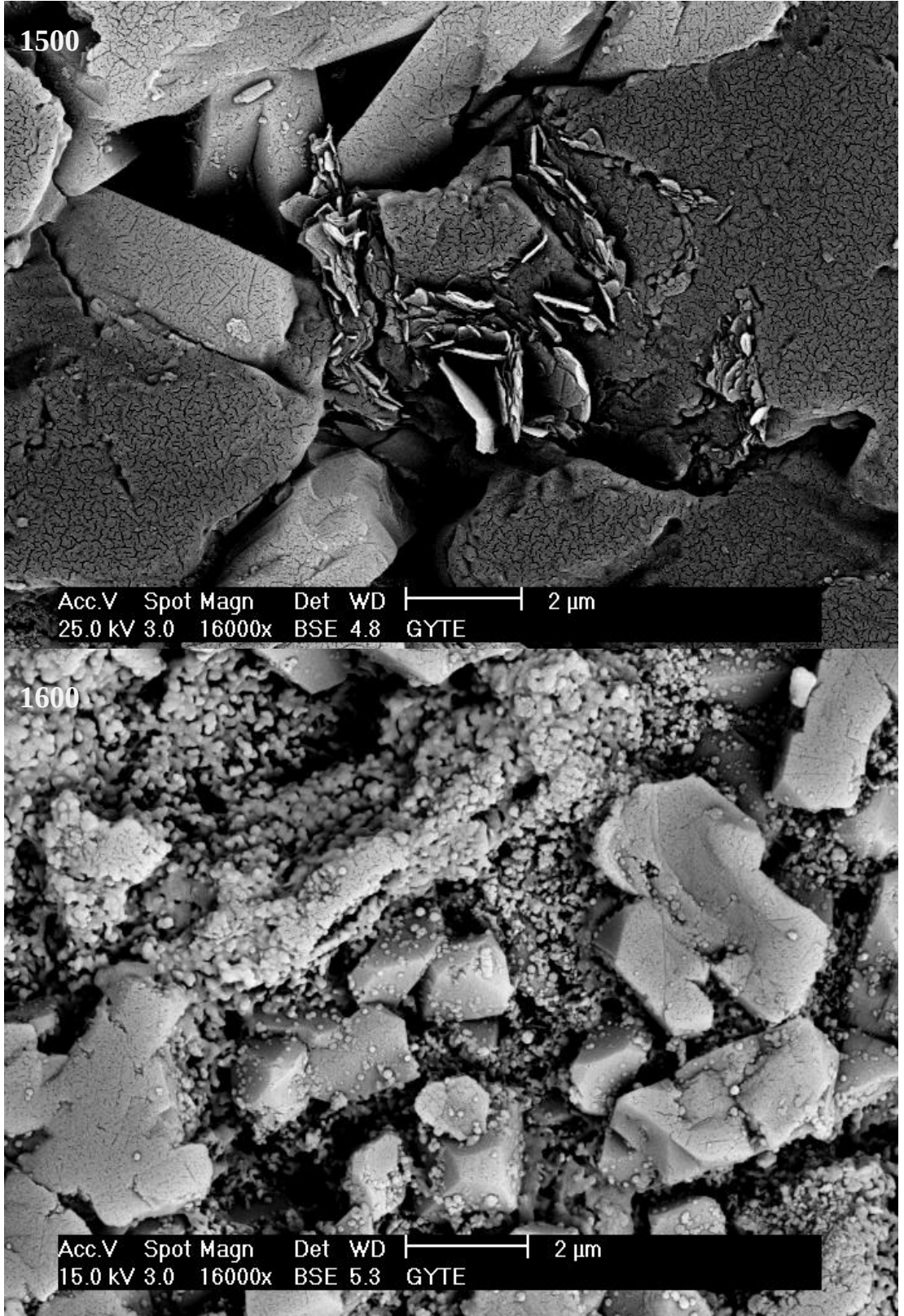
Şekil 3-51 % 10 C içeren REF 2 kompozitinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapı görüntüleri



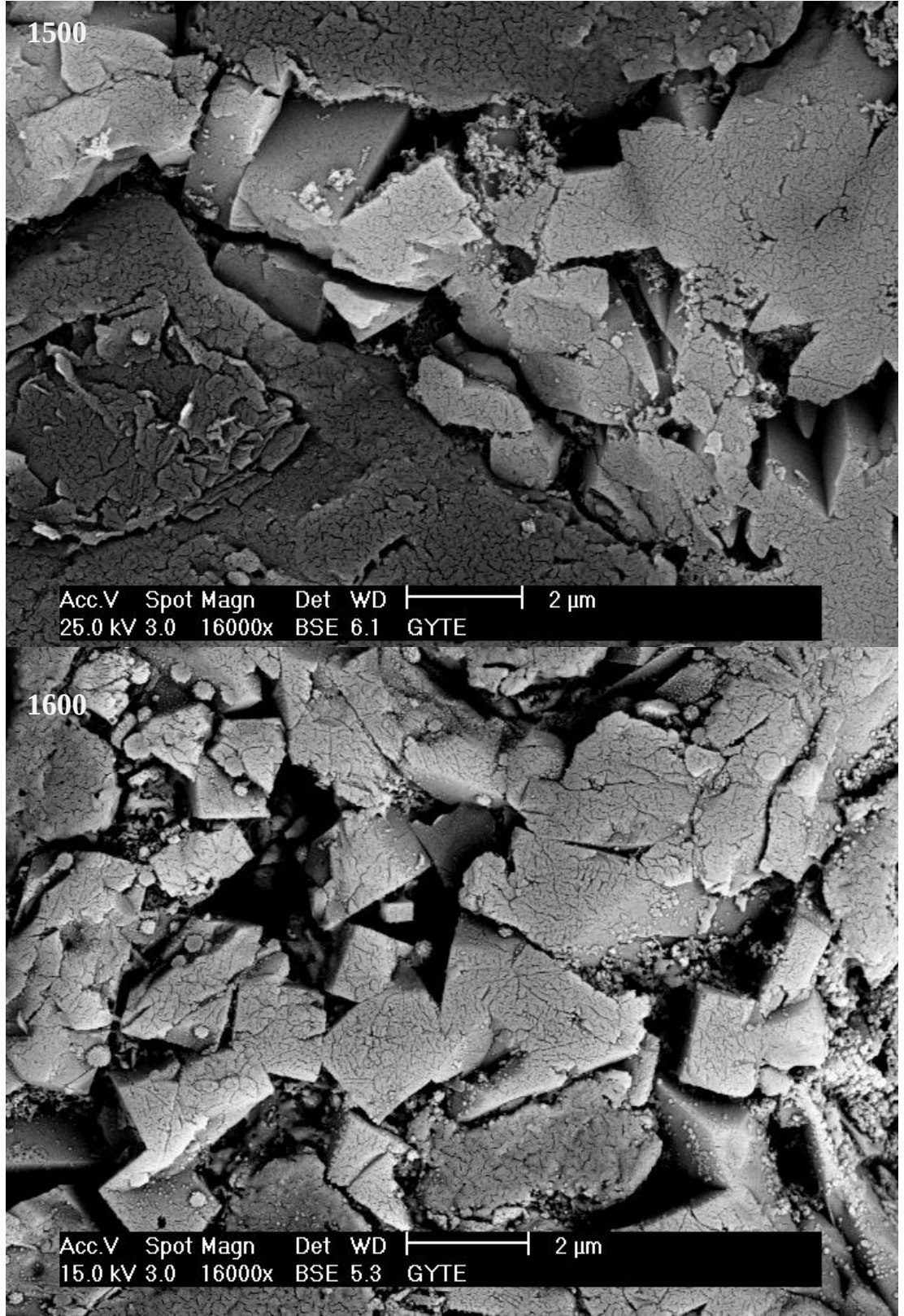
Şekil 3-52 % 15 C içeren REF 3 kompozitinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapı görüntüleri



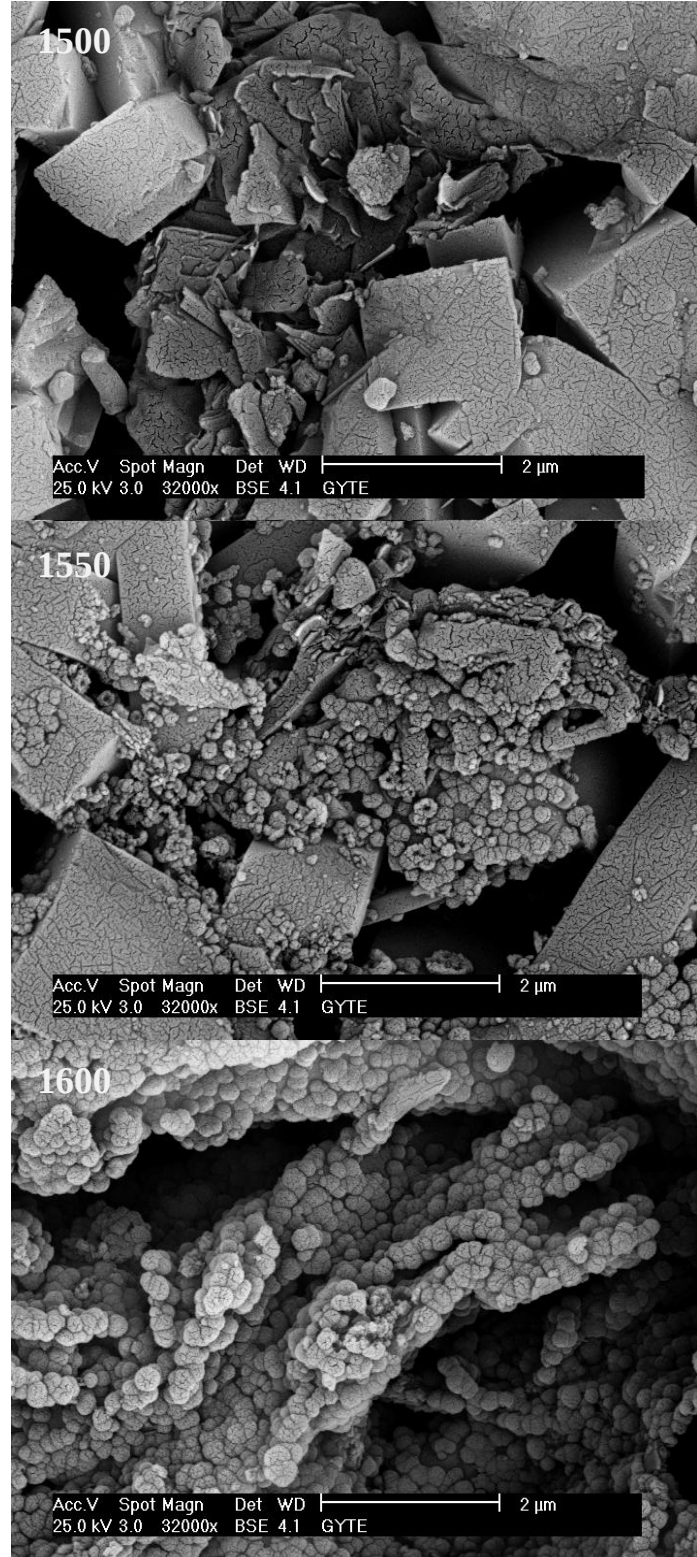
Şekil 3-53 % 5 C içeren REF 4 kompozitinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapı görüntüleri



Şekil 3-54 %10 C ve % 5 Al içeren REF 5 kompozitinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapı görüntüleri



Şekil 3-55 %10 C ve % 5 Si içeren REF 6 kompozitinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapı görüntüleri



Şekil 3-56 %5 C ve % 5 Si içeren REF 7 kompozitinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapı görüntüleri

4. YORUMLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada kordiyerit / müllit esaslı seramiğe grafit – C ilavesi yapılarak, metalik Si ve Al katkıları ile kompozit seramikler 9 farklı kompozisyon olarak üretildi. Üretilen kompozitler oluşan fazları, dayanım sıcaklığını ve mikroyapı özelliklerini belirlemek amacı ile karakterize edildi. Sonuçta yüksek sinterleme sıcaklıklarına dayanabilen yapısında müllit ve SiC kristalleri içeren grafit – C içeren kordiyerit / müllit seramikleri üretildi.

Elde edilen numunelerin sinterleme sıcaklığı – yoğunluk grafikleri incelendiğinde kompozitlerde grafit – C katkı oranı arttıkça yoğunluğun düştüğü görülmektedir. Kalsine müllite grafit katkısı yapan Naghizadeh ve arkadaşları yaptıkları çalışmalar sonucunda indirgeyici atmosferde, yüksek sıcaklıklarda müllitin bozulmasının mümkün olduğunu ifade etmişlerdir [Naghizadeh, 2011]. Bu çalışmada da elde edilen veriler ve XRD sonuçları göz önünde bulundurulduğunda yapıda grafit – C oranı arttıkça, yüksek sıcaklıklarda grafit – C, Al_2O_3 – SiO_2 yapısındaki müllitin yapısını bozarak ortamda ayrı ayrı Al_2O_3 , SiO_2 ve camsı fazdan gelen Mg'un da etkisi ile spinel oluşumuna sebep olmaktadır. Bu oluşumlar C oranı arttıkça artar ve yoğunluğun giderek düşmesine sebep olur. Kompozisyonlardaki grafit – C oranı arttıkça yoğunluğun düştüğünü SEM analizinden elde edilen gözeneklilik dağılımı görüntüleri de doğrular. Görüntülerde C oranı azaldıkça 1600°C'de elde edilen görüntülerde küçük ve birbirine bağlı gözeneklerin bir kısmının yok olduğu, bir kısmının ise birleşerek birbirinden bağımsız görece büyük gözenekler haline geldiği ve sonuçta daha yoğun yapılar elde edildiği tespit edilmiştir.

% 10 grafit – C katkılı kompozitler göz önünde bulundurulduğunda 1600°C'de % 5 Al katkılı REF 5 kompozitinin Al ve Si katkısı yapılmayan REF 2 kompozitine göre yoğunluğu görece daha fazla iken % 5 Si katkılı REF 6 kompozitinin yoğunluk değerleri görece daha düşük bulunmuştur. Bunun sonucu Al katkısının yoğunluğu olumlu yönde etkilerken Si katkısından olumsuz yönde etkilendiği belirlenmiştir. % 5 grafit – C katkılı kompozitler incelendiğinde de benzer bir durum ortaya çıkar. % 5 Al katkılı REF 8 kompoziti %2.5 Al + %2.5 Si katkılı REF 9 kompozitine göre

nispeten daha yüksek yoğunluğa sahiptir. % 5 Si katkılı REF 7 kompoziti için ise durum farklıdır. Bunun sebebi % 10 grafit – C, % 5 Si katkılı REF 6 ve % 5 grafit – C, %2.5 Al + %2.5 Si katkılı REF 9 kompozitlerinde katkı yapılan grafit – C oranı katkı yapılan Si oranından fazla olduğu içinde ortamda bulunan fazla karbon müllitin yapısını bozarak yoğunluğun düşmesine sebep olurken % 5 grafit – C, % 5 Si katkılı REF 7 kompozitinde müllitin yapısını korumasıdır. REF 7 kompoziti için elde edilen XRD sonuçları incelendiğinde de yapıda sadece müllit ve SiC kristallerinin bulunması bu durumu doğrular. Sonuçta REF 7 kompozitinde Si katkılı REF6 ve REF 9 kompozitlerine göre yüksek yoğunlukta bir yapı elde edilmiştir.

Yapılan X-Işınları analizlerinde müllit kristallerinin yanı sıra genel olarak grafit – C'un müllit kristalleri ile reaksiyonu sonucu Al ve Si katkılarının ve camısı fazdan ortama gelen Mg'un da etkisi ile SiC, korundum, kuvars, spinel fazlarına rastlanmıştır. Ayrıca grafit – C katkısı ve ortamdan gelen grafit sebebiyle X-ışınları analizinde grafit pikleri de saptanmıştır. X-ışınları analizinde tespit edilen bu kristallerin varlığı EDX görüntüleri ve desenleri incelendiğinde de doğrulanmaktadır. EDX görüntüleri ve desenleri incelendiğinde bu kristallerin yanı sıra X-ışınları analizlerinde rastlanmayan Al_4C_3 kristallerinin varlığından şüphelenilmiştir. Morfolojik olarak farklı bir görüntü sergileyen bu kristallerin EDX desenleri incelendiğinde O pikinin yok denecek kadar az olması, C pikinin yüksek olması, aynı zamanda Al piklerinin varlığı dolayısıyla X-ışınları analizlerinde saptanamamasına rağmen Al_4C_3 kristallerinin gelişiminin yapıda mevcut olduğu tahmin edilmiştir. Al_4C_3 kristallerinin X-ışınları analizinde saptanamamasının sebebi kompozit yapılarıdaki miktarının X-ışınlarının ölçüm limitlerinin, yani % 3'ün altında olması olarak gösterilebilir. Bunların yanı sıra termodinamik olarak yüksek sıcaklıklarda Al ve C un varlığında, indirgeyici ortamda Al_4C_3 kristallerinin oluşumunun mümkün olduğu araştırmacılar tarafından da ifade edilmiştir [Aneziris, 2007; Lee, 2001a; Vandchali, 2008; Lee, 2001b]. Yüksek sinterleme sıcaklıklarında yapılan grafit – C katkısının ve ortamda mevcut olan grafit – C'un etkisi ile müllitin yapısının bozulması, ayrıca yapılan Al katkısı, yapıda fazladan bulunan ve ortamdan gelen karbon Al_4C_3 kristallerinin oluşumuna olanak sağladığı tahmin edilmiştir.

Elastik modülüs ölçümü yapılan kompozit seramiklerde değerler incelendiğinde tüm kompozisyonlar için yoğunlukla benzer bir artış yolu izlendiği görülmüştür. Bu artışı doğrulamak için yoğunluk ve elastik modülüs değerleri sinterleme sıcaklığına bağlı olarak karşılaştırıldı. Yapılan karşılaştırmalar sonucunda elastik modülüsün artan yoğunlukla arttığı ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak elastik modülüs değerlerinin artış hızı ile yoğunluk değerlerinin artış hızının paralellik gösterdiği görülmüştür. Yoğunluğun azalmasıyla birlikte ise elastik modülüs değerlerinde azaldığı görülmüştür. 1600°C'den 1650°C'ye çıkıldığında elastik modülüsteki düşüş hızının yoğunluğun düşüş hızında fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni 1600°C'nin üzerine çıkıldığında yapıda çatlakların meydana gelmesidir. Oluşan bu çatlaklar SEM görüntülerinde de gözlemlenmiştir. Literatürde de elastik modülüsün malzemenin rijitliğini ifade ettiği bilinmektedir. Elde edilen kompozisyonların gözeneklilik miktarlarıda SEM görüntülerinden incelendiğinde gözenek miktarı düşük olan, daha sıkı yapıdaki kompozitlerin elastik modülüs değerlerinde daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Üç nokta eğme deneyi sonucu elde edilen mukavemet değerleri ise beklenenin altında çıkmıştır ve genel bir davranış şekli sergilememiştir. Bunun sebebinin üretim koşullarından kaynakladığı düşünülmektedir. ASTM standartlarına göre elde edilen seramik numuneler vakumlu fırında pişirilmek üzere, fırının boyutları ile uygun potalara dik bir biçimde yerleştirilmiştir. Bu durumun numunelerin kendi ağırlığı altında bir miktar pyro plastik deformasyona uğramasına yol açtığı düşünülmüştür. Bunun yanı sıra potaya yerleştirilen numuneler indirgeyici ortam sağlamak amacı ile grafit – C içine gömüldü fakat numune boyutları fırın boyutları ile uygun olmadığı için numunelerin tamamını grafit – C içine gömmek mümkün olmamıştır. Bunun sonucunda numunelerin grafit – C içine gömülen kısımları ile gömülemeyen kısımları arasında yoğunluk farklılıkları meydana geldiği ve bununla malzeme içinde gerilmelere neden olduğu düşünülmüştür. Bu sebepler doğrultusunda numunelerde artan yoğunlukla birlikte elastik modülüs değerlerinde iyileşme gözlemlense de mukavemet değerleri için belirli bir davranıştan söz etmek mümkün değildir.

Yapılan bu çalışmada genel olarak kompozisyon ve mikroyapı gelişimleri üzerinde durulmuş ve mekanik özelliklerin bundan sonraki çalışmalarda ayrıntılı olarak, üretim şartları iyileştirilerek araştırılması uygun görülmüştür.

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Ando, K.; Chua, M. C.; Tsuji, K.; Hirasawa, T.; Kobayashi, Y.; Sato, S., “Crack healing behaviour and high-temperature strength of mullite/SiC composite ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society* 22, 1313–1319, 2002
2. Aneziris, C.G.; Hubalkova, J.; Barabas, R., “Microstructure evaluation of MgO–C refractories with TiO₂- and Al-additions”, *Journal of the European Ceramic Society* 27, 73–78, 2007
3. Baş, G.S. “Kordiyerit / müllit kompozit seramiklerin mikroyapı ve mekanik özelliklerinin incelenmesi” Bitirme Tezi, 2009
4. Bavand-Vandchali, M.; Sarpoolaky, H.; Golestani-Fard, F.; Rezaie, H.R., “Atmosphere and carbon effects on microstructure and phase analysis of in situ spinel formation in MgO–C refractories matrix”, *Ceramics International* 35, 861–868, 2009
5. Bavand-Vandchali, M.; Golestani-Fard, F.; Sarpoolaky, H.; Rezaie, H. R.; Aneziris, C. G., “The influence of in situ spinel formation on microstructure and phase evolution of MgO–C refractories” *Journal of the European Ceramic Society* 28, 563–569, 2008
6. Beals, R. J.; Cook, R. “Low - Expansion Cordierite Porcelains” *Journal of The American Ceramic Society-Vol. 35, No. 2*, 1952
7. Bilgen, O; Tonga, E., “İleri teknoloji seramikleri, fonksiyonel teknik seramikler”, *Dumlupınar Ü., araştırma ödevi, Kütahya*, 2003
8. Boccaccini, D. N.; Leonelli, C.; Rivasi, M. R.; Romagnoli, M.; Boccaccini, A. R., “Microstructural investigations in cordierite–mullite refractories”, *Ceramics International* 31, 417–432, 2005
9. 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* 21, 2917–2923, 2001a
10. Camerucci, M. A.; Urretavizcaya, G.; Cavalieri, A. L., “Mechanical behavior of cordierite and cordierite–mullite materials evaluated by indentation techniques”, *Journal of the European Ceramic Society* 21, 1195–1204, 2001b

11. Chotard, T.; Soro, J.; Lemerrier, H.; Huger, M.; Gault, C., “High temperature characterisation of cordierite–mullite refractory by ultrasonic means”, *Journal of the European Ceramic Society* 28, 2129–2135, 2008
12. Çapoğlu, A.; Baş, G.S.; Berkem, A. S., “Characterisation Of Cordierite And Mullite Composite Ceramic”, *SERES’09 Congress Proceeding Book*, 2009a
13. Çapoğlu, A.; Berkem, A. S.; Baş, G.S., “Effect Of Sintering Temperature On The Mechanical Properties Of Cordierite And Mullite Composite Ceramic”, *SERES’09 Congress Proceeding Book*, 2009b
14. Deng, Z. Y., “Effect of Different Fiber Orientations on Compressive Creep Behavior of SiC Fiber-reinforced Mullite Matrix Composites” *Journal of the European Ceramic Society* 19, 2133-2144, 1999
15. Dyatlova, E. M.; Minenkova, G. Y.; Kolontaeva, T. V., “Intensification of sintering of mullite-cordierite ceramics using mineralizers”, *Glass and Ceramics*, Vol. 57, Nos. 11 – 12, 2000
16. Ghitulica, C.; Andronescu, E.; Nicola, O.; Dicea, A.; Birsan, M., “Preparation and characterization of cordierite powders” *Journal of the European Ceramic Society* 27 711–713, 2007
17. Goren, R.; Gocmez, H.; Ozgur, C., “Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina” *Ceramics International* 32, 407–409, 2006
18. Hodge, J. D., “Microstructure Development in Mullite-Cordierite Ceramics”, *J. Am. Ceram. SOC.*, 12, 7, 1295-98, 1989
19. Karkhanavala, M. D.; Hummel, F. A., “The polymorphisim of cordierite”, *American Ceramic Society*, VOL. 36, NO. 12, 1953
20. Lee, W. E.; Zhang, S.; Karakus, M. “Refractories: Controlled Microstructure Composites For Extreme Environments” *Journal Of Materials Science* 39, 6675 – 6685, 2004
21. Lee, W. E.; Ebadzadeh, T., “Processing-Microstructure-Property Relations in Mullite-Cordierite Composites” *Journal of rhe European Ceramic Society* 18, 837-848, 1998
22. Lee, W. E.; Rezaie, H. R.; Rainforth, W. M., “Fabrication and Mechanical Properties of SiC Platelet Reinforced Mullite Matrix Composites”, *Journal of the European Ceramic Society* 19, 1777-1787, 1999

23. Lee, W.E.; Zhang, S., "Influence of additives on corrosion resistance and corroded microstructures of MgO–C refractories", *Journal of the European Ceramic Society* 21, 2393–2405, 2001a
24. Lee, W.E.; Zhang, S.; Marriott, N.J., "Thermochemistry and microstructure of MgO - C refractories containing various antioxidants", *Journal of the European Ceramic Society* 21, 1037–1047, 2001b
25. Lin, Y. J.; Tsang, C. P., "Fabrication of mullite/SiC and mullite/zirconia/SiC composites by 'dual' in-situ reaction syntheses", *Materials Science and Engineering A344*, 168_174, 2003
26. Mussler, B. H.; Shafer, M. W., "Preparation and properties of mullite-cordierite composites." *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 63, 705–714, 1984
27. Naghizadeh, R.; Golestani-fard, F.; Rezaie, H.R., "Stability and phase evolution of mullite in reducing atmosphere", *Materials characterization*, 62, 540-544, 2011
28. 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*, 24, 3499–3508, 2004
29. Oliveira, F. A. C.; Fernandes, J. C., "Mechanical and thermal behaviour of cordierite–zirconia composites" *Ceramics International* 28, 79–91, 2002
30. Pederiva, L.; Soraru, G. D.; Kleebe, H. J.; Ceccato, R., "Development of mullite-SiC nanocomposites by pyrolysis of filled polymethylsiloxane gels", *Journal of the European Ceramic Society* 20, 2509-2517, 2000
31. Rahaman, M.N., "Ceramic processing and sintering", 2nd edition, Crc pres, 2003
32. Reed, J. S., "Principles of Ceramics Processing", 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1995
33. Ribeiro, M.J.; Labrincha, J.A., "Properties of sintered mullite and cordierite pressed bodies manufactured using Al-rich anodising sludge" *Ceramics International* 34, 593–597, 2008
34. Riedel, R.; Toma, L.; Fasel, C.; Mieke, G., "Polymer-derived mullite–SiC-based nanocomposites", *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 3079–3090, 2009

35. Samanta, A. K.; Dhargupta, K. K.; Ghatak, S., “Near net shape SiC±mullite composites from a powder precursor prepared through an intermediate Al-hydroxyhydrogel”, *Ceramics International* 27, 195-199, 2001
36. Sedmale, G; Sperberga, I.; Sedmalis, U.; Valancius, Z., “Formation of high-temperature crystalline phases in ceramic from illite clay and dolomite” *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 3351–3355, 2006
37. Takahashi, j.; Kawai, Y.; Shimada, S., “Hot corrosion of cordierite/mullite composites by Na-salts”, *Journal of the European Ceramic Society* 22, 1959–1969, 2002b
38. Takahashi, J.; Natsuisaka, M.; Shimada, S., “Fabrication of cordierite–mullite ceramic composites with differently shaped mullite grains”, *Journal of the European Ceramic Society* 22, 479–485, 2002a
39. Tulyagavov, D. U.; Ribeiro, M. J.; Ferreira, J. M.; Labrincha, J. A., “High temperature mullite dissolution in ceramic bodies derived from Al-rich sludge” *Journal of the European Ceramic Society* 25 703–710, 2005
40. Warriar, K.G.K.; Anilkumar, G.M., “Densification of mullite–SiC nanocomposite sol–gel precursors by pressureless sintering”, *Materials Chemistry and Physics* 67, 263–266, 2001
41. Yamaguchi, A; Faghihi-Sani, M. A.; “Oxidation kinetics of graphite phase in magnesia-carbon refractories” *Ceramics International* 28, 835–839, 2002
42. Zawrah, M. F.; Aly, M. H., “In situ formation of Al₂O₃–SiC–mullite from Al-matrix composites”, *Ceramics International* 32, 21–28, 2006

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında İstanbul’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul’da aldı. 2009 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde Lisans eğitimini bitirdi. Mezun olduktan sonra aynı üniversitenin Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde Yüksek lisans eğitimine başladı ve 2012 yılında eğitimini başarıyla tamamladı.