

**DOĞAL HAMMADDELERDEN KORDİYERİT
SERAMİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ
VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ser. Müh. Hasan GÖKÇE
(506981112)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Mayıs 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Mayıs 2002**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU
Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Serdar ÖZGEN (İ.T.Ü.)
Doç. Dr. Engin ERKMEN (M.Ü.)**

**DOĞAL HAMMADDELERDEN SENTETİK
KORDİYERİT SERAMİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ
VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ser. Müh. Hasan GÖKÇE
(506981112)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Mayıs 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Mayıs 2002**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU
Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Serdar ÖZGEN (İ.T.Ü)
Doç. Dr. Engin ERKMEN (M.Ü.)**

MAYIS 2002

1. ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince değerli fikirleri ve deneyimleri ile maddi ve manevi her türlü desteğini eksik etmeyerek çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan sayın hocam Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU'na bütün minnettarlığım ile teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında her türlü yardımı esirgemeyen Araştırma Görevlisi Dr. Burak ÖZKAL'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım da sinterlenmiş numunelerin XRD'lerinin çekilmesini sağlayan Dr. Ziya ASLANOĞLU'na teşekkür ederim.

Başlangıç tozlarımın taramalı elektron mikroskobu ile görüntülerinin alınmasında ve DTA'larının çekilmesinde yardımcı olan Kimya Mühendisi Nurten DİNÇER'e teşekkür ederim.

Hammaddelerin temininde yardımcı olan İTÜ Maden Fakültesi Öğretim üyesi Prof. Dr. Fatma ARSLAN'a teşekkür ederim.

Hammaddelerin XRD analizlerinin yapılmasında ve yorumlanmasında yardımcı olan Maden fakültesi Öğretim üyeleri Prof. Dr. Bektaş UZ'a ve Doç. Dr. Fahri ÜNLÜ'ye teşekkür ederim.

Numunelerin sinterlenmesinde fırınlarını kullanmama izin veren Yrd. Doç. Dr. Yılmaz KARAKAŞ'a ve Ahmet KOÇ'a ve Kaleporselen firmasına, teşekkür ederim.

Şekillendirme işlemlerinde TÜBİTAK MAM Malzeme Bölümü Seramik laboratuvarının olanaklarından yararlanmamı sağlayan Y. Mühendis Rüşdiye ÇEŞMECİ'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım da kullandığım pirofiliti temin eden Costaş Madencilik, sinter manyeziti temin eden Kümaş ve silikayı temin eden Kaltun Madencilik firmalarına teşekkür ederim.

Yüksek lisans bursu sağlayarak çalışmamı destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Bugüne kadar maddi ve manevi hiç bir fedakarlıktan kaçınmayan sevgili aileme de burada sonsuz şükranlarımı sunarım.

Mayıs 2002

Hasan GÖKÇE

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-----------------|
| KISALTMALAR | vi |
| TABLO LİSTESİ | vii |
| ŞEKİL LİSTESİ | viii |
| SEMBOL LİSTESİ | xi |
| ÖZET | xii |
| SUMMARY | xiv |
| 1. GİRİŞ VE AMAÇ | <u>1</u> |
| 2. SERAMİK MALZEMELERE GENEL BAKIŞ | 3 |
| 2.1. Seramiklerin Sınıflandırılması | 4 |
| 2.1.1. Geleneksel Seramikler | 5 |
| 2.1.1.1. Kilden Mamul Ürünler | 5 |
| 2.1.1.2. Refrakterler | 6 |
| 2.1.1.3. Camlar | 6 |
| 2.1.1.4. Çimentolar | 6 |
| 2.1.2. İleri Teknoloji Seramikleri | 6 |
| 2.1.2.1. Yapısal Seramikler | 7 |
| 2.1.2.2. Fonksiyonel Seramikler | 7 |
| 2.1.3. Alümina Seramiklerinin Kullanım Alanları | 8 |
| 2.1.3.1. Aşınmaya Dayanıklı Seramikler | 9 |
| 2.1.3.2. Seramiklerin Savunma Amaçlı Kullanımları | 9 |
| 2.1.3.3. Seramiklerin Biyolojik Amaçlı Kullanımları | 10 |
| 2.1.4. Seramiklerin Yeni Kullanım Alanları | 11 |
| 2.1.4.1. Seramik Çelik | 11 |
| 2.1.4.2. Çevre Kirlenmesine Karşı Katalitik Konvertörler | 12 |
| 2.1.4.3. Yıldırım ve Şok Söndürücü Seramikler (ZnO Seramik Varistörler) | 12 |
| 2.1.4.4. Malzeme Teknolojisinde Yepyeni Bir Yaklaşım: Biyotaklit | 13 |
| 2.2. Türkiye'deki İleri Seramik Endüstrisinin Durumu | 13 |
| 3. SERAMİKLERİN SİNTERLENMESİ | 18 |
| 3.1. Sinterleme | 18 |
| 3.2. Sinterleme Türleri | 19 |
| 3.2.1. Sıvı Fazların Sinterlenmesi | 19 |
| 3.2.2. Sıvı Faz Sinterlemesine Etki Eden Faktörler | 20 |
| 3.2.2.1. Islatma (Kontak) Açısı | 21 |
| 3.2.2.2. Dihedral Açısı | 21 |
| 3.2.2.3. Gözeneklilik ve Gözenek Şekli | 21 |
| 3.2.2.4. Boyun Büyüklüğü | 21 |
| 3.3. Sinterleme Problemleri | 22 |

| | |
|--|-----------|
| 4. KORDİYERİTLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER | 24 |
| 4.1. MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Üçlü Faz Sistemi | 24 |
| 4.2. Kordiyerit Fazlarının Özellikleri | 27 |
| 4.2.1. Kordiyeritin Reaksiyon Dizilimi | 28 |
| 4.2.2. Kordiyeritin Sinterleme Davranışı | 29 |
| 4.2.3. Mekanik Özellikleri | 32 |
| 4.2.4. Isıl Özellikleri | 34 |
| 4.2.4.1. Kordiyeritin Isıl Genleşme Davranışı | 36 |
| 4.2.4.2. Isıl Şok Davranışı | 38 |
| 4.2.5. Elektriksel Özellikleri | 39 |
| 4.2.6. Kordiyerit Seramiklerinin Avantajları ve Dezavantajları | 41 |
| 4.2.7. Kordiyeritin Kullanım Alanları | 41 |
| 4.2.8. Kordiyerit üretim yöntemleri | 43 |
| 4.2.8.1. Sol-jel yöntemi | 44 |
| 4.2.8.2. Toz metalurjisi yöntemi | 44 |
| 4.2.8.3. Cam-seramik yöntemi | 45 |
| 4.2.9. Kordiyerit Şekillendirme Yöntemleri | 45 |
| 4.2.9.1. Slip - Döküm | 46 |
| 4.2.9.2. Kuru Presleme | 46 |
| 4.2.9.3. İsostatik Presleme | 46 |
| 4.2.9.4. Sıcakta Presleme | 47 |
| 4.2.9.5. Enjeksiyonla Kalıpta Şekillendirme | 47 |
| 4.2.9.6. Ekstrüzyon | 47 |
| 4.2.9.7. Şerit - Döküm | 47 |
| 4.2.10. Kordiyerit Üretiminde Kullanılan Hammaddeler | 48 |
| 4.2.10.1. Kaolen | 48 |
| 4.2.10.2. Pirofilit | 49 |
| 4.2.10.3. Talk | 50 |
| 4.2.10.4. Sinter manyezit | 52 |
| 4.2.10.5. Alümina | 53 |
| 4.2.11. Kordiyerit ile ilgili yapılmış çalışmalar | 54 |
| 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR | 57 |
| 5.1. Başlangıç Tozlarının ve Hammaddelerinin Karakterize Edilmesi | 57 |
| 5.1.1. Yaş Analizle Yöntemiyle Kimyasal Kompozisyonlarının Belirlenmesi | 58 |
| 5.1.2. X-ışını difraksiyon analizi | 59 |
| 5.1.3. Elektron Mikroskopisi Çalışması | 59 |
| 5.1.4. Parçacık Boyut Analizi | 60 |
| 5.1.5. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) | 60 |
| 5.2. Karışımların ve Bulk Numunelerin Hazırlanması | 60 |
| 5.2.1. Karışımların Hazırlanması | 61 |
| 5.2.2. Karışımların Öğütülmesi | 62 |
| 5.2.3. Kompozisyon Karışımlarının Homojen Karıştırılması | 62 |
| 5.2.4. Öğütme ve Karıştırma Sonrası Partikül Boyut Dağılımı Analizi | 63 |
| 5.2.5. Öğütülen Karışımların DTA Analizi | 63 |
| 5.2.6. Karışımların Şekillendirilmesi | 63 |
| 5.2.7. Peletlerin ve Çubukların Sinterlenmesi | 64 |
| 5.3. Sinterlenmiş Bulk Numunelerin Karakterize Edilmesi | 64 |
| 5.3.1. Suda Kaynatma Metodu | 65 |
| 5.3.1.1. Su Absorpsiyon Deneyi (su emme) | 65 |

| | |
|--|------------|
| 5.3.1.2. Gözeneklilik Ölçüm Deneyi | 66 |
| 5.3.1.1. Yoğunluk Ölçümleri | 66 |
| 5.3.2. X-Işını Difraksiyon Analizi | 67 |
| 5.3.3. Optik Mikroskop İle Makro ve Mikroyapıların Görüntülerinin Alınması | 67 |
| 5.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışmaları | 67 |
| 5.3.5. Üç Nokta Eğilme Deneyi ile Mukavemetin bulunması | 68 |
| 6. DENEYSEL SONUÇLAR | 69 |
| 6.1. Başlangıç Hammaddelerinin Ve Tozlarının Karakterizasyon Sonuçları | 69 |
| 6.1.1. Başlangıç Hammaddelerinin Yaş Analiz Sonuçları | 69 |
| 6.1.2. Başlangıç Hammaddelerinin XRD Analizi Sonuçları | 69 |
| 6.1.3. Başlangıç Hammaddelerinin SEM Fotoğraflarının Analizi | 70 |
| 6.1.4. Parçacık Boyut Analizi Sonuçları | 72 |
| 6.1.5. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Sonuçları | 76 |
| 6.2. Sinterlenmiş Bulk Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları | 79 |
| 6.2.1. Pişme Rengi | 79 |
| 6.2.2. Su absorpsiyon (su emme) değerleri | 80 |
| 6.2.3. Porozite(gözeneklilik) değerleri | 81 |
| 6.2.4. Yoğunluk değerleri | 82 |
| 6.2.5. X-Işını Difraksiyon Analizi sonuçları | 83 |
| 6.2.6. Optik Mikroskop Çalışması Sonuçları | 86 |
| 6.2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu Çalışması Sonuçları | 90 |
| 6.2.7. Üç Nokta Eğme Deneyi Sonuçları | 94 |
| 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER | 97 |
| 7.1. Sonuçlar | 97 |
| 7.2. Öneriler | 98 |
| KAYNAKLAR | 100 |
| EKLER | 103 |
| ÖZGEÇMİŞ | 112 |

KISALTMALAR

| | |
|----------------------|---|
| M.Ö | : Milattan Önce |
| IC | : Integrated Circuit |
| A.S.T.M. | : American Society for Testing and Materials |
| T.S.E | : Türk Standartları Enstitüsü |
| İ.T.Ü. | : İstanbul Teknik Üniversitesi |
| TÜBİTAK M.A.M | : Tübitak Marmara Araştırma Merkezi |
| SEM | : Taramalı Elektron Mikroskobu |
| XRD | : X-Işını Difraksiyonu |
| DTA | : Diferansiyel Termal Analiz |
| JCPDS | : Joint Committee on Powder Diffraction Standards |
| EDS | : Energy Dispersive Spectroscopy |

TABLO LİSTESİ

| | <u>Sayfa No</u> |
|---|-----------------|
| Tablo 2.1: İleri Seramik malzemeler; işlev, uygulama ve örnekler..... | 15 |
| Tablo 2.2: İleri Seramiklerin kullanım alanlarına göre 1992 yılı ve 2002 yılı (tahmini) pazarları ve büyüme hızları..... | 16 |
| Tablo 4.1: Kordiyeritin bazı fiziksel özellikleri | 27 |
| Tablo 4.2: Kordiyeritin mekanik özellikleri | 32 |
| Tablo 4.3: Teknik seramiklerin mekanik özellikleri | 33 |
| Tablo 4.4: Kordiyeritin Isıl Özellikleri | 34 |
| Tablo 4.5: Teknik seramiklerin ısı özellikleri | 35 |
| Tablo 4.6: Seçilmiş bazı malzemelerin ısı genleşme katsayılarının kıyaslanması | 36 |
| Tablo 4.7: Kordiyerit malzemelerin bazı elektrik özellikleri | 39 |
| Tablo 4.8: Seramik malzemelerin elektrik özellikleri | 40 |
| Tablo 5.1: Çalışmalarda kullanılan hammaddelerin temin edildiği yerler .. | 58 |
| Tablo 5.2: Seçilen noktaların kimyasal kompozisyonları | 62 |
| Tablo 6.1: Yerli hammaddelerin yaş analizle elde edilen kimyasal kompozisyonları | 69 |
| Tablo 6.2: Doğal hammaddelerden ve sentetik tozlardan farklı kompozisyonlar için hazırlanmış ve 1350 °C'de farklı sürelerde sinterlenmiş olan kordiyerit numunelerinin N/mm ² cinsinden üç nokta eğme dayanımı deneyi sonuçları | 95 |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | | Sayfa No |
|--------------------|--|-----------------|
| Şekil 2 : | Boyun Büyüklüğü ve Dihedral Açısı | 22 |
| Şekil 4.1 : | MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Üçlü Denge Diyagramı..... | 24 |
| Şekil 4.2 : | MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ üçlü faz sisteminde yer alan çeşitli bileşimler.. | 26 |
| Şekil 4.3 : | Müllit alanı içerisinde seçilmiş dört noktanın erime doğrultuları..... | 30 |
| Şekil 4.4 : | Müllit Alanı İçerisinde Seçilmiş Dört Karışım İçin Teorik Erime Eğrileri | 31 |
| Şekil 4.5 : | 1300 °C sinterlenmiş çeşitli oksit kompozisyonlarındaki bünyelerin termal genişleme katsayıları | 37 |
| Şekil 4.6 : | Sinterlenmiş çeşitli oksit kompozisyonlarındaki bünyelerdeki kordiyerit yüzdesi..... | 37 |
| Şekil 4.7 : | Otomobil eksozlarında kullanılan kordiyerit bal peteğinin sistemdeki yerleşimi | 43 |
| Şekil 4.8 : | Şekillendirilmiş kordiyerit bal peteği yapıları | 43 |
| Şekil 4.9 : | SiO ₂ -Al ₂ O ₃ İkili denge diyagramında hammaddelerin konumu..... | 50 |
| Şekil 4.10: | MgO-SiO ₂ İkili sisteminde talkın ve manyezitin yeri | 52 |
| Şekil 5.1 : | Başlangıç tozlarının ve hammaddelerin karakterizasyonunda için çalışmaların akış şeması | 58 |
| Şekil 5.2 : | Karışımların ve bulk numunelerin hazırlanması proseslerinin akım | 60 |
| Şekil 5.3 : | Kordiyerit oluşum bölgesinde çalışmalarda kullanılan noktalar .. | 61 |
| Şekil 5.4 : | Gezegen tipi değirmenin çalışma prensibi | 63 |
| Şekil 5.5 : | Numunelerin Sinterlenmesinde Kullanılan Fırın Rejimi | 64 |
| Şekil 5.6 : | Sinterlenmiş numunelerin karakterizasyon prosesleri akım şeması | 65 |
| Şekil 6.1 : | Kaolenin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü | 70 |
| Şekil 6.2 : | Pirofilitin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü | 71 |
| Şekil 6.3 : | Talkın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü | 71 |
| Şekil 6.4 : | Sinter manyezitin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü | 72 |
| Şekil 6.5 : | Kaolenin partikül boyut dağılımı grafiği | 72 |
| Şekil 6.6 : | Sinter manyezitin partikül boyut dağılımı grafiği | 73 |
| Şekil 6.7 : | Pirofilitin partikül boyut dağılımı grafiği | 73 |
| Şekil 6.8 : | Talkın partikül boyut dağılımı grafiği | 74 |
| Şekil 6.9 : | Alcoa alüminanın partikül boyut dağılımı grafiği | 74 |
| Şekil 6.10: | Sentetik tozlardan hazırlanmış karışımın partikül boyut dağılımı grafiği | 75 |
| Şekil 6.11: | Doğal hammaddelerden hazırlanmış karışımın partikül boyut dağılımı grafiği | 76 |
| Şekil 6.12: | Yerli hammaddelerin DTA eğrileri | 77 |

| | | |
|--------------|---|----|
| Şekil 6.13 : | Sentetik tozların DTA eğrileri | 78 |
| Şekil 6.14 : | Yerli hammaddelerden ve sentetik tozlardan hazırlanmış olan değişik kompozisyonlara ait karışımların DTA eğrileri | 79 |
| Şekil 6.15 : | Doğal hammaddelerden ve sentetik tozlardan hazırlanmış numunelerin su emme değerleri | 80 |
| Şekil 6.16 : | Doğal hammaddelerden ve sentetik tozlardan hazırlanmış numunelerin % porozite değerleri | 81 |
| Şekil 6.17 : | Doğal hammaddelerden hazırlanmış olan numunelerin sinterleme süresiyle yoğunluk değişimleri grafiği | 82 |
| Şekil 6.18 : | Sentetik tozlardan hazırlanmış olan numunelerin sinterleme süresiyle yoğunluk değişimleri grafiği | 83 |
| Şekil 6.19 : | Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C 'de 1 saat sinterlenmiş D1 karışımına ait numunenin XRD diyagramı | 84 |
| Şekil 6.20 : | Sentetik tozlardan hazırlanmış ve 1350 °C 'de 1 saat sinterlenmiş S1 karışımına ait numunenin XRD diyagramı | 85 |
| Şekil 6.21 : | Literatüre ait doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C'de 1 saat sinterlenmiş kordiyerit numunesinin XRD diyagramı..... | 85 |
| Şekil 6.22 : | Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C'de 1saat sinterlenmiş D1 numunesinin optik mikroskop görüntüsü (X160 büyütme) | 86 |
| Şekil 6.23 : | Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C'de 3 saat sinterlenmiş D1 numunesinin optik mikroskop görüntüsü (X160 büyütme) | 86 |
| Şekil 6.24 : | Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C'de 5 saat sinterlenmiş D1 numunesinin optik mikroskop görüntüsü (X160 büyütme) | 87 |
| Şekil 6.25 : | Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C'de 1 saat sinterlenmiş D3 numunesinin optik mikroskop görüntüsü (X160 büyütme) | 88 |
| Şekil 6.26 : | Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C'de 5 saat sinterlenmiş D3 numunenin optik mikroskop görüntüsü (X160 büyütme) | 88 |
| Şekil 6.27 : | Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C'de 3 saat sinterlenmiş D2 numunesinin optik mikroskop görüntüsü (X160 büyütme) | 89 |
| Şekil 6.28 : | Sentetik tozlardan hazırlanmış ve 1350 °C'de 1 saat sinterlenmiş S1 numunesinin optik mikroskop görüntüsü (X160 büyütme).... | 89 |
| Şekil 6.29 : | Sentetik tozlardan hazırlanmış ve 1350 °C'de 1 saat sinterlenmiş S3 numunesinin optik mikroskop görüntüsü (X160 büyütme)... | 90 |
| Şekil 6.30 : | Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C'de (a)1 saat (b) 3 saat (c) 5 saat sinterlenmiş D1 numunesinin SEM görüntüsü(X1000büyütme)..... | 92 |
| Şekil 6.31 : | Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C'de 1 saat sinterlenmiş D1 numunesinin SEM görüntüsü(X1000 büyütme). | 93 |
| Şekil 6.32 : | Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C'de (a)1 saat (b) 5 saat sinterlenmiş D1 numunesinin SEM görüntüsü(X1000 büyütme)..... | 94 |

| | | <u>Sayfa No</u> |
|---------------------|--|------------------------|
| Şekil 6.33 : | Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C’de sürelerde sinterlenmiş olan numunelerinin eğme dayanımı-sinterleme süresi ilişkisi | 95 |
| Şekil 6.34 : | Sentetik tozlardan farklı kompozisyonlar için hazırlanmış ve 1350 °C’de farklı sürelerde sinterlenmiş olan kordiyerit numunelerinin N/mm ² cinsinden eğme dayanımı-sinterleme süresi ilişkisi | 96 |
| Şekil A1 : | Kaolenin XRD diyagramı grafiği | 103 |
| Şekil A2 : | Pirofilitin XRD diyagramı grafiği | 104 |
| Şekil A3 : | Talkın XRD diyagramı grafiği | 105 |
| Şekil A4 : | Sinter manyezitin XRD diyagramı grafiği | 106 |
| Şekil B1 : | Doğal hammaddelerden yapılmış ve 1350 °C’de 1 saat sinterlenmiş D2 numunesinin XRD diyagramı grafiği | 107 |
| Şekil B2 : | Doğal hammaddelerden yapılmış ve 1350 °C’de 1 saat sinterlenmiş D3 numunesinin XRD diyagramı | 108 |
| Şekil B3 : | Sentetik tozlardan elde edilmiş ve 1350 °C’de 1 saat sinterlenmiş S2 numunesinin XRD diyagramı | 109 |
| Şekil B4 : | Sentetik tozlardan elde edilmiş 1350 °C’de 1 saat sinterlenmiş S3 numunesinin XRD diyagramı | 110 |
| Şekil B5 : | Sentetik tozlardan elde edilmiş ve şekillendirilmeden 1350 °C’de 1 saat sinterlenmiş S1 karışımının XRD diyagramı | 111 |

SEMBOL LİSTESİ

| | |
|------------------|---|
| % | : Yüzde |
| °C | : Santigrad derece |
| cm | : Santimetre |
| mm | : milimetre |
| θ | : Teta |
| MPa | : Mega paskal |
| μm | : Mikronmetre |
| K | : Kelvin derece |
| cal | : Kalori |
| T | : Sıcaklık |
| c_p | : ÖZİSİ |
| α_l | : Lineer ısı genleşme katsayısı |
| l | : Uzunluk |
| MHz | : Mega hertz |
| kV | : Kilovolt |
| Ωm | : Ohmmetre |
| tan | : Tanjant |
| α | : Alfa |
| μV | : Mikrovolt |
| K_n | : n nolu kompozisyon |
| D_n | : Doğal hammaddelerden hazırlanmış n nolu karışım |
| S_n | : Sentetik tozlardan hazırlanmış n nolu karışım |
| N | : Newton |
| γ | : Gama |

DOĞAL HAMMADDELERDEN SENTETİK KORDİYERİT SERAMİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

İyonik ve kovalent bağlarla bağlanmış olan seramik malzemeler , kompleks bileşikler, ve metal ve metal dışı elementlerin her ikisini de içeren yapılardır. Seramik üretimi eski çağlardan beri gerçekleştirilmekte olup arkeolojik buluntular da seramik ürünlere M.Ö. 6500 yıllarında rastlanabilmektedir. Seramik malzemeler farklı bileşimde kristal ve camsı yapıları içermekte ve genellikle gözenek ihtiva etmektedir. Bu farklı yapı bileşenlerinin miktarı ve dağılımları seramik malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Seramikler , tipik olarak sert, kırılğan, yüksek ergime sıcaklığına sahip, düşük elektrik ve ısı iletkenliği ile iyi kimyasal ve ısı kararlılığı olan ve yüksek basma dayanımı gösteren malzemelerdir.

Son zamanlarda elektronik teknolojisinde dikkate değer gelişmeler olmuştur.. Elektronik endüstrisindeki bu gelişmelere paralel olarak seramik malzemelerde de ilerlemeler olmuştur. Bu amaçla artan ihtiyaçlara göre yeni seramik malzemeler ve üretim teknikleri geliştirilmektedir.

Kordiyerit, MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz sistemi içeririnde yer almaktadır ve yüksek mekaniksel ve kimyasal kararlılık, düşük ısıl iletkenlik katsayısı ile mükemmel termak şok dayanımı, düşük dielektrik sabiti gibi özellikleri ile son zamanlarda elektronik endüstrisi içinde ilgi çekici bir malzeme haline gelmiştir. Bundan başka kordiyerit başta katalitik konvertörlerde destek malzemesi ve fırınlarda aksesuarı olarak ve mikrodalga ısı absorbe edici malzeme gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Ancak bu uygulama alanları için yüksek saflıkta kordiyerit gerekmektedir. Bu da ancak sentetik olarak elde edilen kordiyerit malzemelerle sağlanabilmektedir.

Bu çalışmada Türkiye'nin çeşitli yörelerindeki temin edilmiş doğal hammaddeler olan kaolen, pirofilit, talk ve sinter manyezit ile sentetik saf MgO, Al₂O₃ ve SiO₂ tozları kullanılarak faz diyagramında kordiyerit oluşum bölgesi içinde yer alan 3 nokta için hazırlanan karışımlardan kordiyerit elde edilmesi amaçlanmıştır. Karışımlara şekillendirmeyi kolaylaştırmak için ağırlıkça %2 PVA ilavesi yapılmıştır.

Şekillendirme için karışımların hazırlanmasında karıştırma, öğütme işlemleri yapılmıştır. Pelet ve çubuk şeklindeki numunelerin şekillendirilmesinde tek eksenli pres kullanılmıştır. Şekillendirilmiş olan pelet ve çubuklar 1350°C' de 1, 3 ve 5 saat süreyle elektrikli fırında sinterlenmiştir.

Karakterizasyon çalışmaları iki aşamadan oluşmaktadır. Bunların ilk bölümü başlangıç hammaddelerinin karakterize edilmesi olup bu amaçla çeşitli teknikler kullanılmıştır. Kullanılan başlangıç hammaddelerinin faz yapısı X-ışınları difraksiyonuyla, parçacık boyutu sedimentasyon cihazıyla, tane şekli ise taramalı elektron mikroskobu ile belirlenmiştir. İkinci aşamada ise sinterlenmiş bulk numunelerin karakterizasyonu yapılmıştır. Burada da sinterleme sonrası yapıda

oluşan fazlar x-ışını difraksiyonu ile, mikroyapı incelemeleri ise optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu ile yoğunluk , gözeneklilik ve su emme ölçümleri Arşimet prensibi ile suda kaynatma metodu ile yapılmıştır. Mekanik özelliklerinin test edilmesinde kordiyerit malzemeler için önemli olan üç nokta eğme dayanımı testi yapılmıştır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ana hatlarıyla aşağıdaki gibidir:

Sinterlenmiş numunelerin karakterize edilmesi ile beklenildiği gibi yapıda kordiyerit oluşumun gerçekleştiği ve kordiyeritin ana fazı teşkil ettiği, doğal hammaddelerden elde edilen kordiyeritin sentetik tozlardan elde edilene göre daha gelişmiş ve yoğun mikroyapıya sahip olduğu ve yine yoğunluk, gözeneklilik gibi fiziksel özelliklerin daha iyi olduğu ayrıca mekanik özellikler açısından önemli olan eğme dayanımı değerlerinde de aralarında büyük farklar olduğu tespit edilmiştir.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF SYNTHETIC CORDIERITE CERAMICS FROM NATURAL RAW MATERIALS

SUMMARY

Both ionic and covalent bonded ceramic materials contain complex compounds and of metallic and non-metallic elements. Ceramics have been produced since ancient ages. Archeological findings prove that it has been started" at B.C 6500. Ceramic materials contain various compositions of cristal and glassy phases and have porosite generally. This different structure components' quantity and dispersions effect properties of ceramic materials. Ceramics are hard and breakable materials and have high melting temperature, high bending strength and low electric and good termal conductivity and termal and chemical stable.

Nowadays , remarkable developments are happening in electronic technology. This developments bring about progress in ceramic industry. For increasing poverties new ceramic materials and production methods have been improved. Cordierite take place in MgO-Al₂O₃-SiO₂ ternary phase system. It has high mechanical and chemical stability, low thermal conductivity coefficent, perfect thermal shock resistance and low dielectric constant. So ,at last times it has become an important material in electronic industry. On the other hands, it has been used at catalitic convertors as supporting materials and in kilns as accessory and microwawe absorbing therm material . But for this application areas require quite pure cordierite materials which are obtained from synthetic material.

In this study, kaolen, pyrofillite, sinter magnesite and talc were used for production of cordierite materials. Furthermore, pure MgO, Al₂O₃ and SiO₂; were used from prepared mixtures for selected 3 target compositions from ternary diagram. To make easy shaping 2% PVA added mixtures. For forming while the mixtures was preparing, mixing and grinding operations were done. The specimens with shaped as pellets and rods were formed by using one-axis press. These pellets and rods were sintered at 1350 °C in kiln with electric and were used 1,3 and 5 hours as soaking time. Characterization processes consist of two stages. First of these stages, characterization of the beginning raw materials and for this purpose different techniques were used. Phase structure of the used beginning raw materials was determined by using X- ray diffraction (XRD), particle dimension distribution of them was determined by using sedimentation device, particle structure was determined by scanning electron microscopy. However second stage is to characterize the sintered bulk materials. Also this stage, phases that were formed after the sintering by using XRD, microstructure study by using optical microscopy and scanning elecron microscopy, density and porosite and water absorpsition by using boiling method in water with Archimedes principle was made. three point bending strength test which is very important for testing the mechanical properties of cordierite materials was done.

Found results at this study can be summarized like this:

Cordierite formation occurs and cordierite forms main phase by characterizing sintered specimens. Cordierite which is obtained from natural raw materials have developed structure and dense microstructure than obtained from synthetic powders and their physical properties like density, porosity properties are very fine. For their bending strength values that is very important for mechanical properties, have quite different values than synthetic powders.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Seramikler, sahip oldukları mekaniksel, termal ve elektriksel özellikleri dolayısıyla çok önemli ve stratejik malzemelerdir. Seramik malzemeler son 20 yılda endüstriyel olarak çok yaygın kullanım alanı bulmuştur [1]. Özellikle elektronik ve bilgisayar teknolojisindeki gelişmelere bağlı olarak 80'li yıllardan itibaren başta savunma sanayi, makine ve kimya sanayi gibi sektörlerde metal malzemelere alternatif malzeme olarak hatta tamamen seramik malzemeler kullanılmaya başlanmıştır [2]. Bu süreç, günümüzde de yeni seramiklerin geliştirilmesi ile yeni yeni uygulama alanlarında kullanılması ile sürmektedir.

Malzeme bilimi alanındaki çalışmalar, özellikle seramik ve kompozit malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır. Malzeme biliminde araştırma-geliştirme faaliyetleri çok pahalı yatırımlar gerektirmektedir. Bu nedenle bu sektörde söz sahibi olanlar ekonomileri güçlü olan ülkeler ve firmalardır. Özellikle Amerika ve Japonya gibi teknoloji devi ülkelerde gerek üniversiteler gerekse özel araştırma-geliştirme laboratuvarları milyonlarca dolarlık bütçeleri ile yeni seramik malzemelerin elde edilmesi ve mevcut olanlarında kullanım alanlarına göre zafiyet teşkil eden birtakım özelliklerinin iyileştirilmesi yönünde büyük bir hızla çalışmaktadırlar.

Kordiyerit seramikleri de, malzeme bilimindeki özellikle seramik sektöründeki gelişmelere paralel olarak son yıllarda geniş uygulama alanları bulmuştur [3]. Bunun sebebi bu malzemelerin sahip olduğu mükemmel termal özelliklerdir. Bugün katalitik konvertör altlık malzemesi olarak büyük oranda kordiyerit seramikleri kullanılmaktadır [4]. Bunun gibi pek çok alanda kullanımı vardır. Son yıllarda elektronik devre altlığı uygulamalarında kullanımı için çalışmalar yapılmakta olup bazı zayıf olan özelliklerinin geliştirilmesiyle kısa zamanda burada da kullanılmaya başlanacaktır.

Dünya seramik sektöründe bu gelişmeler olurken ülkemiz seramik sektöründe aynı hızda bir gelişmenin olduğu söylenemez. Çünkü daha önce de belirtildiği gibi malzeme bilimi önemli miktarda maddi kaynak akışı gerektirmektedir. Bu da

gelişmekte olan ülkeler için istenilen oranda mümkün olmamaktadır. Ülkemiz seramik sektörü daha çok geleneksel seramikler olarak adlandırılan yer ve duvar karosu, vitrifiye ürünler, porselen cam ürünleri alanında gelişmiştir. İleri teknoloji seramikleri alanında özellikle son yıllarda önemli çalışmalar yapılmaktadır. Ancak yaşanan ekonomik sıkıntılar nedeniyle zaten sadece üniversiteler ve devlete bağlı teknoloji merkezlerinde yapılan araştırma-geliştirme çalışmaları sekteye uğramasa da kaynak yetersizliği nedeniyle çok zor şartlar altında devam etmektedir.

Kordiyerit seramikleri içinde durum böyledir. Ülkemizde kordiyerit tozu üretimi yapılmamaktadır. Şu anda çeşitli firmaların kordiyerit tozu ve bunun gibi pek çok ticari seramik tozları ithalat yoluyla temin edilmekte buda gerek ülke ekonomisini gerekse ülke kaynaklarının yeterince kullanımını olumsuz etkilemektedir.

Bu çalışmada şu anda ithalat ikamesi ile karşılanan kordiyerit tozunu ülkemizin sahip olduğu yerli hammadde kaynaklarından yararlanarak elde etmek ve elde edilen tozun ticari niteliklere sahip olması için birtakım özelliklerini geliştirmek amaçlanmıştır. Bu çalışma ile yerli hammadde kaynaklarımızın ileri teknoloji uygulamalarına yönelik malzeme üretiminde başarılı bir şekilde kullanılabilmesi ortaya konulmaya çalışılmıştır.

2. SERAMİK MALZEMELERE GENEL BAKIŞ

Seramik kelimesi, Yunanca, pişirilmiş eşya anlamına gelen "keramos" kelimesinden gelmektedir. Seramik üretimi eski çağlardan beri gerçekleştirilmekte olup arkeolojik buluntular seramik üretiminin M.Ö. 6500 yıllarına tarihlenebileceğini ortaya koymuştur [6].

Seramik malzemeler farklı bileşimde kristal ve cam yapıları içermekte ve genellikle gözenek ihtiva etmektedirler. Bu farklı yapı bileşenlerinin miktarı ve dağılımları seramik malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin, yapıda mevcut fazların yerleşim düzenini değiştirmek, yalıtkan olan bir seramik malzemeyi iletken hale getirmekte veya bunun tersi olabilmektedir. Bu nedenle, seramik malzemelerin geliştirilmesi konusunda ana fikir, mikroyapı üzerine yoğunlaşmıştır[6].

Japonların porselen konusundaki üstünlükleri, II. Dünya savaşından önce tüm uluslarca bilinmektedir [6]. Savaş sonrası, refrakter tuğladaki Japon teknolojisinin, çelik endüstrisinin gelişmesinde önemli katkısı olmuştur. Seramik alanındaki bu gelişmeler geleneksel seramikler konusunda araştırma ve geliştirmeye büyük önem vermektedir.

Günümüzde seramik malzemelere ilginin artmasının başlıca nedenleri aşağıda belirtilmiştir[7].

- a) Yüksek sıcaklıklara dayanıklılık,
- b) Kimyasal karalılığın yüksek olması,
- c) Çok sert olmaları,
- d) Metallerden hafif olmaları (%40 mertebesine varan),
- e) Hammadde olarak bol miktarda bulunması ve genellikle metallere kıyasla ucuz olması,
- f) Pahalı ve stratejik metallere ihtiyaç göstermemesi,
- g) Erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olmaları,
- h) Oksitlenmeye karşı dirençlerinin yüksek olması,
- ı) Sürtünme katsayısının düşük olması,

D) Basma kuvvetinin yüksek olması.

2.1. Seramiklerin Sınıflandırılması

Genel olarak tanımlandığında, seramik kapsamına metalik ve organik esaslı olmayan tüm malzemeleri almak mümkündür. Bu bakımdan özellikle doğada bol miktarda bulunan metal oksitleri başta olmak üzere silikatlar, karbürler, nitrürler, borürler, camlar, cam-seramikler ve çimento türündeki malzemeler seramik sınıfına girmektedirler. Ayrıca seramik malzemelerin kendi aralarında metallerle ve polimerlerle yaptıkları kombinasyonlarla "kompozit malzemeler" oluşturmaları mümkündür. Seramik malzemelerin ortak özelliği, bu malzemelerin atomları arasındaki bağlanmanın iyonik, kovalent ya da karma olarak ortaya çıkmasıdır. Bu güçlü bağ sınıfından dolayı seramikler genelde ısıya ve korozyona dayanıklı malzemeler olarak bilinirler [8]. Ancak bu güçlü bağların bu malzemelerde oluşturduğu kırılabilirlik özelliği de seramiklerin bir zaafı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu malzemelerde iç yapıda bulunabilecek en küçük bir hata, çatlak oluşmasına neden olur. Çatlaklar ise özellikle çekme gerilmeleri altında süratle ilerleyerek malzemelerin kırılmalarına yol açar. Bir çok seramik malzemede atomlar arası bağlanmadan dolayı elektronlar lokalize olarak ısı ve elektriği yapı içinde iletmezler [8]. Bu özelliğiyle bazı seramikler ısı yalıtımında ve elektrik izolasyonunda yaygın olarak kullanılırlar. Ancak bir diğer seramik malzeme grubunda (Galyum-Arsenit gibi) yarı iletken ve (nitriyum-bakır oksit gibi) sıvı azot ortamında süper iletken nitelikler görülmektedir. Seramikler genel olarak metallerin oksit, nitrür, karbür yada borür bileşeni olduklarından, kristal yapıları metallere nazaran daha karmaşık bir durum oluşturur [2]. Bazı durumlarda seramiklerde kristal ve amorf yapının bir kombinasyonu da görülebilmekte ve iç yapının kontrollü olarak istenen yönde tasarımı yapılabilmektedir. Bu bakımdan, seramiklerin bileşim ve mikro yapı açısından istenen kimyasal, fiziksel, ısıl ve, mekanik ve elektriksel ihtiyaçlara göre tasarımlarını mümkün kılar. Özellikle gelişen teknolojilerin getirdiği tasarım kolaylığıyla arzu edilen niteliklere sahip kritik seramik malzeme oluşturulması en önemlileri bilgisayar, iletişim, elektronik ve mikroelektronik gibi dallarda yeni teknolojiler gelişmesine yol açmıştır [2].

Seramik malzemeleri geleneksel ve yüksek teknoloji seramikleri olarak iki ana grupta incelemek mümkündür. Geleneksel seramikler grubuna kilden mamul sıhhi

gereçler, fayans, karo ve porselenler, tuğla ve kiremitler ve elektrik izolatör malzemeleri, refrakterler; camlar ve çimento malzemeleri girmektedir. Yüksek teknoloji seramikleri için ise, zaman zaman "modern seramikler", "mühendislik seramikleri", "ince seramikler", "teknik seramikler" gibi tanımlarda kullanılmaktadır. Bu grup, "yapısal seramikler" ve "fonksiyonel seramikler" ikiye ayrılmaktadır. Seramik malzemelerin üretim süreçleri önemli benzerlikler gösterirler. Her şeyden önce doğal hammaddenin öğütülmesi, işlenmesi, uygun katkılarla homojen karışımlar haline getirilmesi gerekir [7].

İnce toz halinde hazırlanan bu başlangıç malzemesinin şekillendirilebilmesi için uygun katkılarla plastik hale getirilmesi aşaması gelir. Bu aşamada geleneksel killer için su kullanılırken, modern uygulamalarda yoğunlaştırma aşamasında uçuşan organik polimer bağlayıcılar katkı olarak kullanılır [7]. Daha sonra uygulamada istenen son şekle göre (near-net shape şekillendirme aşaması için asıltı döküm (sıvı karışım gözenekli kalıplara dökülmesi ve sıvı katkının kalıptan emilerek atılması), enjeksiyon kalıplama (istenen forma göre kalıp içine malzemenin basınç altında sıkıştırılması), kuru presleme, soğuk izostatik presleme gibi tekniklerle malzeme en son formunda ortaya çıkartılır. Bu aşamadan sonra malzemenin plastikliği için katılan maddelerin bünyeden tamamen atılarak, yoğunlaşması için pişirilmesi, veya sinterlenmesi, süreci başlatılır [7].

Ergime sıcaklığı altında malzemelerin pişirilmesi teknik terim olarak "sinterleme" olarak bilinir ve malzemenin yoğunlaşması, toz parçacıkların birleşmesi, kaynaması, gözeneklerin kapanması ve malzemenin büzülerek çekmesi bu süreç sırasında oluşur. Bu aşamada sonucu elde edilen malzeme küçük düzeltme, parlatma ve diğer mekanik işlemlerden sonra doğrudan uygulamaya hazır haldedir [2].

2.1.1. Geleneksel Seramikler

2.1.1.1. Kilden Mamul Ürünler

Kaolen ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), feldspat (K_2O veya Na_2O , $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), kuvars (SiO_2), diğer minerallerin kombinasyonu neticesinde elde edilen ürünler bu sınıfta nitelendirilir. Pişirme kapları, porselenler, süs ve dekorasyon eşyaları, banyo ürün ve aksesuarları, sağlık gereçleri, fayanslar, tuğla ve benzeri yapı malzemeleri bu gruptaki tipik uygulamalarıdır [8,9,10].

2.1.1.2. Refrakterler

Yüksek alüminalı, silika-alümina esaslı, magnezit (%80-90 MgO, Fe₂O₃ ve Al₂O₃) krom-magnezit esaslı (%60 MgO, Cr₂O₃ ve Fe₂O₃), fosterit (%57 MgO, 54.3 SiO₂), spinel (%72 Al₂O₃, %28 MgO), süper refrakterler (%50-95 SiC, kuvarz kil), zirkon esaslı (%66 ZrO₂, %33 SiO₂) olarak grup ve tiplere ayrılan refrakter malzemeler fırınlarda kaplama olarak, ısısal yalıtımda, potalarda, metal üretim malzemeleri olarak, filtre, kalıp ve ısıtma elemanları olarak son derece önemli uygulamaları olan seramiklerdir [10,11,12,13].

2.1.1.3. Camlar

Pencere ve şişe camları olarak bilinen Na₂O.CaO.6SiO₂ az miktarda renklendiricilerle üretilirler. Bunların yanı sıra %14-30 PbO içeren optik ve x-ışınlarından korunma amaçlı yüksek refraktif indekse sahip camlar yaygın olarak kullanılır [2,10]. Cam yapısındaki alkali ve Ca iyonlarının B⁺³ iyonu ile değiştirilmesi neticesinde ısıl genişmesi çok düşük ve korozyona dayanımlı Pyreks olarak da bilinen camlar elde edilir. Genellikle tüp, boru, basınç göstergeleri, laboratuvar alet ve gereçleri ve elektriksel yalıtım amacıyla kullanılır [2,10].

2.1.1.4. Çimentolar

Genelde kalsiyum silikatlardan oluşan bileşimlerdir, yapıları 3CaO.SiO₂, 2CaO.SiO₂ ve bunlara ilave Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO ve SO₃ içerir. Bu yapılarda sertleşme su ile reaksiyon sonucu oluşan jelimsi yapının parçacıkları birbirine bağlayarak kompozit bir oluşuma yol açması ile olur [8,10]. Yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalar için kalsiyum alüminat çimentoları veya fosfatlı çimentolar kullanılırlar [8,10].

2.1.2. İleri Teknoloji Seramikleri

Yüzyılımızın en çarpıcı bilimsel gelişmeleri sonucu ortaya çıkan yüksek teknoloji ve buna bağlı yepyeni uygulama alanı arasında "Yüksek Teknoloji Seramikleri" nin özel bir yeri vardır. Bilgisayar teknolojisinin süratli gelişiminde entegre devre paket altlıklarında (IC package and IC substrate) kullanılan üstün ısıl özelliklere sahip seramik malzemelerin büyük rolü olmuştur [14].

2.1.2.1. Yapısal Seramikler

Seramik malzemelerin kırılma dayanımı ve aşınma direnci gibi mikroyapısal değişkenlerin etkilenen özellikleri ile sertlik, yoğunluk, ısıl dayanım, yüksek elastik modül gibi kristal yapısı ve atomlar arası bağlanmadan etkilenen özelliklerinin önem kazandığı uygulamalarda kullanılan seramiklere "yapısal amaçlı yüksek teknoloji seramikleri" denmektedir [2]. Bu grupta özellikle Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 , SiC, B_4C , CBN, TiC, TiB_2 , TiN, AlN gibi seramikler tek tek veya çiftli, üçlü veya daha fazla elemanların kombinasyonu ile oluşan kompozitler olarak göze çarpmaktadırlar [2,15]. Tekstil makinelerinde kullanılan aşınmaya dayanıklı sentetik iplik kılavuzları, yüksek hızlı torna tezgahlarında kullanılan kesici seramik takımlar, otomobillerde hızlı ivme sağlayıcı turbo yükleyici, madencilik, çimento sektörü, hafif balistik yelek ve zırhlı araç koruyucu kaplamalarda, modern aç-kapa mekanizmalı musluk, spor malzemeleri uygulamaları yapısal amaçlı yüksek teknoloji seramik malzemeleri grubuna giren örneklerden bazılarını oluşturmaktadırlar. Yapısal yüksek teknoloji seramiklerinin en önemli çağdaş kullanımlarına bir örnek olarak iç-yanmalı motorlarda uygulamaları verilebilir. Günümüzde Japonya ve Almanya'da silikon nitrür esaslı turbo-yükleyici motorların uygulanmasına geçmeye çalışılmaktadır[14].

2.1.2.2. Fonksiyonel Seramikler

Malzemelerin dielektrik, elektriksel ve ısıl yalıtkanlık, manyetik ve iletkenlik gibi maddenin elektronik yapısının ortaya koyduğu özelliklerin kullanıldığı uygulamaları genel olarak "fonksiyonel amaçlı seramikler" şeklinde tanımlamak mümkündür. Örneğin, ferrit olarak tabir edilen fonksiyonel amaçlı seramik malzemelerin ana bileşeni demiroksit (Fe_2O_3) olmakla birlikte diğer bir çok oksit seramiklerini de yapısında katkı olarak ihtiva ederek malzemenin manyetik özelliklerinde istenen yönde değişiklikler yapmak mümkündür. Bu gruba giren malzemeler yapılarına bağlı olarak çevreden algıladıkları sinyalleri elektronik yapılarında ortaya çıkabilecek değişikliklerle ortaya koyarlar [2,15]. Bu değişikliklerin tespiti ve anında ölçümü ise bize seramiklerin fonksiyonel görevlerini verir. Yine bunu örneklerle izah etmek gerekirse ZnO ve SiC gibi malzemeler enerji nakil hatlarında sistemin aşırı voltajları absorbe eden cihazları aşırı yüklenmeden korurlar. Termistör olarak isimlendirilen ve ısı ile direnç değişimi gösteren Ni, Co ve Mn oksitlerden yapılmış malzemeler 300 °C'ye varan sıcaklıklarda hassas ısı ölçümü için

kullanılırlar. Otomobillerde egsoz sıcaklığının kontrol edilerek yakıt yanma oranının ayarlanması da ZrO_2 'den yapılmış algılayıcılar vasıtası ile gerçekleştirilir. Zehirleyici ve yanabilen türdeki kaçakların algılanmasında da SnO_2 , $\gamma-Fe_2O_3$ ve ZnO türündeki seramik malzemelerin yarı iletken özelliklerinde faydalanılır. Optik telekomünikasyon işlemlerinde silika camında üretilmiş fiber optik malzemelerin kullanılması kabloların boyutlarının küçülmesinin yanı sıra transmisyona kalitesinin de artmasına yol açmıştır. $AlGa-As$ veya $InGaAsP$ türündeki yarı iletkenlerden de yine optik telekomünikasyonda büyük önem taşıyan lazer ışık kaynakları oluşturulmuştur [2]. Basınç, yaşamda önemli bir etkiye sahip olduğundan hassas bir şekilde ölçümü önem kazanmaktadır. Bu amaçla seramiklerin piezoelektrik ve manyetik özelliklerinden faydalanılarak statik ve dinamik basınçların ölçümü mümkündür. Kuvars (SiO_2), baryum titanat ($BaTiO_3$) ve $PbTiO_3-PbZrO_3$ (PZT) bu türdeki malzemelere örnek teşkil eder. Son olarak elektronik alanında büyük öneme sahip seramik kapasitörler $BaTiO_3$ 'ün çeşitli aşındırma veya katkı elementleri ile karıştırılması ve yapıda olan dönüşümlerin kontrolü ile üretilmektedirler [14].

2.1.3. Alümina Seramiklerinin Kullanım Alanları

Alümina, oksit esaslı seramik hammaddeleri arasında tüketimi en fazla olanıdır. Yüksek sertlik, düşük yoğunluk, ısıl kararlılık ve korozyon dayanımı gibi üstün özellikleri yanı sıra düşük birim maliyeti alümina tüketimini arttırmaktadır [11,16].

Alümina, yer kürede doğal olarak en fazla bulunan minerallerden boksit içinde bulunur. Dünya alümina üretiminin yaklaşık %90'ı alüminyum metal üretiminde kullanılırken geriye kalan %10'luk kısım ise ısıya dirençli dolgu malzemeleri , pigment, katalist, refrakterler, aşındırıcılar ve seramik malzemelerin üretiminde kullanılırlar. Seramik sektöründe kullanılan alüminanın dünya yıllık üretimi 4 milyon ton civarındadır. Bayer yöntemi neticesinde oluşan alüminyum hidroksitler yapıdaki kristal suyunu uçurmak için yapılan kalsiyum işlemleri sırasında bir çok ara fazdan geçtikten sonra alfa(α) veya gama(γ) formu olmak üzere iki kararlı nihai kristal yapısına ulaşırlar. Kristal yapısı sıkı paketlenmiş hegzagonal sistem olan α alüminanın ergime sıcaklığı 2053 °C'dir. Kristal yapı içerisinde Al iyonlarının bulunduğu koordinasyon sayısı 6 olan sıkı paket pozisyonlarının 2/3'ü Al iyonlarınca doldurulmuş , 1/3'ü ise boş bulunmaktadır [11,16].

Bayer yönteminden gelen ve az miktarda kalsinasyon işlemi gören α -alümina yüksek miktarda ara geçiş fazları gösterdiklerinden seramik sektöründe doğrudan kullanılamazlar. Ülkemizde de Seydişehir Alüminyum İşletmelerinden özellikle elek altı olarak tabir edilen alümina tam alfa yapısına dönüşmemiş olduğundan yapısal seramik uygulamalarında doğrudan kullanılmamaktadır. Elek altı alüminanın çeşitli kalsinasyon ve temizleme işlemleri ile yapısal seramiklerde de kullanılabilirliği TÜBİTAK-M.A.M, Malzeme Bölümü bünyesinde yapılan çalışmalar ile ortaya konmuştur [17].

2.1.3.1. Aşınmaya Dayanıklı Seramikler

Alüminanın yüksek sertliği ve mekaniksel dayanımı çalışma esnasında aşınmaya maruz kalan makina elemanları ve mühendislik malzemeleri şeklinde olan kullanımı ön plana çıkarmıştır. Yapısal amaçlı mühendislik uygulamalarının başında korozif olan ve olmayan pompa salmastraları, musluk ve vana contaları, tekstil sektöründe kullanılan iplik kılavuzları, madencilik ve çimento sektöründe kullanılan aşınmaya dirençli plaka kaplamaları, metalleri taşlamada kullanılan seramik taşlama diskleri ve bıçak gibi kesici metalleri keskinleştirmede kullanılan taşlama elemanları sayılabilir. Enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyonla çekme, kuru presleme ve asıltı döküm gibi silikat esaslı geleneksel seramiklere rahatlıkla uygulanan üretim yöntemlerinin, alümina seramiklerinde uygulanması karmaşık şekilli parçaların başarılı olarak üretilmesinin mümkün kılmasını [16].

2.1.3.2. Seramiklerin Savunma Amaçlı Kullanımları

Alümina seramiklerin en iyi bilinen askeri uygulaması hafif balistik panel yüzeylerinin balistik dayanımı arttırmak için seramik plakalarla kaplanmasıdır. 1960'lı yıllardan beri uygulanan bu yöntem özellikle ABD-Vietnam savaşı sırasında geliştirilmiştir. Balistik amaçlı kullanımlar için değişik seramik malzemeler önerilmekle birlikte alümina, fiyatının uygunluğu nedeniyle en fazla tüketilen teknik seramik malzemesidir. Plakaların şekillendirilmesinde kuru ve/veya izostatik presleme yöntemleri kullanılır. Seramik ile kaplı balistik sistemin çalışma prensibi süpersonik hızlarla gelen mermilerin sivri delici kısımlarının sert seramik tarafından parçalanarak körleştirilmesi veya ufalanması, daha sonra da ufalanmış bu parçacıkların polimer esaslı balistik altlık ile durdurulması esasına dayanır [16,18]. Farklı tehdit seviyelerine göre seramik ve altlık malzeme kalınlıklarının

kombinasyonu ile bir çok zırh delici mermi çeşidi durdurulabilir. Al_2O_3 'nin diğer bir askeri uygulaması roket ve uçak uç kısımlarında kullanılan radar dalgalarına geçirgen "radome" lar şeklinde kendini gösterir. Radome'lar alt çapları 35 cm ve yükseklikleri 100 cm kadar olabilen içi boş konik şekilli seramik parçalardır. Özellikle süpersonik hızlar ile uçan roket ve uçakların radar sistemlerinin muhafazasında rol oynarlar [16].

Tipik bir yüzeyden-yüzeye ve havaya atılabilecek rokette kullanılması gereken malzeme özellikleri; sıcaklıkla kararlı kalabilen düşük dielektrik sabiti, düşük yoğunluk, iyi termal şok direnci ve yağmur gibi atmosferik şartlar altında iyi erozyon ve darbe dayanımları göstermesidir. Bu özellikleri verecek bir çok yapısal seramik malzeme çeşidi olmakla beraber uygulama amacına bağlı olarak minimum %97'lik alümina radome olarak kullanılabilir. Yapılan hesaplamalar sıcak preslenmiş alümina veya alümina tek kristalinden yapılmış 3.2 mm kesit kalınlığındaki radome'ların 11800 km/saat hız ile giden roketlere takılması halinde 2 mm çapındaki yağmur damlacıklarının darbe etkisine karşı koyabileceğini ortaya koymuştur. Radome'lar üretilmesinde kullanılan yöntemler geleneksel asıltı döküm olabildiği gibi malzeme boyutlarının artması ile diğer yöntemler de kullanılabilir. Alüminanın termal ve plazma yöntemleri ile kaplanması alternatif üretim şekilleri olarak ileri sürülmüşse de boyutların istenen toleranslar içinde tutulamaması izostatik şekillendirme yönteminin geliştirilmesini gerekli kılmıştır [16].

2.1.3.3. Seramiklerin Biyolojik Amaçlı Kullanımları

Alümina esaslı yapısal seramiklerin tıbbi alanda uygulamaları son 20 yıldan beri üzerinde çalışılmakta olan bir konudur. Günümüzde alümina, kemiğin yerine ve ağızda dişin yerini alabilecek şekilde kullanılabilir [16].

Bunun nedenleri seramik malzemelerin genel olarak basma yükleri altında üstün mekanik dayanımlar göstermesi ve vücut şartlarında inert kalarak yaşayan kısımlarla herhangi bir kimyasal etkileşime girmemesidir. Kalça kemiklerinden olan femur başının alümina esaslı seramiklerden yapılmış protezlerle değiştirilmesi günümüzde mümkündür. Geleneksel olarak metalik ve yüksek yoğunluklu polietilenin kullanıldığı bu uygulamada karşılaşılan aşınma problemi alüminadan yapılmış top (femoral head) ve yuva (acetabular cup) kısımları ile minimuma indirilmiştir. Kullanım alanının getirdiği önemden dolayı alüminanın şekillendirilmesinde

kullanılan tozların oldukça saf olması ve ekonomik olarak pahalı olabilecek yüzey parlatma ve sertleştirme yöntemlerinin de üretim kademesinde uygulanması biyolojik amaçlı ürünler için kaçınılmazdır [16].

Alüminanın bu tür sistemlere sağladığı diğer bir avantaj ise protezin kemiğe yapıştırılmasında kullanılan çimentoya olan gereksinimin son yıllarda önerilen yeni yöntemlere bağlı olarak ortadan kalkmasıdır. Geleneksel olarak vücutta kullanılan polimetil metakratin en büyük dezavantajı olan zamanla gözlenen gevşemesinin ortadan kaldırılması için alümina protezlerin kemiğe yapıştıracak kısımlarının gözenekli dizayn edilerek dokunun bu gözenekli kısımlarda zamanla büyümesi ve mekaniksel doğal bir bağlanmanın oluşturulmasına çalışılır. Alüminanın kemiğe yapışacak kısımda oluşturulacak 75-100 mikron boyutundaki gözeneklere organik doku ve kemik büyümesinin oluşturularak sağlam bağlanmanın gerçekleştirilebileceği fakat kimyasal ve radyasyon terapisi gören hastalarda ise bu büyümenin gözlenmediği bazı araştırmacılar tarafından gösterilmiştir [16].

Çok kristalli alüminaya göre daha az sayıda yapısal hata içermeleri nedeni ile kalıcı nitelikteki protezlerin kemik ile mekanik olarak bağlanmasında vida olarak da kullanılırlar [11]. Özellikle basma kuvvetlerinin önem kazandığı diş kökü uygulamalarında veya yapay diş bağlantılarının yapımında da tek kristal alümina çok değişik şekil ve boyutlara sahip parçalar kullanılabilir. Tek kristalli alüminadan yapıma kök kısım üzerine çok kristalli alüminadan yapıma kısımların yerleştirilmesi ile de daha kompleks kompozit uygulamalara gidilebilmektedir. Bu türdeki bir uygulamanın getireceği avantaj tek kristal alümina ile yapay diş arasındaki sertlik farkının çok kristalli alümina kullanılarak azaltılması ve kök üzerine yerleştirilecek dişin yerine ve yandaki diğer dişlere uyum sağlanmasını gerçekleştirilmiştir.

2.1.4. Seramiklerin Yeni Kullanım Alanları

2.1.4.1. Seramik Çelik

Tüm üstün niteliklerine karşın seramik malzemelerin en belirgin zaafı kırılma olmalarıdır. 1975 yılında Avustralyalı üç bilim adamı R.C Garvie, R.H.C Hannik ve R.T Pascoe, zirkonyum oksit (zirkonya) seramikleri üzerinde yaptıkları araştırmalarda "dönüşüm toklaştırması" olarak adlandırılan bir mekanizmayla seramik malzemelerin daha tok ve sağlam özelliklere kavuşmasını sağladılar [19].

Bu mekanizma basit bir anlatımla, seramik yapı içinde oluşan çatlakların yine yapı içinde durdurulması ve hapsedilmesi olarak özetlenebilir. Bu yöntemde çatlakların ucundaki gerilimlerin yol açtığı bir kristal yapı dönüşümü sonucu kristal hacminde sağlanan %3-5'lik bir artış, kırılmaya yol açacak şekilde ilerleyen bir çatlağı yapı içerisinde durdurup, hapsetmektedir. Bu şekilde daha tok ve sağlam yapıya kavuşan zirkonya seramikleri pek çok önemli uygulamada başarıyla kullanılmaya başlamıştır [20].

2.1.4.2. Çevre Kirlenmesine Karşı Katalitik Konvertörler

Çağdaş teknolojik imkanlarla birlikte geliştirilen malzeme sistemleriyle zararlı ve atık gazların temizlenebilmesi mümkün kılınmıştır. "Katalitik Konvertör" olarak bilinen, oto egzoz gazlarından çıkan karbon monoksit, azot oksitleri ve zararlı hidrokarbonları filtreleyerek zararsız gaz bileşimlerine dönüştüren sistemler geliştirilmiş ve başarıyla uygulanmaktadır [21]. Seramik hammaddelerden yapılan ve tipik bir "bal peteği" şeklinde olan taşıyıcı malzeme üzerine kaplanan katalistler esas filtreleme işlevini yaparlar. Seramik taşıyıcı malzeme, içinde 0.3 mm genişliğinde kanallar halinde mini boşluklardan oluşmaktadır. Özelliği itibarıyla seramik malzemenin yüzey alanları tipik bir futbol sahası büyüklüğüyle kıyaslanabilecek düzeydedirler. Bu geniş alanlar üzerine kaplanan platin, paladyum, radyum bileşikleri zararlı gazları kendileri hiç bir değişikliğe uğramadan çeşitli reaksiyonlarla azot, su buharı ve karbon dioksit gibi zararsız gazlar haline getirirler. Katalitik konvertörler düşük maliyet, minimum benzin sarfıyatı ve araçlarla yaklaşık 80 bin km'ye çıkan kullanım ömürleriyle çağdaş teknolojinin ürettiği en önemli sistemlerdendir [21].

2.1.4.3. Yıldırım ve Şok Söndürücü Seramikler (ZnO Seramik Varistörler)

Bir elektrik güç hattına yıldırım düştüğünde oluşan yüksek gerilimden dolayı tüm sistemler bozulur ve kesintilere sebep olur. Yıldırım düşmesiyle oluşan yüksek elektrik enerjisini sistemleri bozmadan hapsederek zararsız hale getirmek için ZnO(çinko oksit) seramik varistörler kullanılır [8]. Çinko oksit seramik kristalleri normal şartlarda yarı-iletkenlerdir, ancak kristal yapılarına bazı bizmut oksit gibi seramik malzemelere ilave edildiğinde çok iyi iletken malzeme özelliği gösterirler [8]. Bu özellikleriyle katkılanmış çinko oksit seramik taneleri yalıtkan bir seramik matriks içine gömülürler; bu haliyle oluşan malzeme elektriksel olarak lineer

olmayan özelliktir. Düşük gerilimlerde, malzemenin elektriksel iletkenliği de düşüktür, çünkü yalıtkan matriks elektrik akımının çinko oksit taneleri arasında iletilmesini önlemektedir. Yüksek gerilim şartlarında ise, yüksek enerjili elektrik akımı bu matriksi geçerek iletken çinko oksit taneleri arasında iletilir ve malzeme, iletken olarak işlev görmeye başlar. Yalıtkanlıktan iletkenliğe dönüşüm özelliği tamamen malzemenin içyapısının dizaynından geçer. Bu tasarım sonucu çinko oksit varistör olarak bu seramikler her türlü elektrik ve elektronik sistemde otomatik ayarlı devre kesiciler olarak hemen hemen her türlü gerilim uygulamasında yaygın olarak kullanılırlar [22].

2.1.4.4. Malzeme Teknolojisinde Yepyeni Bir Yaklaşım: Biyotaklit

Doğal yaşam sistemlerin taklit edilmesi, biyo-esin yeni malzeme ve seramik teknolojisinde önemli bir yaklaşım olarak yerini almaktadır. Yapılan geniş araştırmalar biyolojik oluşumların son derece karmaşık mikro/makroyapıyla ilginç özellikler içeren bir mimariye sahip olduğunu göstermektedir. Ağaçlarda selülöz bazlı kütleler, derideki kolojen bazlı oluşum, kemik yapısı, köpek balığı derisi ve midye kabuklarının olağanüstü yapıları bunlara örnek olarak verilebilir [16].

Bu olguların dışında seramik malzemelerin metallere göre doğada bol miktarda bulunabilmesi, daha ucuz olması çok önemli faktörlerdendir. Bilimsel ve teknolojik gelişmeler ileri endüstriyel uygulamalar için daha sert, sağlam ve dayanıklı, üstün fiziksel, mekanik, kimyasal , elektromanyetik özelliklere sahip seramiklerin üretilmesiyle pek çok alanda yeni ufuklar açılacaktır ve yaşam düzeyini yükseltebilecektir. Bu bakımdan "Yüksek Teknoloji Seramikleri" önümüzdeki yüzyılın en stratejik malzemeleri olarak, gelişme yarışında önemli bir rol oynayacaktır [23].

2.2. Türkiye'deki İleri Seramik Endüstrisinin Durumu

Endüstrileşme sürecinde, ileri teknoloji alanları arasında bulunan "İleri Seramikler Bilim ve Teknolojisi", Türkiye gibi "hızla endüstrileşmekte olan" ülkeler için, temel endüstriyel atılımlar ve sıçramalar açısından önemli bir potansiyele sahiptir. Bu alanda ülkemizde ulusal bilim ve teknoloji birikimini geliştirmek üzere özellikle araştırma-geliştirme ağırlıklı faaliyetler yürütülmektedir. Bu bakımdan "İleri Seramikler" alanında ülkemizde "bilim-bazlı yüksek-teknoloji" modeli geçerlidir. Bu alanda öncü birikimlerin üniversite ve araştırma merkezleri kapsamında olduğu

bilinmektedir. Hammadde kaynakları, insan gücü, ülkenin uygun coğrafik konumu ve son derece güçlü geleneksel seramik endüstrisi bu konuda avantaj olarak değerlendirilmektedir. [24].

Genel anlamda teknolojik gelişmeler dünya ölçüsünde "ileri teknoloji" kavramında önemli dönüşümler geçirmektedir. Bu süreçte, "bilgi" kavramının yönlendirici ve etkileyici boyutu bilimsel bulgu ve sonuçlara bağlı olarak geliştirilen malzemeleri ön plana çıkartmış ve "Malzeme Bilim ve Teknolojisini" bir jenerik teknoloji olarak ön plana çıkartmıştır. Bu kapsamda "İleri Seramikler" imalat sektörlerinin hemen hemen tümünde önemli uygulama alanları bulmuşlar ve bir çok kritik özellikleriyle farklı teknolojilerde sıçrama ve atımlara neden olmuşlardır. Bu konuda elektrik, elektronik, kimya, petrokimya, metal işleme, bilgisayar teknolojileri örnek olarak verilebilir. Bu açıdan bakıldığında ülkemiz imalat sektörlerinin rekabet düzeylerinin güçlendirilmesinde, farklı ürün geliştirilmesinde, kalitenin iyileştirilmesi, istihdam, ihracat ve katma değer yaratma hususlarında ileri seramik malzemeler önemli işlevler görebilir [24].

İleri seramikler bilim ve teknolojisinde; ülkemizde özellikle son yıllarda üniversitelerimizde önemli birikimler söz konusudur. Güçlü laboratuvar imkanlarının oluşturulması, bu dalda yeni programların oluşturulması, bölümler açılması ve insan gücü potansiyelinin giderek güçlenmesi son dönemin en önemli gelişmeleri olarak dikkat çekmektedir. Bilimsel birikimlerin teknolojik uygulamaya aktarımı yönünde son derece önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Ülkemiz için büyük önem taşıyan endüstriyel aktarım ve yöntemler hayata geçirilerek çeşitli modeller oluşturulmuştur [24]. Tablo 2.1'de ileri seramik malzemelerin işlev ve uygulama alanları verilmiştir. Buradan seramik malzemelerin endüstriyel olarak ne kadar geniş bir kullanım alanına sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 2.1. İleri Seramik malzemeler; işlev, uygulama ve örnekler [23]

| İşlev | Örnek Malzeme | Uygulama Örneği |
|--|--|---|
| Teknik işlevler yüksek sıcaklık dayanımı | silikon nitrür, silikon karbür | gaz türbünü, dizel motor |
| kesme dayanımı | bor nitrür, titan karbür, titan nitrür, tungsten karbür, bor karbür | kesici takımlar |
| Yağlama aşınma dayanımı | bor nitrür, molibden disülfat alümina, bor karbür | katı yağlayıcılar bilyalar, mekanik sızdırmazlık, deliciler |
| Isıl işlevler ısıl dayanım | alümina, silikon nitrür, silikon karbür | Elektrotlar |
| ısıl yalıtım ısı transferi | Titan oksit, alüminyum nitrür, zirkonyum oksit, bor oksit, alumina | yalıtkan, izolaör, nükleer reaktör, elektrik, elektronik parçalar, radyatör |
| Optik işlevler ışık geçirgenlik | alümina, yitrium oksit, baryum oksit | sodyumlu lambalar, optik lensler |
| ışık indükleme fioresans | silikon oksit, galyum-arsenit seramikleri, neodimyum - yitrium cam | optik fiberler, foto sendör, yarı iletken lazer, diyotlar |
| Elektrik işlevler süper iletkenlik yarı iletkenlik piezoelektriklik yalıtım iletkenlik iyonik iletkenlik | yitrium-baryum-bakır oksit çinko oksit, baryum titanat kurşun zirkonat titanat alümina, silikon karbür baryum titanat zirkonya, beta-alümina | Magnet varistör, güneş pili, sensör ateşleme cihazı devre elemanları mikrokondenser sensör, katı elektrolit |
| Manyetik işlevler Manyetizma | demir oksit, baryum oksit | ferrit magnetleri manyetik teyp, hafıza |
| Biyolojik işlevler Biyoseramikler | alümina, apatitler | sunî diş, kemik |
| Kimyasal işlevler Absorblama | köpük silika, alümina | absorban, katalist taşıyıcı, biyoreaktör |
| Katalist Korozyon | zeolit zirkonya, alümina | Katalist Elektrotlar |

Tablo 2.2’de de ileri teknoloji seramiklerinin kullanım alanlarına göre sahip oldukları pazar payları ve yıllık artış oranı verilmiştir.

Tablo 2.2. İleri Seramiklerin kullanım alanlarına göre 1992 yılı ve 2002 yılı(tahmini) pazarları ve büyüme hızları [24]

| Kullanım Alanları | 1992 | 2002 | Yıllık averaj büyüme |
|------------------------------|--------|---------|----------------------|
| Elektronik Seramikler | | | |
| Ev eşyası | 50.6.0 | 752.7 | 4.1 |
| Bilgisayar | 147.0 | 244.7 | 5.2 |
| Telekomünikasyon | 105.0 | 188.5 | 6.0 |
| Otomotiv | 92.0 | 154.7 | 5.3 |
| End./diğer | 94.0 | 139.1 | 4.0 |
| TOPLAM | 944.0 | 1 479.7 | 4.6 |
| Seramik Kaplama | | | |
| Konstrüksiyon | 108.0 | 123.2 | 1.3 |
| Metal işleme | 45.0 | 50.8 | 1.2 |
| Savunma | 35.0 | 36.6 | 0.4 |
| Petrokimya | 31.0 | 41.2 | 2.9 |
| End./diğer | 57.0 | 76.3 | 3.0 |
| TOPLAM | 276.0 | 327.9 | 1.7 |
| Yapısal Seramikler | | | |
| Katalist taşıyıcı | 43.0 | 61.2 | |
| Aşınma parçalar | 16.0 | 24.3 | |
| Kesici takımlar | 3.0 | 4.2 | |
| End./diğer | 3.0 | 4.7 | |
| TOPLAM | 65.0 | 94.4 | |

Seramik bilim ve teknolojisi alanında Türkiye için öncelikli konular ve başlıca uygulama alanları aşağıda verilmiştir.[2]

- * aşındırıcılar
- * hammadde: mineral, kıl, katkı ve kimyasallar
 - nitrürler, karbürler, oksitler
- * sır, boya, pigment, frit
 - bor esaslı seramikler
- * camlar:
 - * seramik hammadde hazırlama ve şekillendirme makinaları aksam ve parçaları
 - * izolasyon seramikleri: silika yastıklar, arojenler
 - * refrakterler
 - * fırın ve ısı işlem teknolojisi
 - * elektrik-elektronik seramikler
 - özel işlevli camlar
 - kaplamalı camlar
 - * seramik lif, fiber ısı ve yalıtım malzemeleri
 - * cam ve seramik kaplamalar
 - varistörler, kapasitörler
 - * polimer-seramik (ormoser) kaplamalar
 - kaplamalar
 - * seramik membranlar, filtreler, ayrıştırıcılar
 - * ileri seramikler (teknik veya mühendislik)
 - piezoelektrikler
 - ileri refrakterler
 - cam-seramikler
 - bor, kuvarz elyafı seramik kompozitler
 - * sentetik elmas
 - altlıklar
 - süper iletkenler

3. SERAMİKLERİN SİNERLENMESİ

Sinterleme, ileri-teknoloji seramiklerinin üretiminde en önemli aşamalardan birisini teşkil etmektedir. Sinterleme sonunda ulaşılan mikroyapı, malzemenin nihai özelliklerine doğrudan etki edeceğinden, bu işleme etki eden tüm parametrelerin çok iyi bilinmesi gerekmektedir [6].

İleri-teknoloji seramiklerinin sinterlenmesinde halen bir çok teknolojik sorun mevcuttur. Bunların başında, sinterleme sıcaklığının yüksek olması gerekmektedir ki, bu sorun üretilen malzemenin pahalıya mal olmasına neden olmaktadır. Diğer problemler ise, gözenek, tane büyümesi ve işlem esnasında yer alan faz dönüşümleridir [2]. Bu sorunlar ise, üretilen malzemenin istenilen özelliklere ulaşamamasına neden olmaktadır. Dolayısıyla, belirli bir seramik sistemin sinterlenmesinde başta olan mekanizma ve kinetiği öncelikle tespit edilmeli ayrıca proses ve mikroyapı karakterizasyonu ile yakından izlenmelidir. Seramiklerin sinterlenmesinde esas olarak, yayınma kontrollü bir işlem olduğundan, gerek bilimsel ve gerekse uygulamalı araştırmalarda, iyonik ve kovalent bağlı sistemlerde yer alan yayınma olayının çok iyi kavranılması gerekmektedir [6].

3.1. Sinterleme

Seramik tozları, şekillendirme esnasında sıkışarak malzemedeki gözenek miktarı bir miktar azalır. Kuruma ile de tozlar tamamen birbirini ile temas haline gelir. Ancak, malzeme henüz pekişmiş hale gelmemiştir. Tozlar arasında boşluklar mevcuttur. Seramik malzemenin cinsine, tane boyutuna ve şekillendirme prosesine bağlı olarak %25-60 mertebesinde gözenek içerir. Mukavemet, saydamlık ısı iletkenliği gibi özellikler için yapıda mevcut gözeneklerin elemine edilmesi gerekir. Pişme, esnasında, difüzyon hızlandığından birbirini ile temas halinde olan tozlar arasında özellikle yüzeyde yer alan karşılıklı atom difüzyonu sonucu tozlar birbirine aralarında boyun oluşturarak kenetlenir [25]. Böylece, gözenek miktarı azalır ve yoğunlaşma sağlanır. Bu esnada por'ların şekilleri de küreleşir. İdeal bir sinterleşme sonunda gözenek tamamen ortadan kalkar ve malzeme pekişmiş bir kitle haline gelir [25].

Sinterleme mekanizması, tamamen malzemenin taşınımına dayanır ve başlıca, atomların yayınması (yüzey ve hacimsel) ile viskoz akışı kapsar. Malzemenin taşınımını kolaylaştırmak için işlem ancak yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir. Sinterleşmeyi sağlayan itici güç, serbest yüzey enerjisindeki azalmadır. Sinterleme ile tam yoğunlaşmasının sağlanması değişik şekilde yapılabilir [6].

3.2. Sinterleme Türleri

Sinterleme türleri; katı hal sinterlemesi, sıvı faz sinterlemesi ve çok bileşenli sistemlerin sinterlenmesi olmak üzere üç çeşittir. Çalışmamızda kullandığımız sinterleme sıvı faz sinterlemesi olduğu için sadece sıvı faz sinterlenmesini inceleyeceğiz.

3.2.1. Sıvı Fazların Sinterlenmesi

Sıvı faz sinterlemesi, bir çok endüstriyel ve ticari uygulamalarda kullanılan metalik ve seramik ürünlerinin fabrikasyonunda sıkça kullanılan bir üretim metodudur [2]. Bu üretim metodunun başlıca avantajları;

1- Düşük sinterleme sıcaklığı

2- Hızlı yoğunlaşma ve homojenleşme

3- Yüksek nihai yoğunluklar

4- Katı-hal sinterlenmiş malzemeleri daha üstün mekanik ve fiziksel özellikler gösteren unsur mikroyapılarıdır. Katı parçacıklar arasındaki sıvı faz tarafından meydana getirilen hızlı yayının yollarından dolayı, kimyasal homojenleşme sıvı faz sinterlemesi sırasında daha hızlıdır. Oluşan az miktardaki sıvı faz bile sinterleme işlemine önemli derecede katkıda bulunabilmektedir. Fakat yoğunlaşma hızı, yapıda oluşan sıvı faz miktarına bağlıdır ve bu sıvı faz miktarı da sisteme bağlı olarak hacimce %30'lara veya daha fazlalarına kadar olabilmektedir [2,25].

Sinterleme işlemi, yapıda sıvı fazın bulunmasına göre geçici (transient) sıvı faz ve kalıcı (permanent) sıvı faz sinterlemesi diye iki şekilde olabilir. Geçici sıvı faz sinterlemesinde oluşan sıvı faz yapıdaki katı faz ile reaksiyona girmekte sinterleme işleminin sadece belli süresinde sistemde bulunmaktadır. Bu çeşit sinterleme genellikle alaşım elementlerini homojenleştirmek için uygulanır ve sonuçta bir katı çözelti elde edilir. Burada oluşan sıvı faz bileşenler arasındaki değme alanlarını

artırır ve yayını kolaylaştırır. Kalıcı sıvı faz sinterlemesi ise, sert metallerin, yüksek hız çeliklerinin ve birçok seramik sistemin sinterlenmesi sırasında meydana gelir. Buradaki amaç, yüksek mukavemet ve yüksek tokluğun bir arada olduğu mümkün en yüksek yoğunlaşmaya ulaşmaktır [2,22].

Sıvı faz sinterlemesinin avantajları olduğu kadar dezavantajları da vardır. Teknik açıdan en önemli avantajı sinterleme işleminin hızlı olmasıdır. Yapıda oluşan sıvı faz, katı hal sinterlemesine nispetle daha hızlı atomik yayını meydana getirmektedir. Katı parçacıklar sıvı faz tarafından ısıtılmakta, bu ısıtılan sıvı fazın etkisiyle ortaya çıkan kılcal kuvvetler parçacıkları birbirlerine doğru çekmekle ve dıştan bir basınç olmaksızın hızlı pekişme yoğunlaşması meydana gelir. Bu sıvı faz ayrıca, parçacıklar arasındaki sürtünmeyi azaltarak katı parçacıkların hızlı bir şekilde yeniden düzenlenmelerine olanak sağlar. Bunlara ek olarak keskin parçacık köşe ve kenarları yüksek kimyasal potansiyele sahip olmalarından dolayı sıvı faz içerisinde çözünmekte böylece daha etkin bir paketlenme meydana getirmektedir. Bir çok sinterleme sisteminde, daha yüksek emme sıcaklığına sahip olan faz aynı zamanda daha sert olan fazdır. Bu tür sinterlemenin sonucunda genellikle, sert faz miktarının fazla olmasına rağmen, sünek davranışa sahip sinterlenmiş iki-fazlı kompozit malzemeler elde edilir. Sıvı faz sinterlemesinde ortak görülen problem, sinterleme esnasında fazla miktarda oluşan sıvı fazın pekişmiş şeklinin bozulmasına sebep olmasıdır [26].

Yüzey enerjileri, sıvı faz sinterlemesi sırasındaki davranışları saptamadaki en önemli faktördür. İyi bir sinterleme için minimum gerekli şartlar şunlardır:

- a- Düşük ergime sıcaklığına sahip bir sıvı
- b- Katının bu sıvı içinde çözünürlüğü
- c- Katı taneleri sıvı tarafından ısıtılmalarıdır

3.2.2. Sıvı Faz Sinterlemesine Etki Eden Faktörler

Sıvı faz sinterlemesine etki eden faktörler ısıtma (kontak) açısı, dihedral açısı, gözeneklilik şekli, boyun büyüklüğü olmak üzere 4 tanedir [8].

3.2.2.1. Islatma (Kontak) Açısı

Sıvı faz sinterlemesi sırasında yapıda sıvı bir faz oluştuğunda, mikroyapı en az üç tane faz ihtiva eder. Bunlar katı, sıvı ve gaz fazlarıdır. Islatma, bu üç faz arasındaki dengeyi belirler. Islatma açısı, bu üç fazın ara yüz enerjileri arasındaki dengeyi gösteren bir fiziksel karakteristiktir.

3.2.2.2. Dihedral Açısı

İki katı parçacık ile sıvı faz arasındaki açı dihedral açı olarak tanımlanır ve bir katı-katı tane sınırının sıvı faz ile kesiştiği yerde meydana gelir [8]. Bu açı, çok kristalli tanelerin mikroyapıları ve sıvı faz içindeki tane-tane noktaları için önemlidir. Amorf katılar için dihedral açı yoktur.

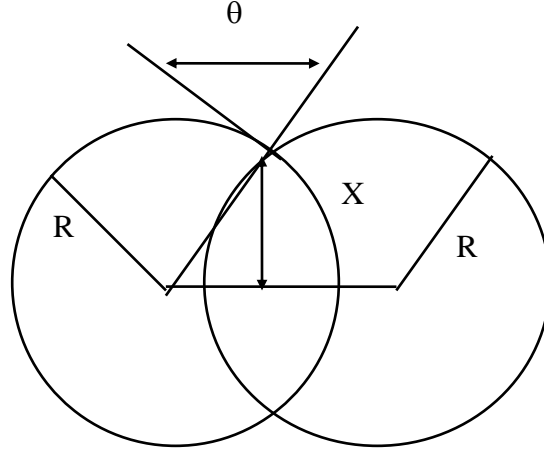
3.2.2.3. Gözeneklilik ve Gözenek Şekli

Gözenekler sıvı faz sinterlemesinin ayrılmaz unsurlarıdır. Gözenekler, toz kompaktında parçacıklar arası boşluklar olarak mevcuttur. Ayrıca, gözenekler, dengesiz sıvı dağılımı, eşit olmayan yayılım hızları, buhar fazı ile reaksiyonlar ve erime olduğu zaman sıvı fazın kılcal yollarla yayılması neticesinde ortaya çıkar. Başlangıç kompaktında sıvı faz oluştuğu zaman gözenekler mevcuttur. Sıvı oluşmaya ve dar kılcal boşluklara akmaya başladığı zaman, gözenekleri ortadan kaldırmak için kompakta yeteri miktarda çekme (yoğunlaşma) meydana gelebilir. Fakat bazı durumlarda bu sıvı üniform bir şekilde olmaz. Daha ziyade bu sıvı, kompaktın merkezinde yer tutmaya ve dışa doğru yayılmaya meyillidir. Böylece gözenekte radyal bir büyüme olur [2,8].

Sıvı faz sinterlemesi arasında gözeneklerin şekilleri sürekli değişmektedir. Başlangıç aşamasında gözenekler düzensiz, daha sonra silindirik network(ağ) şeklinde ve son aşamada küresel bir şekilde olmaktadır [2].

3.2.2.4. Boyun Büyüklüğü

Sıvı faz sinterlemesi sırasında katı taneler arasındaki değme noktaları, dihedral açının yönlendirdiği kararlı bir boyuta kadar büyürler. Aşağıdaki şekilde boyun büyüklüğü ve dihedral açı gösterilmektedir.



Şekil 2. Boyun Büyüklüğü ve Dihedral Açısı [25]

θ =dihedral açı

X=Boyun yarıçapı

R=Tane yarıçapı

$$X=R\sin(\theta/2)$$

Yalnız bu eşitlik yüzey enerjisinin izotropik olduğu durumlarda geçerlidir. Eğer yüzey enerjisi izotropik değil ise boyun büyüklük oranında bir dağılım meydana gelecektir [2].

3.3. Sinterleme Problemleri

Teknolojide, sinterleme esnasında bazı problemlerle karşılaşılır. Bunlar, çökme, aşırı yanma, bağlayıcıların yanması, ayrışma reaksiyonları ve polimorfik dönüşümlerin yer almasıdır [6].

Sinterleme sırasında çökme, genellikle malzemenin yetersiz desteklenmesinden kaynaklanır. Bu probleme çare olarak fırın içinde bir takım tedbirler alınabilir ve malzemenin pişme esnasında fırındaki konumu değiştirilir. Çökmeye aynı zamanda yaş malzemenin yoğunluğunun yer yer değişik olması da neden olur. Bu durumda heterojenliğin daha önceki kademelerde ortadan kalkması sağlanmalıdır. Aşırı pişme, tane büyümesi, fırındaki konstrüksiyon veya diğer ürünlerle reaksiyona girmeye şişme veya çökmeye neden olur [8]. Aşırı pişme, aynı zamanda enerji sarfiyatına sebebiyet verir. Ayrışma reaksiyonları, tuzların, nitratların ve hidratların kullanılması halinde meydana gelir. Karbonatların ayrışması 100 °C ve sülfatların

ayrışması 1200 °C'de gerçekleştiğinden bu sıcaklıkların altındaki sinterlemelerde kullanılmaları sorun yaratmaz. Polimorfik dönüşümler özellikle soğuma esnasında problem yaratır. Zirkonya bu konuda tipik bir örnektir. Zirkonyada bu problemi ortadan kaldırmak için MgO, CaO, Y₂O₃ gibi maddelerle yapının stabilize edilmesi gerekir [20].

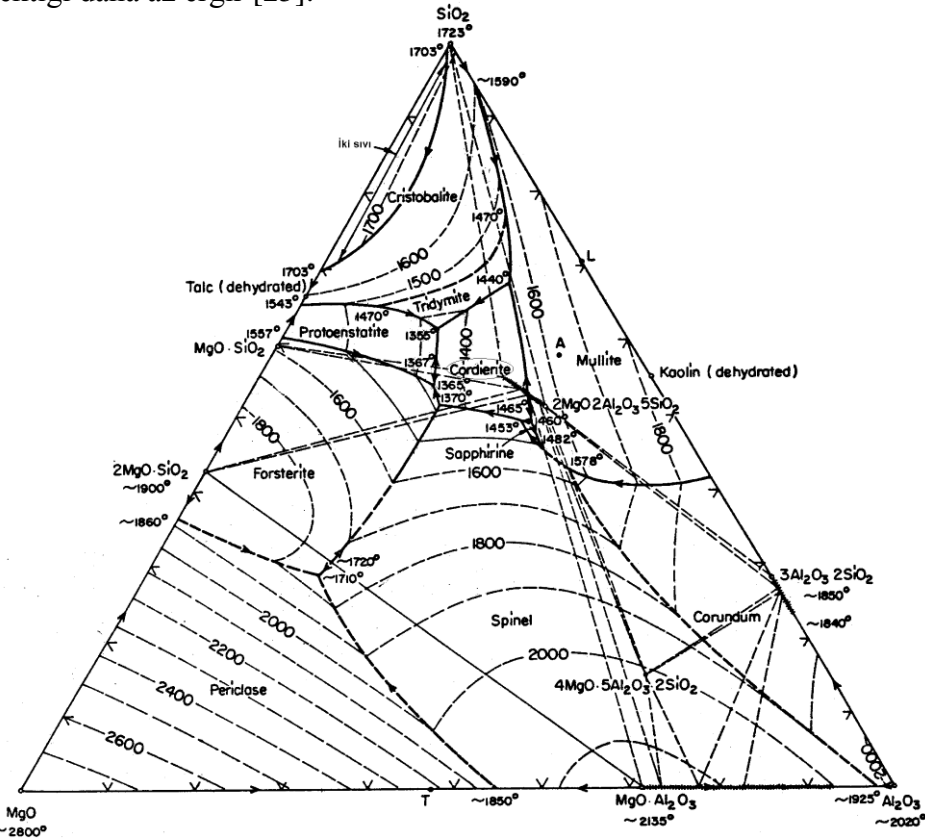
Sinterleme esnasında tane büyümesi yer alabilir. Bunu önlemek için genellikle bazı katkı maddeleri çok az miktarda (daima %1'in altında) karışıma ilave edilir. Oksitlerin sinterlenmesinde yayılmayı kontrol eden bileşen oksijen iyonunun difüzyonudur. Sinterleme esnasında yer alan farklı difüzyon hızları, sitokiyometrinin bozulmasına ve tane içerisinde boşluk oluşumuna sebebiyet verir. Oluşan bu boşlukları ortadan kaldırmak mümkün değildir. Sinterleme sıcaklığının çok yüksek tutulması genellikle boşluk absorpsiyonunda yol açtığından, malzemede şişme meydana gelmektedir [8].

4. KORDİYERİTLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Kordiyerit ile ilgili teorik bilgi verilmeden önce kordiyeritin içinde yer aldığı MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz sistemi hakkında bilgi verilmesi bu malzemenin sinterleme davranışı başta olmak üzere birtakım özelliklerinin kolay anlaşılması yönünden yararlı olacaktır.

4.1. MgO-Al₂O₃-SiO₂ Üçlü Faz Sistemi

Bu sistem Şekil 4.1’de gösterildiği gibi birkaç ikili bileşimle kordiyerit ve safir gibi iki tane üçlü bileşimden oluşmaktadır. Bu üçlü sistemdeki tüm bileşimler beklenmedik şekilde erime davranışı gösterebilirler. Tridimit(SiO₂) – proenstatit (MgO.SiO₂)- kordiyerit (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂) ötektiğinde en düşük sıvılaşıma 1345°C olmaktadır. Fakat 1360°C de enstatit (MgO.SiO₂)-fosterit (2MgO.SiO₂) ötektiği daha az ergir [25].



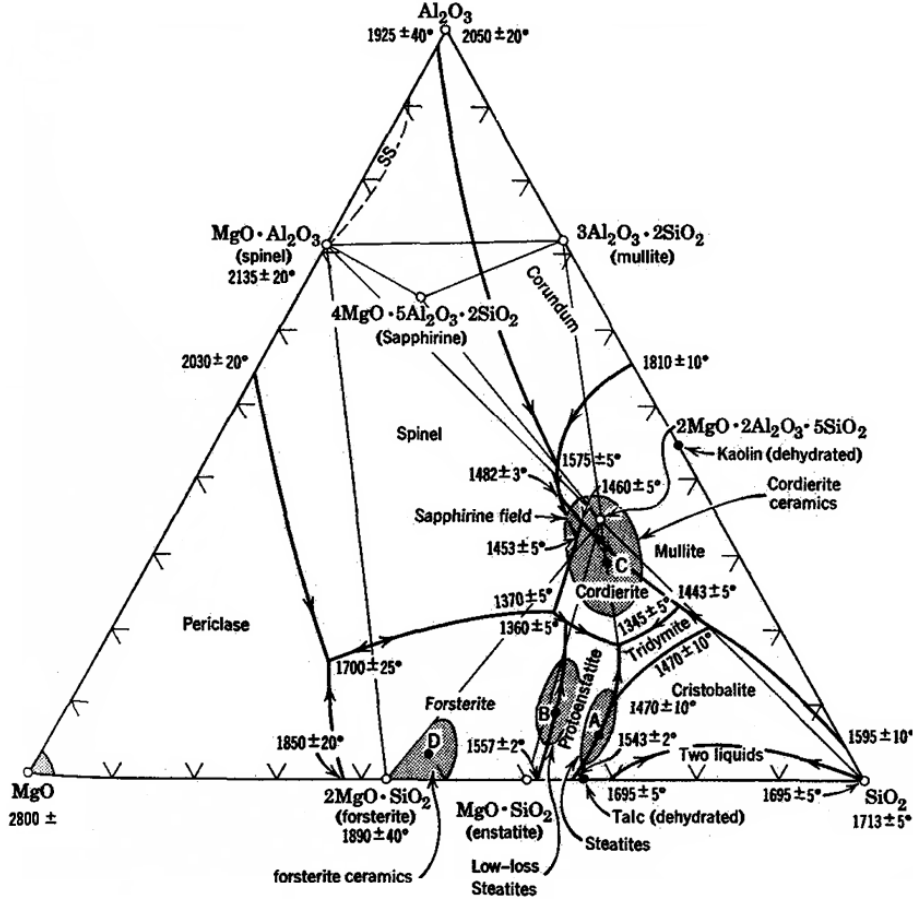
Şekil 4.1. MgO-Al₂O₃-SiO₂ Üçlü Denge Diyagramı [27]

Bu sistem içerisinde manyezit (MgO) ve müllit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) refrakterleri ,fosterit , steatit ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), özel düşük kayıplı steatit ve kordiyerit seramikleri yer almaktadır. Manyezit refrakterlerinin eldesinde kil ve talk hammadde olarak kullanılır. Bu malzemeler kolay şekillendirilmeleri ve aşınmalarının az olması nedeniyle değerlidir [27].

$Al_2O_3-SiO_2$ ikili sisteminde silika, alümina, müllit refrakterleri ve ateş tuğlalarının bileşimleri yer almaktadır [27].

$MgO-Al_2O_3$ ikili sistemi $MgO \cdot Al_2O_3$ spinel bileşiğine sahip olup refrakter uygulamalarında ve elektronik entegre devre uygulamalarında kullanılmaktadır. $MgO-SiO_2$ ikili sistemde periklaz (MgO), forsterit ($2MgO \cdot SiO_2$) ve enstatit ($MgO \cdot SiO_2$) bileşikleri mevcuttur. Forsterit, yüksek sıcaklıklarda hacimsel kararlılık ve mukavemet gösterdiğinden fırın astar malzemesi ve düşük kayıplı elektrik izolatörü olarak uygulama alanı bulmaktadır [27].

Magnezyum meta silikatin düşük sıcaklık formu enstatit olarak isimlendirilir ve yaklaşık $1040^\circ C$ 'de yüksek sıcaklık poliformu protoenstatite dönüşür. Bu bileşen elektrik izolatörlerinde kullanılan steatit seramiklerinde bulunan temel bileşendir [8]. Kordiyerit, steatit porseleni ve düşük kayıplı kompozisyonların karakterize edilen erime davranışının ana özelliği saf malzemenin kısmi fizyon uygulandığı zaman dar pişirme aralığıdır. Genellikle camsı yoğunlaşmış bir seramiği oluşturmak için yapılan pişirme için yaklaşık %20-35 bir viskoz silikat sıvısı gereklidir. Tüm kompozisyon sıvılaştığı zaman saf talk $1547^\circ C$ 'ye kadar sıvılaşmaz. Bu talk kil karışımları kullanılarak geliştirilebilir. Örneğin Şekil 4.2'deki A kompozisyonu %90 talk, %10 kilden oluşmuş ticari steatit kompozisyona benzemektedir. Bu kompozisyonda yaklaşık %30 sıvı $1345^\circ C$ 'de aniden oluşur. Sıvının miktarı artan sıcaklıkla birlikte hızlı şekilde artar. Yoğun vitrifiye bünyelerin eldesi için gerekli sıcaklığın yüksek olmasından ziyade pişme aralığı kontrol edilmelidir. Bu kompozisyon $1350-1370^\circ C$ aralığında pişirilebilir. Eğer karışıma feldspat ($K-AlSi_3O_8$) ilave edilirse önemli oranda pişirme aralığını arttırır. Bu sıcaklık yalıtkanları için uygun bir kompozisyonudur. Fakat elektriksel özellikleri iyi değildir [25].



Şekil 4.2. MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz sisteminde yer alan çeşitli bileşimler [25]

Kordiyerit seramikleri (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂), yüksek sıcaklıklarda iyi elektrik yalıtkanlıklarının yanısıra, çok düşük termal genleşme katsayılarına sahip olmalarından dolayı çok yüksek termal şok direnci göstermektedirler. Bu malzemeler elektrik ısıtıcılarında (yalıtıcı), fırınlarda (istif malzemesi) ve brülör nozullarında kullanılmaktadır. Spinel, müllit ve kordiyerit, belli sıcaklıklarda katı eriyik durumundadır; özellikle spinel (60-80% Al₂O₃) sınır değerleri arasında yer almaktadır [27]. Steatit porselen türü malzemelerin üretilmesi sırasında pişirme kademesinde sıcaklığın çok dikkatli bir şekilde kontrolü gerekmektedir; aksi takdirde sıvı faz sinterlemesi için gereken %25-35'lik sıvı miktarı aşılabilir ve bu durum ürün şeklinin bozulmasına, patlama ve çatlamalara yol açabilir [25]. Steatit üretiminde talk (3MgO.4SiO₂.2H₂O), kil (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O) ve MgCO₃ hammaddeleri kullanılmaktadır; ayrıca sıvı sinterlenmeyi kolaylaştırması bakımından az miktarlarda CaO, K₂O ve Na₂O flaks olarak bileşime katılmaktadır. Pişirme sırasında meydana gelen sıvı faz, soğuma sırasında çoğunlukla kristalin değil, cam fazı oluşturmaktadır [27].

4.2. Kordiyerit Fazlarının Özellikleri

Kordiyerit seramikleri, çok düşük termal genleşme katsayısı ve mükemmel termal şok dayanımı, düşük dielektrik sabiti, yüksek termal ve kimyasal kararlılık gibi özelliklerinden dolayı özellikle son zamanlara pek çok endüstriyel kullanım alanına sahip olmuştur. Kordiyerit adı Fransız maden mühendisi ve jeolog P.L.A Cordier'den gelmektedir [28]. Kordiyeritin stokiyometrik formülü $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ve bunun kimyasal kompozisyonunda %13.7 MgO, %34.9 Al_2O_3 ve %51.4 SiO_2 şeklindedir. Doğal kordiyerit hem son derece nadir olup olanlarının da ticari kalitede olanları çok azdır. Doğal kordiyeritler genellikle yüksek sıcaklıkta magmadan silikatların kristalleşmesi, metamorfik koşullar altında kristallenme veya yeniden kristallenme, sulu çözeltilerden itibaren çökme, organik aktiviteler ile bunlardan ikisinin veya daha fazlasının aynı anda etkili olması sonucu oluşabilmektedir [28]. Günümüzde kordiyerit malzemelerin tamamı sentetik yollarla üretilmektedir. Kordiyerit MgO- Al_2O_3 - SiO_2 sistemi içinde Şekil 4.1'de görüldüğü gibi ortada yer alır ve 5 ötektik noktaya sınırlıdır [25]. Üç değişimi bilinmekte olup en önemlileri α ve μ kordiyeritleridir. Aşağıdaki Tablo 4.1'de kordiyeritin bazı fiziksel özellikleri gösterilmiştir .

Tablo 4.1. Kordiyeritin bazı fiziksel özellikleri [29]

| Özellikler | Birim | Test | Değer |
|------------------|-----------------|-----------|--|
| Kimyasal formülü | | | $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ |
| Yoğunluk, ρ | g/cm^3 | ASTM C20 | 2.60 |
| Renk | | | Beyaz veya krem |
| Kristal yapısı | | | ortorombik |
| Su emmesi | % @R.T. | ASTM C373 | 0.02 - 3.2 |
| Sertliği | Mohs | | 7 |

Seramik çamurunda veya kompozisyonunda kordiyeritin oluşması kolay olmaz. İki karşıt faktör sonucu etkiler. Bunlarda biri pişme sırasında dengenin sağlanmasıdır.

İkinci faktör çeşitli ötektik noktaların birbirlerine çok yakın bulunmalarıdır. Yüksek kordiyerit içeren karışımların pişme aralığı dardır. 1300°C'nin altına inildiğinde oluşan kordiyerit fazı yüzdesi azdır. 1450°C'ye çıkıldığında da kordiyerit fosterit (2MgO.SiO₂) ve müllit (Al₂O₃.2SiO₂) şeklinde bozunur. Kordiyeritin çok düşük olan genleşme katsayısına karşın bu müllit ve forsteriti yüksektir [30].

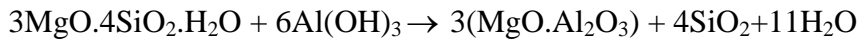
Kil, talk ve alüminadan oluşan bir kordiyerit karışımında 1250 °C den daha yüksek sıcaklıklarda kil ve talk, müllit ve protoenstatite (MgO.SiO₂) dönüşür. Daha sonra müllit ve protoenstatitin alüminayla kombinasyonundan 1250-1430 °C arasında kordiyerit fazı oluşur. Kordiyerit fazı oluşumunda yapıdaki SiO₂ hem müllit hemde protoenstatitten açığa çıkar. Bununla birlikte alümina ve MgO yalnızca müllit ve protoenstatitten açığa çıkarken burada müllit, kordiyerit oluşumunda ana rolü oynamaktadır. Çünkü Al₂O₃ kordiyerit oluşumunda MgO'ya kıyasla ana bileşendir. Termal genleşme katsayısı, MgO değişimine diğer içeriklere kıyasla daha hassastır [31].

4.2.1. Kordiyeritin Reaksiyon Dizilimi

Hammaddelerden kordiyerit oluşumu genellikle yukarıda da bahsedildiği gibi kil ve talkın bir reaksiyon ürünüdür. Kil(Al₂Si₂O₅ (OH)₄) ve talk karışımı 1250-1300 °C aralığında ısıtıldığında kordiyerit fazı oluşur.

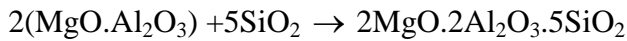
Kordiyeritin reaksiyon dizilimi birçok kişi tarafından çalışılmıştır [32].

Krause ve Yakel [32], 1200 °C de talk, Al(OH)₃ ve flint arasında gerçekleşen reaksiyonla kordiyerit oluşumunu tanımlamışlar [8].



(talk)

(spinel)



(flint)

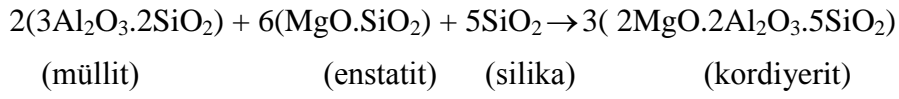
(kordiyerit)

Lamar ve Warner [33], Yakel, Beals ve Cook [34] kordiyerit bünyelerin pişmiş özelliklerini incelemişler ve reaksiyon dizilimini çalışmalarını yapmışlar ve kordiyerit oluşumunun yaklaşık olarak 1300 °C'deki ekzotermik reaksiyon ile gerçekleştiği sonucuna ulaşmışlar [8].

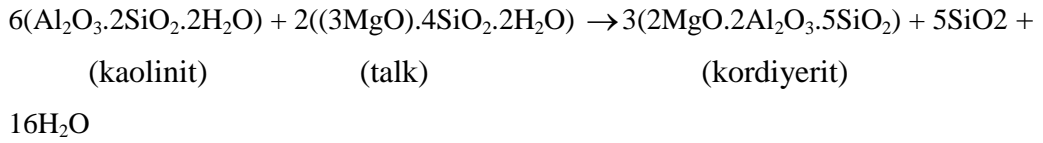
Bundan başka Sarrel [35]; kaolen, kil, talk karışımının ve her bir hammaddenin ayrı ayrı DTA termografiklerini inceleyerek kordiyeritin reaksiyon dizilimini

göstermiştir. 1205-1267 °C arasında daha ziyade ball kili ve kaolinin müllitleşme piklerine yakınlıkta ekzotermik pikler olduğu ortaya koymuştur. 1238-1330 °C'deki ekzotermik pikler kordiyeritin hızlı oluşumunu göstermişlerdir. Sarrel; reaksiyon dizilimin aşağıdaki gibi gelişmiş olabileceğini ifade etmiştir:

1000 °C'de mevcut reaktif fazlar müllit, enstatit ve silika olup bunlar hammaddelerin sıcaklık etkisi ile ayrışmasından meydana gelmişlerdir. Kordiyerit 1000 °C'nin üzerindeki herhangi bir sıcaklıkta oluşabilir. Eğer; müllit, enstatit ve silika sitokiyometrik olarak reaksiyon için uygun olursa reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşir [8] .



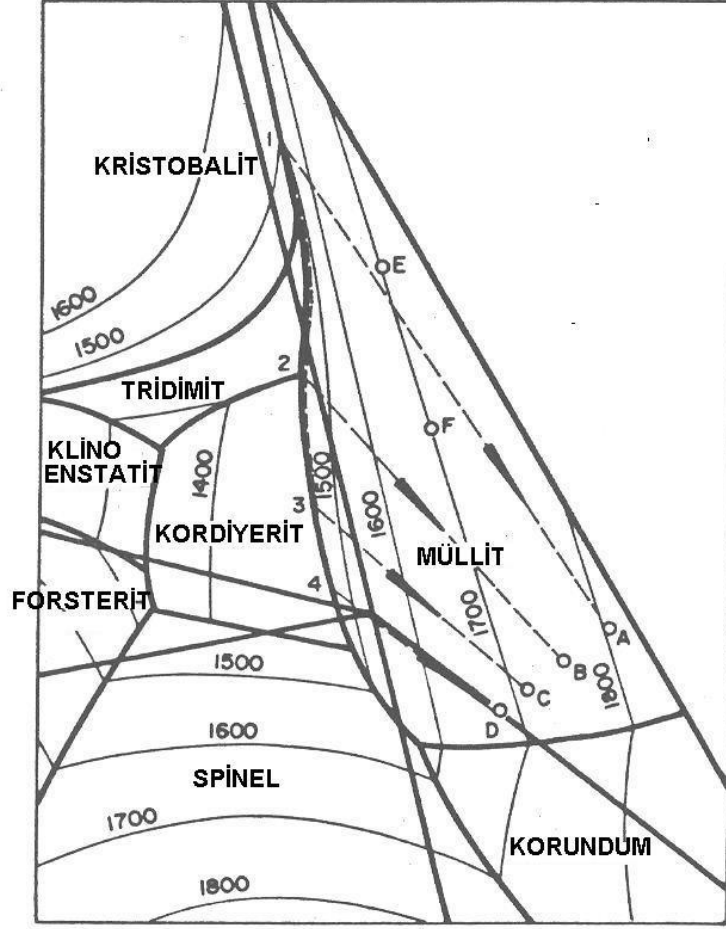
Sonuç olarak; Mohr [36] , kil ve talktan yararlanarak üretilen kordiyeritin reaksiyon dizilimini özetlemiştir. Çok basitleştirilmiş olarak oluşumdaki reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir [8].



4.2.2.Kordiyeritin Sinterleme Davranışı

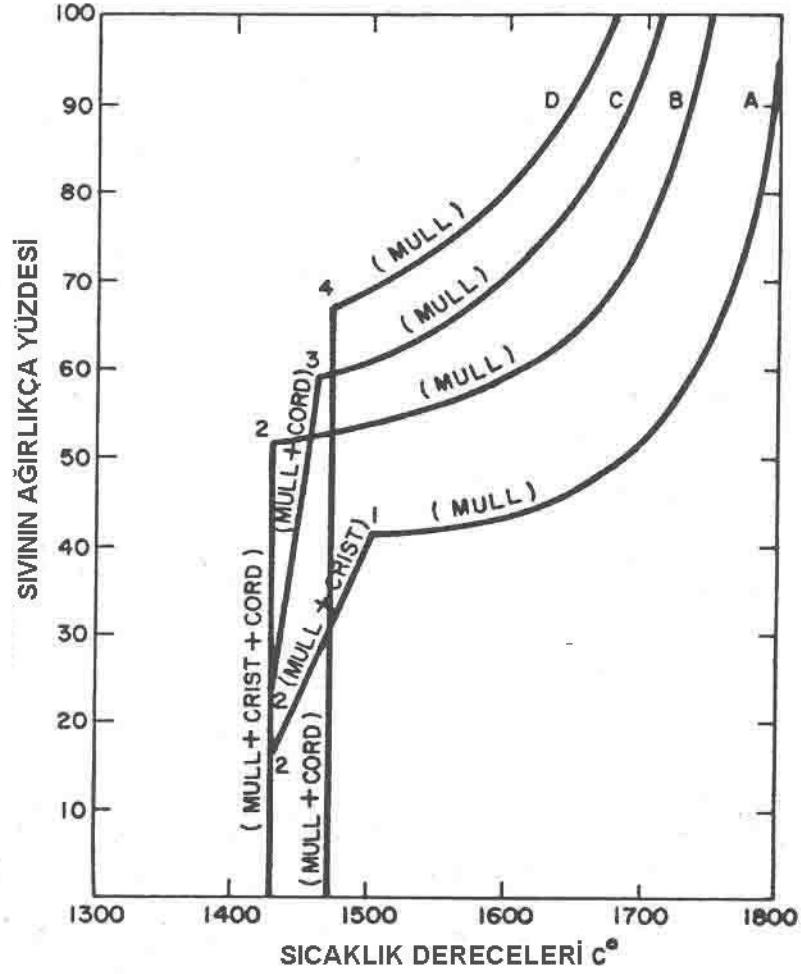
Genellikle vitrifikasyon için yeterli miktarda sıvı oluşturmak gereklidir. Bununla birlikte sıvı içeriği pişirme esnasında eğrilik ve çökme olaylarından kaçınmak için düşük tutulmalıdır. Sıvı limiti %20-50 arasında değişen oranlarda gereklidir. Pişirme sıcaklığının uygun bir aralıkta olması, sıvı içeriğinde sıcaklıkla bir değişiklik olmaması arzu edilir. Kordiyeritin kimyasal kompozisyonundan yola çıkılarak yalnızca hammaddeler kullanılarak seramik bir malzeme olarak kordiyerit gelişimi çok zordur. Kordiyerit oluşumunda da bahsedildiği gibi bunun temel iki nedeni vardır. Ötektik noktaların çokluğu ve dengeye yaklaşmanın güç olmasıdır. Ötektik noktalar birbirine çok yakın olduğu için gerçek kompozisyondan en küçük bir sapma bile erimeye veya istenmeyen fazların oluşmasına neden olur. Pişirme sırasında kordiyerit kompozisyonları kısa pişirme aralıkları gösterirler. Yani çeşitli ötektik noktaların yakınlığı nedeniyle sıvı miktarı hızlıca artar ve yapının camsı hale dönüşmesi zordur. Bünyeye bazı ergitici katkıları ilave edilerek pişirme aralığı arttırılabilir. Şekil 4.3'de gösterilen faz diyagramından teorik erime sıcaklıkları

hesaplanabilir. Yine Şekil 4.4’de seçilmiş bazı karışımların teorik erime eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.3. Müllit Alanı İçerisindeki Seçilmiş Dört Noktanın Erime Doğrultuları [37]

Burada Al₂O₃:SiO₂ oranı aynı olup MgO içeriği %8,5 in üzerindeki değerleri içermektedir. Sıvı içeriğindeki ani artış yine bu diyagramdan görülebilmektedir. Yapılmış olan çoğu araştırma kordiyerit bünyelerin pişirme aralığını arttırma metotlarını ve ticari olarak üretilebilir camsı yapıda bünyeler elde etmeye yönelik çalışmaları kapsamaktadır [32].



Şekil 4.4. Müllit Alanı İçerisinde Seçilmiş Dört Karışım İçin Teorik Erime Eğrileri [37]

Thiess [38]; kordiyerit bünyeye çeşitli flaksların ilavesini çalışmış, sonuç olarak pişirme aralığını arttırmak için camı (amorf) yapıdaki kordiyerit bünyelerin içine flaks olarak feldspat, nefelin siyanit ve çinko oksit (ZnO) kullanılabileceğini ortaya koymuştur [8]. Lamar [39]; nihai ürünün termal genişmesini etkilemeden %5-20 zirkon ilavesi ile pişirme aralığının geliştirilmesini tavsiye etmiştir [8]. Lamar ve Warner [33]; pişirme aralığını genişletici ve kordiyerit bünyelerin olgunlaşma sıcaklığını azaltıcı metotlar bulmuşlar. Onlar kordiyerit kompozisyonu içine $BaCO_3$ ve $PbSiO_3$ ilave ederek olgunlaşma sıcaklığını düşürmüşler ve yoğun, düşük genişmeli bünyeleri elde etmek için elverişli olacak şekilde pişirme aralığını genişletmişlerdir.

4.2.3. Mekanik Özellikleri

İleri teknoloji seramiklerinden uygulama alanlarında genellikle aşağıdaki mekaniksel özellikler beklenmektedir [40]:

- Çok iyi sertlik,
- Yüksek mekaniksel dayanım,
- Yüksek boyutsal kararlılık,
- Aşınmaya karşı direnç.

Kordiyeritin mekaniksel özellikleri genelde zayıftır [40]. Bu özellikle kordiyeritin yeni uygulama alanlarından biri olan elektronik devre altlığı olarak alüminanın yerine kullanımı çalışmalarında olumsuz olan en önemli faktördür [40]. Günümüzde yapılan çalışmalar kordiyeritin mekaniksel özelliklerini geliştirmeye yöneliktir. Bu amaçla kordiyerit matriks içine müllit, alümina, zirkonya ve AlN gibi mekaniksel özellikleri iyi olan malzemelerle takviye yapılarak mekaniksel özellikleri arttırılmaya çalışılmaktadır[41]. Tablo 4.2’de kordiyeritin bazı mekaniksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.2. Kordiyeritin mekanik özellikleri [29]

| Özellikler | Birim | Test | Değer |
|---------------------------|------------------------|-----------|-------|
| Basma dayanımı | MPa. | ASTM C773 | 350 |
| Gerilme dayanımı | MPa. | | 25.5 |
| Elastik modülü | GPa | ASTM C848 | 70 |
| Bükülme dayanımı (MOR) | MPa. | ASTM F417 | 117 |
| Poisson oranı, ν | | ASTM C818 | 0.21 |
| Kırılma tokluğu, K_{Ic} | MPa x m ^{1/2} | | -- |

Kordiyerit seramiklerinin uygulama alanları genellikle katalitik konvertör altlığı ve fırın aksesuarı ve elektroteknik alanlar olduğu için sertlik ve kırılma tokluğu fazla önemli değildir. Tablo 4.3’de bazı teknik seramiklerin mekaniksel özellikleri verilmiştir. Buradan kordiyeritin mekaniksel özelliklerinin ne kadar zayıf olduğu daha kolay görülmektedir.

Tablo 4.3. Teknik Seramiklerin Mekanik Özellikleri [42]

| tip | malzeme | Açık gözenek | yoğunluk | Eğme dayanımı | E-Modülü | Vickers sertliği | Kritik kırılma tokluğu |
|---------------------|--|--------------|----------------------|----------------------|-----------|--------------------------------------|-------------------------|
| | | mak. hacim.% | [gcm ⁻³] | [Nmm ⁻²] | [GPa] | [10 ³ Nmm ⁻²] | K _{IC} [MPa√m] |
| PSZ | Kısmi olarak stabilize edilmiş zirkonya | 0 | 5 - 6 | 500 - 1000 | 140 - 210 | 12 - 20 | 8 |
| AT | Alüminyum titanat | * | 3,0-3,7 | 25 - 40 | 10 - 30 | * | 1 |
| SSN | Sintered silikon nitrit | * | 3 - 3,3 | 300 - 700 | 250-330 | 4 - 18 | 5 - 8,5 |
| RBSN | Reaksiyon silikon nitrit bağlı | * | 1,9 - 2,5 | 80 - 330 | 80 - 180 | 80 - 10 | 1,8 - 4,0 |
| HPSN | Sıcak silikon nitrit preslenmiş | 0 | 3,2 - 3,4 | 300 - 600 | 290 - 320 | 15 - 16 | 6,0 - 8,5 |
| AIN | Alüminyum nitrit | 0 | 3,0 | 200 | 320 | 11 | 3,0 |
| SSIC | Sinterlenmiş silikon karbit | 0 | 3,08 - 3,12 | 300 - 600 | 370 - 450 | 25 - 26 | 3,0 - 4,8 |
| SSC | Silikon silikon karbit infiltrated | 0 | 3,08 - 3,12 | 180 - 450 | 270 - 350 | 14 - 25 | 3,0 - 5,0 |
| HPSC | Sıcak silikon karbit preslenmiş | 0 | 3,16 - 3,2 | 500 - 800 | 440 - 450 | 14 - 29 | 5,3 |
| RSC | Yeniden kristallenmiş Silikon karbit | 0 - 15 | 2,6 - 2,8 | 80 - 120 | 230 - 280 | 25 | 3,0 |
| NSC | Nitrit silikon karbit bağlı | * | 2,82 | 200 | 150 - 240 | * | * |
| altgrup per IEC 672 | Malzeme | Açık gözenek | yoğunluk | Eğme dayanımı | E-modülü | Vickers sertliği | Kritik kırılma tokluğu |
| | | mak. Vol.% | [gcm ⁻³] | [Nmm ⁻²] | [GPa] | [10 ³ Nmm ⁻²] | K _{IC} [MPa√m] |
| C 110 | Silikatlı porselen | < 0,5 | 2,2 | 20 | * | * | * |
| C 111 | Preslenmiş porselen | 3 | 2,2 | 40 | * | * | * |
| C 120 | Alüminalı porselen | 0 | 2,3 | 90 | * | * | * |
| C 130 | Alüminalı porselen | 0 | 2,5 | 140 | * | * | * |
| C 220 | Steatite | 0 | 2,6 | 120 | * | * | * |
| C 221 | Yüksek frekanslı steatit | 0 | 2,7 | 140 | * | * | * |
| C 230 | Özel poroz steatit | 35 | 1,8 | 30 | * | * | * |
| C 310 | Kordiyerit | 0 | 2,6 | 117 | 70 | * | * |
| C 410 | Kordiyerit | 0,5 | 2,1 | 60 | * | * | * |
| C 511 | Gözenekli kordiyerit | 20 | 1,9 | 25 | * | * | * |
| C 520 | Gözenekli kordiyerit | 20 | 1,9 | 30 | * | * | * |
| C 530 | Gözenekli kordiyerit | 30 | 2,1 | 30 | * | * | * |
| C 610 | Alümina silikat (50-65% Al ₂ O ₃) | 2,6 | 120 | * | * | | * |
| C 620 | Alümina silikat (65-80% Al ₂ O ₃) | 0 | 2,8 | 150 | * | * | * |
| C 780 | Alümina 80% | 0 | 3,2 | 200 | 200 | 12-15 | 3,5-4,5 |
| C 786 | Alümina 86% | 0 | 3,4 | 250 | 220 | 12-15 | 4-4,2 |
| C 795 | Alümina 195% | 0 | 3,5 | 280 | 220-350 | 12-20 | 4-4,2 |
| C 799 | Alümina seramikleri 99% | 0 | 3,7 | 300 | 300-380 | 17-23 | 4-5,5 |
| C 820 | Magnezya | 30 | 2,5 | 50 | * | * | * |
| C 910 | Alüminyum nitrit | 0 | 3,0 | 200 | * | * | * |

4.2.4. Isıl Özellikleri

İleri teknoloji seramiklerinin uygulama alanlarından dolayı aşağıdaki birtakım termal özelliklere sahip olması gerekir [42]:

- Düşük termal genleşme katsayısı,
- Yüksek sıcaklıklarda dayanıklılık,
- Yüksek termal şok dayanımı,
- İyi ısı yalıtımı,
- Sıcaklıkla boyutsal kararlılık.

Kordiyeritin ısıl özellikleri denince öncelikle ısıl genleşme ve buna bağlı ısıl şok davranışı ön plana çıkar. Kordiyeritin ısıl özellikleri Tablo 4.4’de gösterilmiştir.

Tablo 4.4. Kordiyeritin Isıl Özellikleri [29]

| Özellikler | Birim | Test | değer |
|--|--|--------------|-------|
| Maks. kullanım Sıcaklığı | °C | Yük olmadan. | 1371 |
| Isıl şok dayanımı | ΔT (°C) | Su verilmiş | 500 |
| Isıl iletkenliği | W/m-K . | ASTM C408 | 3.0 |
| Lineer ısıl genleşme katsayısı, α_1 | $\mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$ ($\sim 25^\circ\text{C}$ - $\pm 1000^\circ\text{C}$) | ASTM C372 | 1.7 |
| Özel ısı, c_p | cal/g-°C @ R.T. | ASTM C351 | 0.35 |

Yine Tablo 4.5’de endüstriyel olarak yaygın bir kullanım alanına sahip teknik seramiklerden bazılarının ısıl özellikleri verilmiş ve böylece değişik seramik malzemeler arasında kıyaslama yapma imkanı verilmeye çalışılmıştır.

Tablo 4.5. Teknik seramiklerin ısı özellikleri [42]

| sembol | malzeme | Ortalama lineer ısı genleşme katsayısı | | Isı iletkenliği [Wm ⁻¹ K ⁻¹] | Uygulamadaki maksimum sıcaklık [°C] |
|------------------------------------|--|---|---|--|--|
| | | 30 - 100°C [10 ⁻⁶ K ⁻¹] | 30 - 600°C [10 ⁻⁶ K ⁻¹] | | |
| PSZ | Kısmi zirkonya stabilize | * | 9 - 13 | 1,2 - 3 | 900 - 1500 ³⁾ |
| ATI | Alüminyum titanat | * | 5,0 | 1,5 - 3 | 900 - 1600 |
| Al₂O₃ | Alümina 80 % | 5 - 7 | 6 - 8 | 10 - 16 | 1400 - 1500 |
| Al₂O₃ | Alümina 86 % | 5,5 - 7,5 | 6 - 8 | 14 - 24 | 1400 - 1500 |
| Al₂O₃ | Alümina 95 % | 5 - 7 | 6 - 8 | 16 - 28 | 1400 - 1500 |
| Al₂O₃ | Alümina >99 % | 5 - 7 | 7 - 8 | 19 - 30 | 1400 - 1700 |
| SSN | Sinterlenmiş silikon nitrit | * | 2,5 - 3,5 | 15 - 45 | 1750 |
| RBSN | Reaction bağlı silikon nitrit | * | 2,1 - 3 | 4 - 15 | 1100 |
| HPSN | sıcak-preslenmiş silikon nitrit | * | 3,0 - 3,4 | 15 - 40 | 1400 |
| AIN | Alüminyum nitrit | 2,5 - 4 | 4,5 - 5 | 100 - 180 | 1750 |
| SSIC | Sinterlenmiş silikon karbit | * | 4 - 4,8 | 40 - 120 | 1400 - 1750 |
| SISIC | Silikon infiltre edilmiş silikon karbit | * | 4,3 - 4,8 | 110 - 160 | 1380 |
| HPSIC | sıcak-preslenmiş silikon karbit | * | 3,9 - 4,8 | 80 - 145 | 1700 |
| RSIC | Yeniden kristallendirilmiş silikon karbit | 4,2 | 4,8 | 20 | 1600 |
| NSIC | Nitrit bağlı silikon karbit | 4,2 | 4,8 | 14 - 15 | 1450 |
| Alt grup | malzeme | Ortalama lineer ısı genleşme katsayısı | | Isı iletkenliği [Wm ⁻¹ K ⁻¹] | Uygulamadaki maksimum sıcaklık [°C] |
| | | 30 - 100°C [10 ⁻⁶ K ⁻¹] | 30 - 600°C [10 ⁻⁶ K ⁻¹] | | |
| C 220 | Steatit | 7 - 9 | 7 - 9 | 2 - 3 | * |
| C 221 | Yüksek frekanslı steatit | 6 - 8 | 7 - 9 | 2 - 3 | * |
| C 230 | özel steatit poroz | 8 - 10 | 8 - 10 | 1,5 - 2 | * |
| C 500 | Kordiyerit (%100 yoğun) | 1-2 | 1,5-2,5 | 3,0 | 1371 |
| C 511 | kordiyerit | 1 - 3 | 2 - 4 | 1,5 - 2,5 | * |
| C 520 | Gözenekli kordiyerit seramik | 1,5 - 3,5 | 2 - 4 | 1,3 - 1,8 | * |
| C 530 | Gözenekli kordiyerit seramik | 3,5 - 5 | 4 - 6 | 1,4 - 2 | * |
| C 610 | Alümina silikat (50-65% Al ₂ O ₃) | 5 - 6 | 5 - 7 | 2 - 6 | * |
| C 620 | Alümina silikat (65-80% Al ₂ O ₃) | 5 - 6 | 5 - 7 | 6 - 15 | * |
| C 820 | Magnezya | 8 - 9 | 11 - 13 | 6 - 10 | * |

4.2.4.1. Kordiyeritin Isıl Genleşme Davranışı

Kordiyerit malzemeler, çok düşük termal genleşme katsayısına sahiptirler. 1250-1380 °C aralığında sinterlenmiş kil ve talkın ticari kombinasyonları, oda sıcaklığından 1000 °C'ye kadar tekrar ısıtıldıkları zaman $2,0 \cdot 10^{-6} 1 / ^\circ\text{C}$ ile $4,0 \cdot 10^{-6} 1 / ^\circ\text{C}$ arasında lineer termal genleşme katsayıları elde edilmiş [32].

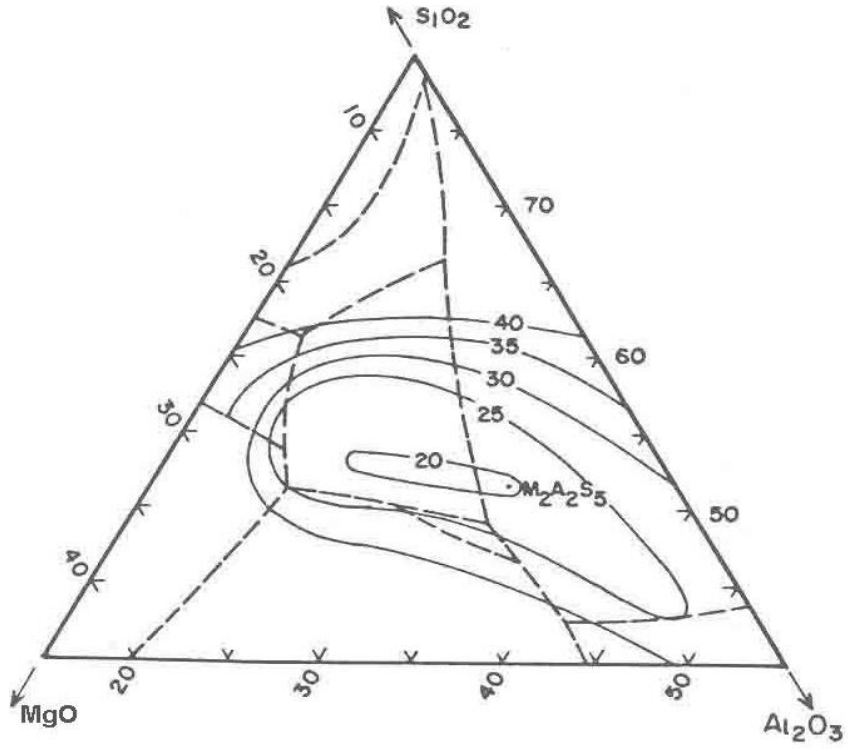
Tüm kordiyerit bünyeler içinde kordiyerit gelişimi zaman-sıcaklık değişimine bağlı reaksiyon olarak ortaya konulmuştur. Herhangi bir oranda , zaman ve sıcaklık artışı ile oluşan kordiyerit miktarı artar. Bu termal genleşmede biraz azalmaya sebep olur. Aşağıda Tablo 4.6'da bazı malzemelerin termal genleşme katsayıları verilmiştir.

Tablo 4.6. Seçilmiş bazı malzemelerin ısı genleşme katsayılarının kıyaslanması[32]

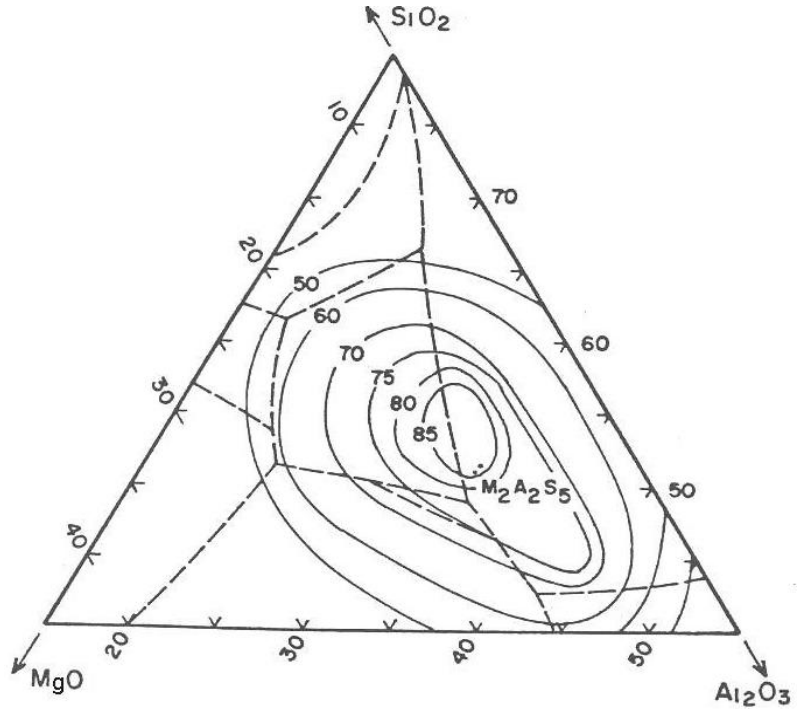
| MALZEME | Isıl genleşme katsayısı* 10^{-6} (20-1000 °C ortalama sıcaklık) |
|---|--|
| Kordiyerit | 2 |
| Korundum(Al_2O_3) | 9 |
| Periklas(MgO) | 14 |
| Bakır (Cu) | 17 |
| Magnezyum (Mg) | 26 |
| Spinel (MgAl_2O_4) | 9 |
| Müllit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) | 5 |
| Soda-kireç silika camı | 9 |
| Nikel (Ni) | 13 |
| Ergimiş silika | 0,5 |

Kordiyeritin ısı genleşme davranışıyla ilgili pek çok çalışma vardır.

Beals ve Cook [34], bünyenin kordiyerit içeriği ve ısı genleşme katsayısı arasındaki ilişkiyi incelemişler. Onlar bu çalışma sonucunda bünyedeki kristalin kordiyerit içeriği ile lineer ısı genleşme katsayısı arasında yakın bir ilişkinin varlığını bulmuşlar. Bu ilişki Şekil 4.5 ve 4.6'de görülmektedir. Bu şekillerden herhangi bir kompozisyon için kordiyerit miktarındaki artışla genleşme katsayısındaki azalma görülebilir.



Şekil 4.5. 1300 °C’de sinterlenmiş çeşitli oksit kompozisyonlarındaki bünyelerin ısı genleşme katsayıları [34]



Şekil 4.6. Sinterlenmiş çeşitli oksit kompozisyonlarındaki bünyelerdeki kordiyerit yüzdesi [34]

4.2.4.2. Isıl Şok Davranışı

Bir seramik malzeme, çok hızlı ısıtılıp soğutulduğu zaman sıcaklıklardaki büyük farklılıklara bağlı olarak malzeme yüzeyinde ve iç kısmı arasında hatalara ve kırılmalar ve çatlamlarla sonuçlanan gerilimlere neden olur. Bu durum ısıl şok olarak bilinir. Büyük kütleli parçalarda kırılma yüzey parçalarının dağılmasına sebep olabilir [32].

Seramik malzemelerin termal gerilimlere ve ısıl şoka hassas olması onların kullanımlarını sınırlayan ana faktörlerden biridir. Kordiyerit içerikli bünyelerin temel özelliklerinden biri yüksek termal şok dayanımıdır [25].

Termal şok dayanımı ölçüm metotları genellikle numune serilerini şoklama testleri için tekrarlanabilir bir düzenek ile yapılır. Her bir şok periyodundan sonra bazı hassas özellik ölçümleri yapılır. Şoklama genellikle ısıtılmış bir numunenin bir hava yanması ile veya bir yağ veya su içine ani olarak atılması ile yapılır [32].

Şok dayanımını ölçmek için kullanılan her bir ısıl şok periyodundan sonra artan çatlaklar dolayısı ile numunelerin ısıl özelliklerindeki azalma ile elastisite veya kopma modülü ölçülebilir [32].

Isıl şok direnci için 2. bir kriterde parçanın görülebilir hatasından önce veya diğer bir ifade ile parçada görülebilir hatalar oluşuncaya kadar gerekli olan şok periyodu sayısı olabilir. Genel bir kural olarak bir malzemenin ısıl şok direnci elastisite modülü ve ısıl genişlemedeki azalma ve ısıl iletkenlik ve dayanımdaki artış ile artar [32].

1250-1400 °C aralığında sinterlenmiş ticari talk ve kil kombinasyonları $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ 1 / } ^\circ\text{C}$ ile $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ 1 / } ^\circ\text{C}$ aralığında lineer ısıl genişleme katsayısına sahip kordiyerit bünyeler elde edilmiş fakat bunun ısıl şok dayanımı çoğu refrakter uygulaması için yeterli derecede düşük değildir. Bu nedenle ince taneli kordiyerit matriks içine mikro çatlaklar oluşturmak için orta irilikte refrakter partikülleri olarak grog ilavesi gerekli olduğu belirtilmiştir. Bu mikro çatlaklar elastisite modülünü azaltır, ısıl gerilimler altında çatlaksız veya hatasız bozunmasını sağlar. Bu da ısıl şok direncini artırır. Bu amaçla kordiyerit bünyeye müllit ilave edilebilir. Genellikle bu bir tür gevrek malzemenin kırılma enerjisinin ortama ikinci bir fazla birleştirilmesi ile

arttırılabileceği belirtilmektedir. Bu da müllit ilavesi ile sağlanabilir. Burada kordiyeritin ve müllitin ısıl genleşme katsayılarındaki farklılıklar nedeniyle gerilimler partiküllerin içinde veya çevresinde olur. Böylece oluşan mikro çatlaklar ile kırılma enerjisi atılır [32].

4.2.5. Elektriksel Özellikleri

Teknik seramiklerden uygulama alanlarında aşağıdaki elektriksel özelliklere sahip olması beklenir [42]:

- Çok iyi yalıtım kullanımı,
- Yüksek voltajlarda patlama dayanımı,
- Düşük dielektrik kaybı,

Kordiyerit malzemelerde yukarıda belirtilen özellikleri sağlayan en önemli seramiklerden biridir. Özellikle yüksek frekans bölgelerinde düşük dielektrik katsayısı ile 2. Dünya Savaşı sırasında endüksiyon bobini taşıyıcısı olarak kullanılmıştır. Bugün hala bu alanda kullanılmaktadır [30]. Bu özelliği elektronik devre altlığı uygulamaları içinde avantaj teşkil etmektedir.

Tablo 4.7’de kordiyerit malzemelerin bazı elektriksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.7. Kordiyerit malzemelerin bazı elektrik özellikleri [29]

| özellik | birim | Test | değer |
|--------------------|----------------------------|------------|-------|
| Dielektrik sabiti | 1MHz | ASTM D150 | 4.7 |
| Dilektrik dayanımı | kV/mm | ASTM D116 | 5.11 |
| Elektriksel direnç | $\Omega\chi\mu \cong P.T.$ | ASTM D1829 | 1014 |

Aşağıdaki Tablo 4.8’de bazı teknik seramiklerin elektrik özellikleri verilmiştir. Buradan kordiyeritin elektrik özelliklerinin diğer seramiklerle olan ilişkisi daha kolay görülmektedir.

Tablo 4.8. Seramik Malzemelerin Elektrik Özellikleri [42]

| Alt grup | Malzeme | Kayıp faktörü at 20 °C 48 to 60 HZ | Geçirgenlik faktörü 48 to 62 HZ | Voltaj patlama dayanımı, min | 20 °C/200 °C de özel direnç |
|----------|--|--|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| | | $\tan\delta_{pf}$ [10 ⁻³] | ϵ^p | E_d [kV mm ⁻¹] | p_{V20} [Ω m] |
| C 110 | Silikatlı porselen | 25 | 6 - 7 | 20 | 10 ¹¹ |
| C 120 | Alüminalı porselen | 25 | 6 - 7 | 20 | 10 ¹¹ |
| C 130 | Alüminalı porselen | 30 | 6 - 7,5 | 20 | 10 ¹¹ |
| C 220 | Steatit | 5 | 6 | 15 | 10 ¹¹ |
| C 221 | Yüksek frekanslı steatit | 1,5 | 6 | 20 | 10 ¹¹ |
| C 230 | gözenekli özel steatit | * | * | * | 10 ⁸ |
| C 310 | Titan dioksit | * | 40 - 100 | 8 | 10 ¹⁰ |
| C 500 | Kordiyerit | 25 | 4,7 | 15 | 10 ¹⁴ |
| C 511 | Kordiyerit | 25 | 5 | 10 | 10 ¹⁰ |
| C 520 | gözenekli kordiyerit seramikleri | * | * | * | 10 ⁷ |
| C 530 | gözenekli kordiyerit seramikleri | * | * | * | 10 ⁸ |
| C 610 | Alümina silikat (50-65% Al ₂ O ₃) | * | 8 | 17 | 10 ¹¹ |
| C 620 | Alümina silikat (65-80% Al ₂ O ₃) | * | 8 | 15 | 10 ¹¹ |
| C 780 | Alümina (80-86% Al ₂ O ₃) | 1 | 8 | 10 | 10 ¹² |
| C 786 | Alümina (86-95% Al ₂ O ₃) | 0,5 | 9 | 15 | 10 ¹² |
| C 795 | Alümina (95-99% Al ₂ O ₃) | 0,5 | 9 | 15 | 10 ¹² |
| C 799 | Alümina (>99% Al ₂ O ₃) | 0,2 | 9 | 17 | 10 ¹² |
| C 810 | Berilya | 1 | 7 | 13 | 10 ¹² |
| C 820 | Magnezya | * | 10 | * | * |
| C 910 | Alüminyum nitrit | 2 | * | 20 | 10 ¹² |
| C 930 | Silikon nitrit, reaksiyon bağlı | 2 | * | * | * |
| C 935 | Silikon nitrit, yoğun | 2 | 8-12 | 20 | 10 ¹¹ |

4.2.6. Kordiyerit Seramiklerinin Avantajları ve Dezavantajları

Kordiyerit seramikleri aşağıdaki özelliklerinden dolayı pek çok alanda kullanım alanına sahiptir [43].

- Düşük termal genişleme katsayısı,
- Mükemmel termal şok direnci,
- Yüksek frekans bölgesinde düşük dielektrik sabiti,
- Yüksek termal ve kimyasal kararlılık,
- Bulk gözenekli yapılarda geniş yüzey alanı ve minimum hacim kaplaması.

Bunun yanında kordiyeritlerin bir takım zayıf özellikleri de vardır. Bunlar şu anda elektronik devre altlığı ve bordlarda kullanımı için dezavantaj teşkil etmektedir [43].

Bunlar :

- Elektronik devre uygulamalarında mekaniksel özelliklerinin alüminaya göre zayıf olması,
- Termal iletkenliğinin düşük olması,
- Dar sinterleme aralığına sahip olması,

Ancak yukarıdaki dezavantajlarına rağmen elektronik devre altlık malzemesi olarak kullanılan alüminanın aşağıdaki dezavantajlarından dolayı kordiyeritler bu alanda da yakın zamanda alüminanın yerine kullanılmaya başlanacaktır [5].

- Alüminanın dielektrik sabiti oldukça yüksek (~9) bu aygıt içinde sinyal yönlendirilmesini etkiliyor [5].
- Termal genişleme katsayısı da oldukça yüksek bu nedenle devre çipleri üzerinde gerilimlere sebep oluyor.
- Sinterleme 1600 °C gibi oldukça yüksek bir sıcaklıkta gerçekleşiyor.

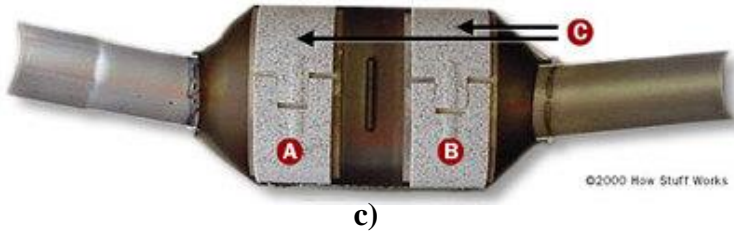
4.2.7. Kordiyeritin Kullanım Alanları

Kordiyerit seramikleri sahip oldukları birtakım mükemmel özelliklerinden dolayı pek çok alanda uygulama imkanı bulmuştur. Bunlar aşağıda verilmiştir [3].

- Elektronik devre altlığı ve bordlarında,
- Seramik ses yalıtım bordlarında,

- sıvılardan katıları ayırmak için seramik filtre olarak,
- fırınlarda pişirilen numunelerin konulduğu kaset olarak,
- kontrollü gözenek gerektiren termal yalıtım uygulamalarında,
- egsoz gazlarından NO₂'yi NO gazı dönüştüren sıcaklık dirençli katalist sistemlerinde,
- düşük termal genleşme katsayılı ve termal şok dirençli seramiklerin eldesinde,
- katalitik konvertörler ve egsoz gaz filtreleri için düşük genleşmeli bal peteği yapısında 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 üzerine çok tabakalı kaplama uygulamalarında,
- yüksek frekans bölgesinde ortam yalıtıcısı olarak sinyal sapmalarını önlemek için,
- elektroteknik malzeme üretiminde.

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de kordiyeritin en önemli uygulama alanlarından olan katalitik konvertör altlığı örnekleri verilmiştir. Burada kordiyerit seramiklerinin ne tür bir fonksiyon üstlendiği daha net biçimde görülmektedir.



- A** Redüksiyon katalisti
- B** Oksidasyon katalisti
- C** Bal peteği

Şekil 4.7. Otomobil egzozlarında kullanılan kordiyerit bal peteğinin sistemdeki yerleşimi[44]



Şekil 4.8. Şekillendirilmiş kordiyerit bal peteği yapıları [18]

4.2.8. Kordiyerit üretim yöntemleri

Kordiyerit üretiminde başlıca üç metot kullanılmaktadır. Bunlar sol-jel ile toz sentezi, toz metalurjisi ve cam-seramik ile kordiyerit tozu ve seramiklerinin elde edilmesidir [5].

4.2.8.1. Sol-jel yöntemi

Günümüzde "sol-jel" yöntemi, seramik tozları, cam, katalizör ve membran yapımı, kaplamalar, fiberler için kullanılmaktadır. Sol-jel yöntemi prensipte basit bir teknolojilerdir. Malzemelerin moleküler düzeydeki karışımını esas alır [5].

Sol-jel yöntemi ile monolitik seramik ve kaplama üretiminde en çok kullanılan hammaddelerden biri metal-alkoksitlerdir. Bunların kullanılmasındaki sebepler:

- Distilasyon ve süblimasyon ile safsızlıklarından ayrılabilmeleri,
- Alkol gibi organik çözücülerde çözünmeleri,
- Isınma veya hidroliz ile oksitlenmeleridir.

Sol-jel uygulamalarında "sol" kelimesi sıvı içindeki katı kolloidal parçacıkları, "jel" ise katı ve sıvı faz arasındaki fazı sembolize eder. Bu nedenle sol-jel yöntemiyle hazırlanan jeller 2'ye ayrılır:

- 1- Kolloidal jeller,
- 2- Polimerik jeller.

Monolitik şekillerin eldesinde kullanılan sol-jel yöntemini 4 adımda toplamak mümkündür [2].

- 1- Alkoksit Hidrolizi,
- 2- Peptizleşme veya Polimerasyon
- 3- Jel eldesi,
- 4- Kalsinasyon/Sinterleme.

Kordiyerit tozlarının sol-jel yöntemi ile elde edilmesinde silikon etoksit ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, veya silikon tetraetoksit, alüminyum sekonder bütoksit ($\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, alüminyum nitrat, magnezyum nitrat, magnezyum asetat tetrahidrat ($\text{Mg}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve çözücü olarak 2 metoksi etanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) alkoksitleri genellikle kullanılmaktadır [14,19,20,21,22].

4.2.8.2. Toz metalurjisi yöntemi

Bu yöntem diğerlerine göre daha basit ve daha ucuz olmasına rağmen, özellikle yüksek yoğunluklu kordiyerit seramiklerini elde etmek zordur. Bu yöntem aslında sol-jel metoduna göre ikincil bir proses olarak kabul edilebilir. Çünkü burada

kullanılan başlangıç tozlarını elde etmenin bir yoluda sol-jel yöntemidir. Başlangıç tozları toz metalurjisi yönteminde en önemli aşamalardan biri olan karışımı oluşturan tozların homojen dağılımının sağlanmasıdır Kompozisyonu oluşturan karışım ne kadar ne kadar iyi karıştırılır ve homojen olursa sinterleme sonrası malzeme özellikleride o kadar iyi olur. Hazırlanan karışım, uygulama alanına uygun bir şekillendirme yöntemiyle şekillendirilir ve kordiyerit seramikleri için 1200-1400 °C arasında yine uygulama alanına göre sinterleme işlemine tabi tutulur. Toz metalurji metodunun ön önemli dezavantajı kordiyeritlerin dar bir sinterleme aralığına sahip olması bulunduğu faz diyagramı sistemindeki yerinden dolayı çok sayıda ötektik nokta ile çevrili olmasıdır. Bu nedenle kompozisyondaki en ufak sapma ve sıcaklıktaki dengesizlik nihai ürünün erimesine neden olmaktadır. Burada sinterleme olayı difüzyon ile gerçekleştiği için kolay kolay teorik yoğunluğa ulaşmak mümkün olmamaktadır. Bundan dolayı karışıma sinterlemeyi kolaylaştırıcı bir takım katkıların ilavesi gereklidir [5].

4.2.8.3. Cam-seramik yöntemi

Cam-seramik yapıları malzemeler özellikle son yıllarda üzerinde çok çalışılan konulardan biridir. Aynı zamanda kordiyerit üretim yöntemlerinden olup temel prosesleri ısıl işlemlere kadar toz metalurjisiyle aynıdır. Yine burada şekillendirme prosesinde farklılık göstermektedir. Hazırlanan karışım, 1400 °C üzerindeki sıcaklıklarda ergitilmekte ergimiş olan karışım hazırlanmış olan kalıplara dökülerek şekillendirme işlemi gerçekleştirilmektedir. Sonrada soğuduğunda amorf halde olan yapı sisteme katılan çekirdeklendirici oksit tozlarıyla düşük sıcaklıklarda çekirdeklendirilerek kristal yapıları bir malzeme elde edilmektedir. Bu yöntemde aslında pratik olmasına rağmen nihai ürünün özellikle mekaniksel özellikleri diğer metotlara göre zayıf kalmaktadır. Çünkü yüksek sıcaklıklardaki ısıl işlemler sırasında ergimiş olan malzeme kalıplara dökülünce ani soğuma sıcaklık değişimleri ile oluşan gerilimler dolayısıyla yapıda mikro ve makro çatlaklar oluşmakta buda mekaniksel özellikleri olumsuz etkilemektedir [5].

4.2.9. Kordiyerit Şekillendirme Yöntemleri

Kordiyerit seramiklerini şekillendirmenin pek çok yöntemi vardır. Bu yöntemlerden hangisinin kullanılacağına uygulama alanının gerektirdiği spesifikasyonlara göre karar verilmektedir. Bunda nihai ürünün basit veya karmaşık şekilli olması, üründen

istenen birtakım özelliklere göre değişmektedir. Aşağıda kordiyerit seramiklerinin şekillendirilmesinde kullanılan şekillendirme teknikleri kısaca anlatılmıştır.

4.2.9.1. Slip - Döküm

Hazırlanan çamur, alçı kalıplara dökülür. Çamurdaki su, gözenekli alçı kalıp tarafından emilir. Bu yöntem, basit bir yöntem olup esas olarak her boyut ve şekildeki parça üretimi için elverişlidir. Ancak, pişme esnasında çekme miktarı tipik olarak % 25-30 mertebesindedir. Bu durum, nihai ürünün boyut tahmininde güçlük yaratır. Ayrıca, birkaç aşama gerektiren yavaş bir prosestir. Bu nedenle, yöntem prototip çalışmalarda ve kısa süreli üretim dönemlerinde kullanılır. Örneğin, ileri teknoloji seramikleri seramik potalar, banyo gereçleri ve seramik sanat eserleri. Homojen ve yüksek mukavemetli slip döküm kordiyerit bünyeler 1100-1250 °C arasındaki sıcaklıklarda geliştirilmiştir. Fakat bu sıcaklıktaki oluşan yapıdaki kordiyerit fazı miktarı yeterli değildir. Çünkü 1250 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kil ve talk çözünerek hızlı bir şekilde reaksiyona girer ve bu süreç yüksek oranda kordiyeritin kristalizasyonu ile sonuçlanır. Bu yöntemle kordiyerit fırın aksesuarları şekillendirilebilir [6,7].

4.2.9.2. Kuru Presleme

Bu yöntemde, seramik tozları, uygun bir bağlayıcı ve yağlayıcı ile karıştırılarak, metal bir kalıp içerisinde tek eksenli yük altında kuru olarak sıkıştırılır. Bu yöntemde toz boyutuna dağılımı önem taşır. Yöntem, plaka gibi düz parçaların üretimine uygundur. Kuru preslemedeki bünyeler slip dökümdeki sulu çamur karışımının içeriğine göre daha az homojen karışımlardır. Daha da önemlisi preslenmiş parçalar önemli oranda hava boşluğu ihtiva ederler. Bu da yoğun bir bulk malzeme elde edilmesini güçleştirir. Ancak bu durum preslenecek karışıma çeşitli preslenmeyi kolaylaştırıcı katkıların ilavesi ile minimuma indirilebilir [6,7].

4.2.9.3. İzostatik Presleme

Bu yöntemde tozlar, kuru preslemede olduğu gibi hazırlanır ve sıvı geçirmeyen lastik kalıba konur. Sistemin havası boşaltılır. Kalıbı çevreleyen sıvı, 400 MN m⁻² kadar sıkıştırılır. Bu şekilde yaş (pişmemiş) yoğunluk % 50 mertebesine ulaşır ve pişme ile de bu değer teorik yoğunluğa ulaşabilir. Basit geometrideki parçalar bilahare atölyede nihai şekillendirmeye tabi tutulur [6,7].

4.2.9.4. Sıcakta Presleme

Seramik ürünlerindeki densifikasyonu arttırmak için genellikle sıcak preslemeye başvurulur. Sinterleme, yüksek sıcaklık ve uzun bir sürede yapılsa bile nihai malzemede, densifikasyon ancak % 80-90 mertebesinde gerçekleşmektedir. Sinterlemede densifikasyon, difüzyon prosesine dayandığından tam bir densifikasyon ancak difüzyonun hızlı olduğu ergime noktasına yakın yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Ancak, bu uygulamada bir takım güçlükler vardır. Örneğin, refrakter ve seramik malzemelerin ergime noktaları çok yüksek olduğundan, çok yüksek sıcaklıklarda, sinterleme hem teknik açıdan hem de ekonomik açıdan mümkün değildir. Diğer taraftan, süper alaşımlar için de yüksek sıcaklıklarda sinterleme, tane büyümesi ve mevcut fazların kararlılığı açısından pratik olarak mümkün değildir. Benzer şekilde, süper iletken seramiklerin üretiminde de faz dönüşümü nedeniyle yüksek sıcaklıklarda sinterleme; yapmak mümkün değildir. Bütün bu güçlükler, sinterlemenin tam bir densifikasyon için yeterli olmadığını göstermektedir [6,7].

4.2.9.5. Enjeksiyonla Kalıpta Şekillendirme

Bu yöntem, sürekli üretim halinde kullanılır. Üretimin hızı yüksek olup, maliyeti düşüktür. Bu proseste toz boyutu mikronun altındadır ve çeşitli termoplastik reçine ve plastisiteyi artırıcı katkı maddeleri ilave edilir. Bu yöntemle kompleks şekilli kordiyerit seramik malzemelerin üretilmesi mümkündür [6,7].

4.2.9.6. Ekstrüzyon

Seramik tozları, yeterli plastisiteyi sağlamak amacıyla % 25-30 mertebesinde organik bağlayıcı ile karıştırılır ve rutubet kontrol edilerek arzu edilen boyutlarda metallerde olduğu gibi ekstrüzyona tabi tutulur. Tüp, çubuk, tuğla, fayans gibi sabit kesite sahip ürünlerin imali için uygundur. Özellikle katalitik konvertör altlığı olarak ve egsoz gaz filtrelerinde kullanılan yüksek gözenekli bal peteği yapısındaki kordiyeritler bu yöntemle şekillendirilmektedir [6,7].

4.2.9.7. Şerit - Döküm

Bugünkü modern teknoloji, ince şerit veya plaka halinde seramiklere gereksinim duymaktadır. Bu ürünler için genellikle «Şerit - Döküm» (Tape-Casting) yöntemi uygulanmaktadır. Şerit - döküm, elektronik seramik endüstrisinin en önemli proseslerinden birisidir. Bu prosesle ilgili gelişmeler 1970'den beri sürmektedir [1].

Şerit döküm yöntemi, inorganik seramik malzemenin sıvı içerisinde dağıldığı seramik çamurunun hazırlanması ile başlar. Burada sıvı faz, solvent içerisinde seyreltilmiş, halde organik bağlayıcılar ile plastisiteyi modifiye eden katkı maddelerini içermektedir [1,6,7].

Hazırlanan çamur, düz bir yüzeye yayılır ve solventin bünyeden uçurularak uzaklaşması sağlanır. Böylece, kurutulan malzeme inorganik seramiği ve geçici plastik bağlayıcıyı içerir. Kurutulan şerit, yüzeyden sıyrılabilir ve kağıt veya deri gibi ele alınabilir.

Doktor - bıçağı (doctor blade) ile üretilen şeritler çok katmalı cip kapasitörlerde ve termistör, ferrit, piezoelektrikler gibi pasif elektronik komponentlerde geniş ölçüde kullanılmaktadır.

Kordiyerit seramiklerinin yeni kullanım alanlarından olan elektronik devre altlığı uygulamalarında kullanılacak kordiyerit altlıklarının ince bir şerit ve levha halinde şekillendirilmesinde şerit döküm tekniği kullanılacaktır [5].

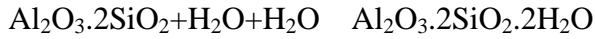
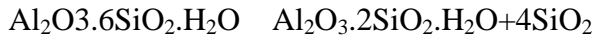
4.2.10. Kordiyerit Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Kordiyerit seramiklerinin üretimin için kil, kaolen, talk, manyezit ve pirofilit kullanılabilir. Bu tez çalışmasında grog kaolen, talk, pirofilit, sinter manyezit ve alümina kullanılmıştır. Aşağıda kullanılan hammaddeler ile teorik bilgiler verilmiştir.

4.2.10.1. Kaolen

Kaolin, kil mineralleri sınıflandırması içinde bir grup kil mineraline verilen isimdir. En önemli minerali Kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) olan grubun diğer mineralleri dikit, nakrit ve halloyisittir. Kaolinit alüminyum hidro silikat bileşimli bir kil mineralidir. Kaolin terimi altında çeşitli jenetik modellerle oluşmuş kaolin türleri ve kaolinitik killer yer almaktadır [45].

Kristal yapılarına göre yapılan kil sınıflandırmalarında, eş boyutlu ve bir yönde uzamış olanlar kaolinit grubu olarak diğerlerinden ayrılmaktadır. Oluşum itibariyle, feldspat içeren granitik veya volkanik kayaların feldspatlarının değişime uğrayarak olarak kaolinit mineraline dönüşmesi sonucu kaolinler oluşmaktadır. Ana kayaç içindeki alkali ve toprak alkali iyonların, çözünür tuzlar şeklinde ortamdaki uzaklaşması sonucu Al_2O_3 içerikli sulu silikatça zenginleşen kayaç kaoliniti oluşturur [45].



Bu oluşum modeline göre değişime uğrayan ana kayacın taşınmadan yerinde kalması sonucu kaolinit yatakları oluşur. Kaolen kordiyerit üretiminde Al_2O_3 ve SiO_2 kaynağı olarak kullanılmaktadır. Kaolen ısıtıldığı zaman $980\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bozunarak ince taneli müllite dönüşür. Daha yüksek sıcaklıklarda da müllit kristalleri gelişir ve silika matriksin kristobalit kristalizasyonu gerçekleşir [45].

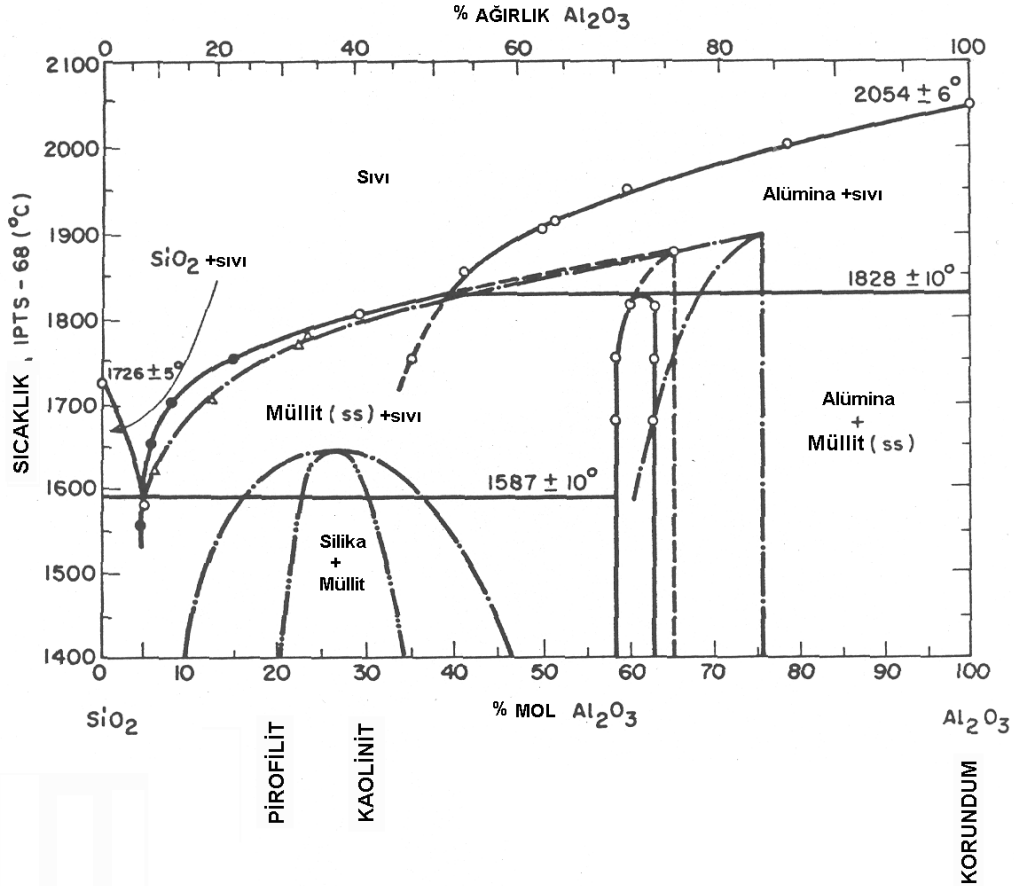
4.2.10.2 Pirofillit

Pirofillit ismi 1829 yılında R. Harmen tarafından Yunanca kelimeler olan "pyro" ateş ve "Phyllite" kaya veya taş anlamındaki kelimelerden türetilmiştir. Pirofillit $H_2Al_2(SiO_3)_4$ teorik formülünü sahip hidrate olmuş bir Alüminyum Silikattır: Birçok fiziksel özellikleri açısından talka çok benzemekle birlikte ondan daha sert olup yüksek sıcaklıklarda akışkan bir durum almaz. Bu nedenle yüksek kaliteli seramik ve refrakter ürünleri üretiminde önemli bir yer tutar. Kırılma indisi 1,57 olan pirofillitin özgül kütlesi 2,8 civarındadır. Ticari olarak pazarlanan pirofillitin bünyesinde % 10-30 civarında kuvars ve az miktarda serisit bulunur. Ancak serisit aktif bir flux olduğu için, yapıda % 4 den fazla serisit içeren pirofillitler refrakter sanayii için uygun değildir. Porselen v.b seramik ürünleri üretimi için ise bünyede mineralojik özellikleri itibari ile, pirofillite MgO yerine Al_2O_3 'ün geçtiği bir tür talk denilebilir. Mika gibi, ya da yapraksı kristallere sahip ve monoklinal yapıdadır. Elastik değildir; kırılmalıdır [45].

Fiziksel Özellikleri: Pirofillit oldukça yumuşak silikat tabakaları şeklinde oluşmuş bir malzemedir. Sertliği, Mohs cetveline göre 5 civarındadır. Özgül kütlesi 2,8 - 2,9 arasındadır. Şeffaftan opağa kadar değişen görünümleri mevcuttur. Pirofillitin talkla beraber gruplandırılmasının en önemli nedeni, aralarındaki fiziksel benzerliklerdir. Kimyasal olarak pirofillitin talkla hiç bir ilgisi yoktur. Pirofillit, kyanit (disten), silimanit ve andaluzit ile beraber alüminyum silikat sınıfına dahildir. X-ışınları difraksiyonuna tutulmuş ince pirofillit tabakaları kesin yansımalar yerine devamlı yayımlanan fenomenler gösterirler; bu kristal yapıda yüksek dereceli düzensizliği gösterir. Pirofillit de yine alümina ve silika kaynağı olarak kullanılabilir. Pirofillit ; $1000-1100\text{ }^\circ\text{C}$ arasında müllite ve serbest silikaya parçalanır. Pirofillitin termal

genleşme katsayısı düşüktür bu nedenle kordiyerit bünyelerin termal özelliklerine olumlu katkılar sağlayabilir. Yine mekaniksel özellikleri iyi olduğu için ilave edildiği malzemenin mekaniksel özelliklerine olumlu etki yapabilir [45].

Şekil 4.9'da kaolen ve pirofilitin, Al_2O_3 - SiO_2 ikili faz sistemindeki yeri gösterilmiştir. Buradan her iki hammaddenin aslında birbirine ne kadar yakın bileşime sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 9. SiO_2 - Al_2O_3 İkili denge diyagramında hammaddelerin konumu [46]

4.2.10.3. Talk

Talk, sulu bir magnezyum silikat olup, teorik formülü $3 MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ 'dur. İdeal bileşiminde %63.5 SiO_2 , %31.7 MgO ve %4.8 H_2O ihtiva eder. Beyaz, yeşilimsi şeffaf renklere, kaygan, masif görünümlü ve yumuşaktır. Sertliği Mohs cetveline göre 1-1.5 arasında değişir. Yoğunluğu $2.6-2.8 \text{ gr/cm}^3$ arasındadır. Kristal şekli monoklinikdir. Talkın ısı ve elektrik iletkenliği zayıftır fakat ateşe dayanıklıdır. Yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığında sertleşir, katılaşır. Asitlerle bozulmaz. Talkın ticari olanları genellikle teorik saflıktan oldukça farklılıklar gösterir. Bu tür ürünler, saf

talk minerali olduğu gibi talk ve talkın parajenezinde bulunan dolomit, kalsit, kuvars, diyopsit, serpantin, magnetit, pirit, tremolit-aktinolit ve mika gibi minerallerin değişik oranlarda karışımı halinde olabilirler. Ticari talkın çeşitleri şunlardır:

Sabuntaşı (Soapstone): Mineral talk içeren masif formun adlandırılmasıdır. En az % 50 mineral talk içermekte olup, elektriğe ve asitlere karşı dirençli, ısıya karşı dayanıklıdır.

Steatit: Yüksek saflıkta masif talklar için kullanılan bir terimdir. En yoğun kullanım alanı elektrik izolatörleri yapımıdır. Ancak steatit % 1.5'den az CaO ve Fe₂O₃ ve %4'ten az Al₂O₃ ihtiva etmelidir.

Lava: Blok talkları veya blok talklardan elde edilen son ürünleri ifade etmek için kullanılır.

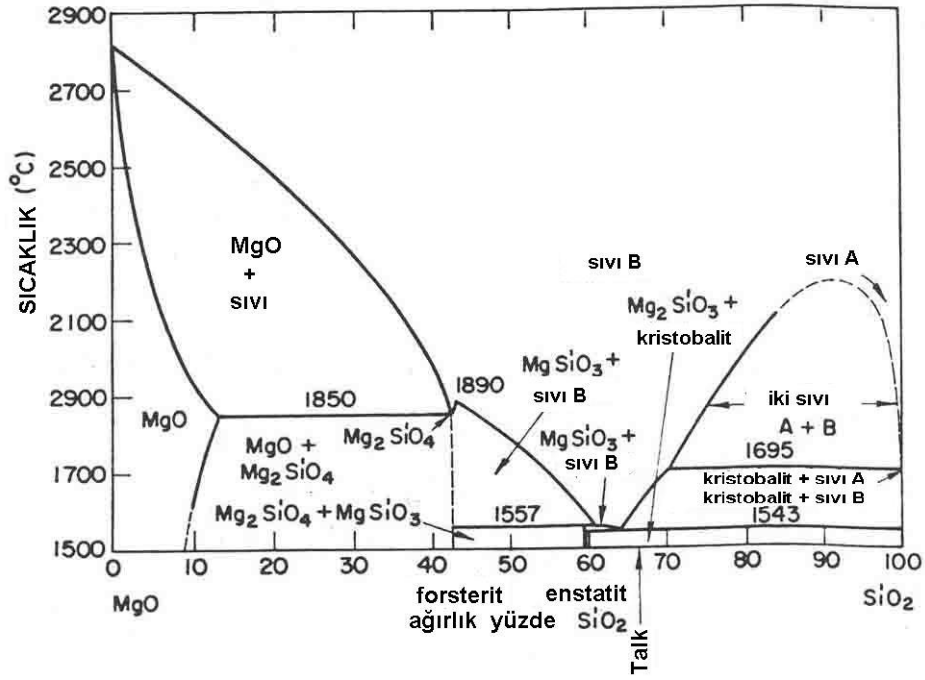
Asbestin: Saf talk minerali kristal özelliklerinde nadiren lifsi görünümündedir. Asbestin ise daha ziyade levha, ince tabaka veya mikaya benzer şekillerdedir.

Rensselaerit: Talka benzeyen ancak yumuşak ve yağlı olmayan bir mineraldir.

Fransız Tebeşiri: Talkın masif çeşidi olup, boya ve kurşun kalem yapımında kullanılır.

Seramik Sanayinde, talkın ısı ile genişleme özelliğinin çok az olması nedeniyle banyo ve mutfak seramiklerinde ve elektrik sobalarının plakalarında kullanılmasını sağlamıştır. Seramik sanayiinde kullanılacak talkta fiziksel ve kimyasal yapı bakımından homojenlik istenir. Ayrıca, tane iriliği ve dağılımı ile pişirme rengi de önemlidir. Bileşiminde manganez ve demir istenmeyen empüritelere. CaO %0.5, demir oksit %1.5 ve Al₂O₃ %4'ten fazla olmamalıdır. Elektroseramik ve sırlamada kullanılan talk saf magnezyum silikattır. Ayrıca kloritsiz pekişmiş talk (steatit) kullanılabilir. Talk; kordiyerit üretiminde MgO ve SiO₂ kaynağı olarak kullanılmaktadır. Talk 1000 °C'de bozunarak ine taneli protoenstatit kristallerine dönüşür [45].

Şekil 4.10'da da yine talk ve sinter manyezitin MgO-SiO₂ ikili faz sistemindeki yeri daha iyi görülebilmektedir [8].



Şekil 4.10. MgO-SiO₂ İkili sisteminde talkın ve manyezitin yeri [47]

4.2.10.4. Sinter manyezit

Sinter magnezit, magnezit cevherinin 1450°C'nin üstünde ısıl işleme tabi tutulmasıyla elde edilir. Yoğunluğu 3.2 gr/cm³'den büyüktür. Sinter magnezit sert, granüle, havada dengeli, yoğun, çakmaktaşı görünümünde olan kübik periklaz yapısında, bazik refrakter hammaddesidir. Sintere, suni periklaz veya magnezya klinkeri de denir. Yapısı nadir doğal MgO minerali olan periklaza çok benzer. Yakma ısısı magnezyumun saflığına dayanır. Yüksek demirli magnezit 1500 °C civarında, çok saf magnezitler 1800°C'den yüksek ısıda sinterlenir [13].

Sinter magnezit; % 92 - 98 MgO ve Fe₂O₃, SiO₂, CaO gibi zararsız ve bağlayıcı olan safsızlıklar içerir. Sinterleme genellikle - 30 mm parçalara 1650 °C'nin üzerinde uygulanır. Sıcağa maruz bırakılma ne kadar fazla olursa periklas kristallerin tane iriliği o kadar büyümekte ve dolayısıyla yoğunluğu artarak asitlere ve rutubete dayanıklı hale gelmektedir [13].

Sinterlenmiş ve şekillendirilmiş, magnezit kökenli ürünler ile oluşması mümkün fazların belirlenmesi, kullanım alanında önemli kolaylıklar sağlar. Kullanılacak ürünlerin faz yapılarının bilinmesi, kullanım sırasında refrakter malzeme bünyesinde oluşacak olayların tahminde yardımcı olacağı gibi kullanım alanındaki değişmelerin

tesbitinde de yararlı olacaktır. CaO/SiO_2 ; oranının 1 den 3'e doğru yükselmesi ve Cr_2O_3 katılımı, ürünün özelliklerinde olumlu değişiklikler yapacaktır. Sinterlenmiş bir magnezit üründe periklaz kristalleri arasındaki açının büyümesi bu kristallerin değişimlerinin artmasını sağlayacağından ürünün sıcakta yüke dayanımında artış gösterecektir [13].

Sinter manyezit sahip olduğu yüksek orandaki periklaz kristalleri nedeniyle kordiyerit seramiklerinin üretiminde kullanılabilir bir MgO kaynağıdır.

4.2.10.5. Alümina

Ergime noktası $2000 + 30^\circ\text{C}$ olan alüminyum oksit, vasat sıcaklıklarda kimyasal maddelere ve mekanik yüklere karşı en dayanıklı refrakter malzemelerden birisidir. Kullanımındaki sınırlama nispeten düşük ergime noktasından kaynaklanmaktadır. Alümina, suda ve şayet iyi kalsine edilmişse hem mineral asitlerinde ve hem de bazlarda, çözünmez. Alümina, HF karşı da dayanıklıdır. Sodyum karbonat, kostik soda ve sodyum peroksit, saf alümina potalarda çok az tahribatla eritilebilir. $1700-1800^\circ\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklarda, flor (F) gazı dışında bütün gazlara karşı direnç gösterir. Alümina, oksitleyici ve redükleyici atmosferde 1900°C 'ye kadar kullanılabilir. Doğal alümina, korundum halinde fakat; feldspat ve killerde olduğu gibi genellikle silikatlarla birlikte bulunur. Alümina aynı zamanda, boksit, diaspor, kriyolit, silimanit, kyanit, nefelit ve diğer bir çok mineralin bileşiminde yer almaktadır [1]. Saf alümina, düşük sıcaklıkta birkaç formda bulunur. Fakat, bütün bu formlar, zaman, kristal boyutu ve atmosfere bağlı olarak, $750-1200^\circ\text{C}$; arasında α -alüminaya dönüşür. 1600°C 'nin üzerinde yapılan ısıtma, bu dönüşümü hızlandırır. Alüminanın, α -fazına dönüşümü tersinir değildir. Alüminadan, poroz ve yoğun ürünler yapılır. Poroz ürünler genellikle, ergimiş alüminadan yapılır ve bunlar, 1900°C 'ye kadar çıkan, yüksek sıcaklık fırınlarının astarı olarak kullanılır. Ergimiş alümina % 99.8 Al_2O_3 ihtiva eder. Safiyet yükseldikçe, sıcak mukavemet, elektrik ve aşınma direncinde artış kaydedilir. Diğer taraftan, saf alümina tamamen saydam olarak bazı cihazlarda kullanılmaktadır [6]. Kordiyerit üretiminde alümina, doğal hammaddelerden eksik kalan Al_2O_3 'ü tamamlamak için kullanılmaktadır. Genellikle kordiyerit bileşimine saf alümina ilave edilmektedir [6].

4.2.11. Kordiyerit ile ilgili yapılmış çalışmalar

Kordiyerit ile ilgili çalışmalar uzun yıllardan beri devam etmektedir. Bu konuda pek çok çalışma yapılmıştır ve günümüzde de aynı hızla devam etmektedir.

Geller ve Insley [47]; Cohn ve Singer tarafından elde edilen kordiyerit bünyeyi geliştirmeyi denemişler. Onlar çalışmalarında %43 steatit talkı, % 35 Florida kaolini ve % 22 korundumdan oluşan bir kompozisyona sahip bünyeyi çalışmışlar ve onlarda çok düşük genleşme katsayılı kordiyerit bünye elde etmişler ve düşük ısıl genleşme katsayısının kordiyerit gelişimi ile direkt ilişkili olduğunu ortaya koymuşlar.

Lamar [39]; % 50 sulu magnezyum alüminyum silikat ve % 50 Florida kaolini kullanarak çalışmış 1260 C de pişirme işlemi uygulamış termal genleşme katsayısı $11,1.10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuş.

Gebler ve Wisely [48]; MgCO_3 , talk ve kil karışımını kalsine ederek kullanmışlar. Kalsine bünyeye ham kil ilave edilmiş ve kordiyerit bünye oluşturulmuş elde edilen bünyenin termal genleşme katsayısı $0,87.10^{-6} 1/^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuş ayrıca iyi mekaniksel dayanım ve mükemmel termal şok dayanımı gösterdiğini tespit etmişler.

Basta ve Said [49]; mısır talkı ve kaolinini Al_2O_3 ile birlikte kullanarak hazırlanan bünyeyi 1060,1240,1310 ve 1410 °C sıcaklıklarında pişirmişler. Sitokiyometrik kordiyerit formülü için yapıya % 10 ve daha fazla serbest Al_2O_3 ilavesinin gerekli olduğunu bunun kordiyeritin pişirme aralığını arttırıcı etki yaptığı, termal genleşme katsayısını düşürdüğü ortaya koymuşlar.

Günümüzde de bu konuda pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları:

Karagedov ve Feltz [50]; alüminyum ve magnezyum 2-etoksioksit ve tetraetilklorasilikattan oluşan kordiyerit kompozisyonlu kserojel hazırlamışlar. Daha sonra bunu 720-1220 °C arasındaki sıcaklıklarda sinterleme ile kordiyerit fazı oluşumunu incelemeye çalışmışlar.

Awano ve Takagi [51]; yine sol-jel yöntemi ile hazırladıkları tozlardan kordiyerit kompozisyonuna sahip karışımını değişik sürelerde öğütme işlemi uygulamışlar ve öğütmenin kordiyeritin oluşumu ve özellikleri üzerindeki etkisini incelemişler.

ZhiQin ve Yao [52]; hazır ticari kordiyerit tozlarını şekillendirerek elde ettikleri bal peteği şeklindeki kordiyerit seramiklerinin mekaniksel ve termal özelliklerini incelemişler.

Pal ve Chakraborty [5]; sol-jel yöntemiyle elektronik devre altlığı uygulamalarında kullanılabilecek kordiyerit tozu ve seramikleri elde etmeye çalışmışlar. Sonrada nihai ürünü günümüzdeki teknolojinin sunduğu karakterizasyon teknikleri kullanarak karakterize etmişler.

Winter [53]; Na_2O_3 , MgCO_3 , Al_2O_3 ve SiO_2 tozlarını kullanarak sitokiyometrik kordiyerit karışımını hazırlamış. Karışımı $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de indüksiyon fırınında platin pota içinde ergiterek suda tavlama ve amorf bir yapı elde etmiş. Daha sonra bunu öğütürerek parçalamış şekillendirip $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de dilatometre ile büzülme davranışlarını incelemiştir.

Janackovic ve Jakanovic [54]; silisik asit, $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3).9\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{MgCl}_2.\text{H}_2\text{O}$ sulu çözeltilerinden yola çıkarak ultrasonik sprey piroliz ile çok saf mikron altı küresel şekilli parçacıklar içeren kordiyerit tozları sentezlemiştir.

Camerucci ve Cavalieri [55]; ticari olarak hazır kordiyerit ve müllit tozlarını çeşitli oranlarda karıştırarak slip döküm yöntemiyle şekillendirmişler. Müllit tozlarının bir kısmı atritör ile öğütülerek daha ince parçacık boyutlu tozlar elde edilmiştir. Farklı parçacık boyutlarına sahip müllit tozları ile karışımlar hazırlanmış ve yapı içerisinde müllitin boyut dağılımına göre davranışı incelenmiştir.

Gonzalez ve Ferret [4]; alümina, talk, kaolin ve silikanın yüksek sıcaklıklarda katı hal reaksiyonu ile kordiyerit monolitik bal peteklerinin sentezlemesini yapmışlar. Numunelerin kristal kompozisyonunun reaksiyon zamanına ve sıcaklığa bağlı olarak değişimini gözlemlemişler.

Kobayashi ve Sumi [43]; magnezyum klorit sulu çözeltisinde çöktürülmüş çok ince magnezyum hidroksit partikülleri ile mikron altı partikül boyutuna sahip kaolinit tozları kullanarak hazırladıkları karışımla kordiyerit elde etmişlerdir. Şekillendirilmiş numuneleri $1350\text{ }^\circ\text{C}$ de sinterleme işlemine tabi tutmuşlar elde edilen kordiyerit numunelerini karakterize etmişler yaptıkları DTA analizi ile $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de μ - kordiyerit ve $1010\text{ }^\circ\text{C}$ 'de μ -kordiyeritin kristalizasyonu ile α -kordiyerite dönüştüğünü tespit etmişler.

Kobayashi ve Sumi [56]; yukarıdaki çalışmalarının devamı niteliğinde karışıma değişik miktarlarda borik asit kaynağı olarak magnezyum borat ($2\text{MgO}.\text{B}_2\text{O}_3$) ilave ederek daha düşük sıcaklıklarda kordiyerit eldesi üzerine çalışmışlar ve $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de α – kordiyerit oluşumunu gözlemlemişler.

Senguttuvan, Kalsi ve Sharda [57]; kil, alümina ve talk kullanarak kordiyerit kompozisyonunu hazırlamışlar. Kompozisyona giren Al_2O_3 miktarını değiştirerek yapıda meydana gelen fiziksel değişimleri incelemişler. Artan Al_2O_3 miktarıyla porozitenin arttığı ve mekaniksel özelliklerde de alüminadan dolayı artış olduğunu gözlemlemişler. Bu çalışmada polimer-sünger metodunu kullanmışlar. Elde edilen geniş gözenekli kordiyet malzemenin bal peteği yerine otomotiv uygulamalarında kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir.

Gusev ve Avvakumov [58]; talk, kaolinit ve gipsit $(Al(OH))_3$ kullanarak sitokiyometrik kordiyerit kompozisyon hazırlamışlar hazırlanan kompozisyonu $1260\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyon işlemine tabi tutmuşlar daha sonra çeşitli metal oksitler ilave edilerek aynı kalsinasyon işlemine devam etmişler. Kalsinasyon işlemi yapılmış her bir kompozisyon şekillendirilerek $1260\text{--}1340\text{ }^\circ\text{C}$ arasında sinterlenmiş. Sonuç olarak, %5-30 arasında değişen oranlarda ilave edilen metal oksitlerin kordiyerit malzemenin dayanım ve bir takım fiziksel özelliklerinde olumlu bir artış olduğunu ortaya koymuşlar.

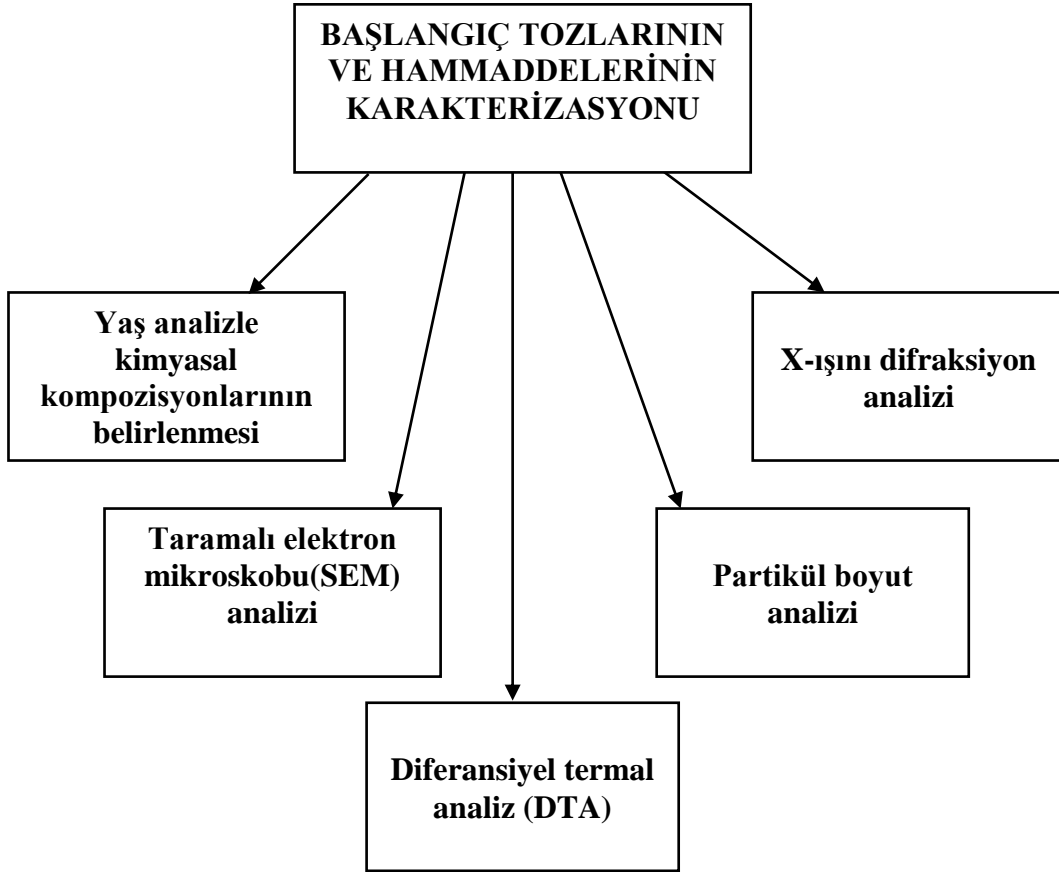
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar üç kısımdan oluşmaktadır. Bunlar:

1. Öncelikle çalışmalarda kullanılacak hammaddelerin ve sentetik tozların kimyasal kompozisyonu, parçacık boyut dağılımı, ısı etkisiyle hammaddelerde gerçekleşen reaksiyonların belirlenmesi gibi temel özelliklerin analiz edilmesi,
2. Başlangıç tozlarının ve hammaddelerin karakterizasyon sonuçlarından yararlanarak değişik kompozisyonlar için karışımların hazırlanması, şekillendirilmesi ve şekillendirilmiş olan numunelerin sinterlenmesi ,
3. Son olarakta sinterlenmiş olan numunelerin karakterizasyonu yapılarak mikroyapı ve makroyapı gelişmelerinin incelenmesi, her bir yapıda oluşan fazların tespit edilmesi, mekanik özelliklerinin test edilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir.

5.1. Başlangıç Tozlarının ve Hammaddelerinin Karakterize Edilmesi

Başlangıç tozlarının ve yerli hammaddelerin karakterizasyonu Şekil 5.1’de gösterilen deney süreçleri ile yapılmıştır. Bu çalışmada kordiyerit eldesi için yerli hammaddeler olarak pirofilit ($H_2Al_2(SiO_3)_4$), sinter manyezit (MgO), grog talk ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) kaolen ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), ve sentetik toz olarak alümina (Al_2O_3), silika (SiO_2) ve MgO (Magnezya) kullanılmıştır. Bu malzemelerin temin edildiği yerler Tablo 5.1 de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Başlangıç tozlarının ve hammaddelerin karakterizasyonu

Tablo 5.1. Çalışmalarda kullanılan hammaddelerin temin edildiği yerler

| Hammadde | Hammaddenin/tozun temin edildiği yer/firma |
|----------------|--|
| KAOLEN | BALIKSİR-SINDIRGI |
| PİROFİLİT | MALATYA-PÖTÜRGE |
| TALK | KARS |
| SİNER MANYEZİT | KÜTAHYA-KÜMAŞ |
| SİLİKA | AYDIN-ÇİNE |
| MgO | MERCK |
| ALÜMİNA | ALCOA |

5.1.1.Yaş Analizle Yöntemiyle Kimyasal Kompozisyonlarının Belirlenmesi

Değişik yörelerden temin edilen hammaddelerin kimyasal kompozisyon içeriklerini tespit etmek için yaş analiz yöntemi kullanılmıştır. Her bir hammadde için ayrı ayrı

yapısındaki metal oksitler ağırlıkça yüzde olarak belirlenmiştir. Bu çalışma Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü korozyon laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

5.1.2. X-ışını difraksiyon analizi

X ışını difraksiyon (XRD) tekniği, herhangi bir numunede var olan kristalin tozların belirlenmesinde kullanılan en etkin tekniklerden biridir. Verilen herhangi bir madde bir x ışığı kaynağı tarafından radyasyona maruz bırakıldığı zaman karakteristik bir difraksiyon paterni üretir. Herhangi bir paternden seri halinde elde edilen çizgilerin açısız değerleri (2θ) ve bu çizgilerin izahi şiddet değerleri ile tanımlanır. Çizgilerin açısız değerleri kullanılan X-ışını kaynağının dalga boyuna (λ) bağılıdır. Alternatif olarak latis düzlemleri arasındaki mesafeyi (d) mesafesi olarak düşünmek mümkündür. θ , d ve λ arasındaki ilişki Bragg eşitliği olarak bilinir ve aşağıdaki gibidir [59].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad [59] \quad (5.1)$$

θ = gelen dalga boyu ile normal arasındaki açı

λ = X ışınlarının dalga boyu

d = Kristal düzlemleri arasındaki mesafe

X-ışını difraktometresi ile her bir hammaddenin ve tozun analizi yapılarak herbiri içindeki mevcut kristal fazlar tespit edilmiştir. Böylece kullanılacak olan hammaddelerde sıcaklıkla hangi reaksiyonların gerçekleşebileceği tahmin edilmeye çalışılmıştır. Kordiyerit eldesi proseslerinde karşılaşılabilecek ve hammaddelerden ortaya çıkacak birtakım problemlerinde nereden kaynaklanabileceği konusunda daha ayrıntılı bilgi sahibi olma imkanı elde edilmiştir. Bu analiz Maden Fakültesi Mineroloji Anabilim dalı XRD laboratuvarında yapılmış olup difraksiyon paternlerinin yorumları yine bu bölümdeki öğretim üyelerinin katkıları ile yapılmıştır.

5.1.3. Elektron Mikroskopisi Çalışması

Jeol marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile her bir hammaddenin x2000 ve x3500 büyütmede 20KV da görüntüleri alınmıştır. Böylece hammaddelerin morfolojik ve kristal şekli ve partikül boyutları hakkında bilgi elde edilmesi amaçlanmıştır.

5.1.4. Parçacık Boyut Analizi

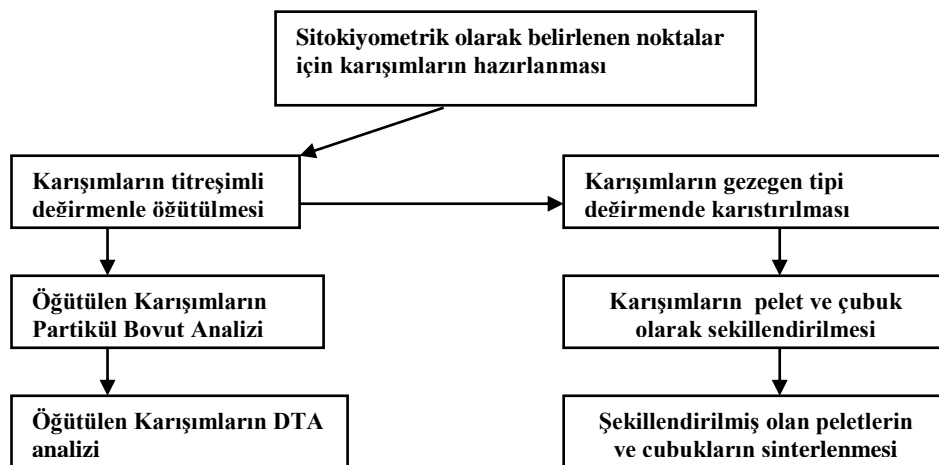
Shimadzu Centrifugal Particle Size Analyzer SA-CP2 marka ve model parçacık boyut ölçüm cihazı ile hammaddelerin ve ayrıca parçacık boyutu bilinmeyen alüminanın partikül boyut dağılımları belirlenmiştir. Analiz esnasında çözelti sıvısı olarak kalgon ve saf suyla hazırlanmış çözelti kullanılmıştır. Analizler sonucunda elde edilen veriler cihaz tarafından print edilmiş ve değerlendirmeler bu sonuçlara göre yapılmıştır.

5.1.5. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Rikagu marka DTA-TG cihazıyla 1300 °C'ye kadar 10 °C/da ısıtma hızıyla ve 25 µV voltajla her bir hammaddenin DTA grafikleri elde edilmiştir. Grafiklerdeki ekzotermik ve endotermik piklerin hangi reaksiyonları simgelediği XRD paternlerinden de yararlanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. DTA grafiklerinde endotermik pikler sisteme ısı verildiğini ve genellikle karbonatların ve sülfatların bozunarak ayrışması ve yapıda suyun sistemden uzaklaştırılması olaylarını gösterir. Ekzotermik pikler ise sistemden bir ısı çıkışı olduğunu, yeni faz oluşumları olduğunu gösterir.

5.2. Karışımların ve Bulk Numunelerin Hazırlanması

Karışımların ve bulk numunelerin hazırlanması sürecinde gerçekleştirilmiş olan deneysel süreçler Şekil 5.2'de gösterilmektedir. Burada her bir süreç birbiriyle direkt olarak bağlantılıdır. Yani bir önceki süreç bir sonrakinin gelişimini etkilemektedir.

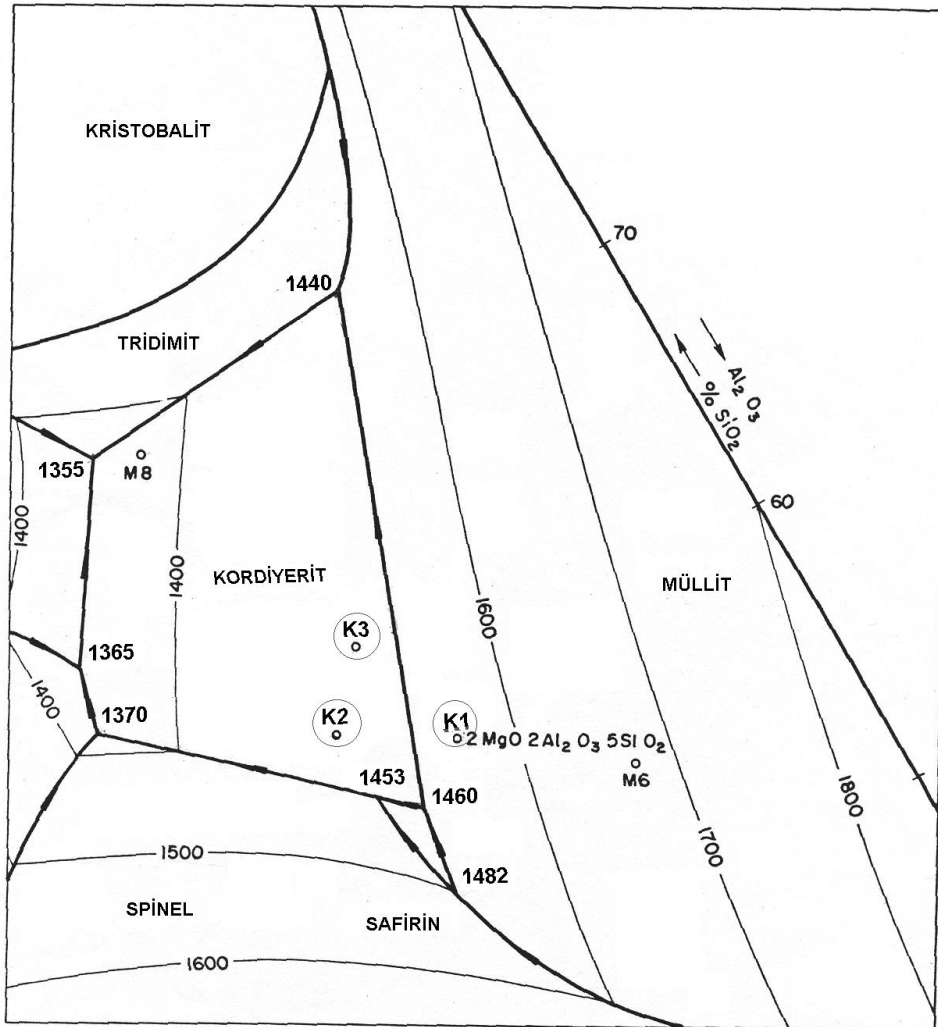


Şekil 5.2. Karışımların ve bulk numunelerin hazırlanması proseslerinin akım şeması

5.2.1. Karışımların Hazırlanması

Her bir hammaddenin ve tozun karakterize edilmesi ile hammaddelerin kimyasal kompozisyonları belirlenmiştir. Bu kompozisyonlardaki MgO, Al_2O_3 ve SiO_2 'nin ağırlıkça yüzdelerinden yola çıkılarak Şekil 5.3'deki $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ üçlü denge diyagramında yer alan kordiyerit oluşum bölgesinde belirlenen 3 nokta için doğal hammaddelerden ve sentetik tozlardan 6 karışım hazırlanmıştır.

Bu noktalar K1, K2 ve K3 olarak kodlanmıştır. Yine karışımlarda doğal hammaddelerden hazırlananlar D1, D2 ve D3 olarak, sentetik tozlardan hazırlananlar ise S1, S2 ve S3 olarak kodlanmıştır.



Şekil 5.3. Kordiyerit oluşum bölgesinde çalışmalarda kullanılan noktalar

K1, K2 ve K3 noktalarının kimyasal kompozisyonları Tablo 5.2 de sunulmuştur.

Tablo 5.2’de kompozisyonları verilen noktalar için doğal hammaddelerden hazırlanan karışımlarda, grog kaolen, pirofilit, talk, sinter manyezit ve alümina kullanılmıştır. Burada MgO talk ve sinter manyezitten, SiO₂ , grog kaolen , pirofilit ve talktan, Al₂O₃ ise grog kaolen, pirofilit ve Alcoa firmasının saf alüminasından elde edilmiştir. Sentetik tozlardan hazırlanan karışımlar ise saf MgO , saf Al₂O₃ ve %99,4 safiyetteki SiO₂’den hazırlanmıştır. Karışımlara preslenmesini kolaylaştırmak için %2 PVA (polivinil alkol) ilave edilmiştir.

Tablo 5.2. Seçilen noktaların kimyasal kompozisyonları

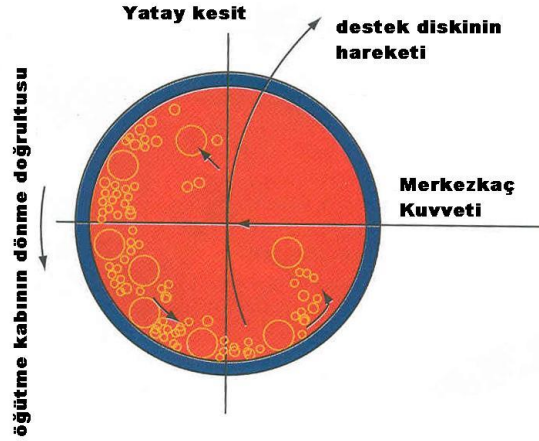
| Kod | Kompozisyon (ağırlıkça %) | | |
|-----|---------------------------|--------------------------------|------------------|
| | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ |
| K1 | 13,7 | 34,9 | 51,4 |
| K2 | 16,4 | 30,6 | 53 |
| K3 | 15 | 30 | 55 |

5.2.2. Karışımların Öğütülmesi

Doğal hammaddelerden ve sentetik tozlardan hazırlanan karışımlar, karışımları oluşturan hammaddelerin ve sentetik tozların parçacık boyutları mikron üstü olduğu için titreşimli değirmende 2 dakikalık bir öğütme işlemiyle mikron altına indirilmiştir.

5.2.3. Kompozisyon Karışımlarının Homojen Karıştırılması

Doğal hammaddelerden ve sentetik tozlardan her bir kompozisyon için hazırlanan karışımların öğütme işleminden sonra homojen bir şekilde karışmasını sağlamak için gezegen tipi değirmen kullanılmıştır. Her bir kompozisyon için yüzer (100) gram olarak hazırlanan karışımlar Şekil 5.4’de şekli ve çalışma prensibi verilen gezegen tipi değirmende (planetary ball milling) 24 saat süreyle düşük hızlarda karıştırma ve öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Direkt olarak öğütme işleminin bu değirmende yapılmamasının nedeni kullanılan öğütücü ortamın ve bilyaların aşırı miktarda aşınmasından dolayı kompozisyonların sitokiyometrilerinin bozulmasından dolayıdır.



Şekil 5.4. Gezegen tipi değirmenin çalışma prensibi

5.2.4. Öğütme ve Karıştırma Sonrası Partikül Boyut Dağılımı Analizi

Öğütme ve karıştırma işlemleri sonrası hazırlanan her bir karışımın partikül boyut dağılımının nasıl değiştiğini belirlemek için Shimadzu Centrifugal Particle Size Analyzer SA-CP2 marka ve model partikül boyut ölçüm cihazı ile D1 ve S1 karışımları analiz edilmiştir.

5.2.5. Öğütülen Karışımların DTA Analizi

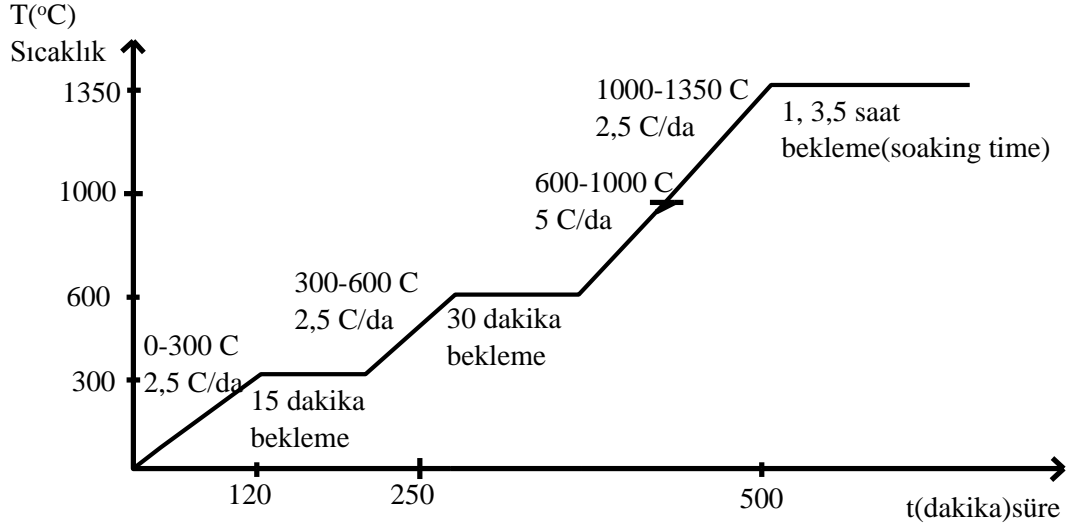
Öğütme işlemine tabi tutulan doğal ve sentetik hammadde ve tozlardan hazırlanan karışımların Rikagu marka DTA-TG cihazı ile 1300 °C'ye kadar 10 °C/dakika ısıtma hızıyla ve 25 µV voltajla DTA grafikleri elde edilmiştir. Bu grafiklerden kordiyerit fazının hangi sıcaklıktan itibaren oluşmaya başladığı grafiklerdeki ekzotermik ve endotermik pikler yardımıyla tespit edilmeye çalışılmıştır.

5.2.6. Karışımların Şekillendirilmesi

Öğütülerek mikron altı parçacık boyutuna indirilen karışımlardan tek eksenli presle pelet ve çubuk şeklinde numuneler preslenmiştir. Peletler bölümümüz demir-çelik laboratuvarındaki preste, mukavemet çubukları ise Tübitak M.A.M Malzeme Bölümü Seramik laboratuvarındaki hidrolik preste preslenmiştir. Şekillendirme yapılan çeşitli ön çalışmalar sonucunda karar verilen 300 MPa basınçla yapılmıştır. Peletlerin çapı ortalama 12,2 mm ve yüksekliğide 3-6 mm arasındadır.

5.2.7. Peletlerin ve Çubukların Sinterlenmesi

Karışımlardan şekillendirilen pelet ve çubuk numunelerin sinterlenmesi çalışmaları İTÜ KOSGEB deki Karakaş Seramik ve Kaleporselen firmalarındaki sıcaklık kontrollü sinter fırınlarında gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sırasında uygulanan fırın rejimi Şekil 5.5’da sunulmuştur.

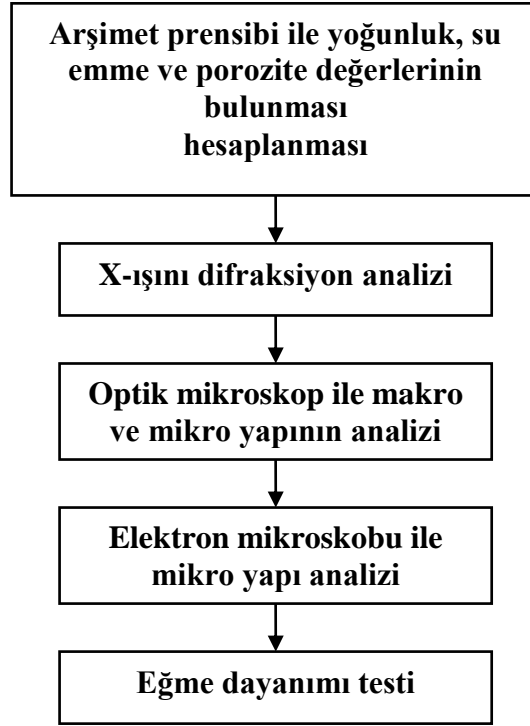


Şekil 5.5. Numunelerin Sinterlenmesinde Kullanılan Fırın Rejimi

Şekil 5.5’de de görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığı olarak 1300 °C’de 1, 3 ve 5 saat bekleme ile sinterleme işlemleri yapılmıştır.

5.3. Sinterlenmiş Bulk Numunelerin Karakterize Edilmesi

Sinterlenmiş olan pelet ve çubuk şeklindeki numuneler bazı fiziksel ve mekaniksel özelliklerini ölçmek için çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. Karakterizasyon süreçleri Şekil 5.6’da gösterilmiştir.



Şekil 5.6. Sinterlenmiş numunelerin karakterizasyon süreçleri akım şeması

5.3.1. Suda Kaynatma Metodu

Suda kaynatma metodu, sinterlenmiş seramik numunelerin Arşimet prensibi ile yoğunluk, su emme ve gözeneklilik değerlerinin hesaplanmasında ilk safhayı teşkil etmektedir. Deiyonize su dolu kaba her iki kompozisyondan tüm çalışılan sıcaklıklar için beşer tane pelet ve çubuk numune konulmuş ve numuneler elektrikli ısıtıcı üzerine konularak 4 saat süreyle suda kaynaması sağlanmıştır. Bu deney TSE 4633 standardına göre yapılmıştır [59].

5.3.1.1. Su Absorpsiyon Deneyi (su emme)

Suda kaynatılmış ve soğutularak bekletilmiş numuneler, su dolu kaptan çıkarılıp, Arşimet prensibine göre suda dengeli olan hassas terazide tartılmış, sonra bu numuneler bir kağıt havlu ile silinip, tekrar hassas terazide tartılmıştır. Buradan elde edilen değerler aşağıdaki formülde yerine konularak % su absorpsiyon değerleri bulunmuştur.

A = % su absorpsiyonu

$$M_3 = \text{kaynatma sonrası ağırlık} \quad \% A = \frac{(M_3 - M_1)}{(M_1)} * 100 \quad [60] \quad (5,2)$$

M_1 = kaynatma öncesi ağırlık

Bu deneydeki amaç su absorpsiyonunun % kaç mertebesinde olduğudur. Bunun düşük veya yüksek olması kordiyerit malzemenin kullanılacağı yere göre değişmektedir.

5.3.1.2. Gözeneklilik Ölçüm Deneyi

Suda kaynatılmış ve soğutulmuş numunelerin sudaki ağırlıkları ve sudan çıkarılıp silindikten sonraki ağırlıkları su emmede bulunmuştur. Bu değerler aşağıdaki formülde yerine konulmuş ve % gözeneklilik değerleri bulunmuştur.

$$\% \text{ Gözeneklilik} = \frac{(M_3 - M_1)}{(M_3 - M_2)} * 100 \quad [60] \quad (5.3)$$

M_1 = kuru haldeki (sinterlenmiş) numune ağırlığı

M_2 = su içindeki numune ağırlığı

M_3 = yaş haldeki (silinmiş) numune ağırlığı

Yüzde gözenek değeri katalitik konvertör altlıklarında kullanılan balpeteği yapısındaki kordiyeritler için önemlidir ve mümkün olduğunca yüksek olması gerekmektedir.

5.3.1.1. Yoğunluk Ölçümleri

Suda kaynatma metodu deneyi ile ölçülen yaş haldeki numune ağırlığı ile kuru haldeki numune ağırlığı değerleri aşağıdaki formülde yerine konulmuş her bir sıcaklıktaki numune için yoğunluk değerleri bulunmuştur.

$$d = \frac{M_1}{M_3 - M_2} \quad [60] \quad (5.4)$$

d = yoğunluk

M_1 = kuru haldeki numune ağırlığı

M_2 = su içinde askıdaki ağırlığı

M_3 = yaş haldeki numune ağırlığı

Bu deney ile yoğunluğun 1350 °C'de değişik sinterleme sürelerinde değişimi bulunmuştur. Kordiyerit bal peteği yapılarında yoğunluğun çok yüksek olması gerekmez ancak elektronik devre altlığı uygulamalarında yoğunluğun yüksek olması istenir.

5.3.2. X-Işını Difraksiyon Analizi

Her kompozisyondan aynı sıcaklıklarda farklı bekleme sürelerinde sinterlenen numunelerde, 1350 °C'de değişik bekleme sürelerinde kordiyerit fazı oluşup oluşmadığı, oluşan kordiyerit fazının tipi, bununla birlikte yapıda oluşan diğer kristalin fazların olup olmadığını belirlemek için X-ışını difraksiyon analizleri yapılmıştır. Bu deneyler için X ışını difraksiyonu, Shimadzu LabX X-ray difraksiyon cihazı ve $Cu_{k\alpha}$ radyasyonu kullanılmış olup tüp voltajı 40 kV ve akım değeri 35 mA olarak seçilmiştir. Numuneler 3 °C / da tarama hızında ve 10 ° ile 70 ° arasında 2θ açısında X ışını radyasyonuna maruz bırakılmıştır. Deney sonucunda elde edilen d mesafesi değerleri hesaplanmış ve bu değerler standart J.C.P.D.S. kartları ile karşılaştırılarak içerdiği kristal fazlar tesbit edilmiştir.

5.3.3. Optik Mikroskop İle Makro ve Mikroyapıların Görüntülerinin Alınması

Elektron mikroskobu ile sinterlenmiş olan numunelerin mikroyapılarına bakmadan önce daha selektif bir çalışma için optik mikroskop çalışması yapılmıştır. Optik mikroskop çalışmasından önce belirlenen numuneler birtakım ön işlemlere tabi tutulmuşlardır. Bu işlemler zımpara ile numune yüzeylerinin düzgün ve temiz hale getirilmesi ve çuha cihazında parlatma işlemi yapılmasıdır. Zımpara işleminden önce pelet şeklindeki sinterlenmiş numuneler kesici cihazla ikiye ayrılmıştır. Ayrılan parçalardan bir tanesi 400 ile 1200 arasındaki zımparalardan geçirilerek düzgün ve pürüzsüz bir yüzey elde edilmiştir. Daha sonra bu numuneler çuha adı verilen elektrikli döner cihazla parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Parlatma işlemi ışık mikroskobunda mikroyapının tane sınırları net bir şekilde görülünceye kadar devam etmiştir. Yeterli şekilde parlatılan numuneler Zeiss marka optik mikroskopta incelenerek uygun olanların X80 ve X160 büyütmelemlerde fotoğrafları çekilmiştir.

5.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışmaları

Optik mikroskopta incelenmiş olan parlatılmış numunelerden optik mikroskop görüntülerine göre belirlenenlerinin JEOL T330 model taramalı elektron mikroskobu ile SEM fotoğrafları çekilmiştir.

5.3.5. Üç Nokta Eğilme Deneyi ile Mukavemetin bulunması

Değişik sürelerde bekleme ile 1350 °C’de sinterlenen doğal ve sentetik hammadde ve tozlardan hazırlanmış olan kompozisyonların çubuk numuneleri ile üç nokta eğilme deneyi yapılmıştır. Önce çubukların eni, boyu ve yüksekliği kumpasla ölçülmüştür.

Daha sonra İ.T.Ü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Instron laboratuvarındaki INSTRON Model 1195 çekme cihazında çubuklar yerleştirilmiş ve tam ortadan bir yük bindirilmiştir.

Her kompozisyondan aynı sıcaklıklarda farklı bekleme sürelerinde sinterlenen numunelerin kırıldığı yük değerleri tespit edilmiştir. Bu değer ve daha önce ölçmüş olduğumuz çubuğun boyutlarından genişlik ve yükseklik değerleri aşağıdaki formülde yerine konularak üç nokta eğme dayanımı değerleri bulunmuştur.

$$\text{Mukavemet (Eğilme dayanımı)} = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot w \cdot h^2} \quad [61] \quad (5.5)$$

F = Uygulanan kuvvet (yük) (N)

L = İki dış nokta arasındaki uzaklık

w= numunenin genişliği

h = numunenin yüksekliği

Bu ölçümler sırasında istenen numunelerin mukavemetinin iyi olmasıdır. Çünkü mukavemet azaldıkça kırılma artmaktadır.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. Başlangıç Hammaddelerinin ve Tozlarının Karakterizasyon Sonuçları

6.1.1. Başlangıç Hammaddelerinin Yaş Analiz Sonuçları

Başlangıç hammaddelerinin yaş analiz sonucu elde edilen kimyasal kompozisyon analizleri Tablo 6.1’de verilmiştir.

Tablo 6.1. Yerli hammaddelerin yaş analizle elde edilen kimyasal kompozisyonları

| Hammadde | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | Fe ₂ O ₃ | CaO | K ₂ O | Na ₂ O |
|-----------|------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|------------------|-------------------|
| KAOLEN | 49 | 31 | 0,3 | 0,7 | 0,2 | 0,6 | 0,027 |
| PİROFİLİT | 70 | 17 | 0 | 0,27 | 0,1 | 0 | 0,016 |
| TALK | 58 | 0,1 | 30 | 0,57 | 0,2 | 0 | 0,026 |
| MANYEZİT | 0,6 | 0,1 | 97 | 0,38 | 1,8 | – | – |

Tablo 6.1’de kullanılan hammaddelerdeki empürite sayılan alkaliler ve Fe₂O₃ olarak oldukça düşük sayılabilecek miktarda olduğu görülmektedir. Bu da kordiyerit oluşumu üzerinde meydana getirebilecekleri olumsuz etkilerin en düzeyde olması bakımından önemlidir.

6.1.2. Başlangıç Hammaddelerinin XRD Analizi Sonuçları

İTÜ Maden Fakültesi X-ışınları laboratuvarında yapılan analizle elde edilen hammaddelerin XRD paternleri Maden Fakültesi Mineroloji Anabilim dalı öğretim üyelerinin katkılarıyla çözülmüş ve her bir hammadde bünyesinde mevcut olan kristal fazlar tespit edilmiştir.

Elde edilen paternlerin JCPDS kartları yardımıyla çözülmesi ile yerli hammaddelerde bulunan kristal fazlar kaolende; kaolinit, silika, sodyum feldspat, ve az miktarda illit

kristal fazları tespit edilmiştir. Pirofilitde ise pirofilit, silika ve kaolinit kristal fazları tespit edilmiştir.

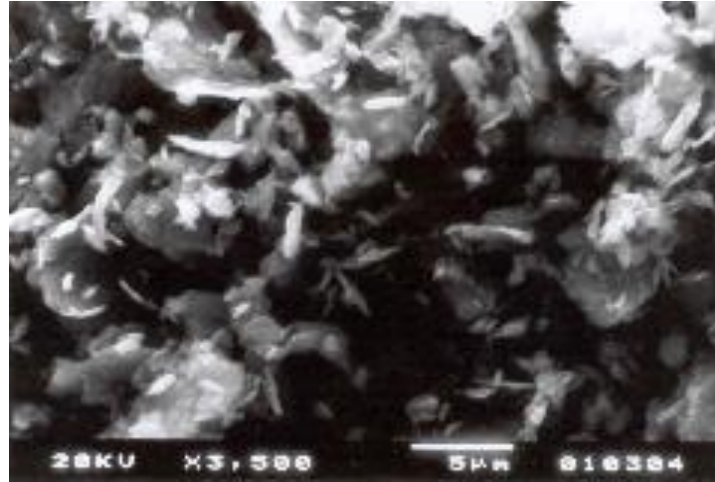
Talkta; yalnızca talk kristal fazı bulunmuş olup bu da kullanılan talkın çok saf olduğunu ortaya koymaktadır.

Sinter manyezitte ise yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem gördüğü için yalnızca periklaz kristal fazı olduğu bulunmuştur.

Kaolenin XRD paterni ve bu paternde bulunan kristal fazlar Ek A1 de, pirofilitin Ek A2 de, talkın Ek A3 ve sinter manyezitin ise Ek A4 de verilmiştir.

6.1.3. Başlangıç Hammaddelerinin SEM Fotoğraflarının Analizi

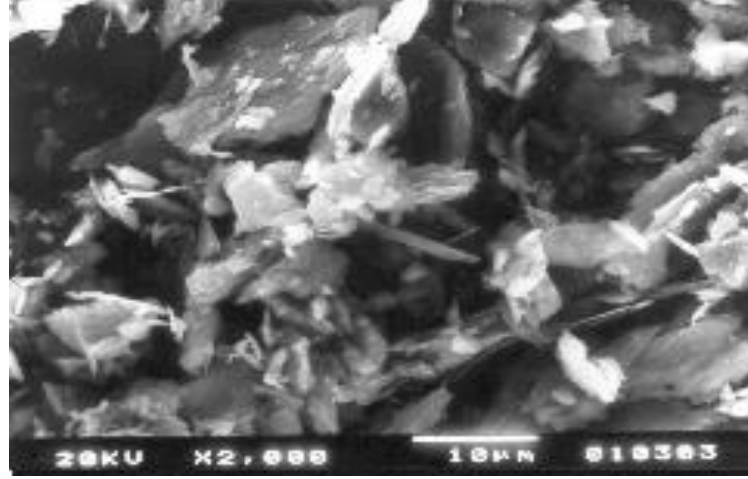
Kaolen, pirofilit, talk ve sinter manyezitin taramalı elektron mikroskopunda(SEM) çekilen morfolojik yapı görüntüleri Şekil 6.1, 6.2 , 6.3 ve 6.4'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Kaolenin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

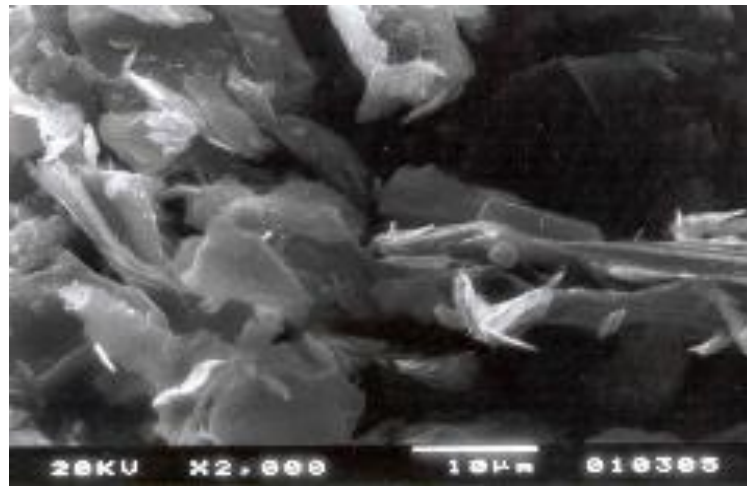
Şekil 6.1'de görüldüğü gibi kaolen mineralinin partikülleri iğnemsî ve yapraksî olup tabakalı bir yapıya sahiptir ve parçacık boyutları ise 1,5 µm dolayındadır. Görüntülere bakıldığı zaman kaolenin büyük oranda kaolinit minerallerinden meydana geldiği ve beyaz alanlar olarak görünen serbest silikanın yapıda çok fazla olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte kaolenin kendine has özelliklerini nihai ürüne daha iyi yansıtabilmesi bakımından önem taşımaktadır.

Şekil 6.2’de görüldüğü gibi pirofilitin morfolojik yapısı iğnemsî yapraksî, ve tabakalıdır. Parçacık boyutuda 3 µm civarındadır. Yapı olarak kaolene benzemektedir.



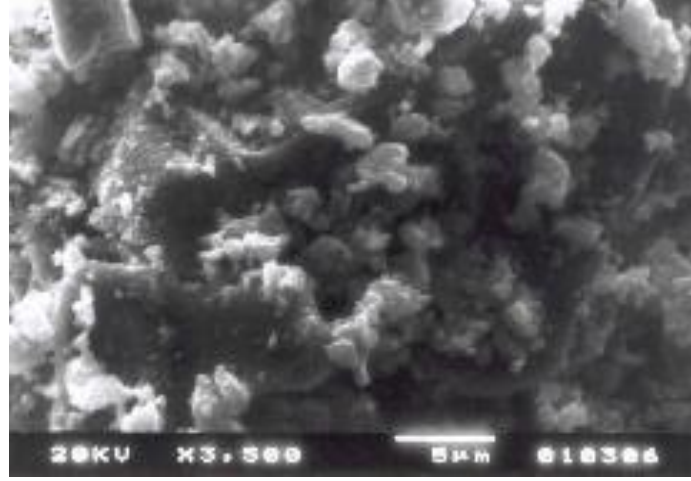
Şekil 6.2. Pirofilitin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Şekil 6.3’de de talk mineralinin yapısı görülmektedir. Burada talkın iğnemsî ve yapraksî yapısı açıkça görülmektedir. Yapı olarak pirofilitte benzemektedir. Ortalama parçacık boyutu ise 2 µm civarındadır. Fotoğraf incelendiği zaman yapıda empürilerin yok denecek oranda az olduğu yukarıdaki diğer görüntülere bakılarak kolaylıkla görülebilmektedir. Buradan çıkan sonuç talkın saf olduğu ve kullanım alanlarında kendinden beklenen katkıları sağlamanın daha kolay olacaktır.



Şekil 6.3. Talkın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

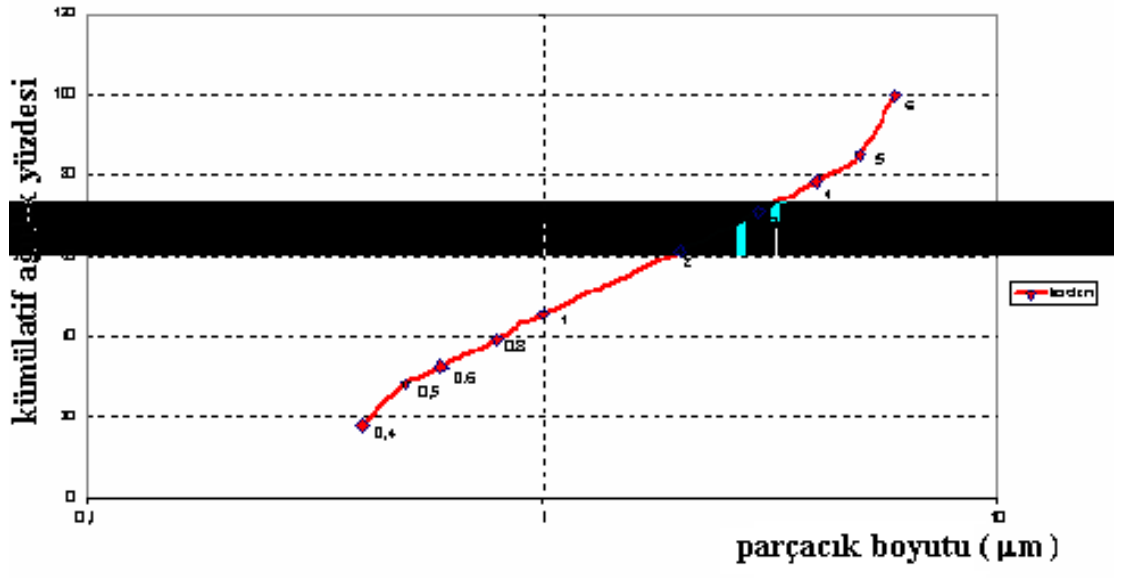
Şekil 6.4’de 1800 °C’de sinterlenmiş manyezitin SEM görüntüsü verilmiştir. Buradan sinter manyezit partiküllerinin oval yapıda ve sinterleme etkisi ile pekişmiş bir şekilde olduğu görülmektedir. Fotoğraftan sinter manyezitin parçacık boyutunda 1µm civarında olduğu görülebilmektedir.



Şekil 6.4. Sinter manyezitin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

6.1.4. Parçacık Boyut Analizi Sonuçları

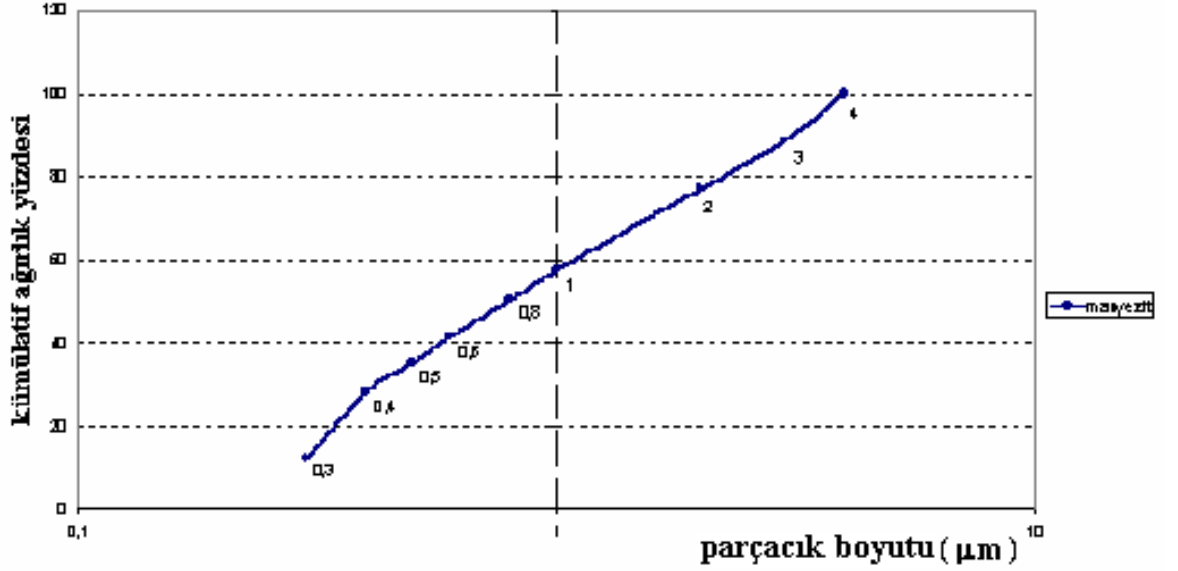
Yerli hammaddelerin ve parçacık boyutu bilinmeyen sentetik tozların ve öğütme işlemi sonrası değişik kompozisyonlardan oluşan karışımların parçacık boyut analizi sonucu elde edilen parçacık boyut dağılım grafikleri Şekil 6.5’de verilmiştir.



Şekil 6.5. Kaolenin parçacık boyut dağılımı grafiği

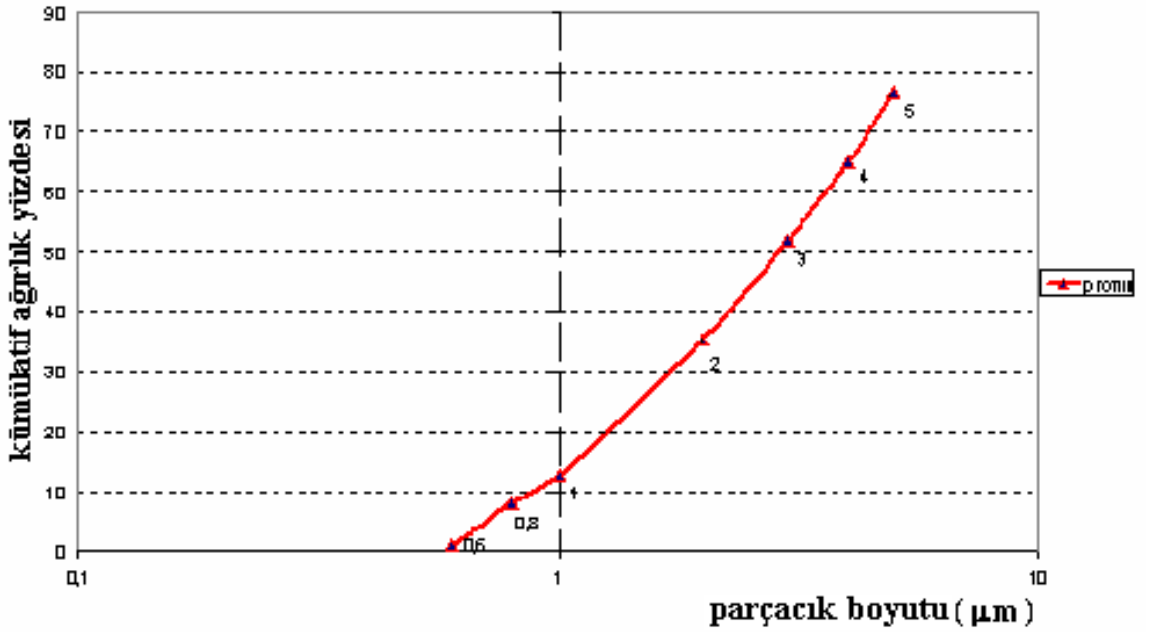
Şekil 6.5’de görüldüğü gibi kaolenin ortalama parçacık boyutunun 1,2 μm civarındadır.

Şekil 6.6’da sinter manyezitin parçacık boyut dağılımı verilmiş olup buradan sinter manyezitin ortalama parçacık boyut dağılımının 0,8 μm olduğu görülmektedir.



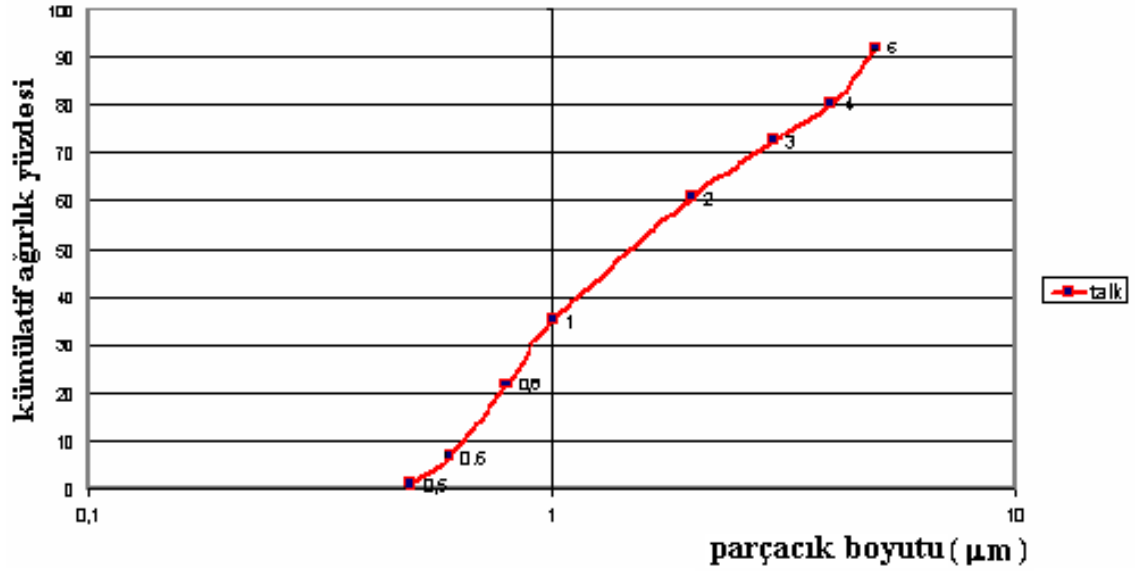
Şekil 6.6. Sinter manyezitin parçacık boyut dağılımı grafiği

Şekil 6.7’de pirofilitin parçacık boyut dağılımı verilmiş olup ortalama parçacık boyutunun yaklaşık 3 μm olduğu görülmektedir.



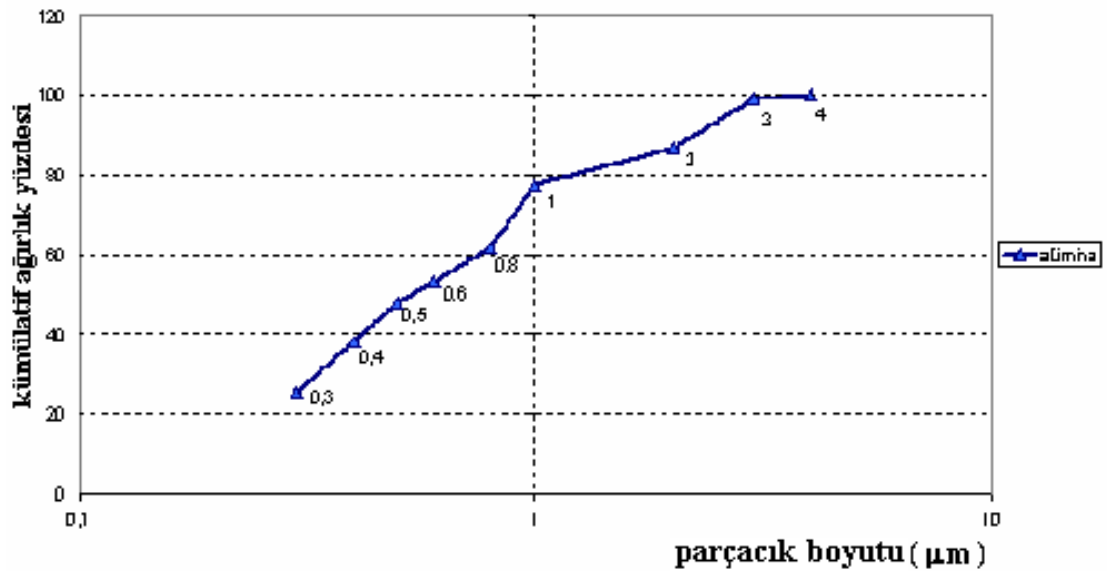
Şekil 6.7. Pirofilitin parçacık boyut dağılımı grafiği

Şekil 6.8’de talkın parçacık boyut dağılımı verilmiş olup buradan talkın ortalama parçacık boyutunun 1,5 μm olduğu görülmektedir.



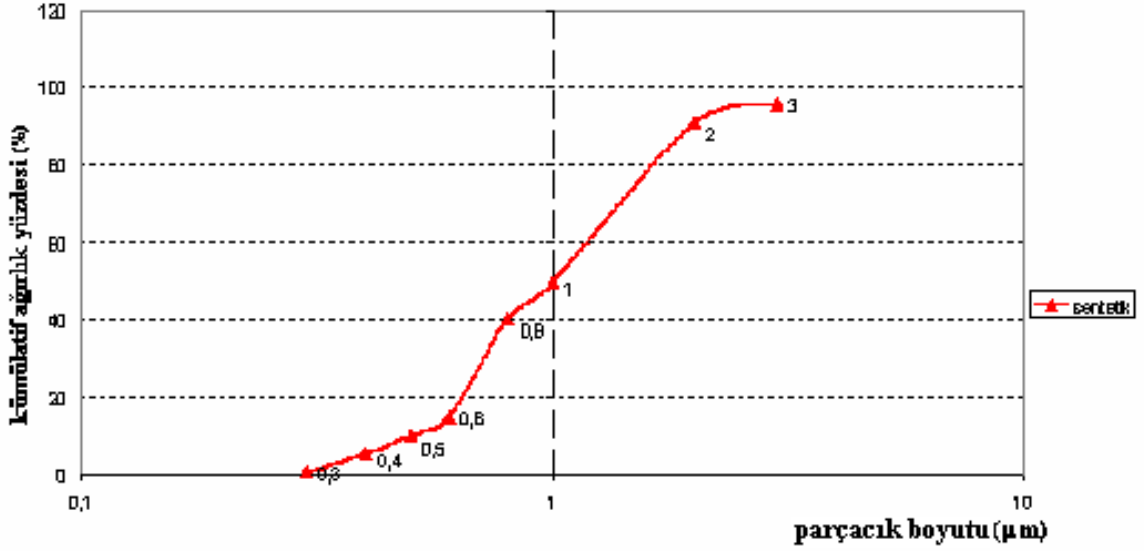
Şekil 6.8. Talkın parçacık boyut dağılımı grafiği

Yine Şekil 6.9’da alcoa alüminanın parçacık boyut dağılımı verilmiş olup buradanda alüminanın ortalama parçacık boyutunun 0,6 μm olduğu görülmektedir.



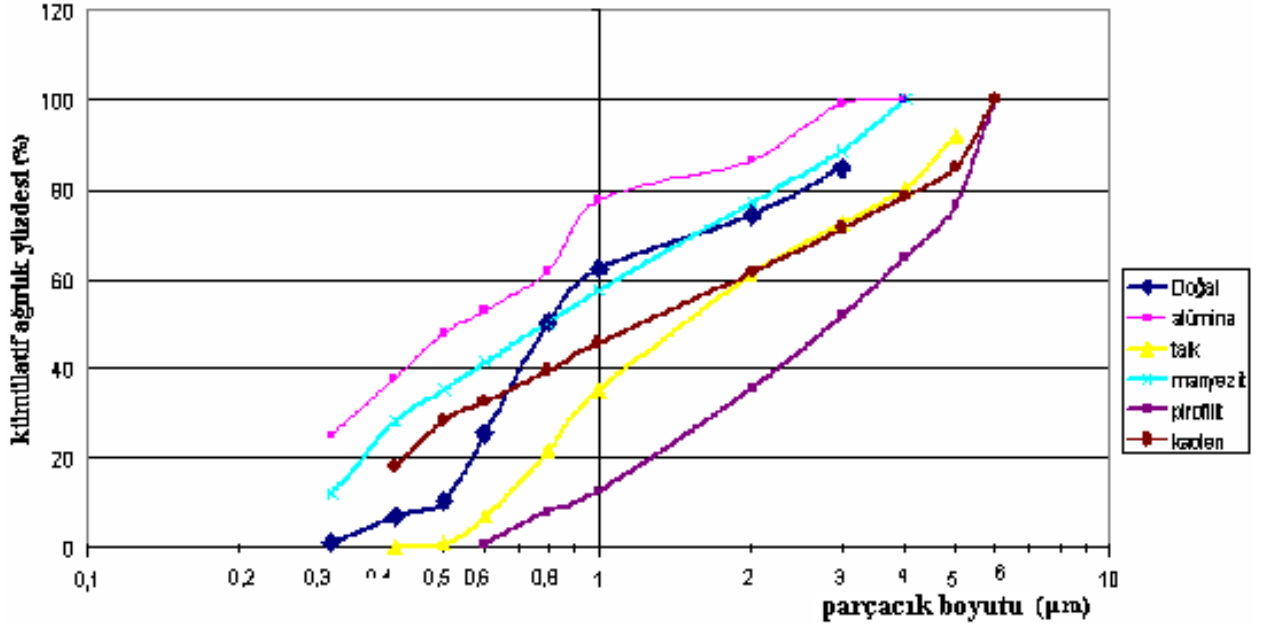
Şekil 6.9. Alcoa alüminanın parçacık boyut dağılımı grafiği

Şekil 6.10'da titreşimli değirmende öğütülmüş ve 24 saat süreyle gezegen tipi değirmende kısmi öğütme ve karıştırma işlemine tabi tutulmuş sentetik tozlardan K1 kompozisyonu için hazırlanmış karışımın parçacık boyut dağılımı grafiği verilmiştir. Buradan öğütme işlemi sonrası sentetik tozlardan oluşan karışımın ortalama parçacık boyutunun $1\mu\text{m}$ olduğu görülmektedir.



Şekil 6.10. Sentetik tozlardan hazırlanmış karışımın parçacık boyut dağılımı grafiği

Şekil 6.11'de titreşimli değirmende öğütülmüş ve 24 saat süreyle gezegen tipi değirmende kısmi öğütme ve karıştırma işlemine tabi tutulmuş doğal hammaddelerden K1 kompozisyonu için hazırlanmış karışımın parçacık boyut dağılımı grafiği verilmiştir.



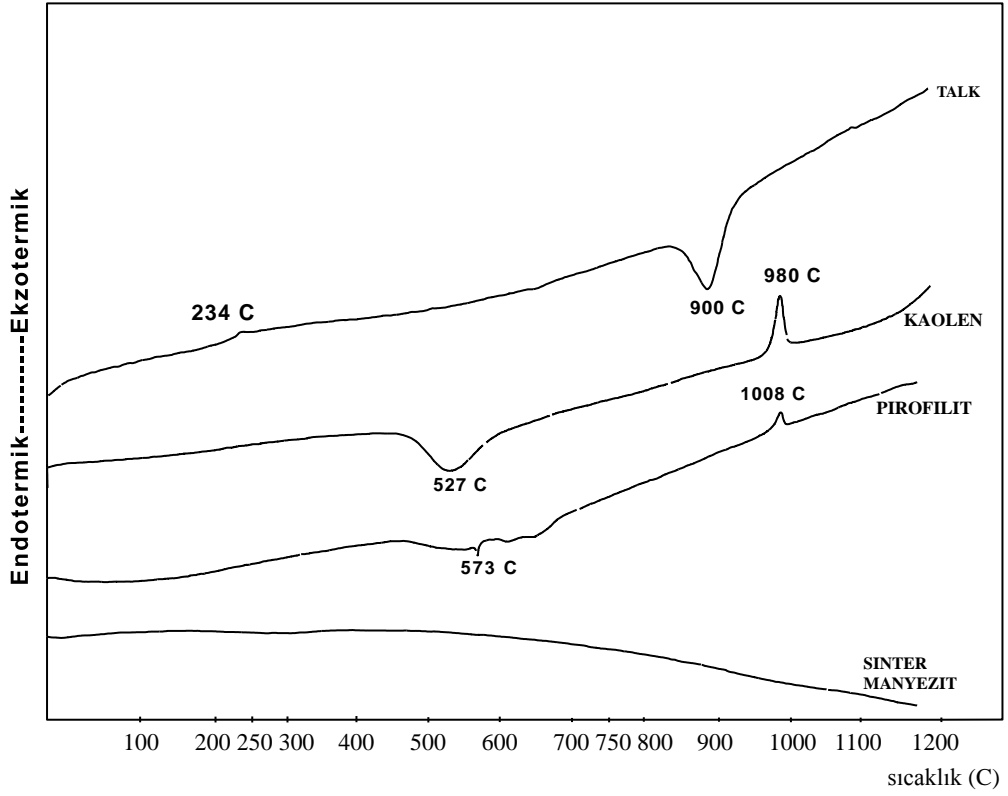
Şekil 6.11. Doğal hammaddelerden hazırlanmış karışımın parçacık boyut dağılımı grafiği

Bu grafikte ayrıca karışımın hazırlanmasında kullanılan doğal hammaddelerde verilerek öğütme öncesi ve sonrası parçacık boyut dağılımında meydana gelen değişimde ortaya konulmaya çalışılmıştır. Bu grafikten karışımın ortalama parçacık boyutunun 0,8 µm olduğu görülmektedir.

6.1.5. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Sonuçları

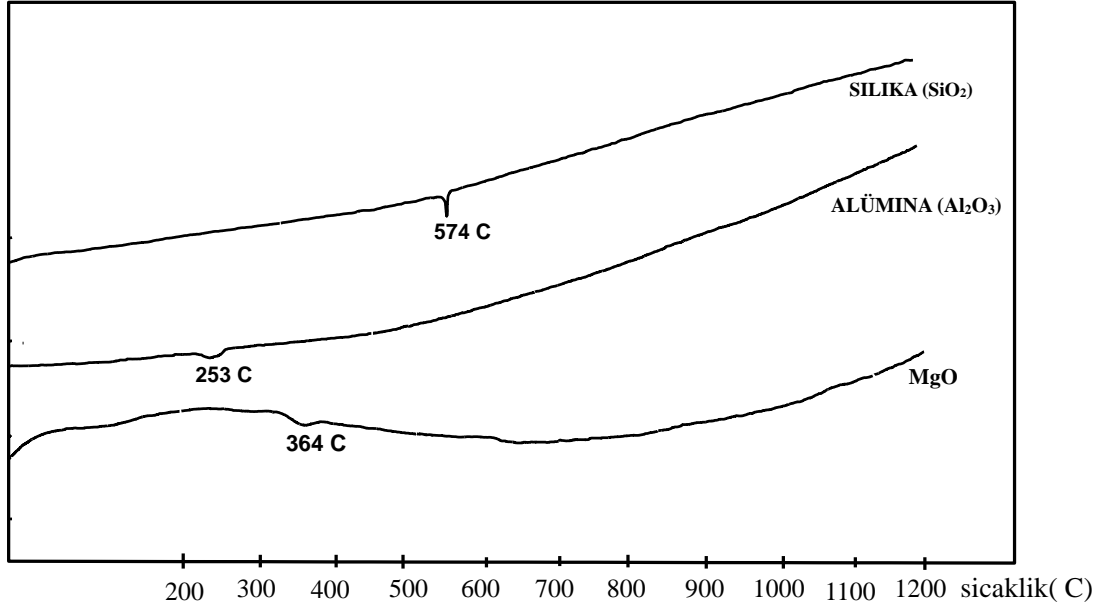
Yerli hammaddelerin ve sentetik tozların DTA eğrileri aşağıda verilmiştir. Bu eğriler üzerinde her hammaddede ve sentetik tozda sıcaklık artışıyla gerçekleşen reaksiyonlar tespit edilmiş ayrıca bu hammaddelerden ve tozlardan değişik kompozisyonlar için hazırlanmış olan kordiyerit karışımlarında DTA eğrileride ayrıca verilmiş ve gerçekleşen reaksiyonlar açıklanmaya çalışılmıştır. Şekil 6.12’de yerli hammaddelerin DTA eğrileri verilmiş olup 1200 °C’ye kadar her bir hammadde de meydana gelen reaksiyonlar ekzotermik ve endotermik pikler şeklinde gösterilmiştir. 234 °C’de talkın yapısındaki kimyasal suyun açığa çıktığı ve 900 °C’de talkın proenstatite dönüştüğü reaksiyonlar meydana gelmiştir. Kaolende 527 °C’de kimyasal suyunu açığa çıkararak metakaolene dönüşüm ve 980 °C’de müllit dönüşümü reaksiyonları meydana gelmiştir. Pirofillitte 573 °C’de kuvarz dönüşümü 1003 °C’de yine müllit dönüşümü reaksiyonları meydana gelmiştir. Sinter manyezitte

ise 1800 °C’de ısıl işlem gördüğü ve tüm reaksiyonları tamamladığı için DTA eğrisinde herhangi bir reaksiyona rastlanmamıştır.



Şekil 6.12. Yerli hammaddelerin DTA eğrileri

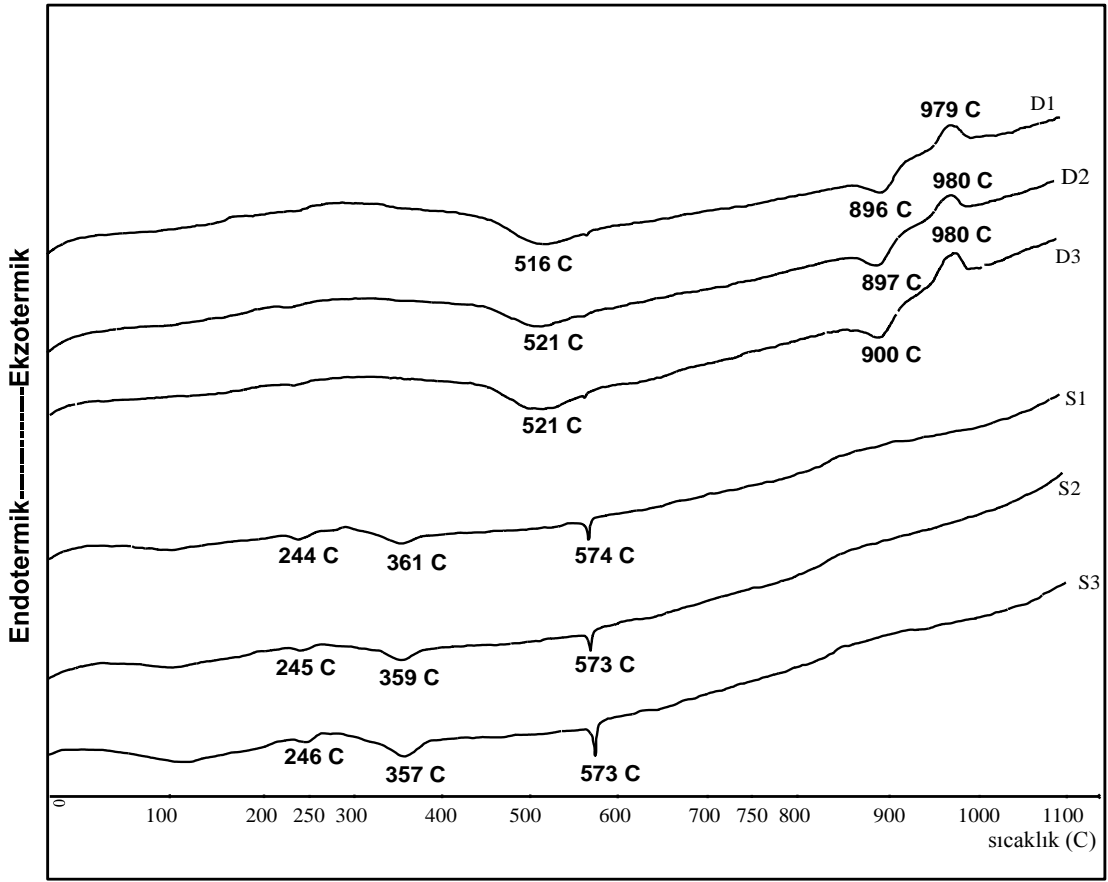
Şekil 6.13’de sentetik tozların DTA eğrileri verilmiş olup burada da yine 1200 °C’ ye kadar ısıl işlemle tozlarda gerçekleşebilecek reaksiyonlar ekzotermik ve endotermik piklerle gösterilmiştir. Şekildeki üç hammaddenin DTA eğrisi incelendiğinde bunlardan sadece silikada bir dönüşüm olduğu görülmektedir. Bu 574 °C de α -SiO₂ dönüşümüdür. Alümina(Al₂O₃) ve MgO’de yalnızca yapıdaki kimyasal suların açığa çıktığını gösteren küçük endotermik pikler vardır.



Şekil 6.13. Sentetik tozların DTA eğrileri

Şekil 6.14’de K1, K2 ve K3 noktaları için olan doğal hammaddelerden D1, D2, D3 ve sentetik tozlardan S1, S2 ve S3 şeklinde kodlanmış şekilde hazırlanmış karışımların DTA eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerden, hazırlanmış olan her bir karışım için kordiyerit oluşumunun hangi sıcaklıktaki pikte başladığı, yine artan sıcaklıkla hangi reaksiyonların gerçekleştiği tespit edilmeye çalışılmıştır. Her bir karışımın DTA eğrilerine bakıldığında doğal hammaddelerden hazırlanmış olan üç karışımın birbirine benzer pikler verdiği bu durumun sentetik tozlardan hazırlanmış olan üç karışım içinde benzer olduğu görülmektedir. Doğal hammaddelerden hazırlanmış karışımların DTA eğrileri incelendiğinde her üç karışımında da 516-521 °C aralığında karışımdaki kaolen ve pirofilitten dolayı bir meta kaolen dönüşümü, 896-900 °C aralığında ise talktan dolayı proenstatit dönüşümü olduğu ve yine yapıdaki karbonat ve sülfatların parçalandığı endotermik pikler ve 980 °C’de de kordiyerit fazı dönüşümünün olduğu ekzotermik pik görülmektedir. Sentetik tozlardan hazırlanmış karışımların DTA eğrilerinde ise 244-360 °C aralığında yapılarıdaki kimyasal ve higroskopik suların açığa çıktığı endotermik ve yine karışımların ağırlıkça büyük çoğunluğunu oluşturan silikadan dolayı 573 °C’de kuartz dönüşümünü gösteren endotermik pik görülmektedir. Bu eğrilerde doğal hammaddelerden hazırlanmış olan karışımların DTA eğrilerindeki gibi belirgin bir kordiyerit dönüşümünü gösteren ekzotermik bir pik görülmemektedir. Ancak daha sonra yapılmış olan sinterlenmiş

pelet numunelerin XRD paternlerinin çözülmesi ile tüm karışımlarda kordiyerit fazı oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.14. Yerli hammaddelerden ve sentetik tozlardan hazırlanmış olan değişik kompozisyonlara ait karışımların DTA eğrileri

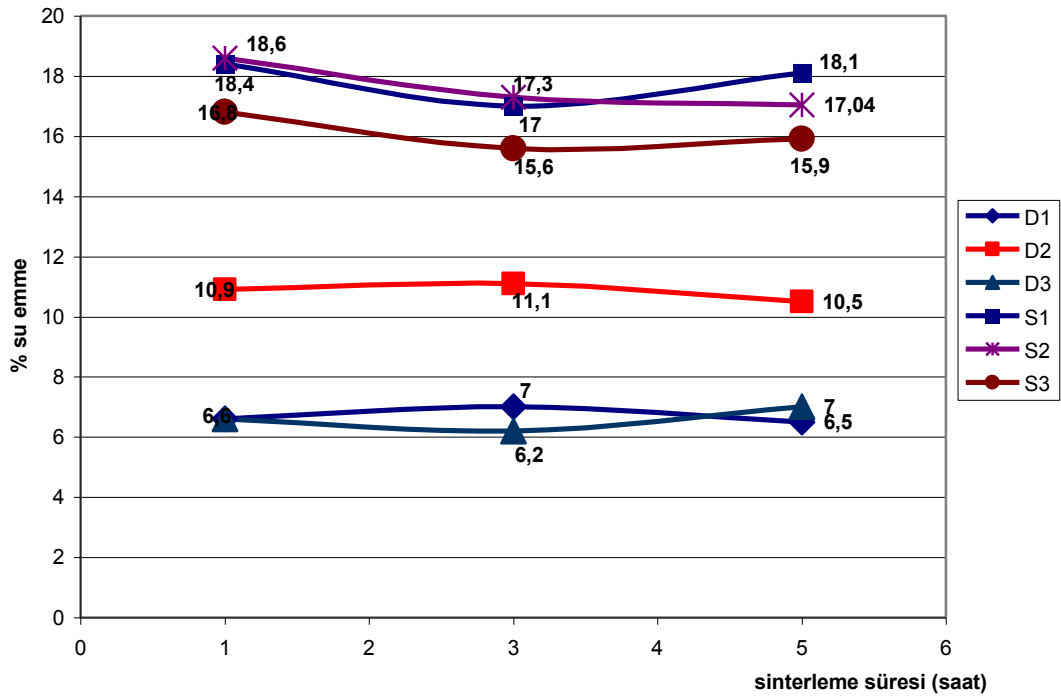
6.2. Sinterlenmiş Bulk Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları

6.2.1. Pişme Rengi

1350 °C'de 1, 3 ve 5 saat bekleme sürelerinde sinterlenen numunelerde herhangi bir pişme rengi farklılığı gözlenmemiştir. Sentetik tozların karışımlarından hazırlanmış pelet ve çubukların sinterleme öncesi beyaz olan numune çeşitli sürelerde sinterleme sonrası yine beyaz renktedir. Doğal hammaddelerin karışımlarından hazırlanmış olan pelet ve çubukların sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası renklerinde aynı olup her iki durumda da krem rengindedir.

6.2.2. Su absorpsiyon (su emme) değerleri

Doğal hammaddelerden ve sentetik tozlardan hazırlanmış ve 1350 °C'de 1, 3 ve 5 saat bekleme sürelerinde sinterlenmiş pelet numunelerin suda kaynatma metodu ile hazırlanmış ve Arşimet prensibi ile hesaplanmış su emme değerleri şekil 6.15'de verilmiştir. Şekil 6.15'de verilen su emme grafiklerine bakıldığında doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C'de değişik bekleme sürelerinde sinterlenmiş olan numunelerin su emme değerleri sentetik tozlardan hazırlanan numunelere göre oldukça düşüktür. En düşük değer olan %6,2'nin D3 kompozisyonunun 3 saat sinterlenmiş olan numunelerde elde edildiği görülmektedir. Yalnız sinterleme süresiyle numunelerin su emme değerleri arasında doğru orantılı bir korelasyon bulunmamaktadır. D1 ve D2'ye ait numunelerde 3 saat sinterleme sonunda su emme değerleri 1 ve 5 saattekilerden daha fazladır. D3'te ise 3 saatte su emme değeri 1 ve 5 saatlere göre daha düşüktür.



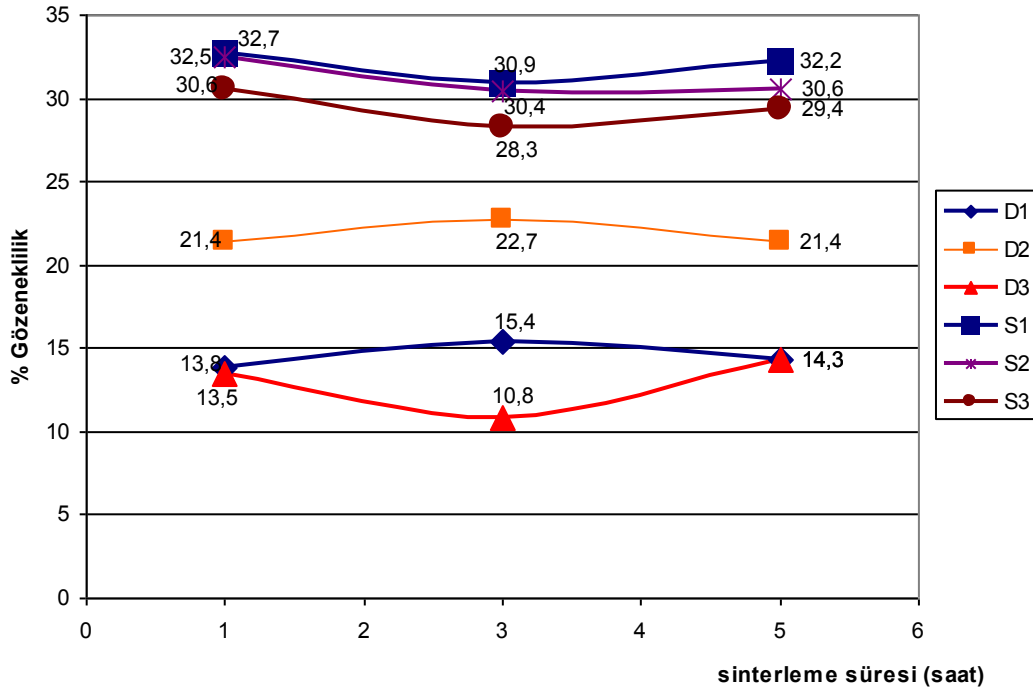
Şekil 6.15. Doğal hammaddelerden ve sentetik tozlardan hazırlanmış numunelerin su emme değerleri

Sentetik tozlardan hazırlanmış numunelerde ise en düşük su emme değeri %15,6 ile S3'ten hazırlanan ve 3 saatte sinterlenmiş olan numunelerde bulunmuştur. En yüksek su emme değeri de %18,6 ile 1 saat sinterlenmiş S1 numunesinde bulunmuştur. Sentetik numunelerin su emme değerleri de 1 saatte en yüksek iken 3 saatte en düşük

değerde ve 5 saatte ise tekrar yükselerek 1 saatteki değerlere yakın değerlere ulaştığı bulunmuştur.

6.2.3. Porozite(gözeneklilik) değerleri

Doğal hammaddelerden ve sentetik tozlardan hazırlanmış ve 1350 °C'de 1, 3 ve 5 saat bekleme sürelerinde sinterlenmiş pelet numunelerin suda kaynatma metodu ile hazırlanmış ve arşimet prensibi ile hesaplanmış gözeneklilik değerleri Şekil 6.16'de verilmiştir.



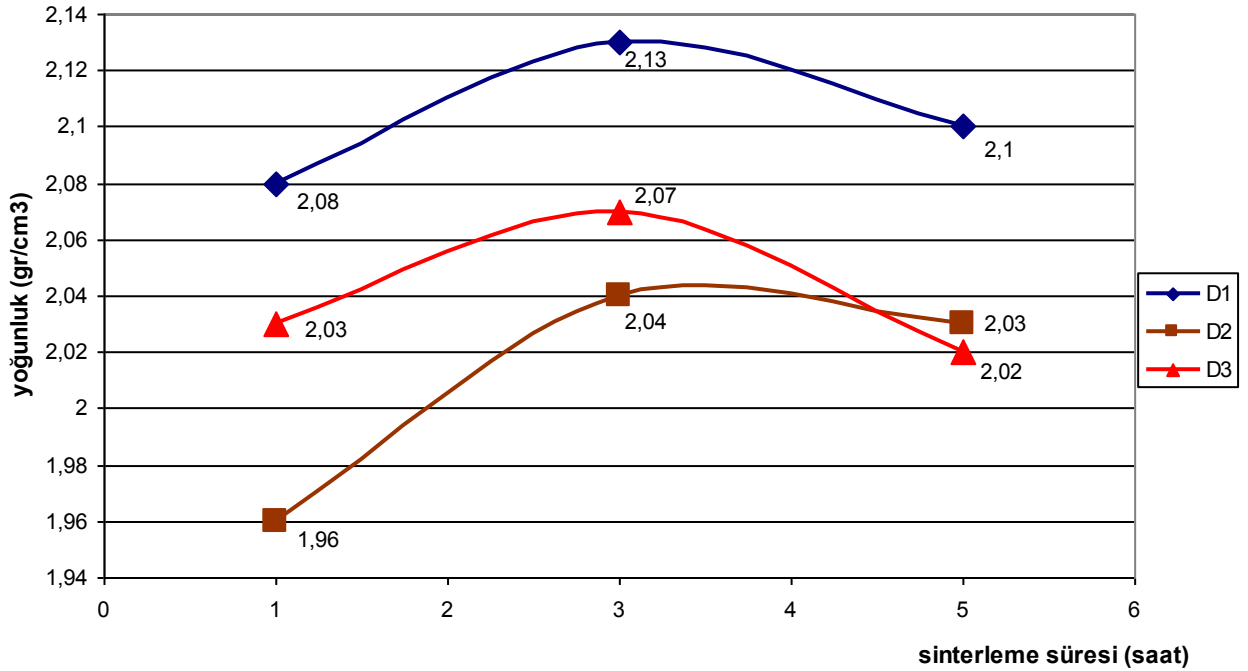
Şekil 6.16. Doğal hammaddelerden ve sentetik tozlardan hazırlanmış numunelerin % gözeneklilik değerleri

Şekil 6.16'da da görüldüğü gibi en düşük gözeneklilik değerine 1350 °C'de 3 saat sinterlenmiş D3 nolu karışımdan hazırlanmış numunelerde ve en yüksek gözeneklilik değerine de S1 nolu karışımdan hazırlanmış ve 1350°C'de 1 saat süreyle sinterlenmiş numunelerde ulaşılmıştır. Yine sentetik tozlardan hazırlanmış numunelerin gözeneklilik değerleri; su emme değerleri gibi doğal hammaddelerden hazırlanan numunelere göre oldukça yüksektir. Doğal hammaddelerden hazırlanan sinterlenmiş numunelerde gözeneklilik değerleri D1 ve D3 nolu karışımlardan hazırlanan numunelerde 1 ve 5 saat sinterlemede aynı değerlerde iken 3 saatte gözeneklilikte artış olduğu, D3 ve sentetik tozlardan hazırlananlarda ise tam tersi olarak

gözeneklilik 3 saat sinterlemede en düşük değerde iken 1 ve 5 saat sinterlenmiş numunelerde en yüksek değerlerdedir.

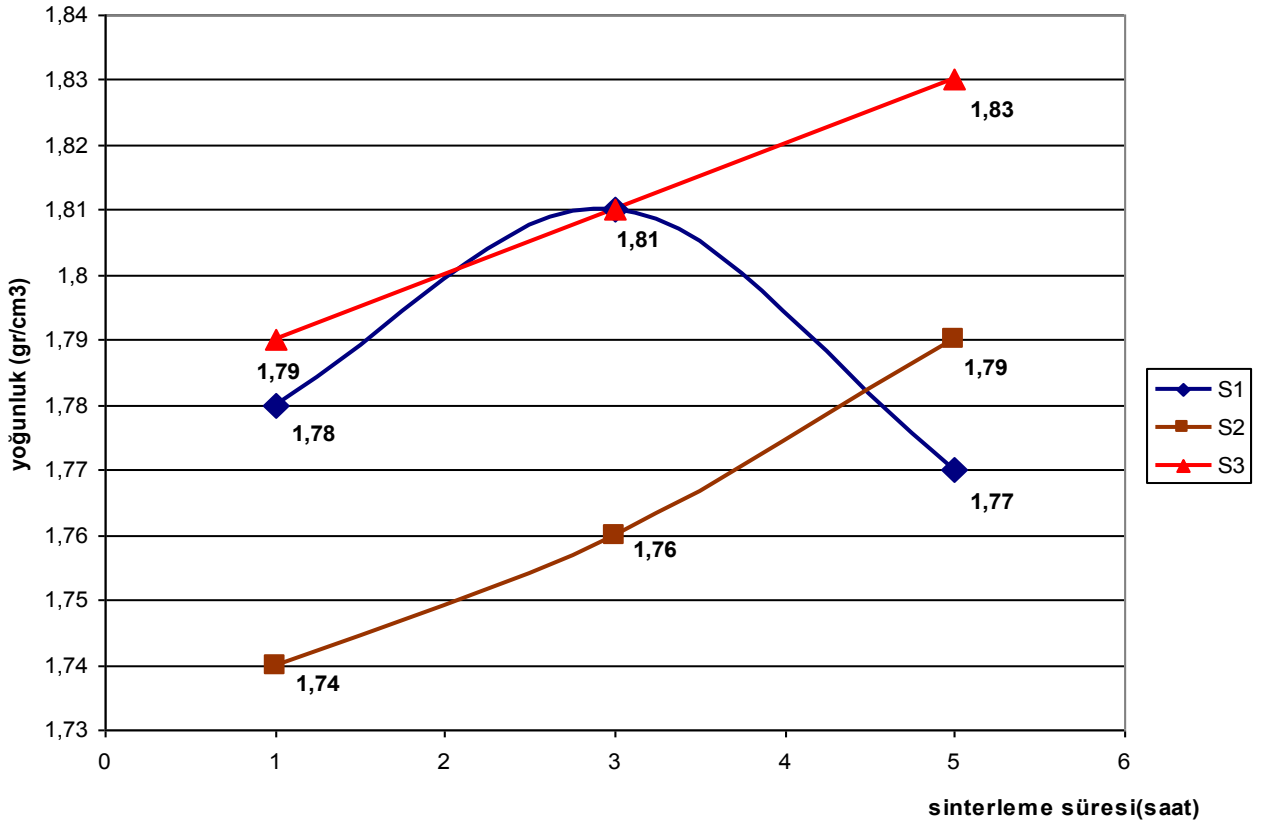
6.2.4. Yoğunluk değerleri

Doğal hammaddelerden ve sentetik tozlardan hazırlanmış ve 1350 °C'de 1, 3 ve 5 saat bekleme sürelerinde sinterlenmiş pelet numunelerin suda kaynatma metodu ile hazırlanmış ve Arşimet prensibi ile hesaplanmış yoğunluk değerleri doğal hammaddelerden hazırlanmış numuneler için Şekil 6.17'de verilmiştir. Şekil 6.17'de görüldüğü gibi doğal hammaddelerden hazırlanmış üç farklı kompozisyona ait numunelerin hepsinde de en yüksek yoğunluk değerlerine 1350 °C'de 3 saat sinterlenmiş olanlarda ulaşılmıştır. D1 ve D3'te 1 saat sinterleme en düşük değerde olan yoğunluk 3 saatte en yüksek değerde ve 5 saatte 3 saate göre daha düşük değerde iken D2'de 1 saat sinterlemedeki yoğunluk 5 saat sinterlemedekinden daha yüksektir.



Şekil 6.17. Doğal hammaddelerden hazırlanmış olan numunelerin sinterleme süresiyle yoğunluk değişimleri grafiği

Şekil 6.18'de verilen grafikte ise sentetik tozlardan hazırlanmış olan numunelerin sinterleme süresiyle yoğunluğun değişimi görülmektedir. Burada doğal hammaddelerden hazırlanmış numuneler gibi kompozisyonların sinterleme sıcaklığı ile değişimi arasında benzerlik görülmemektedir. Üç kompozisyon için farklı farklı yoğunluk değişimi eğrileri elde edilmiştir.



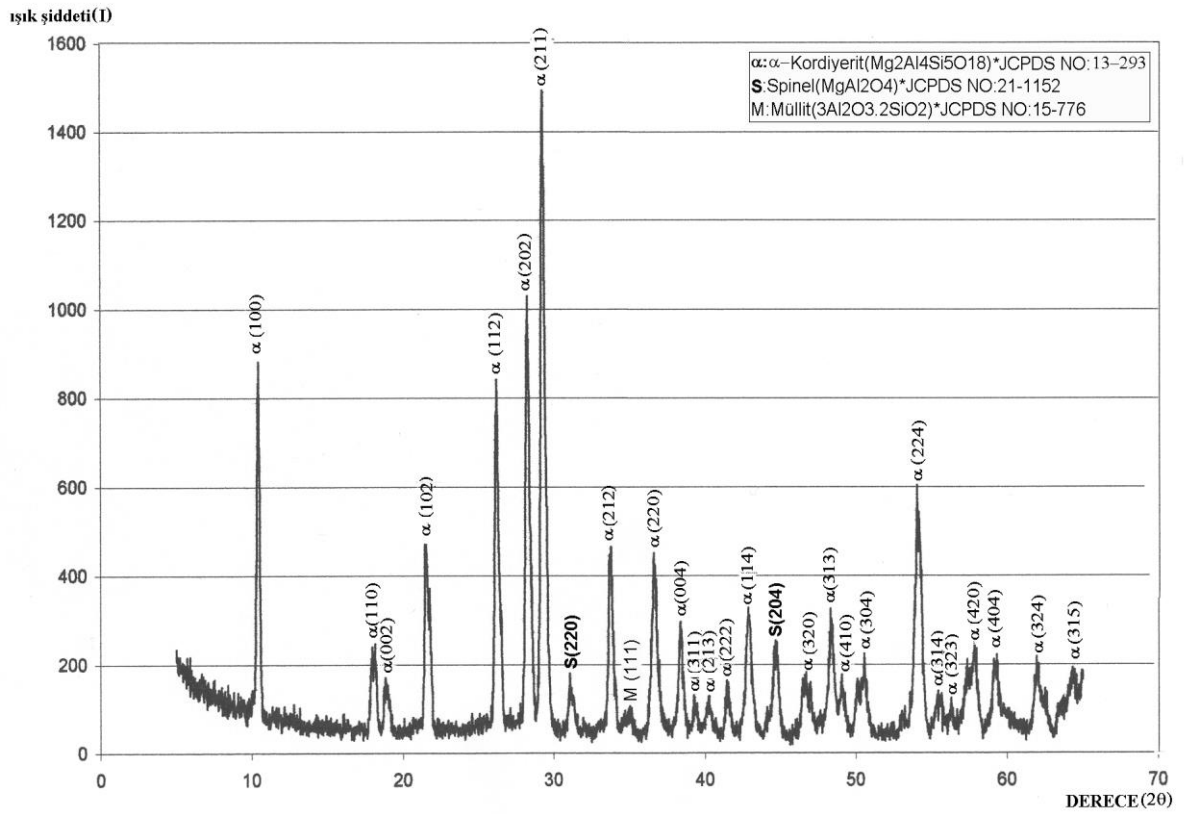
Şekil 6.18. Sentetik tozlardan hazırlanmış olan numunelerin sinterleme süresiyle yoğunluk değişimleri grafiği

Şekil 6.18’de de görüldüğü gibi en düşük yoğunluk değeri olan $1,74 \text{ gr/cm}^3$ 1 saatlik sinterleme sonunda S1 kodlu numunede, en yüksek yoğunluk değeri olan $1,81 \text{ gr/cm}^3$ ise 5 saatlik sinterleme sonucunda S3 kodlu numunede elde edilmiştir. S1 ve S3 kodlu numunelerde sinterleme süresiyle orantılı olarak yoğunlukta da artış gözlenirken S2 kodlu numunede bunu söylemek mümkün değildir. Çünkü en yüksek yoğunluk değerine 3 saatlik sinterleme süresi en düşük yoğunluk değerine de 5 saatlik sinterleme süresi sonucunda ulaşmıştır.

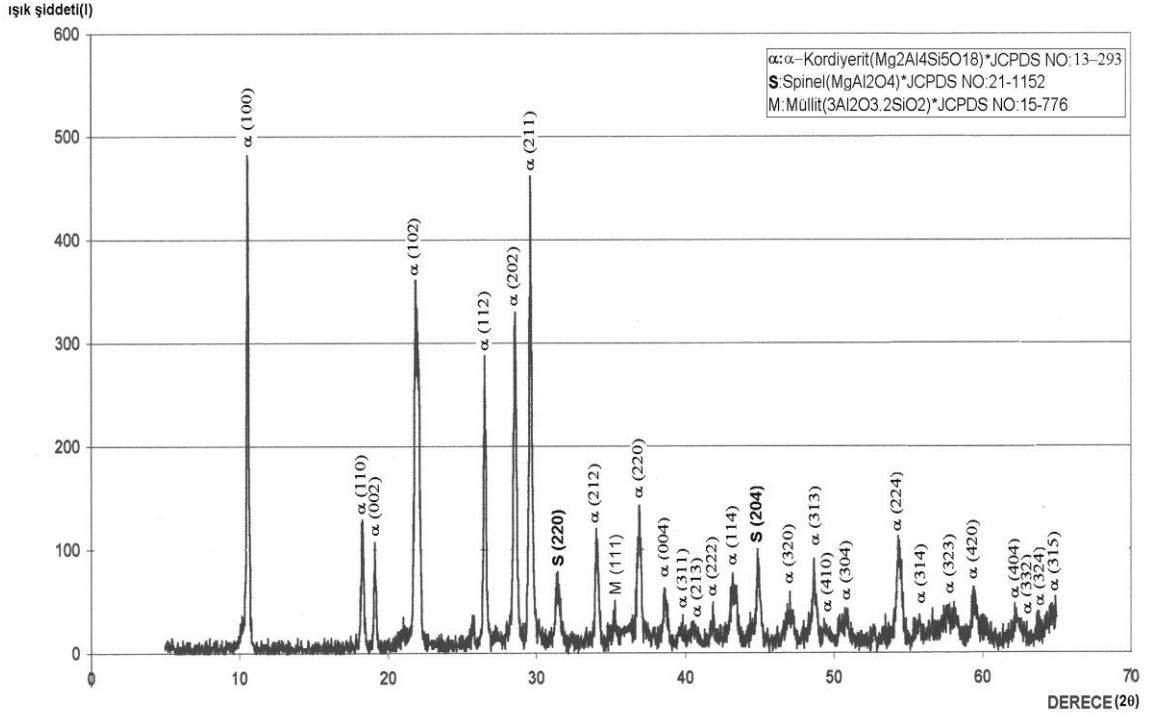
6.2.5. X-Işını Difraksiyon Analizi sonuçları

Şekil 6.19 ve 6.20’de doğal hammaddelerden ve sentetik tozlardan K1 kompozisyonu için hazırlanmış olan karışımlardan şekillendirilmiş ve $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de 1 saat sinterlenmiş olan numunelerin X-ışınları (XRD) diyagramları verilmiştir. Bu diyagramlar incelendiğinde gerek doğal hammaddelerden gerekse sentetik tozlardan hazırlanmış ve sinterlenmiş olan numunelerde birbirlerine yakın d değerlerinin olduğu görülmektedir. Her iki diyagramda incelendiğinde yapıda genel olarak kordiyerit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) fazının baskın olduğu bunun yanında 2 adet spinel

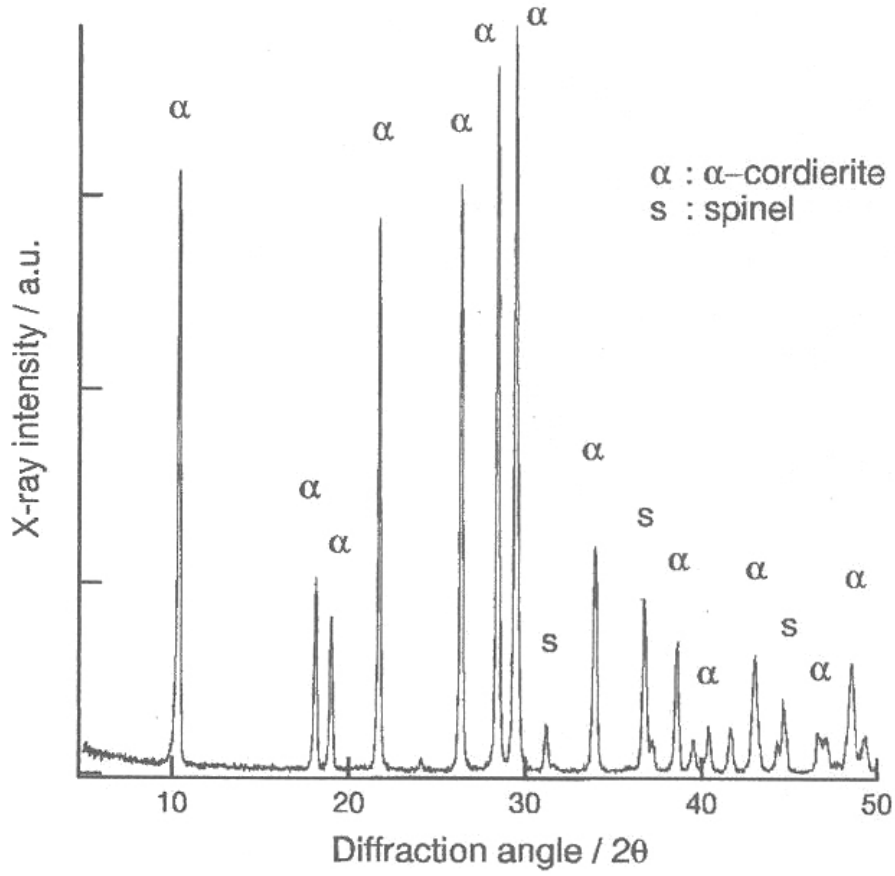
(MgAl₂O₄) ve 1 adette müllit (3Al₂O₃.2SiO₂) fazlarının bulunduğu her pik için hesaplanan d mesafesi değerleri yardımıyla JCPDS kartlarından tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen her iki grafikteki piklerin şekil 6.21'deki literatürdeki bir çalışmaya ait olan XRD diyagramındaki piklerle aynı olduğu yapılan hesaplamalarla tespit edilmiştir. Bu grafiklerin incelenmesi ile de görülebilmektedir. Diğer kompozisyonlara ait XRD grafikleri de aşağıdaki şekillerde verilen grafiklerle aynı pikleri vermişlerdir. Diğer kompozisyonlara ait XRD grafikleri EkB1, B2, B3, B4 ve B5'de verilmiştir. 1350 °C'de yapılan 3 ve 5 saat sinterlemelere ait numunelerin XRD analizleri yapılmamıştır. Çünkü yapılan optik mikroskop çalışmalarında 1350 °C'de 1, 3 ve 5 saat sinterleme sonucunda elde edilen numunelerin mikroyapılarının aynı olduğu gözlemlenmiş ve bundan ötürü 3 ve 5 saat sinterlenmiş numunelerde x-ışınları (XRD) deneyleri yapılmamıştır.



Şekil 6.19. Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C 'de 1 saat sinterlenmiş D1 karışımına ait numunenin XRD diyagramı



Şekil 6.20. Sentetik tozlardan hazırlanmış ve 1350 °C 'de 1 saat sinterlenmiş S1 karışımına ait numunenin XRD diyagramı



Şekil 6.21. Literatüre ait doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C'de 1 saat sinterlenmiş kordiyerit numunesinin XRD diyagramı [43]

6.2.6. Optik Mikroskop Çalışması Sonuçları

Doğal hammaddelerden ve sentetik tozlardan değişik kompozisyonlar için hazırlanmış olan karışımlardan elde edilmiş ve 1350 °C'de 1,3 ve 5 saat sinterlenmiş olan pelet numunelerden optik mikroskop ile makroyapıya ait fotoğraflar çekilmiştir. Şekil 6.22'de Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C'de 1 saat sinterlenmiş D1 numunesinin optik mikroskop görüntüsü (X160 büyütme) verilmiştir. Bu optik görüntüsüne incelendiğinde iki farklı yapı görülmektedir. Açık renkte olanlar ana matriks faz olan kordiyerit fazıdır. Koyu bölgeler ise küçük çaplı olanlar gözenekleri daha büyük olanlar kısmen de olsa camsı bir yapı teşkil etmektedir. Yalnız bunların bazılarının gözenek olma ihtimali de bulunmaktadır.



Şekil 6.22. Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C'de 1 saat sinterlenmiş D1 numunesinin optik mikroskop görüntüsü (X160 büyütme)

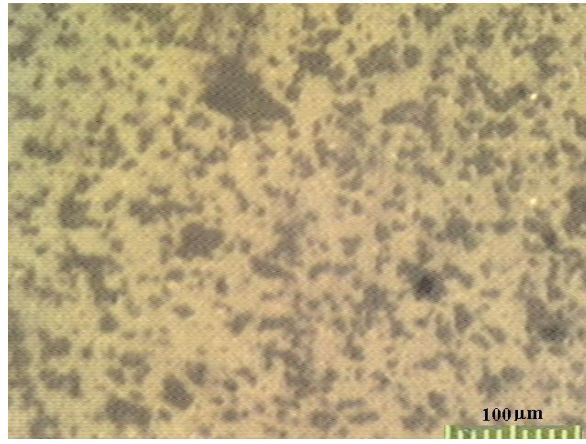
Şekil 6.23'de doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C'de 3 saat sinterlenmiş D1 numunesinin optik mikroskop görüntüsü verilmiştir.



Şekil 6.23. Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C'de 3 saat sinterlenmiş D1 numunesinin optik mikroskop görüntüsü (X160 büyütme)

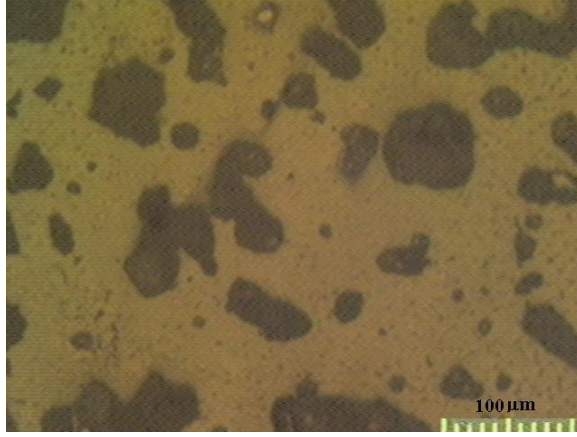
Bu şekil incelendiğinde de şekil 6.22 ile aynı yapıyı gösterdiği, yalnız buradaki koyu bölgelerin daha küçük boyutlarda olduğu görülmektedir.

Şekil 6.24’de doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C’de 5 saat sinterlenmiş D1 numunesinin optik mikroskop görüntüsü verilmiştir. Bu şekildeki mikroyapının daha da pekişmiş olduğu ve gözenek olarak nitelendirilen siyah bölgelerin önemli oranda azaldığı görülmektedir. Burada ilginç olan sinterleme sıcaklığıyla tane büyümesi meydana gelmesi gerekirken gözle görülür bir küçülme olmuştur. Bu sıvı faz sinterlemesi olaylarında meydana gelmesi muhtemel olabilecek durumlardandır.



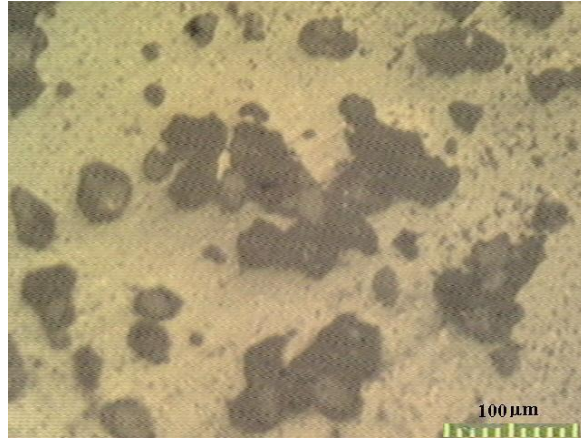
Şekil 6.24. Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C’de 5 saat sinterlenmiş D1 numunesinin optik mikroskop görüntüsü (X160 büyütme)

Şekil 6.25’de doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C’de 1 saat sinterlenmiş D3 numunesinin optik mikroskop görüntüsü verilmiştir. Bu şekil incelendiğinde mikroyapıdaki gözenek ve camsı faz olarak kabul edilmiş olan koyu bölgelerin D1 numunesine göre daha makro boyutta olduğu görülmektedir. Yine burada açık bölgeler olarak görülen ana matriks faz kordiyerittir. Yapıdaki bu farklılığın tam olarak neden kaynaklandığı belli değildir. Bu bileşimdeki SiO₂ miktarının diğer karışımlardan ağırlıkça biraz daha fazla olmasından kaynaklanabilir.



Şekil 25. Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C’de 1 saat sinterlenmiş D3 numunesinin optik mikroskop görüntüsü (X160 büyütme)

Şekil 6.26’da ise doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C’de 5 saat sinterlenmiş D3 numunesinin optik mikroskop görüntüsü verilmiştir. Bu şekil incelendiğinde 1 saatte sinterlenmiş olan ve şekil 6.25’te verilmiş olan D3 numunesinin yapısıyla aynı olduğu koyu bölgeyi oluşturan gözeneklerin boyutlarında önemli bir fark oluşmamıştır. Bu da bünyedeki SiO₂ miktarından kaynaklanmış olabileceği ihtimalini güçlendirmektedir.



Şekil 26. Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C’de 5 saat sinterlenmiş D3 numunesinin optik mikroskop görüntüsü (X160 büyütme)

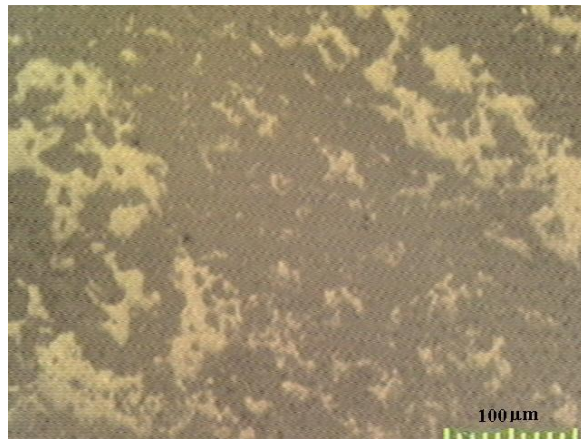
Şekil 6.27’de yine doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C’de 3 saat sinterlenmiş D2 numunesinin optik mikroskop görüntüsü verilmiştir. Bu numunesinin mikroyapısı D1 ile aynı benzerlik göstermektedir.



Şekil 6.27. Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C’de 3 saat sinterlenmiş D2 numunesinin optik mikroskop görüntüsü (X160 büyütme)

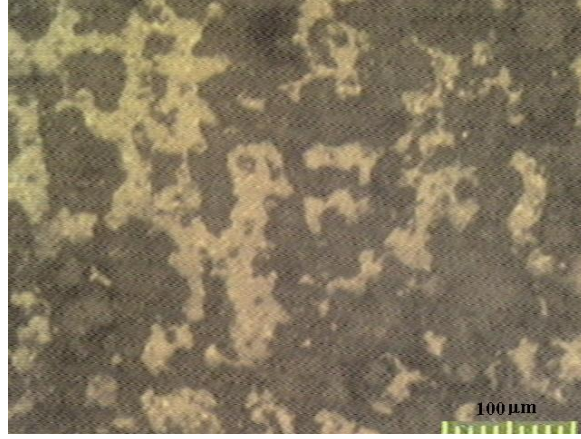
Genel olarak her karışımdan örnek numuneler incelenmiş doğal hammaddelerden hazırlanmış numunelerin mikroyapısının gelişmiş olduğu D1 ve D2 karışımlarına ait numunelerin benzer mikroyapıya sahip olduğu D3 karışımına ait mikroyapıların ise biraz daha farklı olarak diğer iki karışıma göre ana yapının daha yoğun ve gözenek tipi (siyah-koyu renkli bölgeler) yapıların daha makro boyutta olduğu görülmüştür.. Yine bu numunelerin artan sinterleme süresi ile mikroyapısının daha yoğun bir hale geldiği ve gözenek şeklindeki bölgelerin boyutlarının küçüldüğü görülmüştür.

Şekil 6.28’de sentetik tozlardan hazırlanmış ve 1350 °C’de 1 saat sinterlenmiş S1 numunesinin optik mikroskop görüntüsü verilmiştir. Şekil incelendiğinde yapısının doğal hammaddelerden hazırlanmış numunelerin yapısından farklı olduğu ve yapıda koyu renkli olarak görünen bölgelerin ana matriksi oluşturduğu ancak mikroyapının tam gelişmediği görülmektedir.



Şekil 6.28. Sentetik tozlardan hazırlanmış ve 1350 °C’de 1 saat sinterlenmiş S1 numunesinin optik mikroskop görüntüsü (X160 büyütme)

Şekil 6.29’da ise sentetik tozlardan hazırlanmış ve 1350 °C’de 1 saat sinterlenmiş S3 numunesinin optik mikroskop görüntüsü verilmiştir. Burada da D3 numunesinde olduğu gibi yapının makro boyutta fazlar ve boşluklar gözenekler içerdiği görülmektedir.

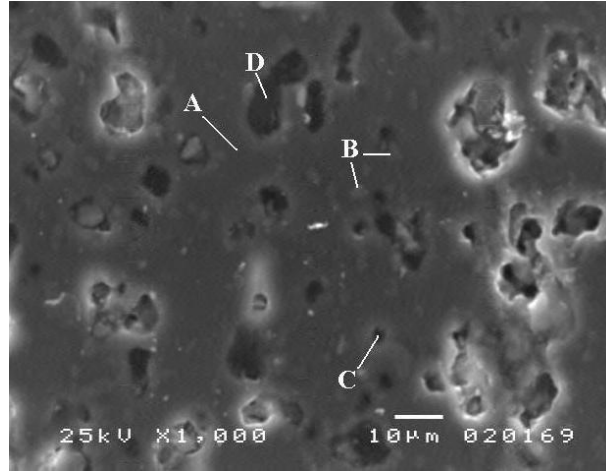


Şekil 6.29. Sentetik tozlardan hazırlanmış ve 1350 °C’de 1 saat sinterlenmiş S3 numunesinin optik mikroskop görüntüsü (X160 büyütme)

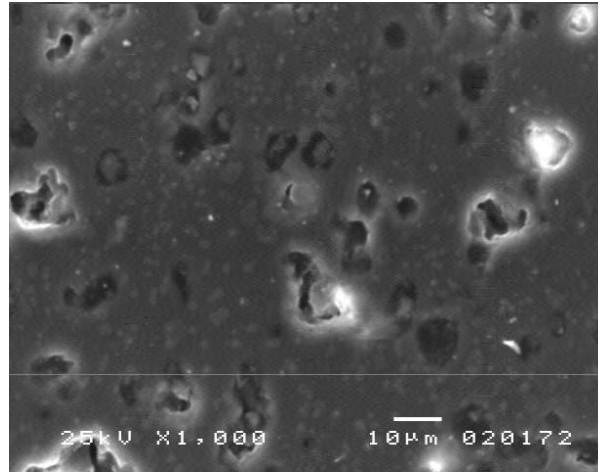
6.2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu Çalışması Sonuçları

Optik mikroskop çalışması neticesinde çekilen fotoğrafların değerlendirilmesi sonucunda D1, D3 ve S1 karışımlarından hazırlanmış olan numunelerde taramalı elektron mikroskobu çalışması yapılmasına karar verilmiştir. Bu fotoğraflar X100, X500 ve X1000 büyütmelerde çekilmiştir. Şekil 6.30’da D1 numunesinin X1000 büyütmede çekilmiş olan SEM görüntülerine ait fotoğraflar verilmiştir. Fotoğraflar incelendiğinde alınmış olan EDS analizleri sonucunda Şekil 30(a)’da yapıya hakim olan ve A ile gösterilmiş koyu renkteki siyah matriksin kordiyerit ($2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$) olduğu, yine yapıda görülen ve C ile gösterilmiş olan değişik şekillerdeki siyah bölgelerin ise gözenek olduğu, yine siyah renkte olan ve D ile gösterilmiş olan biraz daha büyük boyutta olan bölgelerin camsı fazda olduğu bu bölge içinde ise az miktarda müllit ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) bulunduğu, ana matriks üzerinde benek şeklinde olan B ile gösterilen gri noktaların ise spinel (MgAl_2O_4) ve kordiyerit birlikte bulunduğu tespit edilmiştir. Yine siyah bölgeleri çevreleyen çember şeklindeki parlak beyaz bölgelerin ise kordiyerit yapısında olduğu ve burada tespit edilen fazla Al_2O_3 ’ün ise parlatma sırasında yapıya karıştığı ve beyaz çemberimsi yapının çevrelediği siyah bölgenin koyu siyah olanlarının gözenek daha açık renkte

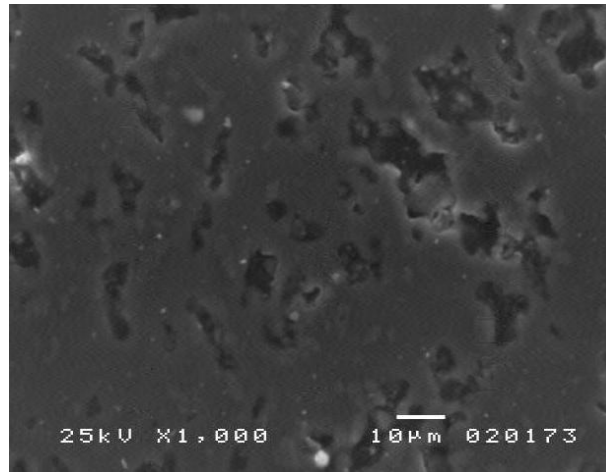
olanlarının ise kordiyerit fazının olduğu ancak sinterleme süresi arttıkça bu yapıda önemli miktarda S (kükürt) ve K (potasyum) olduğu tespit edilmiştir. Sinterleme süresi arttıkça yapının daha yoğun hale geldiği ve 5 saat sinterleme sonucunda yapıdaki beyaz çember şeklindeki yapının giderek azaldığı görülmüştür. Şekil 6.30'da verilmiş farklı sinterleme sürelerinde sinterlenmiş D1 numunesinin sinterleme süresinin artmasıyla daha pekişmiş ve kararlı bir yapıya sahip olduğu ve gözenek ve camsı yapıda olan koyu siyah bölgelerin boyutlarının önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Yani sinterleme süresi artışı yoğunluğu arttırmamakla birlikte mikroyapının daha pekişmiş bir yapı almasını sağlamıştır. Bu mikroyapı görüntüleri optik mikroskop görüntülerini doğrular niteliktedir. Ancak sinterleme süresiyle mikroyapı daha pekişmiş bir görünüm alırken bunun nihai ürünün fiziksel ve mekanik özellikleri üzerinde olumlu bir etki yapmaması gerçekten çok ilginç bir durumdur. Ancak bu durum bize yapımızda sıvı faz sinterlemesinin olduğunu ancak tam olarak sıvı faz sinterlemesinin gerçekleşmediğini yani istenen verimlilikte olmadığını göstermektedir.



(a)



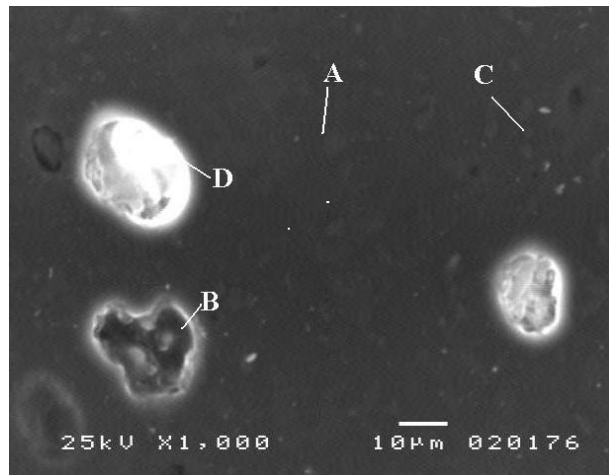
(b)



(c)

Şekil 6.30. Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C’de (a)1 saat (b) 3 saat (c) 5 saat sinterlenmiş D1 numunesinin SEM görüntüsü (X1000 büyütme)

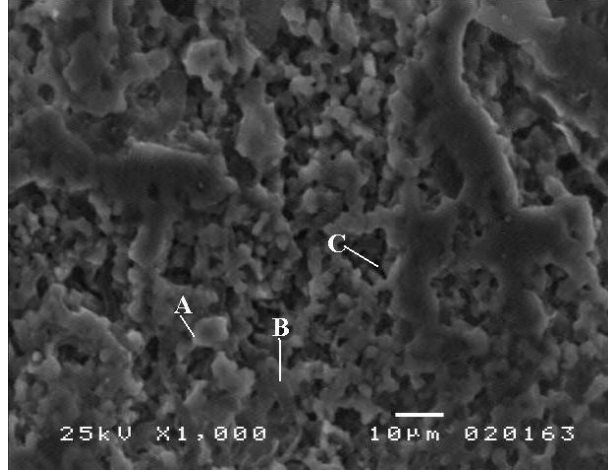
Şekil 6.31’de D3 karışımına ait olan 1 saat sinterlenmiş numunenin SEM görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde yapı olarak D1 ile aynı fazları içerdiği ancak gözeneklerin daha makro boyutta olduğu tespit edilmiştir. Burada A ile gösterilen Bölge ana matriksi yani kordiyerit fazı, B ile gösterilen bölgenin ise hem gözenek hemde müllit fazı içerdiği aynı zamanda bir miktar kordiyerit fazı bulunduğu , birde nereden geldiği belli olmayan ancak EDS analizleri sonucunda ortaya çıkan sülfür (S) varlığı tespit edilmiştir. Burada D ile gösterilen bölgenin yine D1 numunesi gibi parlatma sırasında kullanılan alümina tozundan kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür.



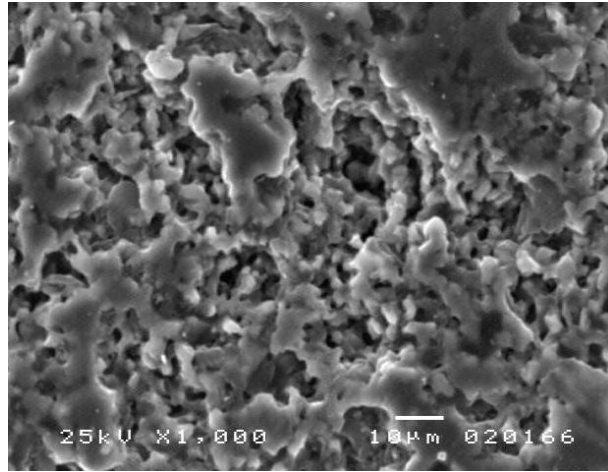
Şekil 6.31. Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C’de 1 saat sinterlenmiş D1 numunesinin SEM görüntüsü (X1000 büyütme)

Şekil 6.32’de ise sentetik tozlardan hazırlanmış S1 karışımına ait olan numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu fotoğraflar incelendiğinde (a) fotoğrafında doğal hammaddelere göre yapının daha az yoğun olduğu , A ile gösterilen ve taneleri çevreleyen beyaz bölgeler, yapının oldukça gözenekli ve yumuşak olması dolayısıyla parlatma sırasında kullanılan Al_2O_3 ’ten geldiği ve taneleri kuşattığı tespit edilmiştir. Kuşatılmış olan tanelerin kordiyerit fazından oluştuğu EDS analizleri bulunmuştur. Sentetik tozlardan elde edilmiş olan numunenin görüntülerine bakıldığında kordiyeritin genel mikroyapısını oluşturan tane yapısı görülebilmektedir. Yapıdaki C ile gösterilmiş olan taneler arası siyah boşluklar ise gözenekleri göstermektedir. Buradan şu sonucu çıkarılabilir. Sentetik tozlardan hazırlanmış ve sinterlenmiş numunelerin yapı doğal hammaddelerden hazırlanmış olan numuneler gibi tam pekişmemiştir ve gözenekli bir yapı oluşmuştur. Buda malzemenin tüm özelliklerini

etkilemektedir. Sinterleme süresinin mikroyapı üzerinde önemli meydana getirmiş olduğu bir farklılık görülmemiştir.



(a)



(b)

Şekil 6.32. Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C’de (a)1 saat (b) 5 saat sinterlenmiş D1 numunesinin SEM görüntüsü(X1000 büyütme)

6.2.7. Üç Nokta Eğme Deneyi Sonuçları

Doğal hammaddelerden ve sentetik tozlardan hazırlanmış ve 1350 °C’de 1, 3 ve saat süreyle sinterlenmiş olan bar çubuk şeklindeki numunelerin üç nokta eğme çalışmaları Instron 1195 çekme cihazında uygulanan basma yükleri ile yapılmıştır.

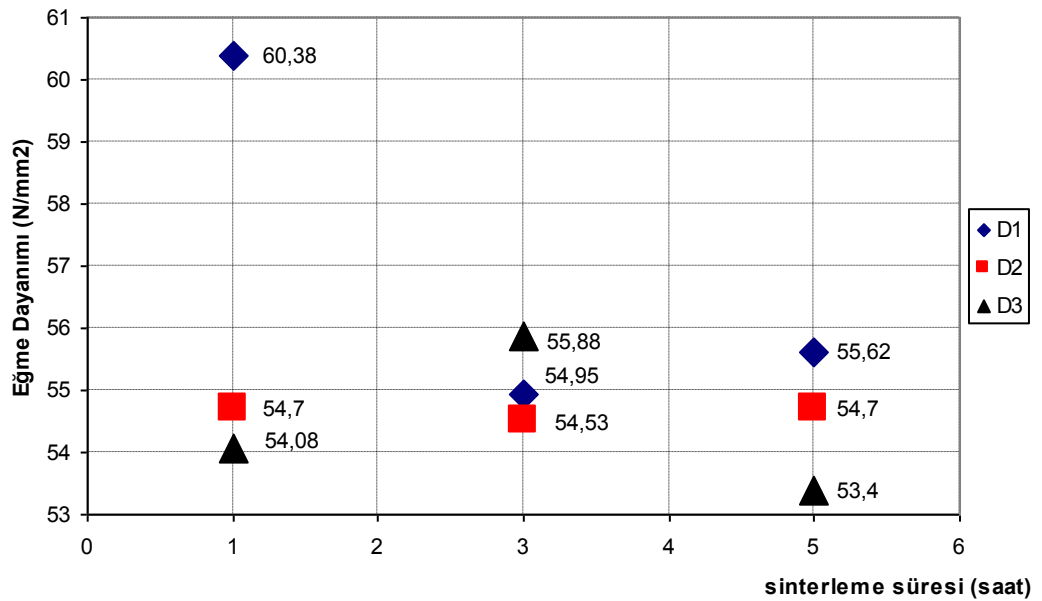
Üç nokta eğme dayanımı sonuçları Tablo 6.2’de verilmiştir. Bu tablodan doğal hammaddelerden hazırlanmış olan numunelerle sentetik tozlardan hazırlanmış numunelerin eğme dayanımları arasında oldukça büyük fark olduğu ve doğal

hammadelerden hazırlananlarının gözenekli bir yapıya sahip olmalarına rağmen gayet iyi eğme dayanımı değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 6.2. Doğal hammaddelerden ve sentetik tozlardan farklı kompozisyonlar için hazırlanmış ve 1350 °C’de farklı sürelerde sinterlenmiş olan kordiyerit numunelerinin N/mm² cinsinden üç nokta eğme dayanımı deneyi sonuçları

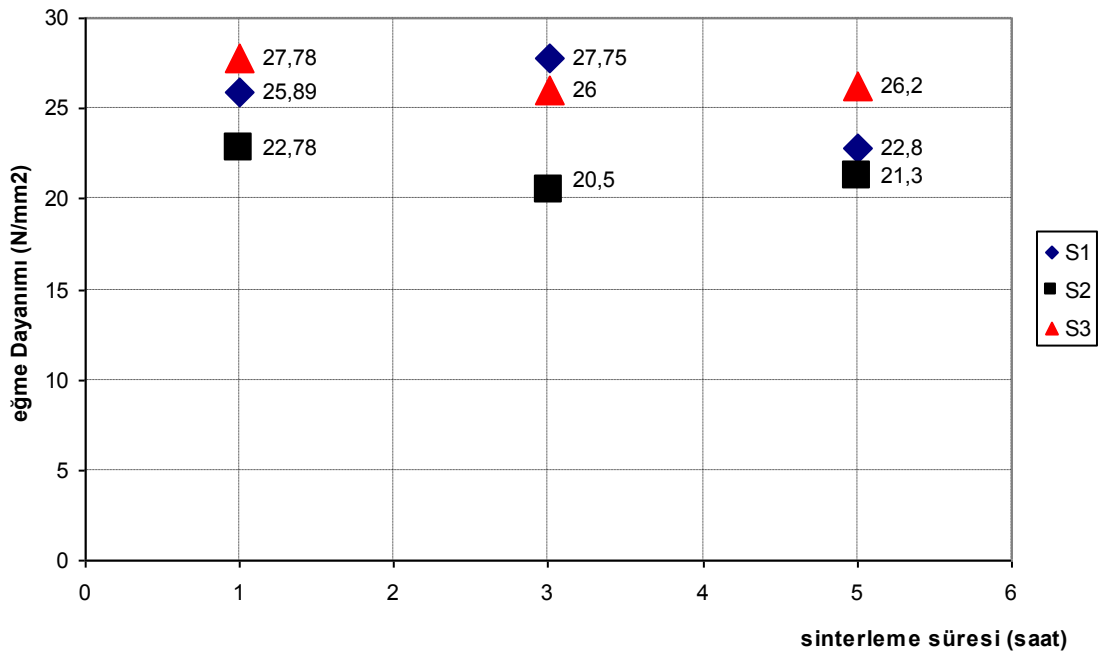
| | sinterleme süresi (saat) | | |
|----|--------------------------|-------|-------|
| | 1 | 3 | 5 |
| D1 | 60,38 | 54,95 | 55,62 |
| D2 | 54,7 | 54,53 | 54,7 |
| D3 | 54,08 | 55,88 | 53,4 |
| S1 | 25,89 | 27,75 | 22,8 |
| S2 | 22,78 | 20,5 | 21,3 |
| S3 | 27,78 | 26 | 26,2 |

Şekil 6.33’de doğal hammaddelerden farklı kompozisyonlar için hazırlanmış ve 1350 °C’de farklı sürelerde sinterlenmiş olan kordiyerit numunelerinin N/mm² cinsinden üç nokta eğme dayanımının sinterleme süresi ile ilişkisi verilmiştir. Bu şekilden en yüksek eğme dayanımı değeri olan 60,38 N/mm²’nin D1 nolu karışımdan hazırlanmış ve 1350 °C’de 1 saat sinterlenmiş olan numunelerden elde edildiği en düşük değeri olan 54,08 N/mm²’nin D3 nolu karışımdan hazırlanmış ve 1 saat sinterlenmiş olan numunelerden elde edildiği görülmektedir. 3 saat sinterlenmiş numunelerde D3 numunesinin eğme dayanımı değerlerinde artış olurken D1 ve D3 numunelerinde azalma meydana gelmiştir. 5 saat sinterleme sonucunda ise D1 ve D2 nolu numunelerde 3 saate göre artış olurken D3’de azalma olmuştur.



Şekil 6.33. Doğal hammaddelerden hazırlanmış ve 1350 °C’de sürelerde sinterlenmiş olan numunelerinin eğme dayanımı-sinterleme süresi ilişkisi

Şekil 6.34'te ise sentetik tozlardan farklı kompozisyonlar için hazırlanmış ve 1350 °C'de farklı sürelerde sinterlenmiş olan kordiyerit numunelerinin N/mm² cinsinden üç nokta eğme dayanımının sinterleme süresi ile ilişkisi verilmiştir. Bu şekilden sentetik tozlardan hazırlanmış numuneler için yapılmış eğme dayanımı testlerinde en yüksek değere 27,78 N/mm²'nin S3 nolu karışımdan hazırlanmış ve 1 saat numunelerde, en düşük değeri olan 20,5 N/mm²'nin S2 nolu karışımdan hazırlanmış ve 3 saat sinterlenmiş numunelerde elde edildiği görülmektedir. 5 saat sinterlenmiş numunelerde ise S2 ve S3 karışımlarına ait olanlarda 3 saatteline göre artış gözlenirken S1 karışımına ait olan olanlarda azalma olmuştur.



Şekil 6.34. Sentetik tozlardan farklı kompozisyonlar için hazırlanmış ve 1350 °C'de farklı sürelerde sinterlenmiş olan kordiyerit numunelerinin N/mm² cinsinden eğme dayanımı-sinterleme süresi ilişkisi

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Bu tez çalışması kapsamında Türkiye'deki doğal hammaddelerden olan kaolen, pirofilit, talk ve manyezitten ve saf alüminadan farklı kompozisyonlar için hazırlanmış olan karışımlardan ve ayrıca sentetik saf silika (SiO_2), magnezya (MgO) ve saf alümina (Al_2O_3)'dan yine farklı kompozisyonlar için hazırlanmış karışımlardan sentetik kordiyerit tozu ve kordiyerit seramikleri elde edilmesi ve elde edilen kordiyerit malzemelerin karakterizasyonunun yapılması amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- Gerek doğal hammaddelerden gerekse sentetik tozlardan farklı kompozisyonlar için hazırlanmış olan karışımların $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenmesi sonucunda istenilen şekilde kordiyerit fazı oluşumu sağlanmıştır. Bu sonuca 1 saatlik sinterlenmiş numunelerin çekilen X-ışınları analizleri ile ulaşılmıştır. Optik mikroskop görüntülerine göre 3 ve 5 saat sinterleme ile malzeme yapısında farklı bir faz oluşumu gözlenmediği için bu sürelerde sinterlenmiş olan numunelerin X-ışını analizleri yapılmamıştır. X-ışını difraksiyon paternlerinin analizi sonucu tüm kompozisyon ve karışımlarda aynı pikler olduğu, ana fazın kordiyerit ve bunun yanında az miktarda spinel ve müllit fazları olduğu tespit edilmiştir. Bu da literatürdeki çalışmalar sonucu elde edilen verilerle uygunluk göstermektedir.
- Elde edilen kordiyerit malzemeler gözenekli bir yapıya sahip olmuş ve bu nedenle istenilen yüksek yoğunluklara ulaşamamıştır.
- Aynı sıcaklıkta sinterleme süresinin artmasının genel olarak yoğunluk, su emme, gözeneklilik değerlerinde beklenen gelişmeye pozitif yönde katkısı olmamıştır. Hatta bazı kompozisyonlarda tersi etki meydana getirmiştir.
- Mekaniksel özellikler üzerinde sinterleme süresinin artmasının olumlu etkisi görülmemiştir. Yani artan sinterleme süresiyle malzemelerin eğme

dayanımlarında artış olmamıştır. Eğme dayanımı değerlerinin yoğunluktan ziyade gözeneklilikle yakın ilişkisi olduğu ve gözenekliliğin artmasıyla eğme dayanımı değerlerinde azalma olduğu görülmüştür. Elde edilen eğme dayanımı değerleri, ticari olarak mevcut olan benzer fiziksel özelliklere sahip kordiyerit malzemelere göre oldukça iyidir.

- Her bir karışım için yapılan DTA analizleri ile de tüm karışımlarda kordiyerit oluşumunun başladığı sıcaklık tespit edilmiş ve bu sonuçlar da literatürle benzerlik göstermiştir.
- Çekilen optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden karışımların mikroyapıları arasında fazla fark olmadığı ancak doğal hammaddelerle sentetik tozlardan hazırlanmış olan tozlar arasında mikroyapı olarak oldukça fark olduğu ve sentetik tozlardan elde edilen kordiyerit malzemelerin mikroyapılarının daha az geliştiği görülmüştür. Doğal hammaddelerden elde edilen kordiyerit malzemelerin mikroyapılarının ise daha yoğun ve gelişmiş olduğu görülmüştür.
- Bu çalışmada en temel problemlerden birisi de sinterlemedir. Yapılan sinterlemede sıvı faz sinterlemesi etkin olup sinterleme olayı tam olarak gerçekleşmemiştir.

Bütün bu elde edilen sonuçlar ışığında gerek doğal hammaddelerden gerekse sentetik tozlardan elde edilen ve karakterizasyonu yapılmış olan kordiyerit malzemeler elektronik devre altlığı uygulamalarında olmasa da katalitik konvertör destek malzemesi ve bunun gibi pek çok uygulama alanında rahatlıkla kullanılabilir.

7.2. Öneriler

- Daha yoğun ve gözeneksiz bir kordiyerit yapı elde etmek için sinterlemeyi kolaylaştırıcı birtakım katkıları ilave edilebilir.
- Yoğunluğu arttırmak için karışımlar öncelikle sinterleme sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutulabilirler.
- Yine karışımların parçacık boyut dağılımları ile oynayarak daha yoğun bir yapı elde edilebilir.

- Mekaniksel özelliklerini arttırmak için karışıma müllit ve zirkonya gibi farklı malzemeler ilave edilebilir. Ancak burada dikkat edilmesi gereken husus yapıya ilave edilecek malzemenin miktarının çok iyi ayarlanmasıdır. Çünkü belli bir noktadan sonra kordiyeritin daha doğrusu oluşacak yeni kompozit yapının ısı genleşme katsayısının artmasına neden olabilir. Bu zaten kordiyerit malzemelerin en önemli özelliğidir. Bu artış fazla olursa bu tür malzemeler için istenmeyen bir durumdur.

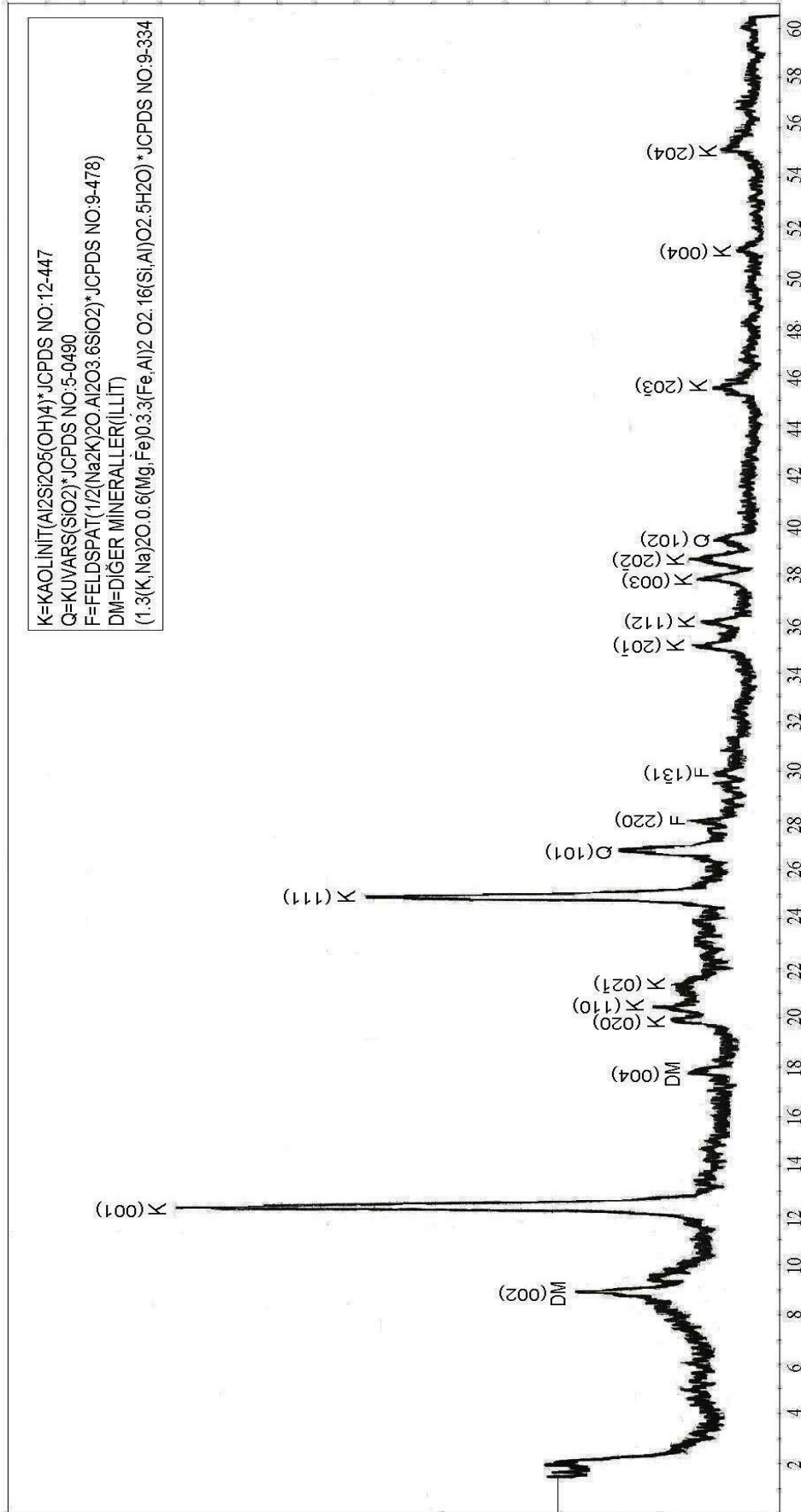
KAYNAKLAR

- [1] **Saito, S**, 1988, Advanced Ceramics, Oxford University Pres
- [2] **Barsoum, M**, 1997, Fundamentals of Ceramics, McGraw-Hill, Singapur
- [3] **Imer,K, Yener, D**, 1996, Synthesis of SiO₂, Enstatite (MgSiO₃), and Cordierite From, Isopropanol and Ethanol solutions,3.Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı,C.2, S.48-58, İstanbul
- [4] **Gonzalez, J.R, Ferret, R**, 1999, Synthesis of Cordierite Honeycomb by solid state reaction of precursor oxides, Journal of materials science, Kluwer, V.34,pp.1999-2000
- [5] **Chakraborty,A.K, Pal, D**, 1996, The Synthesis Charectarization and sintering of sol-gel cordierite ceramics for electronic applications, Journal of materials science, Chapman&Hill, V.31, pp.3995-4005
- [6] **Geçkinli, E**, 1992, İleri Teknoji Malzemeleri (1. Baskı) , İstanbul Teknik Üniversitesi Basımevi, 288 s , İstanbul
- [7] **Reed, J**, 1995, Principles of Ceramic Processing, Wiley, Newyork
- [8] **Richerson, D**, 1992, Modern Ceramic Engineering, NewCastle Library, Newyork
- [9] **Ford, W.F**, 1967, The Effect of Heat on Ceramics, Maclaren-Sons, London
- [10] **Erdoğan,M**, 2001,Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri, Nobel, C.2, Ankara
- [11] **Phil, W, Rainfort, M**, 1994, Ceramic Microstructures, Chapman-Hill, London
- [12] **Chesters, J**, 1983, Refractories production and properties, Metals Society, London
- [13] **Erdoğan, N, Yıldız, R**, 1995, Magnezit ve Bazik Refrakter Malzeme Teknolojisi, Kütahya
- [14] **Saito, S**, 1988, Advanced Ceramics, Oxford University Pres
- [15] **Ichinose, N**, 1987, Introduction to Fine ceramics.
- [16] **Mostaghaci, H**,1996, Advanced Ceramic Materials, Transtech, Key Engineering
- [17] **Toy , Ç ve Baykara,T** , 1994, 21. Yüzyılın Malzemesi Seramikler: Bilim ve Teknik Dergisi ,sayı 317, N:4, S.6-13
- [18] **Moscovite, P**, 1988, Ballistic Armor with Spall Shield Containing and Outer layer of plasticized resin, US, patent, 4.719.690
- [19] **Garvie, R.C, Hannik, R.H**, 1975, Ceramic Steel, Nature, London
- [20] **Kisi, E**,1998, Zirconia Engineering Ceramics, Transtech
- [21] www.catalliticconvertor.com

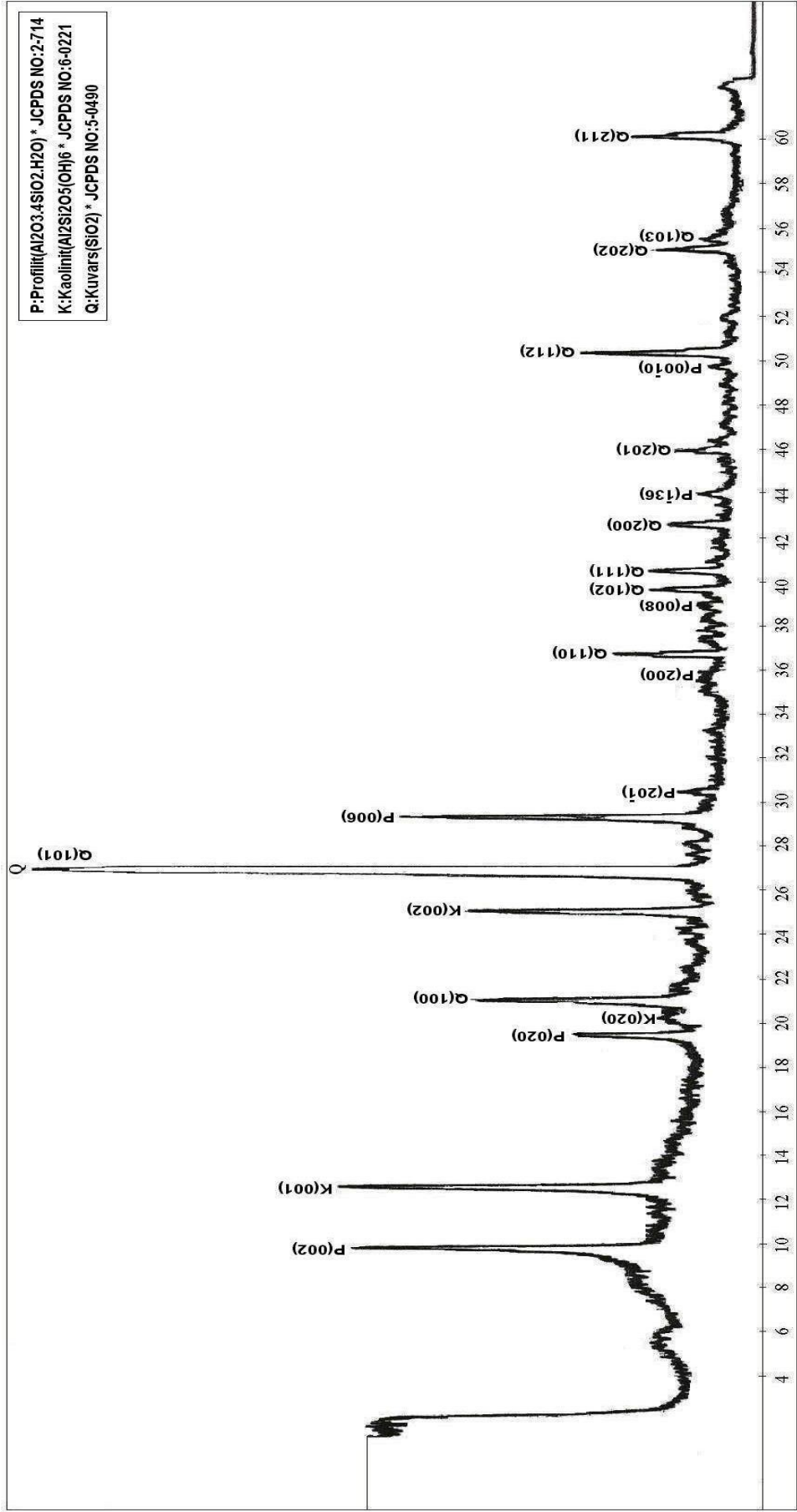
- [22] **Kingery, D, Chiang, Y**,1997, Physical Ceramics, Principles For Ceramic Science and Engineering, Wiley-Sons, Newyork
- [23] **Vincezini,P**, 1988, Fundamentals of Ceramic Engineering, Elsevier,London
- [24] **Baykara, T**, 1998, İleri Seramikler; Ulusal bir değerlendirme : Seramik Dergisi, cilt 1,N:1, S.28-32,İstanbul
- [25] **Kingery, D** , 1960, Introduction to Ceramics, Wiley-Sons, Newyork
- [25] **German, R.M**, 1989, Liquid Phase Sintering, Plenium, Newyork
- [27] **Erkmen, E**,1996 , seramiklerin faz diyagramları, ,Anadolu Ünv Yayınları, Eskişehir
- [28] www.webmineral.com
- [29] www.ferroc ceramic.com
- [30] **Arcasoy ,A**, 1983, Seramik teknolojisi, Marmara Ünv Yayınları, İstanbul
- [31] **Saha, B.P, Johnson, R**, 2001, Thermal Anisotropy in Sintered Cordierite monoliths, Materials chemistry and physics,Elsevier,V.67, pp.140-145
- [32] **Çakır, Ö.L**,1981, Production of Cordierite Ceramics from Domestic Raw Materials, ODTÜ, Y.lisans Tezi, Ankara
- [33] **Lamar and Warner**,1954, Reaction and Fired Property Studies of Cordierite Composition, Journal of American Ceramic Society,V.37,pp.602-610
- [34] **Beals and Cook**, 1952, low expansion cordierite porcelain, Journal of American Ceramic Society V.35, pp.53-57
- [35] **Sorrel, C.A**, 1960, reaction sequence and structural changes in cordierite bodies, Journal of American Ceramic Society,V.43,pp.337-43
- [36] **Mohr, W.C**, 1977, development of properties in cordierite kiln furniture, American Ceramic Society Bulletin, V.56,pp.428-30
- [37] **Singer and Singer**, 1963, industriyal ceramic,Chapman on Hall
- [38] **Thiess**, 1943, Vitriified cordierite bodies, Journal of American Ceramic Society,V. 26, pp99-102
- [39] **Lamar, R.S**, 1949, vitriified cordierite bodies with Sieralite and a new ceramic materials, Journal of American Ceramic Society, V.32, pp.163-65
- [40] **Camerucci, M.A, and Castro, M.S**, 2001, electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials, Journal of European Ceramic Society , V.21, pp.2917-23
- [41] **J. Ma, K. Liao, P. Hing**, 2000, Effect of aluminum nitride on the properties of cordierite, Journal Of Materials Science, V.35, pp. 4137 – 4141
- [42] www.keramverband.de
- [43] **Kobayashi Y , Sumi K , Kato E**, 1999, Preparation of dense cordierite ceramics from magnesium compounds and kaolinite without additives, Ceramics International V. 26,pp. 739-743

- [44] www.superiorceramic.com
- [45] www.dpt.gov.tr
- [46] **Aksay, I, and Pask J.A**, 1974, the silica –alumina system: stable and metastable equilibria at 1,0 atm , science, V.69, pp.69-71
- [47] **Geller and Insley**, 1932, thermal expansion of cordierite some silicates of elements in group II of the periodic system, Bur. Stand Journal Research, V.9, pp.35-46
- [48] **Gebler ,K.A and Wisely,H.R**, 1949, dense cordierite bodies, Journal of American Ceramic Society V.32, pp.163-166
- [49] **Basta and Said**, 1973, classification of Egyptian Talc and their utilization in the ceramic industry, Trans. Brit. Ceram. Soc, V.72, pp 63-68
- [50] **Karagedov,G and Feltz,A**,1991, preparation of cordierite ceramics by sol-gel technique, Journal of materials science,V.26, pp.6396-6400
- [51] **Awano, M and Takagi, H**, 1992,grinding effects on the synthesis and sintering of cordierite, Journal of American Ceramic Society ,V.75, pp.2535-40
- [52] **ZhiQin, B**, 1993, cordierite honeycomb ceramic for exhaust purifier application, Third Euro Ceramics,V.3, pp.1103-1106
- [53] **Winter, W**, 1997, sintering and cristalization of volume and surface modified cordierite glass powders, Journal of materials science,V.32, pp.1649-1655
- [54] **Janackovic, D.J and Jakanovic**, 1997, synthesis and formation mechanism of submicrometre spherical cordierite powders by ultrasonic spray pyrolysis, Journal of materials science, V.32, 163-68
- [55] **Camarucci M.A and Cavalieri, A.L**, 1998, slip casting of cordierite and cordierite-mullite materials, Journal of American Ceramic Society, V.18, pp.2149-57
- [56] **Kobayashi Y , Sumi K , Kato E**,1999, low temperature fabrication of cordierite ceramics from kaolinite and magnesium hydroxide mixtures with boron oxide additions, Journal of American Ceramic Society, V.82, pp.783-85
- [57] **Senguttuvan, T.D and Kalsi, H.S**, 2001,sintering behavior of alumina rich cordierite porous ceramics, materials chemistry and physics, V.67, pp.146-50
- [58] **Gusev, A. A and Avvakumov, E.G**, 2001, the effect of transition metal oxides on the strength, phase composition and microstructure of cordierite ceramics, Glass and ceramics, V.58, pp.24-26
- [59] **Synder, R**, 1996, Introduction to X-ray powder diffractometry, John Wiley& Sons Publication
- [60] **TSE standardı TS 4633**, pişmiş şekilli refrakter mamullerin porozite, su emme, görünür porozite, katı yoğunluk, hacim ağırlığı-suda kaynatma yöntemi
- [61] **ASTM Standardı ASTM C1161**, ASTM sinterlenmiş malzemenin standartları

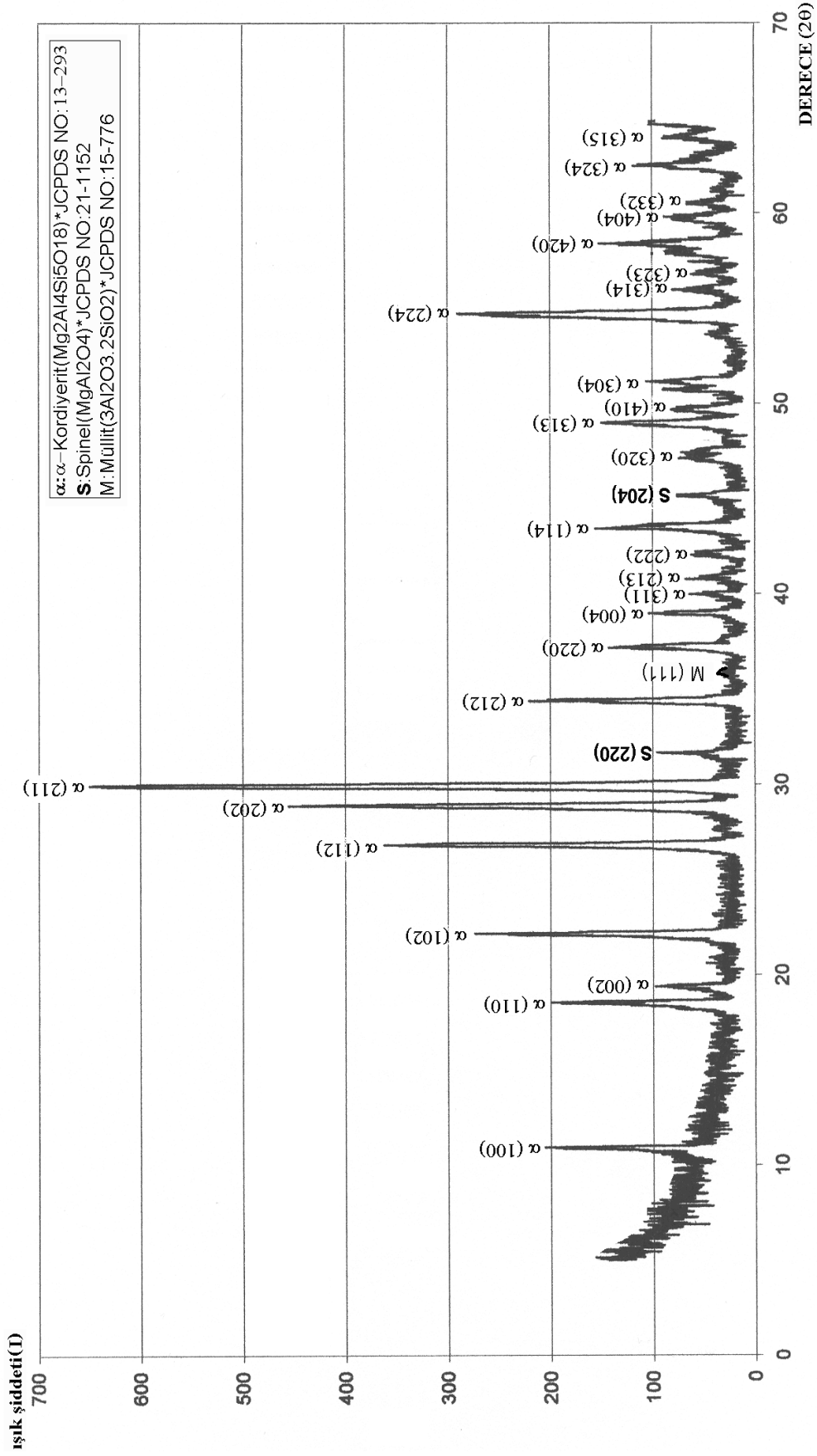
EK A



Şekil A.1. Kaolenin XRD diyagramı grafiği



Şekil A2. Pirofilitin XRD diyagramı grafiği

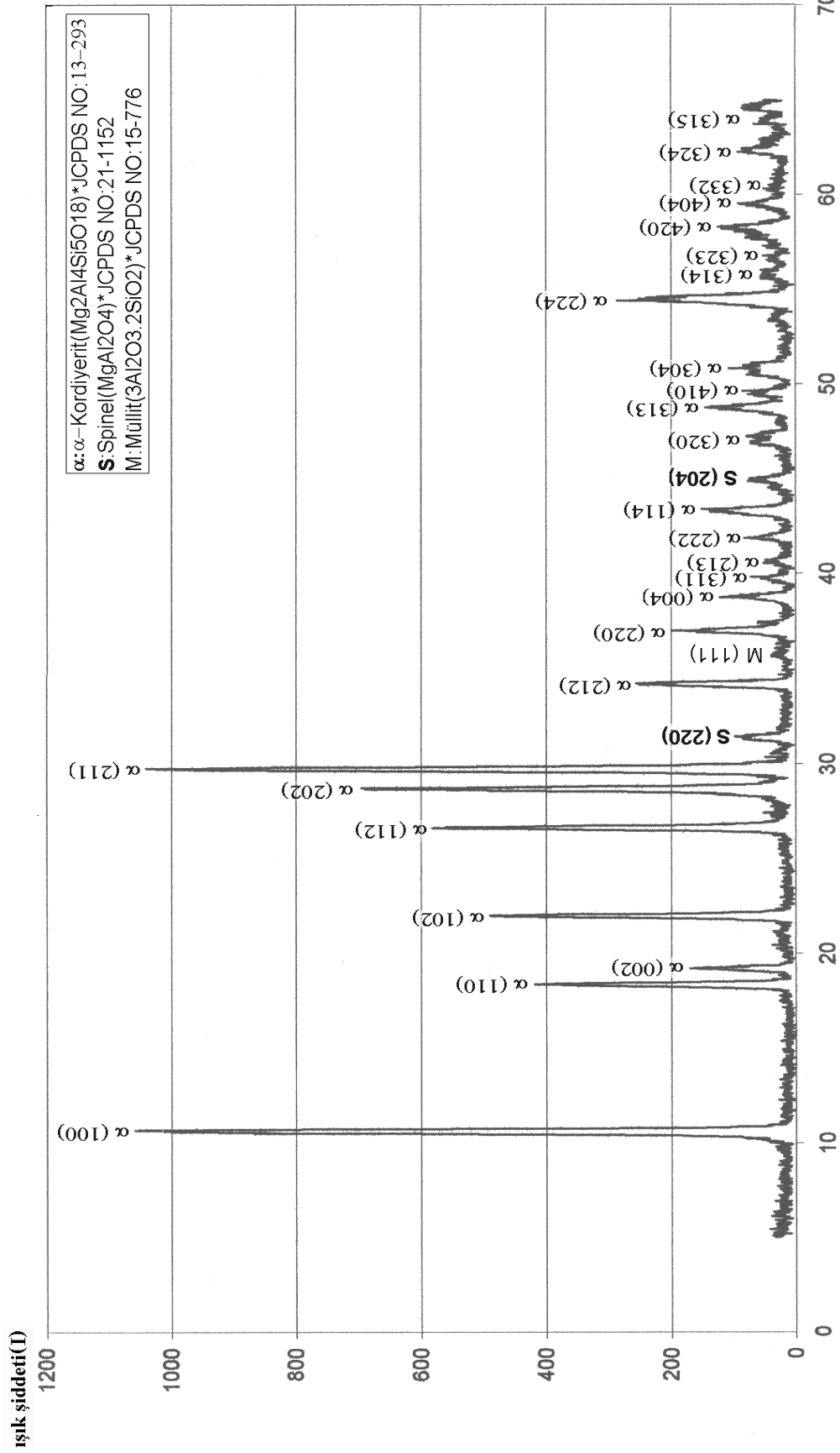


EKB

DH(2)

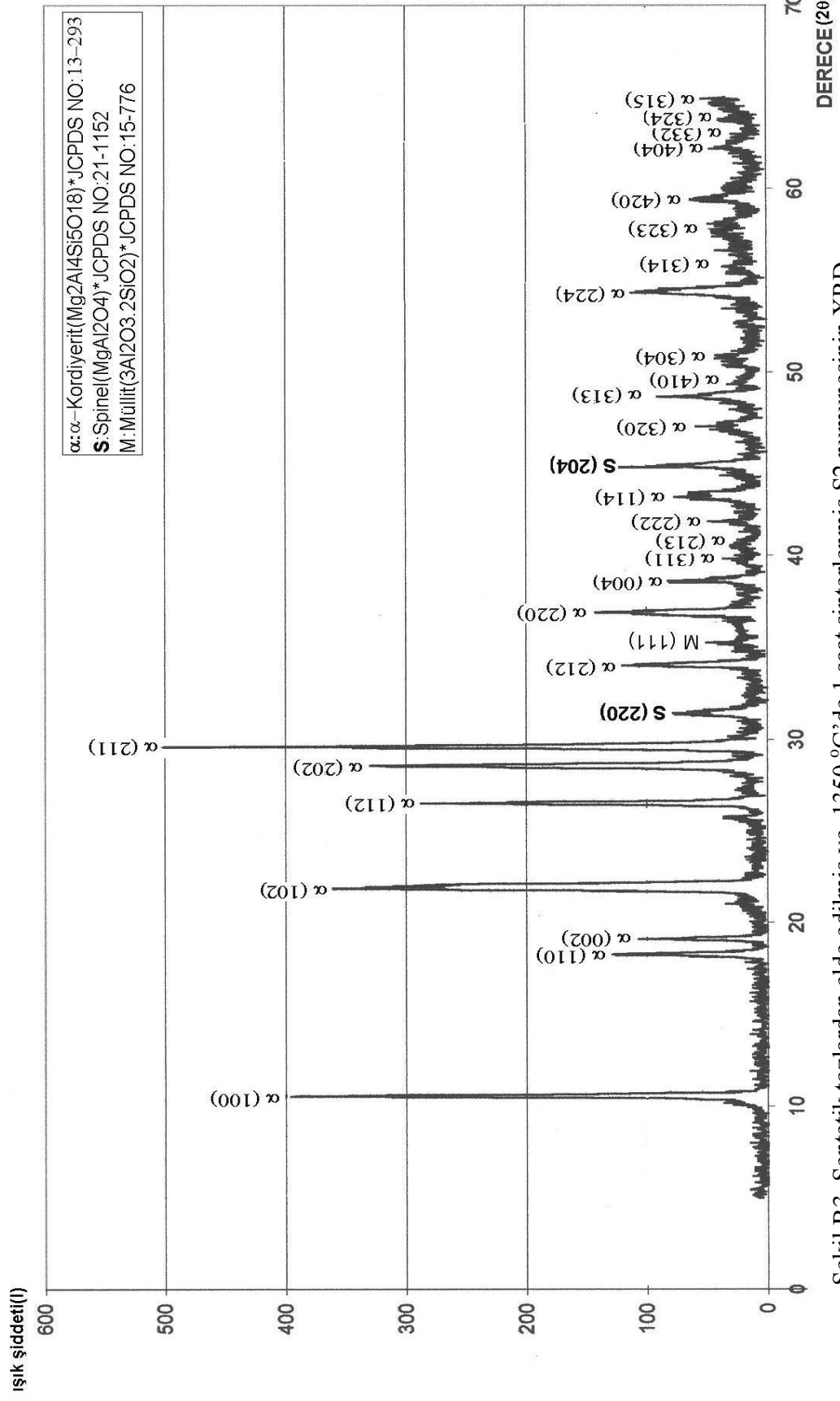
50

Şekil A4. Sinter malzemenin XRD difraksiyon analizi grafiği

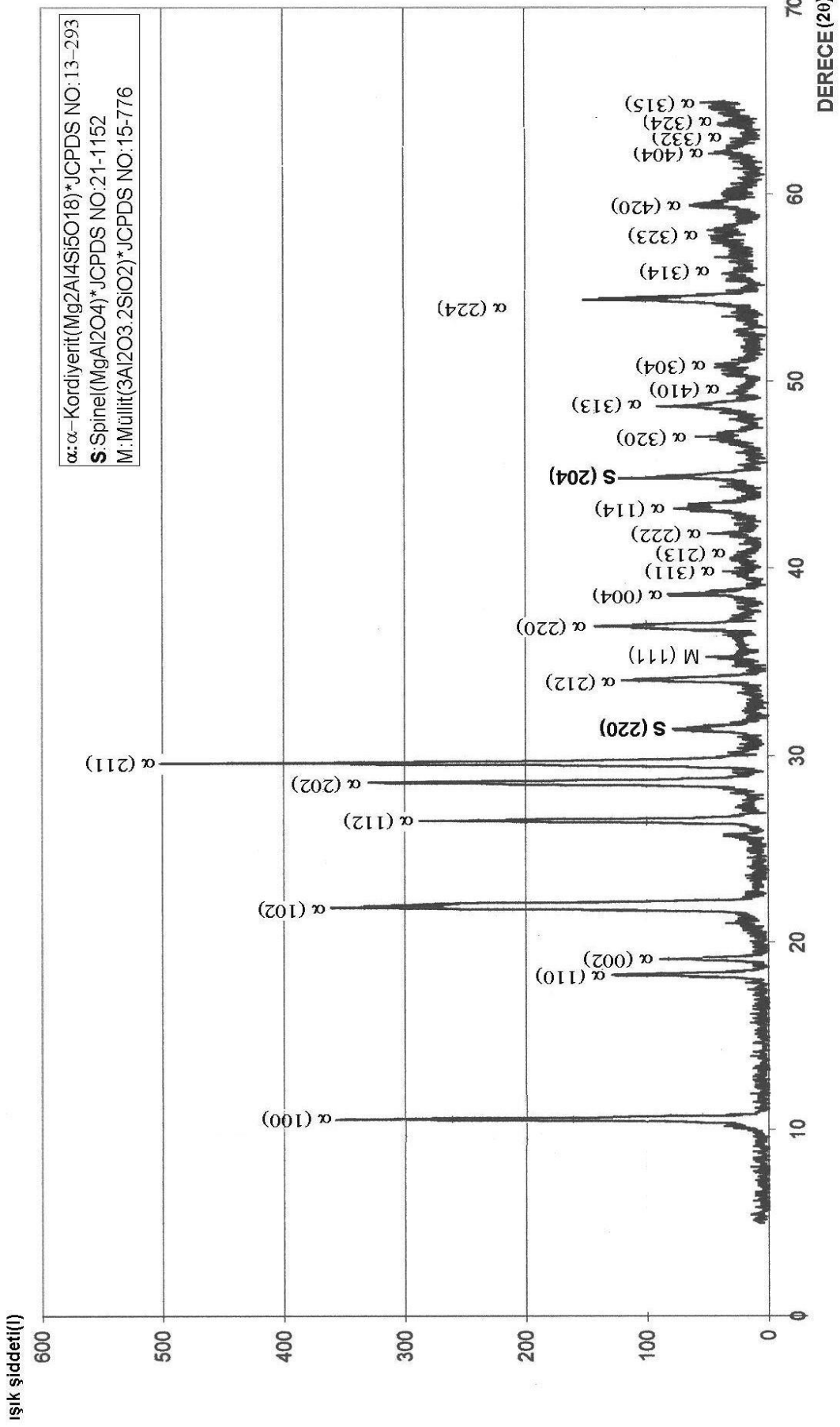


Şekil B1. Doğal hammaddelerden yapılmış ve 1350 °C'de 1 saat sinterlenmiş D2 numunesinin XRD diyagramı

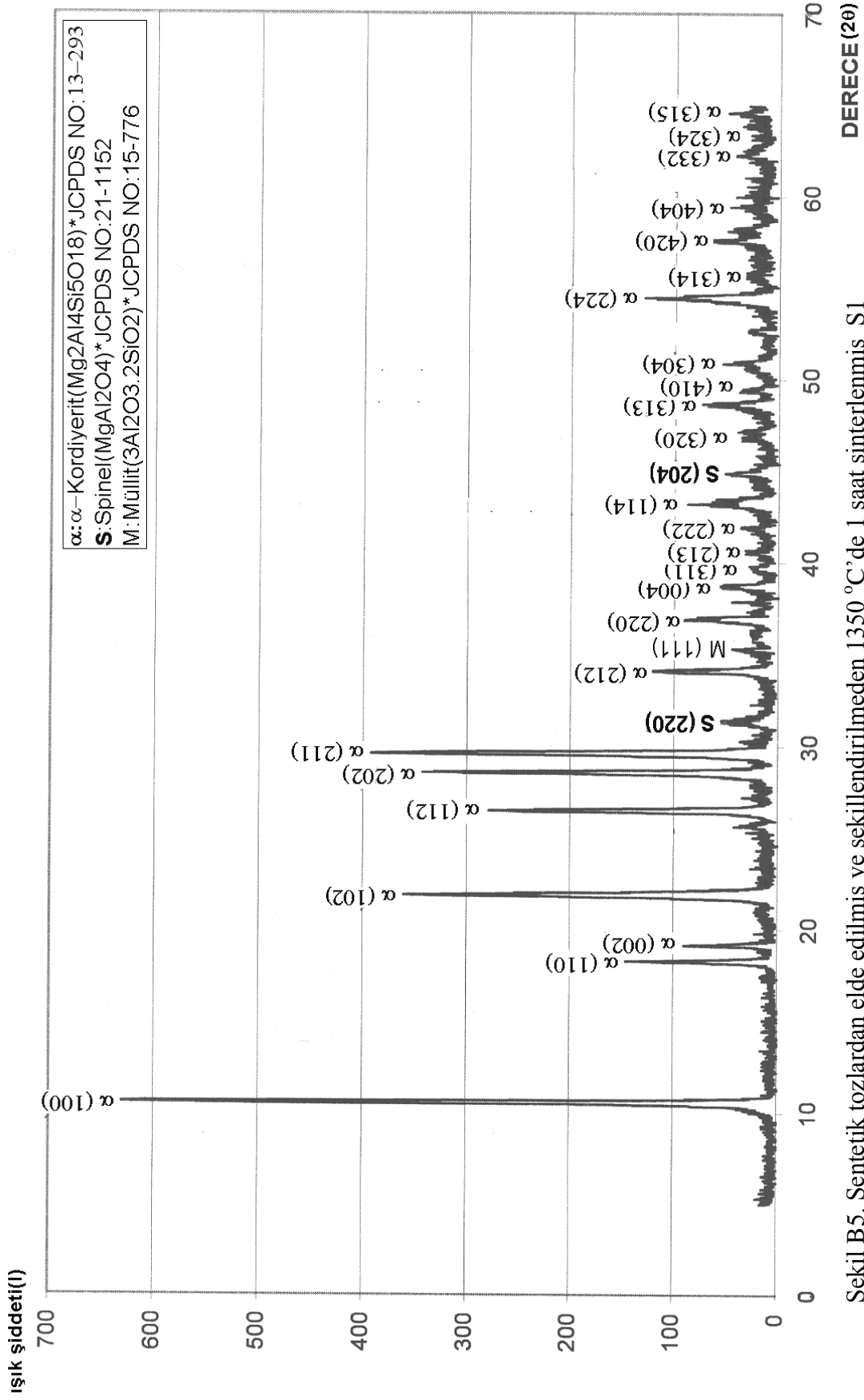
Şekil B2. Doğal hammaddelerden yapılmış ve 1350 °C'de 1 saat sinterlenmiş D3 numunesinin XRD diyagramı



Şekil B3. Sentetik tozlardan elde edilmiş ve 1350 °C'de 1 saat sinterlenmiş S2 numunesinin XRD diyagramı



Şekil B4. Sentetik tozlardan elde edilmiş 1350 °C'de 1 saat sinterlenmiş S3 numunesinin XRD diyagramı



Şekil B5. Sentetik tozlardan elde edilmiş ve şekillendirilmeden 1350 °C'de 1 saat sinterlenmiş S1 Karışımının XRD diyagramı

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Denizli Tavas'ta doğdu. İlköğrenimini Denizli Atalar İlköğretim okulunda ve orta öğrenimini Denizli Atatürk İlköğretim okulunda tamamladı. 1993 yılında Denizli Lisesi'ni bitirdi. 1994 yılında Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği bölümünü kazandı. 1998 yılında buradan bölüm ikincisi olarak mezun oldu ve Seramik mühendisi ünvanını elde etti. 1998 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalı Seramik yüksek lisans programını kazandı. 1998-1999 yılları arasında İ.T.Ü. yabancı diller okulunda İngilizce hazırlık programını başarıyla bitirdi. 1999 yılında yüksek lisans derslerine başladı. Şu anda yüksek lisans tez çalışması yapmaktadır.