

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞERİT DÖKÜM İLE ŞEKİLLENDİRİLEN KORDİYERİT-
ANORTİT ESASLI SERAMİK BÜNYEYE MÜLLİT FİBER
İLAVESİNİN MEKANİK VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE
ETKİSİ**

**APTULLAH KARAKAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2015**

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞERİT DÖKÜM İLE ŞEKİLLENDİRİLEN
KORDİYERİT-
ANORTİT ESASLI SERAMİK BÜNYEYE
MÜLLİT FİBER İLAVESİNİN
MEKANİK VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLER
ÜZERİNE ETKİSİ**

**APTULLAH KARAKAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI
PROF.DR. AHMET ÇAPOĞLU**

**GEBZE
2015**

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

MECHANICAL AND DIELECTRICAL
INFLUENCE OF MULLITE FIBER
REINFORCEMENT ON CORDIERITE-
ANORTHITE CERAMIC STRUCTURE WHICH
IS PRODUCED BY TAPE CASTING METHOD

APTULLAH KARAKAŞ
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. AHMET ÇAPOĞLU

GEBZE
2015



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12 / 10 / 2015 tarih ve 2015 / 62 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 14 / 10 / 2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Aptullah KARAKAŞ'nun tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU

ÜYE

: Doç. Dr. Yücel GENÇER

ÜYE

: Doç. Dr. Osman ÖZTÜRK

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada sulu şerit döküm yöntemi ile kordiyerit esaslı seramik malzeme ve mullit fiber katkılı kordiyerit esaslı seramik kompozit malzeme üretilmiştir. Üretilen şeritler ile hem ağırlıkça % 20 mullit fiber katkılı tabakalı kompozit bir yapı şeklinde ve hem de fiber ilavesi olmadan 30 MPa basınçta preslenmiştir. Mullit kristallerinin fiber şekline getirilme işlemi tamamen laboratuvar ortamında yapılmıştır. Sinterleme işlemi 1340 °C sıcaklıkta 2 s boyunca sıvı faz sinterleme ile olmuştur. Sinterleme sonrası XRD analizinde kordiyerit fazının yanında ikincil bir anortit fazının olduğu tespit edilmiştir. Sıvı faz sinterleme ile kordiyerit-anortit seramiği ve mullit fiber katkılı kordiyerit-anortit seramik kompozit malzemesi herhangi bir deformasyona uğramadan sinterlenebilmiştir. SEM görüntülerinde mikron mertebelerde yoğun ve homojen bir kordiyerit-anortit seramik bünyesi olduğu gözlemlenmiştir. Kordiyerit-anortit seramik bünyesinin elastik modülüs, kırılma mukavemeti, Vickers sertlik, kırılma tokluğu, ısıl genleşme katsayısı, dielektrik sabiti, dielektrik kayıp tanjantı, elektriksel iletkenlik ve özdirenç karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Mullit fiber katkılı kordiyerit-anortit seramik kompozit malzemesinin ise elastik modülüs ve kırılma mukavemeti karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Yapılan bu karakterizasyon işlemlerinden alınan sonuçlar; kordiyerit-anortit seramik bünyesinin elastik modülüs 121 GPa, kırılma mukavemeti 90 MPa, Vickers mikrosertlik 820 HV, kırılma tokluğu 2,1 MPa.m^{1/2}, ısıl genleşme katsayısı 600 °C sıcaklıkta 4,0 x 10⁻⁶ C⁻¹, 600 °C-800 °C sıcaklık aralığında ise 2,68 x 10⁻⁶ C⁻¹, dielektrik sabiti 1 MHz'de oda sıcaklığında 4,5, 300 °C sıcaklıkta 8,5, dielektrik kayıp tanjantı oda sıcaklığında 0,0015, 300 °C sıcaklıkta 0,005 ve elektriksel iletkenlik oda sıcaklığında 7-7,5 x 10⁻⁶ S/cm, 250 °C sıcaklıkta ise 7,5-8 x 10⁻⁶ S/cm ve özdirenç 2,11 x 10¹¹ Ω.m, mullit fiber katkılı kordiyerit-anortit seramik kompozit malzemesinin elastik modülüsü 106 GPa ve kırılma mukavemeti 60 MPa olarak tespit edilmiştir. Tüm bu sonuçlara göre oluşan anortit fazı kordiyeritin özelliklerini kötü yönde etkilemediği tespit edilmiştir, fakat mullit fiber katkısı beklenenin aksine mekanik özellikleri düşürmüştür.

Anahtar Kelimeler: Anortit, kordiyerit, seramik devre altlığı, seramik kompozit, şerit döküm.

SUMMARY

In this thesis, influence of mullite fiber reinforcement in mechanical and dielectrical properties of cordierite-anorthite ceramic structure. The mullite fibers were produced in our laboratory. First, tape casting method was applied to raw materials which would react in-situ to cordierite-anorthite during sintering in order to produce mullite fiber reinforcement composite by adding mullite fibers between thick ceramic films. Second, mechanical characterization of cordierite based ceramic material and 20wt% mullite fiber reinforcement cordierite based ceramic material. These results; 106 GPa elastic modulus and 60 MPa flexural strength of mullite fiber reinforcement cordierite based ceramic material, 121 GPa elastic modulus, 90 MPa flexural strength, 820 HV hardness and 2,1 MPa.^{1/2} fracture toughness of cordierite based ceramic material. There is also fact that application of cordierite based ceramic material as electrical substrate material were searched. Because of this, thermal expansion coefficient, dielectric constant, dielectric loss tangent, electrical conductivity and resistivity were measured. These results are; thermal expansion coefficient is $4,0 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ between 25 °C-600 °C and $2,68 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ between 600 °C-800 °C, dielectric constant is 4,5 and dielectric loss tangent is 0,0015 at 1 MHz and room temperature but at 300 °C, dielectric constant is 8,5 and dielectric loss tangent is 0,005 at 1 MHz. Electrical conductivity is $7-7,5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ at room temperature and is $7,5-8 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ at 250 °C and resistivity is $2,11 \times 10^{11} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$. On the other side, ceramic composite materials which include 20wt% mullite fibers were produced, afterwards were matched with cordierite-anorthite ceramics about mechanical properties. The results of elastic modulus and flexural strength of ceramic composite material are 106 GPa and 60 MPa, respectively. According to those results, mullite fiber reinforcement into cordierite-anorthite ceramics unlikely decreased mechanical properties.

Key Words: Anorthite, cordierite, ceramic electrical substrate materials, ceramic composites, tape casting.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması sırasında ‘‘Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)’’ tarafından ‘‘Öncelikli Alanlar’’ kapsamında ‘‘Doktora Teővik Bursu’’ ile desteklendiğimden dolayı bu kuruma teőekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez çalıőmam süresince bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, fikirlerini ve görüşlerini paylaşan danışman hocam Prof.Dr. Ahmet ÇAPOĞLU’na desteklerinden ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Tez çalıőmam süresince her aşamada yanımda olan, fikir ve destek veren doktora öğrencisi Ali Sabri BERKEM’e teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans eğitim dönemimde de maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme destekleri ve fedakarlıkları için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.2. Çalışmanın amacı	2
1.3. Literatür Araştırması	3
2. TEORİK BİLGİLER	7
2.1. Kordiyerit Hakkında Genel Bilgiler	7
2.1.1. Mekanik Özellikleri	8
2.1.2. Isıl Özellikleri	9
2.1.3. Elektriksel Özellikleri	10
2.2. Anortit Hakkında Genel Bilgiler	11
2.3. Mullit Hakkında Genel Bilgiler	12
2.4. Şerit Döküm Hakkında Genel Bilgiler	13
3. MALZEME VE METHOD	15
3.1. Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri	15
3.1.1. Pirofilit	15
3.1.2. Wollastonit	15
3.1.3. Magnezyumlu kil	16
3.1.4. Alumina	16
3.2. Hammaddelerin Hazırlanması	16
3.3. Zeta Potansiyeli Ölçümü	17
3.4. Tane Boyutu Analizi	17

3.5. Döküm Çamrunun Hazırlanması	17
3.6. Sedimentasyon ve Viskozite Analizleri	19
3.7. Şerit Döküm	20
3.8. TG/DTA Analizi	21
3.9. Şeritlerin Preslenmesi	21
3.10. XRD Analizi	21
3.11. SEM ve SEM-EDS Analizleri	21
3.12. Sinterleme İşlemi	22
3.13. Bulk Yoğunluk, Porozite ve Su Emme Ölçümleri	23
3.14. Mekanik Karakterizasyon	23
3.14.1. Elastik Modülüs Ölçümü	23
3.14.2. Kırılma Mukavemeti Ölçümü	24
3.14.3. Mikrosertlik ve Tokluk Ölçümü	24
3.15. Isıl Genleşme Ölçümü	26
3.15. Elektriksel Özellikler Ölçümü	26
3.15.1. Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Tanjant Ölçümü	26
3.15.2. Elektriksel İletkenlik ve Özdirenç Ölçümü	27
4. DENEYSEL SONUÇLAR	28
4.1. Kullanılan Hammaddelerin XRD Analizleri	28
4.1.1. Pirofilitin XRD Analizi	28
4.1.2. Wollastonitin XRD Analizi	28
4.1.3. Magnezyumlu Kilin XRD Analizi	29
4.1.4. Aluminanın XRD Analizi	30
4.2. Zeta Potansiyeli ve Tane Boyutu Ölçümü	30
4.3. Sedimentasyon ve Viskozite ölçümleri	32
4.4. TG/DTA Analizi	33
4.5. Bulk Yoğunluk, Porozite ve Su emme Ölçümleri	33
4.6. XRD Analizi	34
4.7. SEM ve SEM-EDS Görüntüleri	34
4.8. Isıl Genleşme Katsayısı Ölçümü	53
4.9. Elektriksel Özellikler	53
4.9.1. Dielektrik sabiti ve Kayıp Tanjant	53
4.9.2. Elektriksel İletkenlik	54
4.9.3. Özdirenç	54

4.10. Mekanik Karakterizasyon	56
4.10.1. Elastik Modulus Ölçüm Sonuçları	56
4.10.2. Kırılma Mukavemeti Ölçüm Sonuçları	56
4.10.3. Vickers Sertlik ve Kırılma Tokluğu Ölçüm Sonuçları	57
5. YORUMLAR	58
6. SONUÇLAR	63
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	67

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar Kısaltmalar

°C	: Santigrat derece
°K	: Kelvin derece
ϵ	: Dielektrik sabiti
α	: Termal genleşme katsayısı
d	: Yoğunluk
g	: Gram
Å	: Angstron
V	: Hacim
mm	: Milimetre
μm	: Mikrometre
cal	: Kalori
XRD	: X ışınları kırınımı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDS	: Enerji dağılım spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ üçlü faz diyagramı	8
2.2: Kordiyeritin yöne bağlı termal genleşme katsayısı	10
2.3: Kordiyeritin kristal sistemi	10
2.4: CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ üçlü faz diyagramı	11
2.5: Al ₂ O ₃ -SiO ₂ ikili faz diyagramı	12
2.6: Sürekli olmayan şerit döküm yöntemi	14
2.7: Sürekli şerit döküm yöntemi	14
3.1: Şerit döküm prosesi	18
3.2: Şerit döküm cihazı	20
3.3: Şerit döküm örneği	20
3.4: Sinterleme işlemindeki sıcaklık-zaman grafiği	22
3.5: Vickers darbe görüntüsü ve darbe sonrası oluşan iz	25
4.1: Pirofilit hammaddesinin XRD deseni	28
4.2: Wollastonit hammaddesinin XRD deseni	29
4.3: Magnezyumlu kil hammaddesinin XRD deseni	29
4.4: Alumina hammaddesinin XRD deseni	30
4.5: Şerit döküm çamurunun zeta potansiyeli-pH grafiği	31
4.6: Şerit döküm çamurunun tane boyutu-yüzde hacim grafiği	31
4.7: Şerit döküm çamurunun sedimentasyon yüksekliği-zaman grafiği	32
4.8: Şerit döküm çamurunun dönme hızına bağlı görünür viskozite ve kayma gerilimi değişimi.	32
4.9: Şerit döküm ile üretilmiş seramik şeritlerin TG/DTA analiz sonucu	33
4.10: Kordiyerit-anortit seramiğinin XRD deseni	34
4.11: Kordiyerit-anortit seramik malzemesinin farklı büyütmelemlerde alınan SEM görüntüleri.	35
4.12: Kordiyerit-anortit seramik malzemesinin farklı büyütmelemlerde alınan SEM görüntüleri.	35
4.13: Kordiyerit-anortit seramiğinin SEM görüntüsü.	37
4.14: Şekil 4.13'deki SEM görüntüsünde belirtilmiş olan 1 ve 2 numaralı	38

bölgelerin SEM-EDS spektrumları.	
4.15: Şekil 4.13'deki SEM görüntüsünde belirtilmiş olan 3 ve 4 numaralı bölgelerin SEM-EDS spektrumları.	39
4.16: Şekil 4.13'deki SEM görüntüsünde belirtilmiş olan 5 numaralı bölgenin SEM-EDS spektrumu.	40
4.17: Mullit fiberinin farklı büyütmelelerde alınan SEM görüntüleri.	40
4.18: Mullit fiberinin SEM görüntüsü.	42
4.19: Şekil 4.18'deki SEM görüntüsünde belirtilmiş olan bölgelerden 1 numaralı bölgenin SEM-EDS spektrumu.	42
4.20: Şekil 4.18'deki SEM görüntüsünde belirtilmiş olan bölgelerden 2 ve 3 numaralı bölgelerin SEM-EDS spektrumları.	43
4.21: Şekil 4.18'deki SEM görüntüsünde belirtilmiş olan bölgelerden 4 ve 5 numaralı bölgelerin SEM-EDS spektrumları.	44
4.22: Mullit fiber takviyeli seramik matrisli kompozitin farklı büyütmelelerde SEM görüntüleri.	45
4.23: Mullit fiber takviyeli seramik matrisli kompozitin SEM görüntüsü.	46
4.24: Şekil 4.23'deki SEM görüntüsünde belirtilmiş olan bölgelerden 1 ve 2 bölgenin SEM-EDS spektrumu.	47
4.25: Şekil 4.23'deki SEM görüntüsünde belirtilmiş olan bölgelerden 3 ve 4 numaralı bölgelerin SEM-EDS spektrumları.	48
4.26: Şekil 4.23'deki SEM görüntüsünde belirtilmiş olan bölgelerden 5 ve 6 numaralı bölgelerin SEM-EDS spektrumları.	49
4.27: Termal dağlanmış kordiyerit-anortit seramiğinin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.	52
4.28: Termal dağlanmış kordiyerit-anortit seramiğinin SEM-EDS mapping analizi	52
4.29: Kordiyerit-anortit seramiğinin sıcaklığa bağlı ısıl genleşme değişim grafiği.	53
4.30: Kordiyerit-anortit seramiğinin farklı sıcaklıklarda frekansa bağlı dielektrik sabiti.	54
4.31: Kordiyerit-anortit seramiğinin farklı sıcaklıklarda frekansa bağlı dielektrik kayıp tanjantı.	54
4.32: Kordiyerit-anortit seramiğinin farklı sıcaklıklarda frekansa bağlı elektriksel iletkenlik değerleri.	55

4.33: Kordiyerit-anortit seramiğinin oda sıcaklığında gerilim-akım grafiğı.	55
4.34: Kordiyerit-anortit seramiğinin mikrosertlik ölçümünde oluşan Vickers izi ve çatlakların optik mikroskopta görüntüsü.	58

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Kordiyerit seramiğinin mekanik özellikleri	9
2.2: Kordiyerit seramiğinin termal özellikleri	9
2.3: Kordiyeritin elektriksel özellikleri	11
3.1: Karışımı oluşturan hammedelerin bileşimleri	16
3.2: Kordiyerit-Anortit seramik bünyesinin oluşumu için gerekli hammadde reçetesi	17
3.3: Şerit döküm çamurunu oluşturan seramik toz, su ve kimyasalların ağırlıkça oranları	18
4.1: Bulk yoğunluk, porozite ve su emme değerleri	34
4.2: Elastik modülüs ölçüm sonuçları	56
4.3: Kırılma mukavemeti sonuçları	56
4.4: Sertlik ve kırılma tokluğu değerleri	57

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Kompozit malzemeler nispeten yeni bir alan olup, 2. Dünya savaşı esnasında mevcut geleneksel malzemelerin tek başlarına teknoloji karşısında belli ihtiyaçlara cevap veremez hale gelmesi ile başlamış ve o zamandan beri bu malzemelerin üretimi ve mekanik özellikleri üzerine araştırma ve geliştirme faaliyetleri genişleyerek devam etmiştir ve etmektedir. Bu kompozit malzemeler belirli uygulama alanları için mekanik, ısıl ve elektriksel özellikleri arttırmak amacıyla iki yada daha fazla malzemenin öznel biçimlerde bir araya getirilmesi ile oluşan malzemelerdir [Sahin, 2008].

Termal, elektriksel ve mekanik özellikleri dolayısıyla çoğunlukla kompozit üretiminde kullanılmak üzere pek çok araştırmaya konu olan seramik malzemelerden bir tanesi olan kordiyerit, ilk defa Fransız Maden Mühendisi Jeolog Pierre Louis Antoine Cordier tarafından 19. yüzyılın başlarında keşfedilmiştir. Kimyasal formülü $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ şeklinde olan kordiyerit, doğal olarak oluşan bir mineral olmasına rağmen ticari kullanımına uygun saflıkta olanlar doğada nadiren bulunur. Dünyada bulunan kordiyerit rezervlerinin ihtiyacı karşılayacak miktarda olmamasından dolayı kordiyeritin sentezlenerek kullanılması yaygındır [Arslan, 2011].

Kordiyerit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) seramik malzemesinin düşük ısıl genleşme sabiti, yüksek termal şoka dayanımı, yüksek sıcaklıklarda kullanılabilme kabiliyeti, yüksek sıcaklıklarda kimyasal kompozisyonunu koruyabilme kabiliyeti, düşük dielektrik sabiti ve yüksek dirençliği gibi üstün özellikleri vardır [Cavalieri, 2001]. Bu gibi önemli özelliklerinden dolayı, güneş panellerinde ısı depolama malzemesi olarak, gaz türbinlerinde ısı değiştiricisi olarak ve hızlı pişirim fırınlarında refrakter malzeme olarak kullanılabilir. Kordiyerit seramiklerin sıklıkla kullanıldığı diğer uygulamalardan birkaçı da dielektrik özelliğinden dolayı elektrik porselenleri ve elektrik devre altlığı olarak, düşük ısıl genleşme özelliğinden dolayı otomobillerde egzoz gaz kontrolü için katalitik konverteri olarak, yüksek sıcaklığa dayanım özelliğinden dolayı endüstriyel fırınlarda yalıtım ve istif malzemesi olarak kullanılabilmesidir [Goren et al., 2006].

Kordiyeritin sentezlenmesine ilişkin literatürde yapılmış birçok yöntem bulunmaktadır. Kordiyerit stokiyometrisine uygun oranlarda alüminyum, silisyum ve magnezyum oksitlerinin uygun sıcaklıkta katı hal reaksiyonu ile kordiyerit seramiği üretilmektedir. Kordiyerit bileşimine uygun oranlarda oluşturulan hammaddelerin katı hal sinterlenmesi veya sıvı faz sinterlenmesi ile kordiyerit seramiği üretilir. [Hodge, 1989], [Rankin and Merwin, 1918]. Bu çalışmalarda hammaddeden kordiyerit fazını elde etmek için genelde talk $Mg_3(SiO_5)_2OH_2$, kil $Al_2(SiO_5)(OH)_4$, kaolin ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), magnezit ($MgCO_3$), alumina (Al_2O_3) ve kuvars (SiO_2) gibi hammaddeler kullanılır, ancak özelliklerin iyileştirilmesi, geliştirilmesi ve kullanım alanını arttırmak adına B_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) ve NiO gibi katkıların kordiyerit malzemesini nasıl etkilediğine dair çalışmalar literatürde mevcuttur [Zhou et al., 2012], [Wu et al., 2013].

Kordiyerit seramiğinin önemli bir dezavantajı vardır ve bu dezavantaj, kordiyerit seramiğinin sinterlenme zorluğudur. Sinterlenme sıcaklığına gelindiğinde yoğunluk oluşumundan önce ani bir şekilde sıvı faz gelişerek yapı ve stokiyometri bozulur. Bunun sebebi, kordiyerit fazının $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ üçlü sisteminde fazla miktarda ötektik ve peritektik noktaları ile çevrelenen bir bölgede olması ve bu ötektik ve peritektik noktalardaki reaksiyon sıcaklıklarının birbirlerine çok yakın olmasıdır.

1.2. Çalışmanın Amacı

Önerilen yüksek lisans tez çalışmasındaki amaç; yüksek yoğunluklu kordiyerit esaslı seramik malzeme üretmek, üretilen bu kordiyerit esaslı seramik malzemesine fiber şeklinde çekilecek mullit kristalleri ilavesinin mekanik özellikler üzerine etkisini araştırmak ve kordiyerit esaslı seramiğin elektrik devre altlığı olarak kullanılabilirliğini araştırmaktır. Kordiyerit, bilinen mineraller içinde görece en düşük ısı genleşme katsayısına sahiptir. Bu özellik kordiyerit esaslı seramiklerin ısı şoklarına karşı dirençli olmalarını sağlarlar. Ancak, kordiyerit seramiğinin sinterleme sıcaklık aralığı çok dar olduğundan ve bu sıcaklığa ulaştığında seramik bünyesinde yüksek oranda sıvı fazı geliştiğinden dolayı ürünün şekil bütünlüğünün bozulmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada amaçları yerine getirebilmek için yapılması hedeflenen uygulamalar; sinterleme esnasında yüksek yoğunluk kazanabilmesi için

sıvı faz oluşturmak, oluşturulan sıvı faz sayesinde yoğun bir kordiyerit esaslı seramik malzeme üretmek, bu sıvı fazı kontrol ederek seramik bünyeyi deforme etmemek ve oluşturulan sıvı fazın anortit olarak kristallenmesini sağlamaktır. Oluşturulan sıvı fazın anortit olarak kristallenmesini sağlamaktaki sebep ise anortit seramiğininde ısıl genişleme katsayısı kordiyerit seramiği gibi düşük olmasıdır. Böylelikle yoğun bir kordiyerit esaslı seramik malzeme üretilmiş ve düşük ısıl genişleme özelliğinden taviz verilmemiş olur. Aynı şekilde bu kordiyerit esaslı seramik malzemeye yaş halde iken fiber halindeki mullit malzemesi takviyesi yaparak sinterleyebilmek ve oda sıcaklığında mekanik özelliklerini arttırabilmek bu çalışmanın amaçları arasında yer almaktadır.

1.3. Literatür Araştırması

Bu bölümde literatürde mevcut olan kordiyerit esaslı seramik malzemelerin üretilmesi ve karakterizasyonu hakkında benzer yayın örnekleri verilmiştir.

James D.Hodge kordiyerit-mullit esaslı seramik bünyesinin üretilineceğini araştırmıştır. Çalışmada MgO, Al₂O₃ ve SiO₂ tozlarını karıştırdıktan sonra aseton ilave edilerek değirmende bir gün boyunca döndürülmüştür ve ardından kurutulduktan sonra 1300° C'de 10 saat boyunca kalsine edilerek kordiyerit tozu üretilmiştir. Üretilen kordiyerit tozları tek eksenli pres ile 34,5 Mpa basıncında ve izostatik pres ile 413,7 MPa basıncında sırayla preslenmişlerdir. 1450°C, 1465°C, 1470°C ve 1490 °C sıcaklıklarındaki her bir sıcaklıkta 2 s sinterleme işlemleri yapılmıştır. 1450°C ve 1465 °C sıcaklıklarında herhangi bir yoğunluk gözlemlenmemiştir. 1470°C sıcaklıkta 2 s boyunca sinterlenen numunede % 83 yoğunluk ve 1490°C sıcaklıkta 2 s boyunca sinterlenen numunede % 96 yoğunluk gözlemlenmiştir [Hodge, 1989].

M.A. Camerucci ve A.L. Cavalieri, kordiyerit-mullit seramik kompozitinin Vickers mikrosertlik yöntemi ile mekanik özelliklerini belirlemişlerdir. Çalışmalarında hazır kordiyerit tozu ile hazır mullit tozu belli oranlarda karıştırılarak farklı numuneler hazırlanmıştır. Karışımların farklı kordiyerit ve mullit oranları ile hazırlandığı gibi farklı tane boyutlarında ve dağılımlarında da hazırlanmışlardır. İnce tane, orta tane ve kaba tane olarak üç sınıfa ayrılmış ve kordiyerit-mullit oranına ince/orta, orta/kaba ve ince/kaba gibi kombinasyonlar ile seramik bünyeler

hazırlanmışlardır. Hazırlanan numunelerin Vickers mikrosertlik yöntemi ile sertlikleri, toklukları ve elastik modülüs değerleri ölçülmüştür. Çalışmadaki amaç, kordiyerit-mullit kompozit seramik malzemesinin en iyi mekanik özelliklere sahip optimum oranını bulmak ve bu en iyi mekanik özellik gösteren kompozisyonun tane boyutu ve dağılımını belirlemektir. Hazırlanan kordiyerit ve mullit tozları 20 MPa basıçta tek yönlü preslenmişlerdir ve ardından 1450 °C'de sinterlenmişlerdir. Sonuçlar incelediğinde yapıdaki mullit oranının artmasıyla yapının sertliğinin, elastik modülünün ve kırılma tokluğunun arttığı gözlemlenmiştir. [Camerucci, 2001].

Zhou ve arkadaşları, andaluzit, kaolin ve talk hammaddeleri ile kordiyerit seramiği üretmeyi ve ürettikten sonra solar termal depolama malzemesi olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Farklı oranlarda andaluzit, kaolin ve talk içeren numuneler hazırlanmış ve en uygun oranlara sahip kompozisyonun % 70 andaluzit, % 13 kaolin ve % 13 talk yüzdelerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu karışım oranı 1400 °C sıcaklıkta sinterlendiğinde kordiyerit seramiği üretilebilmiştir. Üretilen kordiyerit seramiğinin ısı şok direnci deneyi yapılmıştır. Termal şok direnci ölçümü numunelerin 1200 °C sıcaklık değerine aniden koymak suretiyle 20 dk bekletilmiştir ve ardından fırından çıkartılıp oda sıcaklığında 20 dk bekletilmiştir. Kordiyerit seramiği 30 defa bu döngüye dayanabilmiştir. [Wu et al., 2013].

Gören, Göçmez ve Özgür, doğal hammaddeler kullanarak ikincil fazlardan arındırılmış kordiyerit seramik elde etmek amacıyla talk, uçucu kül, ergimiş silika ve alümina tozlarından karışım oluşturup 1300, 1350 ve 1400°C sıcaklıklarında sinterleyerek XRD analizleriyle sistem içinde oluşan fazları belirlemişlerdir. Çalışmaları sonucunda α -kordiyerit kristal oluşumunun 980°C sıcaklıkta başladığını ve 1350°C sıcaklıkta 3 saat sinterlenme işlemi ile ikincil fazlar içermeyen kordiyerit seramik üretilebileceğini göstermişlerdir [Goren et al., 2006].

Salem ve arkadaşları, 7 farklı % 70 kordiyerit ve % 30 mullit kompozit seramik oluşturacak şekilde farklı kompozisyonlar hazırlamıştır. Bu kompozisyonlar hammaddelerden, hurda kordiyerit tozlarından, mullit tozlarından ve stokiometrik saf oksitlerden üretilmiştir. Tozlar hazırlanarak 30 MPa basıçta preslendikten sonra 1200, 1250, 1300, 1350 ve 1400 °C sıcaklıklarında sinterlenmişlerdir. Sinterlenen numunelerin ısı genleşme ve ısı şok direnci değerleri ölçülmüştür. Sonuçlara bakıldığında hurda kordiyerit ve mullit oranı arttıkça her sıcaklıkta bulk yoğunluğunda düşüş olduğu fark edilmiştir, fakat stokiometrik karışımlarda ve

tamamen hammaddeden yapılmış karışımlarda düşüş görülmemiştir. En yüksek bulk yoğunluk ve en düşük ısıl genleşme değerleri tamamen hammaddeden üretilen ve 1400 °C'de sinterlenen numunede görülmüştür. [Ibrahim et al., 1995].

Camerucci ve Cavalieri, kordiyerit stokiometrisine sahip sıvı bir fazın kordiyerit plakasını ısıl işlem ile ıslatabilmesini ve sıvı fazın plakanın içine nüfuz edebilmesini araştırmışlardır. Isıl mikroskopu tekniği kullanılarak yapılan bu çalışmada sıvı faz ile katı arasındaki dihedral açı incelenmiştir. Ağırlıkça % 25 Al₂O₃, % 12 MgO ve % 63 SiO₂ oranlarına sahip bir karışım 1600 °C'de 2 saat tutularak ergitilmiş ve suyun içine dökülerek cam oluşturulmuştur. % 20 Al₂O₃, % 16 MgO ve % 64 SiO₂ oranlarına sahip kordiyerit plakası kullanılmıştır. Cam üretildikten sonra, plakalar üzerine cam tozları olacak şekilde pozisyon aldırılıp preslenmişlerdir. Alt tarafta plaka, üst tarafta cam tozları ve ardından camın ergiyeceği ve akışkanlık kazanacağı kadar yüksek sıcaklıklara çıkılarak kordiyerit plakası üzerinde yayılabilmesi ve plaka içine nüfuz edebilmesi gözlemlenmiştir. Isıl mikroskopu sonuçlarına göre, ergime başladığı anda 90° 'nin altında bir açı gözlemlenmiştir, fakat 1420 °C sıcaklıkta sıvı faz akışkanlaşma seviyesine gelmiştir ve açı 0° 'dir. Sıvı faz tamamıyla tüm boşlukları ve taneler arasını doldurmuştur ve ıslatmanın tamamen olduğu, fakat plaka içerisine nüfuz etmediği gözlemlenmiştir [Camerucci et al., 2001].

Yamuha ve arkadaşları, geleneksel bal peteği yapısındaki kordiyerit katalitik konvertör altlığı ile beraber alternatif bir ürün olması amacı ile pelet yapısında katalitik konvertör altlığı üretilen geleneksel bal peteği yapısı ile kıyaslamayı amaçlamışlardır. Kaolin, talk ve fume silika karışımı kordiyerit seramiği üretimi amacı ile hazırlanıp 350 MPa basınçta preslenmiştir ve ardından 1350 °C'de 4 s boyunca sinterlenmiştir. Sinterlenen kordiyerit seramiği öğütülerek ekstrüzyon şekillendirme ve pelet şekillendirme işlemleri için toz haline getirilmiştir. Şekillendirme işlemlerinden sonra 1350 °C sıcaklıkta 3 saat pişirilmiş ve ardından platinyum ile kaplanmıştır. Platinyum ile kaplandıktan sonra pelet yapılı altlık ve bal peteği yapılı altlık NETEL Environment Exhaust Gas Analyser tekniği ile CO ve HC gaz emisyonu ölçülmüştür. Her iki tipte de % 80 CO and % 82 HC emisyon oranları elde edilmiştir. Çalışma sonucunda bal peteği yapısına alternatif pelet yapısında katalitik konvertör altlığı olarak kullanılabileceği gözlemlenmiştir. [Yamuna et al., 2004].

Benhammou ve arkadaşları, stevensite $2\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ve andaluzitten $3(\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2)$ kordiyerit üretmeyi amaçlamışlardır. % 43,7 stevensite ve % 56,3 andaluzit kompozisyondaki karışımı karıştırma ve öğütme işlemlerine tabi tutulmuştur. Toz haline getirildikten sonra 60 MPa basıncında preslenerek şekillendirilmişlerdir. 1050–1350 °C sıcaklıkları aralığında her 50 °C aralığıyla sinterlenmişlerdir. Sinterleme sonrasında bulk yoğunlukları ve elastisite modülleri ölçülmüştür. Sonuçlarda, 1250 °C sıcaklığında maksimum yoğunluk elde edilmiştir, fakat bu sıcaklıktan sonra porozite artmıştır. Aynı şekilde en yüksek elastik modülüs değeri bu sıcaklıkta sinterlenen numunede gözlemlenmiştir [Benhammou et al., 2013].

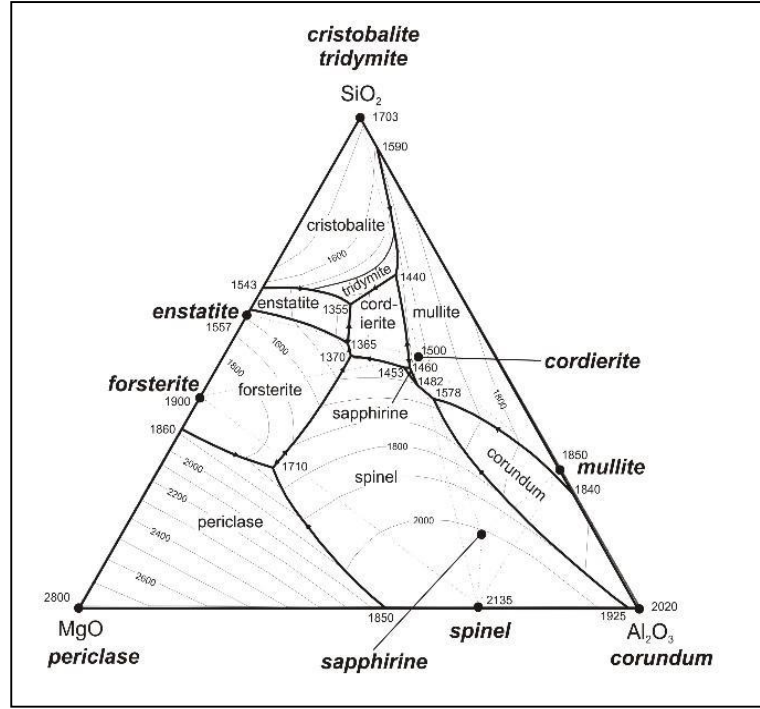
Kurama'nın makalesinde sulu şerit döküm ile talk, kaolin ve alumina hammaddeleri kordiyerit ve mullit fazlarını oluşturacak şekilde gerekli oranlarda karıştırılarak iki farklı döküm alınmıştır. Üretilen şeritler pres kalıbına sırasıyla dizilerek kordiyerit-mullit tabakalı seramik kompozit şeklinde preslenmiştir ve 1450 °C sıcaklıkta sinterlenmiştir. Sinterlenme işleminin ardından yüksek yoğunluklu kordiyerit-mullit kompozit malzemesi üretilmiştir. Ağırlıkça % 30 mullit içeren bu kompozit malzemenin karakterizasyon işlemlerinin ardından $3,61 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ \text{C}^{-1}$ değerinde ısıl genleşmesi, 106 MPa kırılma mukavemeti ve 81 GPa elastik modülüsü değerleri elde edilmiştir. [Ozel and Kurama, 2010].

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Kordiyerit Hakkında Genel Bilgiler

Kordiyerit, $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ kimyasal bileşimine sahip olan ve $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ üçlü faz diyagramının ortasında bulunan bir fazdır. Doğal olarak eser miktarda bulunan kordiyerit genellikle stokiometrisine uygun bir şekilde sentezlenerek üretilir. Kordiyerit malzemesinin ayırt edici özellikleri ısıl termal genleşme katsayısına sahip olması ve termal şoka dayanımı yüksek olmasıdır. Böylelikle yüksek sıcaklıklarda fiziksel ve kimyasal yapısını koruyabilir. Bu ısıl özelliklerinden dolayı gaz türbinlerinde ısı değiştirici olarak, motor egsoz manifold çıkışında katalitik konverter altlık olarak ve fırın içerisinde refrakter tuğla olarak kullanılabilir. Elektriksel olarak iyi bir yalıtkan olan kordiyerit devre altlığı olarakta kullanılabilir. [Goren et al., 2006].

Kordiyeritin α -kordiyerit, β -kordiyerit ve μ -kordiyerit olmak üzere üç farklı polimorfu vardır. Bunlar; α -kordiyerit yüksek sıcaklık formudur, β -kordiyerit $830\text{ }^\circ\text{C}$ üzerinde hidrotermal reaksiyon ile üretilir ve μ -kordiyerit camın kristallenmesi sonucu oluşur. Kordiyeritin polimorfları arasında en düşük ısıl genleşmeye sahip olanı β -kordiyerittir. μ -kordiyerit $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de camın kristallenmesi ile oluşur, kararlı olmayan bir fazdır ve β -spodumen ile aynı yapıya sahiptir [Karkhanavala and Hummel, 1953].



Şekil 2.1: MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz diyagramı.

Şekil 2.1’de MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz diyagramı gösterilmektedir. Kordiyerit fazının etrafındaki ötektik ve peritektik noktalar sırası ile şöyledir; kordiyerit-safirin-mullit üçlüsünün 1460 °C’de peritektik reaksiyonu, kordiyerit-tridimit-mullit üçlüsünün 1440 °C’de peritektik reaksiyonu, kordiyerit-spinel-safirin üçlüsünün 1453 °C’de peritektik reaksiyonu, kordiyerit-forsterit-spinel üçlüsünün 1370 °C’de peritektik reaksiyonu, kordiyerit-tridimit-enstatit üçlüsünün 1355 °C’de ötektik reaksiyonu ve kordiyerit-enstatit-forsterit üçlüsünün 1365 °C’de ötektik reaksiyonu vardır. [Arslan, 2008]

2.1.1. Mekanik Özellikleri

Kordiyerit malzemesi çok iyi ısıl özelliklerinin olmasının yanında kullanımını engelleyen düşük mekanik özelliklere sahiptir. Isıl özelliklerini koruyup mekanik özelliklerini arttırmak adına literatürde çalışmalar mevcuttur. Alumina, mullit ve zirkonya gibi tokluğu ve mukavemeti daha yüksek malzemelerin ilave edilerek mukavemeti yükseldiği literatürdeki çalışmalarda belirtilmiştir [Oliveira and Fernandes, 2002], [Takahashi et al., 2002]. Tablo 2.1’ de kordiyerit malzemesinin mekanik özellikleri sayısal veriler ile gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Kordiyerit seramiğinin mekanik özellikleri.

Özellik	Değer
Sertlik	7,2 GPa
Eğme Mukavemeti	117 MPa
Elastik Modülü	145 GPa
Kırılma Tokluğu	1,5 MPa√m

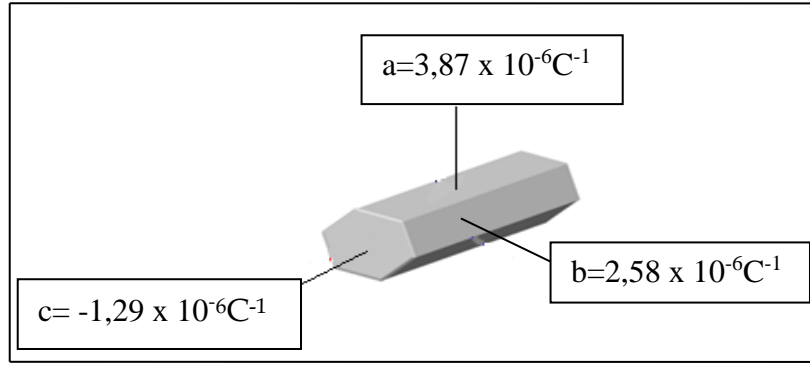
2.1.2. Isıl Özellikler

Kordiyerit seramiğini diğer malzemelerden ayıran en büyük özellik ısıl şok dayanımının yüksek olmasıdır. Termal şoka dayanımı etkileyen en önemli iki faktör ısıl iletkenlik katsayısı ve termal genişleme katsayısıdır. Düşük ısıl genişleme katsayısına ve yüksek ısıl iletkenlik katsayısına sahip bir malzemenin ısıl şok dayanımı yüksek olur. Tablo 2.2’de kordiyerite ait bazı ısıl değerler verilmiştir.

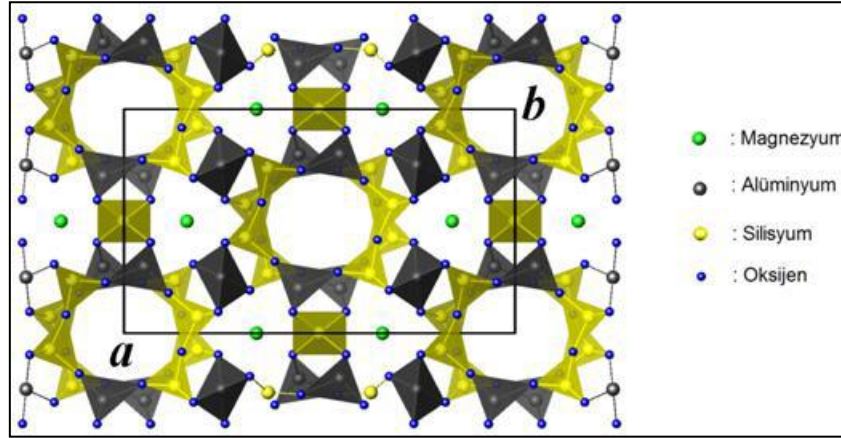
Tablo 2.2: Kordiyerit seramiğinin ısıl özellikleri.

Özellik	Değer
Isıl genişleme	1,5–2,5 $\mu\text{m}/\text{mm } ^\circ\text{C}^{-1}$
Isıl iletkenlik	3 W/m.K
Max. kullanım sıcaklığı	1370 $^\circ\text{C}$

Düşük ısıl genişlemeye sahip olmanın sebebi, kordiyerit kristal sisteminde yöne bağlı değişen genişleme özellikleridir. Kordiyeritin c eksenindeki ısıl genişleme katsayısı ile a eksenindeki ısıl genişleme katsayısı aynı değildir. a eksenindeki genişleme katsayısı $3,87 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ’dir ve bu yönde genişler, fakat c ekseninde $-1,29 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ’dir ve bu yönde daralır. Kordiyeritin düşük ısıl genişleme göstermesinin sebebi bu c ekseninde daralmasından dolayıdır. Şekil 2.2’de kordiyeritin yöne bağlı ısıl genişleme davranışının şematik hali gösterilmektedir.



Şekil 2.2: Kordiyeritin yöne bağlı ısı genleşme katsayısı.



Şekil 2.3: Kordiyeritin kristal sistemi.

Kordiyeritin kristal yapısı, köşeleri paylaşan tetrahedra ve oktahedralardan oluşur. Hekzagonal halkalardan oluşan saf (Si/Al)O₄ tetrahedra tabakası ve MgO₆ ve (Si/Al)O₄ ile oluşan oktahedra tabakasından ibarettir. Şekil 2.3'te kordiyeritin kristal sistemi gösterilmektedir.

2.1.3. Elektriksel Özellikler

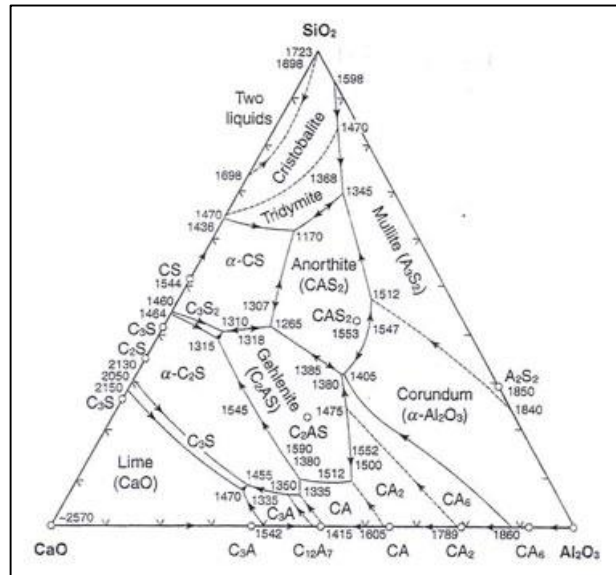
Kordiyeritin düşük dielektrik sabitine sahip olması elektronik sanayide kullanımını mümkün kılmaktadır. Dielektrik özelliği sebebiyle devre altlığı olarak kullanılabilir ve bu yönüyle alüminya alternatif olarak gösterilebilmektedir. Tablo 2.3'te kordiyeritin elektriksel özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 2.3: Kordiyeritin elektriksel özellikleri.

Özellik	Değer
Dielektrik sabit	4,6
Dielektrik dayanım	5,1 kV/mm
Elektriksel direnç	1014 Ω .m

2.2. Anortit Hakkında Teorik Bilgiler

Anortit, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ formülüne sahip bir alumina silikat seramiğidir. Ca-feldspat olarak adlandırılan anortit $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ üçlü faz diyagramındaki tek üçlü bileşime sahip fazdır ve ötektik reaksiyon ile 1553°C sıcaklığında ergir. Şekil 2.4'te $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ üçlü faz diyagramı gösterilmektedir.

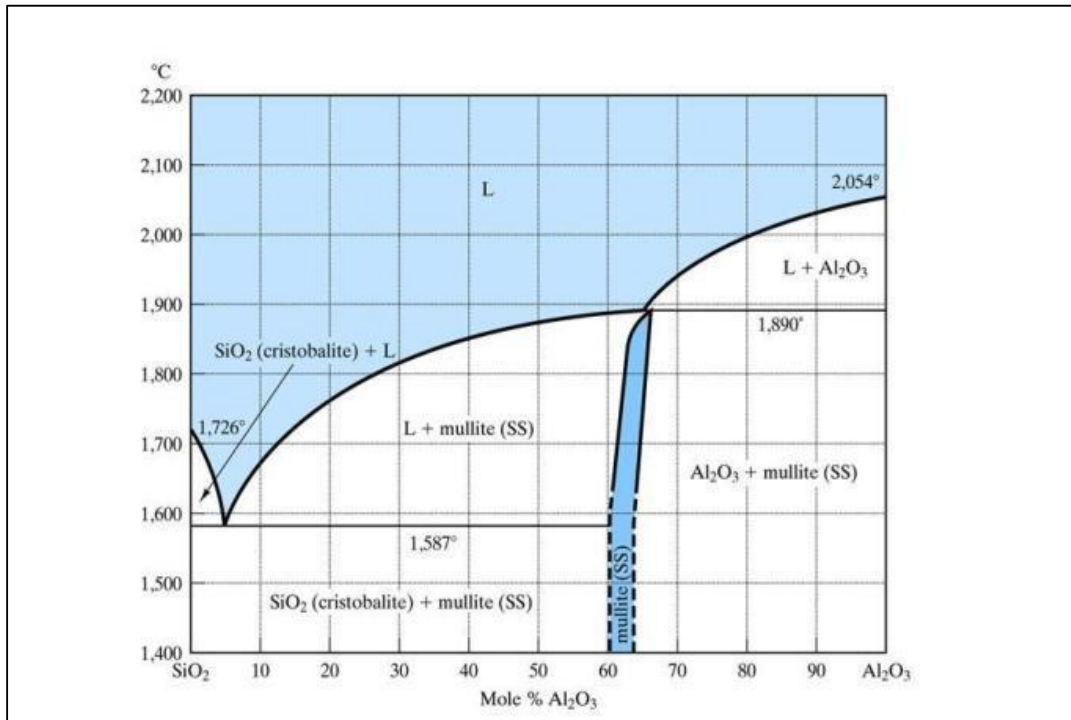


Şekil 2.4: $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ üçlü faz diyagramı.

Mikroyapıda anortitin kristallenmesi malzemede mukavemetin, yoğunluğun ve kimyasal kararlılığın artmasına yol açar. Bu duruma sebep olarak albit formundan anortit formuna geçerken kristal yapıda meydana gelen değişimdir [Kurama and Ozel, 2009]. Anortitin ısıl genleşmesi $4,82 \times 10^{-6}^\circ\text{C}$ 'dir ve dielektrik sabiti 1 MHz'de 6,2'dir. Bu gibi olumlu özelliklerinden dolayı devre altlığı malzemesi olarak kullanımının mümkün olduğu düşünülmektedir [Ozel and Kurama, 2010].

2.3. Mullit Hakkında Teorik Bilgiler

Mullit $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ kimyasal bileşimine sahip olmakla beraber $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ faz diyagramında ikili bileşime sahip oluşan tek fazdır. Yüksek ergime sıcaklığı ($>1800\text{ }^\circ\text{C}$), göreceli düşük ısıl genleşme katsayısı ($4,5\text{--}5,6 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), düşük gerçek yoğunluğu ($3,16\text{--}3,22\text{ g/cm}^3$) ve yüksek sıcaklık uygulamalarında SiC ve Si_3N_4 gibi malzemelerle kıyas edilebilecek kadar sürünme dayanımı vardır [Lee et al., 2008], [Montanaro et al., 1997]. Şekil 2.5'te $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ikili faz diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 2.5: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ikili faz diyagramı.

Mullit seramiğini birincil mullit, ikincil mullit ve üçüncül mullit olarak üçe ayırabiliriz. Kaolin minerali ısıl işlem esnasında hidroksil gruplarından arındırıldıktan sonra pseudo-hekzagonal morfolojiye sahip metakaolin oluşmaya başlar ($500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$). $900\text{ }^\circ\text{C}$ civarında metakaolin kristal yapısından mullit kristalleri oluşmaya başlar ve bu mullit kristali birincil (primary) mullit olarak adlandırılır. Kristal boyutu $10\text{--}30\text{ nm}$ aralığında değişmektedir. Mullit oluşumundan önce yapıda sıvı faz oluşuyorsa örneğin alkali oranı yüksek feldpat var ise ve sıvı faz oluşturmuş ise, camsı faz içerisinde daha uzun mullit kristalleri oluşur ve buda ikincil

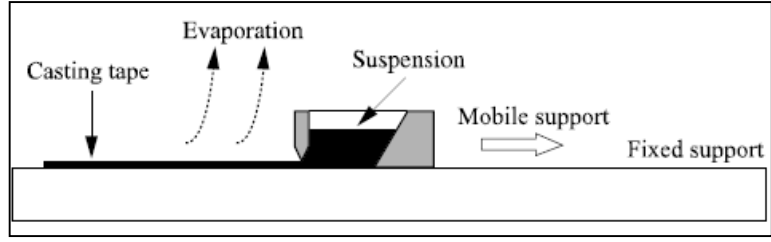
(secondary) mullit olarak adlandırılır, ayrıca kristal boyutu 500 nm'ye kadar ulaşabilmektedir. Bünyede alumina oranı yüksek sıvı faz oluşmuşsa ve mullit olarak kristallendiyse, bu mullit kristalleri de üçüncül mullit olarak adlandırılmaktadır [Lee and Iqbal, 2001], [Lee et al., 2008].

2.4. Şerit Döküm Hakkında Teorik Bilgiler

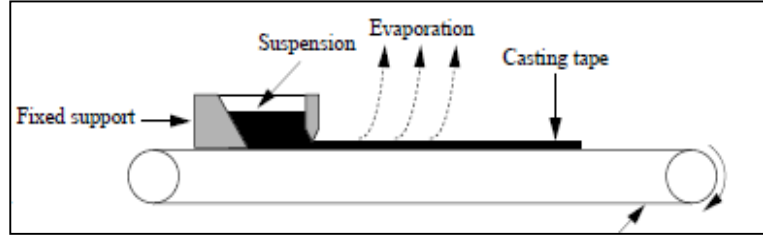
Şerit döküm ince seramik katmanların üretilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Şerit dökümde seramik tozları, çözücüler, dağıtıcılar, bağlayıcılar ve plastikleştiricilerden oluşan bir süspansiyon kullanılır. Süspansiyon bir taşıyıcıya dökülür, doktor bıçağı aparatı sayesinde belli bir yüzeye tamamen yayılır ve çözücü uzaklaştıktan sonra geriye şerit plakalar kalır. Çamura eklenen bu çözücüler, dağıtıcılar, bağlayıcılar ve plastikleştiriciler çamurun reolojik özelliklerini önemli etkide belirlediği gibi kuruma davranışında da faktörü yüksektir. Döküm çamurunun tane boyutu, tane boyutu dağılımı, eklenen katkıların özellikleri ve oranlarının oluşturduğu yaş haldeki her bir özellik nihai ürünün özelliğini belirler [Boch and Nipce, 2007].

Şerit döküm yöntemi ile 100 µm inceliğinde seramik plaka üretmek mümkündür ve bu sayede katmanlı kompozit yapımında ve mikroelektronik ve çok katmanlı devre gibi elektronik malzeme tasarımında kullanılabilmesine imkan verir [Bengisu, 2006].

Şerit döküm yöntemi iki farklı biçimde yapılır ve bunlar devamlı şerit döküm (continuous tape casting) ve devamlı olmayan şerit döküm (non-continuous tape casting) olarak isimlendirilir. Devamlı şerit dökümde doktor bıçağı sabittir, band hareketlidir, devamlı seramik süspansiyon beslemesi yapılır ve ayarlanan bıçak kalınlığına göre plakalar üretilir. Devamlı olmayan şerit dökümde ise sabit bir yüzey (cam, paslanmaz çelik, plastik film) üzerine hareketli bıçak ile döküm yapılır. Şekil 2.6 ve Şekil 2.7'de devamlı ve devamlı olmayan şerit döküm yöntemleri temsili şemaları gösterilmiştir [Boch and Nipce, 2007].



Şekil 2.6 : Sürekli olmayan şerit döküm.



Şekil 2.7: Sürekli şerit döküm.

3. MALZEME ve METOD

3.1. Hammaddeler ve Özellikleri

Kordiyerit-anortit yapısını oluşturmak için başlangıç hammaddesi olarak pirofilit, magnezyumlu kil, wollastonit ve alumina hammaddeleri kullanılmış olup, bu hammaddeler ile ilgili detaylar aşağıdadır.

3.1.1. Pirofilit ($\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)

Pirofilit üç tabakalı bir kil mineralidir ve ağırlıkça % 65,96 SiO_2 , % 28,25 Al_2O_3 ve % 5,96 kristal su bileşimine sahiptir. Bu çalışmada kordiyerit fazını oluşturacak olan Al_2O_3 ve SiO_2 kaynağıdır. Kristal yapısı monoklinik olan pirofilitin kristal sistemi kordiyerit yapımı için literatürde çok kullanıldığı görülen talk malzemesi ile birbirlerine çok benzerdir. Talkın pirofilitten farkı, kristal sisteminde Al^{+3} iyonları yerine Mg^{+2} iyonlarının mevcut olmasıdır. İki tabakalı kaolin mineralinin basalt uzunluğu 7,42 Å iken pirofilit ve talkında dahil olduğu üç tabakalı kil minerallerinin basalt uzunluğu 11–60 Å aralığında değişmektedir [Ryan, 1978].

3.1.2. Wollastonit (CaSiO_3)

Wollastonit teorik olarak % 48,25 CaO ve % 51,75 SiO_2 içeren zincir yapılı beyaz bir mineraldir. Bu çalışmada sıvı faz sinterleme işlemi için gerekli olan sıvı fazın oluşması için gerekli olan CaO kaynağı olarak kullanılmaktadır. Wollastonit yapı gereçlerinde çok kullanılan bir malzemedir. İlave edildiği taktirde mekanik özellikleri arttır, kuruma ve pişme küçülmesini düşürür. [Azarov et al., 1995].

Endüstriyel bir mineral olan wollastonit, doğal kalsiyum metasilikat olarak tanımlanır. Araştırmalarda kaydedilen hızlı ilerleme, mineral için pek çok endüstriyel kullanım alanı doğurmuştur. [Belyakov et al., 1995].

3.1.3. Magnezyumlu Kil

Magnezyumlu kil kordiyerit fazını oluşturmak için gerekli olan MgO kaynağıdır. Magnezyumlu kil ağırlıkça % 70'in üzerinde MgO içerir ve Eskişehir yöresinde çıkan yerli bir hammaddedir. Magnezyumlu kil içerisinde mineralojik olarak dolomit ve manyezit bulunmaktadır.

3.1.4. Alumina (α - Al_2O_3)

Kordiyerit-anortit yapısını oluşturmak için pirofilit hammaddesinden gelen Al_2O_3 , gerekli Al_2O_3 miktarını tamamlamadığından dolayı yapıya serbest Al_2O_3 hammaddesi katkısı yapılması gerekmiştir.

3.2. Hammaddelerin Hazırlanması

Kordiyerit-anortit yapısını oluşturmak için gerekli olan hammaddeler pirofilit, magnezyumlu kil, alumina ve wollastonit gerekli oranlarda hazırlanmış ve bilyalı değirmende 48 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından süspansiyonun zeta potansiyeli ve tane boyutu analizi yapılmıştır. Analizlerin ardından süspansiyon etüvde 100 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca suyunu gidermek için bekletilmiştir. Tablo 3.1'de kullanılan hammaddelerin bileşimleri ve Tablo 3.2'de kordiyerit-anortit seramik bünyesinin oluşması için kullanılan hammaddelerin ağırlıkça yüzde oranları gösterilmektedir.

Tablo 3.1: Karışımı oluşturan hammaddelerin bileşimleri.

Malzeme	Al_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	TiO_2	K.Z.
Pirofilit	16,65	81,84	0,20	0,35	0,20	0,10	0,17	0,40	0,09
Mg-kil	2,24	5,75	39,75	5,36	0,05	0,08	0,40	0,11	45,96
Alumina	99,50	0,02	—	—	—	0,30	0,02	0,007	0,12
Wollastonit	0,91	51,52	0,75	45,22	0,11	0,30	0,27	0,07	0,84

Tablo 3.2: Kordiyerit-anortit seramik bünyesinin oluşumu için gerekli hammadde reçetesi.

Hammaddeler	Ağırlık (%)
Pirofillit	20–25
Magnezyumlu kil	50–55
Wollastonit	8–10
Alumina	20–25

3.3. Zeta Potansiyeli Analizi

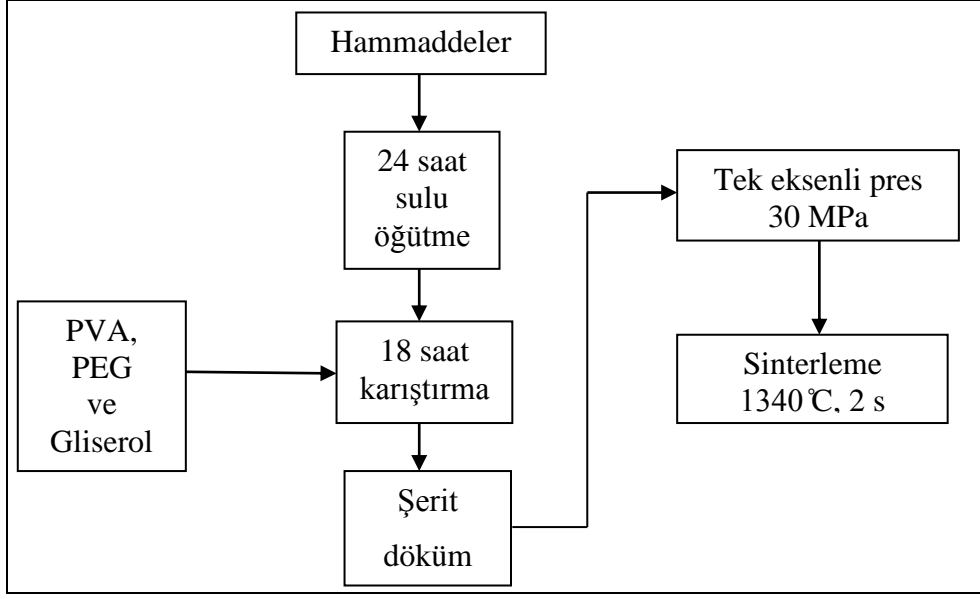
Zeta potansiyeli ölçümü Malvern Instrument Zetasizer cihazı ile yapılmıştır. 48 saat öğütülmüş seramik tozu ve sudan ibaret olan süspansiyonun farklı pH değerlerinde zeta potansiyelleri belirlenmiştir. Ölçüm tekniği Laser Doppler flowmetri prensibine dayanır, bu prensipte süspansiyona, karışıma veya kolloide bir elektrik alan uygulanır ve bundan dolayı tanecikler hareket ederler. İki ayrı lazer ışını vardır ve bu ışınlar arasındaki taneciklerin hızı ölçülmektedir [Significante et al., 2007].

3.4. Tane Boyutu Analizi

Tane boyutu ölçümü Malvern Scirocco 2000 cihazı ile yapılmıştır. Cihazın ölçüm prensibi “light scattering” tekniğine dayanır ve numune yüzeyine ışın gönderilir, gönderilen ışın numune yüzeyinde saçılır ve saçılan ışına göre tane boyutu karakterizasyonu yapılır.

3.5. Döküm Çamurunun Hazırlanması

Seramik tozu gerekli solvent ve organik katkıları ile karıştırılarak döküm çamuru hazırlanmıştır. Şekil 3.9’da döküm çamuru hazırlanışı akış diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 3.1: Şerit döküm akım şeması.

Şekil 3.1’de şerit döküm prosesinin akış diyagramı gösterilmiştir. Hammadde olarak kullanılan pirofilit, alumina, wollastonit ve magnezyumlu kil seramik tozları gerekli oranlarda karıştırılıp kurutulduktan sonra şerit döküm için gerekli olan PVA, PEG ve gliserol kimyasallarının solvent(su) içerisinde 80°C sıcaklıkta çözdürülmüştür. Katkılar çözdürüldükten sonra seramik tozları ve alumina bilyaları ile 1 gün boyunca değirmende karıştırılmıştır. Karışımdan sonra bilyalardan süzdürülüp Şekil 4.4’deki viskozite değerine ulaşana kadar içerisindeki su miktarı azaltılmıştır. Gerekli olan viskozite değerine ulaştıktan sonra çamur şerit döküm prosesine hazır hale gelmiştir.

Tablo 3.3: Şerit döküm çamurunu oluşturan seramik toz, su ve kimyasalların ağırlıkça oranları.

Hammadeler	Ağırlık (%)
Seramik toz	40-45
PVA+ PEG + Gliserol	18-20
Su	35-40

3.6. Sedimentasyon ve Viskozite Analizleri

Herhangi bir dağıtıcı kullanmadan süspansiyon içerisindeki katı taneciklerin ne kadar süre boyunca askıda kaldığını tespit etmek amacıyla sedimentasyon testi yapılmıştır. Bu teste süspansiyon bir cam çubuk içerisinde koyulmuştur ve 10 dk aralıklarla ne kadar çöktüğü kaydedilmiştir.

Şerit döküm prosesinde seramik tanelerin solvent içerisinde dağılması, bağlayıcı ve plastikleştiricilerin solvent içerisinde çözülmesi ve bu homojen yapının belli bir viskozite değerinde olması gerekmektedir. Viskozite değerine ve döküm hızına göre şerit kalınlıkları kontrol edilebilmektedir. Eşitlik 3.1'de seramik şeritin kalınlığına bağlı matematiksel bir eşitlik gösterilmektedir [Tok et al., 1999].

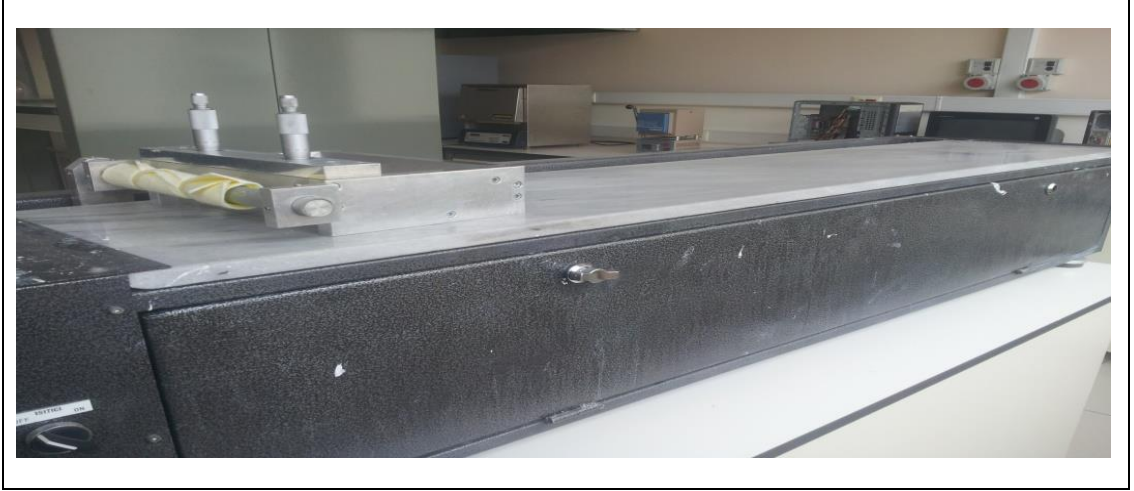
$$d_{\text{şerit}} = \frac{\alpha\beta}{2} \frac{\rho h_0}{\rho_{\text{şerit}}} \left(1 + \frac{h_0 \Delta P}{6\eta UL}\right) \quad (3.1)$$

- a : Akışkan doğrulama faktörü
- b : Çekme doğrulama faktörü
- $d_{\text{şerit}}$: Şerit döküm kalınlığı (mm)
- h_0 : Doktor bıçağı yüksekliği (mm)
- η : Süspansiyonun viskozitesi (Pa.s)
- L : Doktor bıçağı genişliği (mm)
- DP : Süspansiyon basıncı (Pa)
- U : Şerit döküm hızı (mm/s)

Şerit döküm prosesinde viskozite değeri büyük bir öneme sahiptir. Çünkü döküm sırasında ve döküm sonrası kuruma evresinde hata ve çatlak oluşumu, mikroyapısal homojenlik, laminasyon kabiliyeti ve iyi yaş yoğunluk gibi parametreler doğrudan viskozite değeri ile ilişkilidir. Şerit döküm prosesinde üretilen şerit kalınlıkları genelde 100–300 μm değerleri arasında değişmektedir ve bu kalınlık değeri 3.1 eşitliğinde değinildiği gibi viskozite değerine doğrudan bağlıdır [Tok et al., 1999]. Viskozite ölçümü Brookfield RVDV-II+ cihazı ile yapılmıştır.

3.7. Şerit Döküm

Bu çalışmada şerit döküm işlemi devamlı olmayan şerit döküm (non-continuous tape casting) yöntemiyle, sabit bir cam yüzeyine hareketli doktor bıçağı hareket ettirilmek suretiyle yapılmıştır. Şekil 3.2’de şerit döküm cihazı gösterilmektedir.



Şekil 3.2 : Şerit döküm cihazı.

Hazırlanan döküm çamuru ile oda sıcaklığında ve 10 cm/sn hızla döküm yapılmıştır. Döküm yapıldıktan sonra şeritler oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış ve kuruduktan sonra 15 mm x 100 mm ebatlarında kesilmiştir. Şekil 3.3’de şerit döküm örneği gösterilmektedir.



Şekil 3.3: Şerit döküm örneği.

15 mm x 100 mm ebatlarında kesilen şeritler 30 MPa basıncına maruz bırakılarak hidrolik pres ile şekillendirilmiştir.

3.8. TG/DTA Analizi

Sinterleme işlemini yaparken TG/DTA analizi ile elde edilen veriler sinterleme ısıl rejimini oluşturmak için kullanılmaktadır. Bu bağlamda TG/DTA analizi yapılmıştır ve böylece ısıl işlem esnasında ne kadar madde kaybı olacağı ve meydana gelen endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar belirlenebilmiştir. Bu çalışmada TG/DTA analizi NETZSCH STA 449 F3 cihazı ile 5 °C/dk hızla 1200 °C sıcaklık değerine kadar çıkılarak yapılmıştır.

3.9. Şeritlerin Preslenmesi

Seramik şeritler üretildikten sonra 4 tabaka seramik şerit ve 1 tabaka mullit fiberleri olacak şekilde katmanlı bir kompozit yapı üretilmek sureti ile hidrolik pres ile preslenmiştir. Burada ağırlıkça % 20 mullit fiberi kullanılmıştır ve bunun sebebi en fazla ağırlıkça % 20 fiber katkısı olabilecek kadar presleme işlemi yapılabildiği olmasıdır. Presleme işlemi 30 MPa basıncında hidrolik pres ile yapılmıştır.

3.10. XRD Analizi

Sinterleme işlemi sonrası oluşan fazları tespit etmek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Bu analiz, Rigaku 2200 DMAX diffractometer ($Cu_{K\alpha}$ radiation, $\lambda = 0,154$ nm ve 40 kV-40 mA) markalı cihaz ile 2–70° arasında 2° /dk hızında toz formunda numune kullanılarak yapılmıştır.

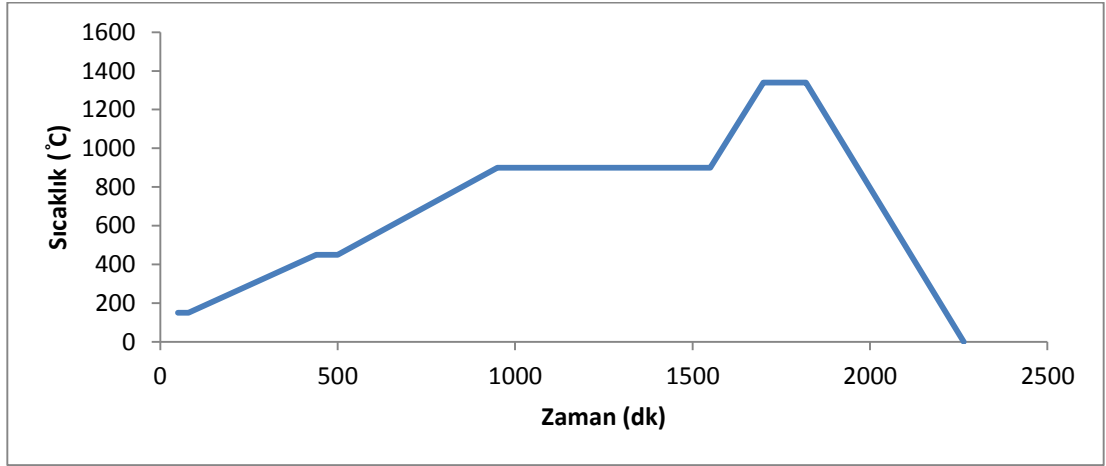
3.11. SEM ve SEM-EDS Analizi

SEM ve SEM-EDS analizi için Phillips XL30 SFEG markalı cihaz kullanılmıştır. SEM numunesi hazırlanırken 120-220-500-800-1000-1200 numaralı zımparalar ile sırasıyla zımparalanarak parlatılmıştır. Zımpara işleminin ardından kimyasal dağlama ve termal dağlama olarak iki farklı dağlama yöntemi uygulanmıştır. Kimyasal dağlama yönteminde % 3 HF derişimine sahip kimyasal solüsyon ile 4 dk boyunca dağlama işlemi yapılmıştır. Termal dağlama yönteminde

ise 1275 °C sıcaklıkta 1 s tutulmak sureti ile yapılmıştır. SEM analizi için hazırlanan numunelerde ayrıca bu numunelerin mikroyapısındaki elementel dağılımı tespit etmek amacıyla SEM-EDS analizi yapılmıştır.

3.12. Sinterleme İşlemi

Şerit döküm ile üretilen seramik şeritler 15 mm x 100 mm ebatlarında kesildikten ve hidrolik pres ile preslenerek şekillendirildikten sonra sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. TG/DTA analizinde görüldüğü üzere yüksek oranda bağlayıcılara sahip olduğu için madde kaybı oranı yüksektir ve bu durum düşük hızda bir bağlayıcı giderme (burn-out) işlemi yapmayı gerektirmektedir. MoSi₂ ısıtıcı elemanlara sahip Nabertherm marka laboratuvar tipi fırında sinterleme işlemi yapılmıştır ve ısıl rejim Şekil 3.4’de gösterilmektedir.



Şekil 3.4 : Sinterleme işlemindeki sıcaklık-zaman grafiği.

Bu sinterleme rejiminde 150 °C sıcaklıkta yapı içindeki nem uzaklaştırılıyor. 450 °C ve 900 °C sıcaklıklarında yapı içindeki bağlayıcı ve plastikleştirici kimyasallar uzaklaştırılıyor. Son olarak 1340 °C sıcaklıkta 2 s boyunca sinterleme gerçekleştiriliyor.

3.13. Bulk Yoğunluk, Porozite ve Su Emme Ölçümleri

Sinterleme işlemi sonrası yoğunlaşma oranını tespit etmek amacı ile numunelerin bulk yoğunluğu, porozite ve su emme değerleri hesaplanmıştır. 3 adet pelet numune şekillendirildikten ve Şekil 3.4'deki gibi gerekli sinterleme rejimi ve sıcaklığı ile sinterlendikten sonra 4 s boyunca su içinde kaynatılmıştır. Kaynama sonrası yine aynı su içinde 24 s boyunca bekletilmiştir. Bu işlem ile numunenin açık porlarına su moleküllerinin difüzyonu sağlanarak por hacimleri belirlenmektedir ve bu hacim dikkate alınarak bulk yoğunluğu, porozite ve su emme değerleri elde edilebilmektedir. Yaş ağırlık (A_y), kuru ağırlık (A_k) ve su içerisindeki (A_s) ağırlık değerleri (3.2), (3.3) ve (3.4) eşitlikleri kullanılarak su emme, bulk yoğunluğu ve porozite değerleri hesaplanmıştır.

$$\text{Su emme (\%)} = \frac{A_y - A_k}{A_k} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Bulk yoğunluğu} = \frac{A_k}{A_k - A_s} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\text{Porozite (\%)} = \frac{A_y - A_k}{A_y - A_s} \times 100 \quad (3.4)$$

3.14. Mekanik Özellikler Ölçümleri

3.14.1. Elastik Modülüs Ölçümü

Elastik modülüs ölçümü 76,55 mm x 15,2 mm x 1,45 mm boyutlarında hazırlanan numunelerin doğal rezonans frekanslarının ölçümü ile yapılmıştır. İki adet metal silindirin yüzeye yatay yatırılmak sureti ile üzerine numune koyulur. Numune yüzeyine metal bir malzeme ile kusur oluşturmayacak şekilde düşük basınçlarla vurularak ölçüm yapılmaktadır. Elastik modülüs, piezo algılayıcı ile belirlenen frekans değerinden ve numunenin fiziksel en x boy x genişlik değerlerinden yararlanılarak eşitlik (3.5) ile hesaplanabilir.

$$E = C \times M \times f^2 \quad (3.5)$$

- E : Elastik modülüs
- C : Numunenin geometrik sabiti
- M : Numunenin kütlesi
- f : Numunenin titreşim frekansı

3.14.2. Kırılma Mukavemeti Ölçümü

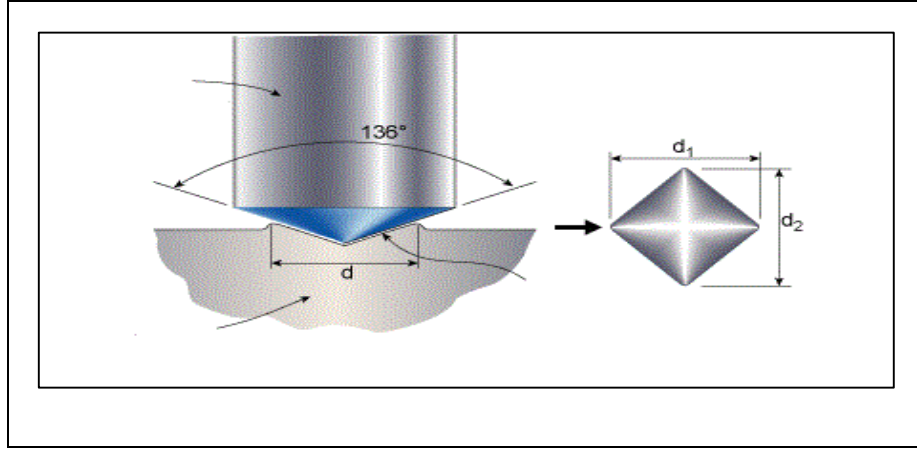
Elastik modül değerleri hesaplanan numunelerin, kırılma mukavemet ölçümleri Instron 5569 Model Universal Test cihazında üç nokta eğme düzeneği kullanılarak yapılmıştır. Ölçüm sırasında metal silindirik destekler arası mesafe 50 mm olarak hazırlanmış ve yükün uygulanma hızı 1 mm/dakika olarak belirlenmiştir. Numunenin kırıldığı maksimum yük, kırılma yükü olarak kabul edilmiş ve numunenin eğme mukavemeti bu yük değeri kullanılarak hesaplanmıştır. Eğme mukavemet değerlerinin hesaplanmasında eşitlik (3.6) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{3 \times P \times L}{2 \times a^2 \times b} \quad (3.6)$$

- σ : Kırılma mukavemeti (MPa)
- P : Uygulanan yük (N)
- L : Destekler arası mesafe (mm)
- a : Numunenin kalınlığı (mm)
- b : Numunenin genişliği (mm)

3.14.3. Mikrosertlik ve Kırılma Tokluğu Ölçümü

Mikrosertlik ölçümü Instron Wolpert Testor 2100 cihazıyla yapılmıştır. Zımpara ve parlatma işlemi görmüş numune üzerine birbirleri arasında belli mesafe olmak kaydıyla 1 kgf büyüklüğünde kuvvetle 12 adet Vickers izi oluşturulmuştur. Bu 12 adet izden sertlik değerlerinin ortalaması alınarak Vickers sertlik değeri elde edilmiştir. Şekil 3.5'de Vickers indent ve oluşan diagonalların temsili resmi gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Vickers indentasyon ve indentasyon sonrası oluşan iz

Uygulanan yüke, indenterin açısına ve d mesafesine bağlı olarak Vickers sertlik formülü aşağıda belirtilmiştir.

$$HV = 1,8544 \times \frac{F}{d^2} \quad (3.6)$$

Eğer Vickers izi oluşturulurken uygulanan yük belirli bir seviyenin üzerinde ise oluşan dörtgen izin her bir ucunda belirli uzunluklarda çatlaklar meydana gelir. Bu meydana gelen çatlakların uzunlukları dikkate alınarak eşitlik (3.7)'de verilen Palmqvist çatlak modeli ile kırılma tokluk ölçümü yapılmıştır.

$$K_{Ic} = 9,052 \times 10^{-3} \times H^{3/5} \times E^{2/5} \times d \times l^{-1/2} \quad (3.7)$$

- K_{Ic} : Kırılma tokluğu (MPa \sqrt{m})
- H : Vickers sertlik (HV)
- E : Elastik modülüs (GPa)
- d : Diagonals (m)

3.15. Isıl Genleşme Katsayısı Ölçümü

Isıl genleşme testi Netzsch marka dilatometre cihazı kullanılarak yapılmıştır ve ölçümler sonucu numunelerin termal genleşme katsayısı tespit edilmiştir. 25 mm x 5 mm ebatlarına sahip silindirik numune ile ölçüm gerçekleştirilmiştir.

Isıl genleşme ölçümünde temel prensip, birim sıcaklık değişiminde numunenin uzunluğunda meydana gelen değişimi hesaplamaktır. Dilatometre bu işlemi yapabilmek için iki ana bölümden oluşur ve bunlar ısıyı sağlayan fırın ve lineer değişkenli diferansiyel transistörlerdir. Isıya maruz kalan numunede meydana gelen genleşmeler ve büzölmeler transistör aracılığıyla elektrik sinyaline dönüştürülerek cihazdan bilgisayara aktarılır. Aluminadan yapılmış standart parçasının genleşme değerleri ile karşılaştırılarak genleşme katsayısı elde edilir.

3.16. Elektriksel Karakterizasyon

Şerit döküm şekillendirme prosesi ile üretilen kordiyerit-anortit seramiğinin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bu bağlamda; oda sıcaklığından 300 °C sıcaklık değerine kadar dielektrik sabiti, kayıp tanjant değeri ve elektriksel iletkenliği ölçülmüştür. Oda sıcaklığında ise öz direnç ölçümü yapılmıştır. Bu test için 2,5 mm x 10 mm yüzey alanına sahip numuneler hazırlanmıştır. Ölçümlerden önce numunelerin her iki yüzü gümüş ile kaplanarak 600 °C sıcaklıkta 30 dk boyunca ısı işleme tabi tutulmuştur.

3.16.1. Dielektrik Sabiti ve Kayıp Tanjant Ölçümü

Kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı ölçümleri yapılarak kapasitans ölçümünden alınan değer ile dielektrik sabiti değeri elde edilmiştir. 10 mm x 2,5 mm ebatlarına sahip hazırlanmış olan numuneler gümüş ile iki yüzeyi kaplandıktan ve 600 °C sıcaklıkta 30 dk boyunca ısı işlem gördükten sonra HIOKI 3532-50 LCR Hitester cihazı kullanılarak ölçümler yapılmıştır.

$$C = \epsilon_0 \times \epsilon_r \times A / d \quad (3.8)$$

- C : Kapasitans (F/m)
- ϵ_0 : Vakumlu ortamın dielektrik sabiti
- ϵ_r : Ölçülen numunenin dielektrik sabiti
- A : Ölçülen numunenin yüzey alanı (m²)
- D : Ölçülen numunenin kalınlığı

3.16.2. Elektriksel İletkenlik ve Özdirenç Ölçümü

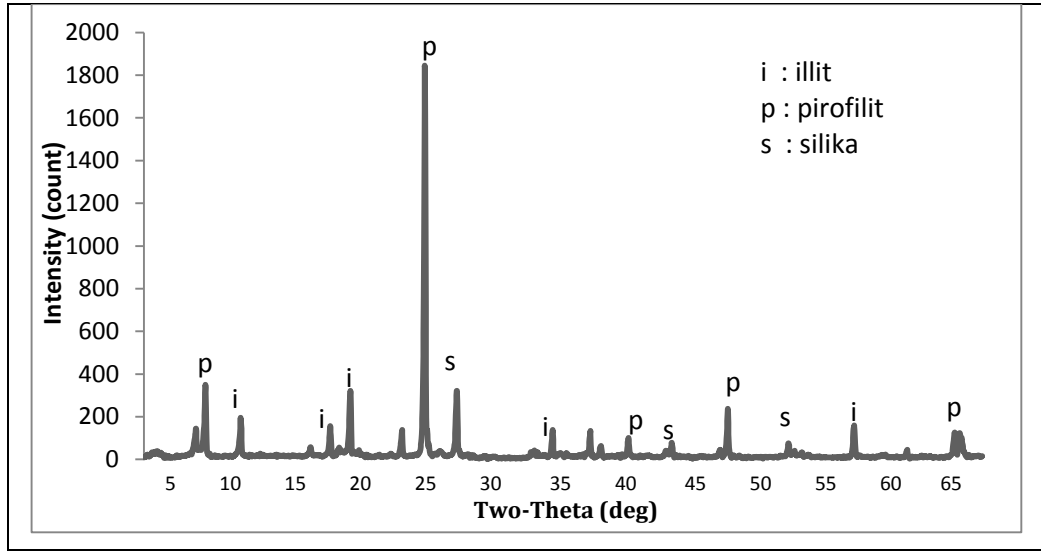
Elektriksel iletkenlik ölçümü için kapasitans ölçümünde kullanılan numuneler ile aynı ebatlara sahip numuneler hazırlanıp aynı şekilde gümüşle kaplanmış ve aynı şartlarda ısıtılma tabii tutulmuştur. Ölçümler Impedance/Gain-Phase Analyzer 4194A Hewlett Packard cihazı ile yapılmıştır ve sabit oda sıcaklığından 250 °C sıcaklık değerine kadar ölçüm alınmıştır. Özdirenç ölçümü ise aynı şartlarda üretilmiş ve aynı ebatlara sahip numuneler ile KEITHLEY 4200 Semiconductor Characterization System cihazı ile oda sıcaklığında, 0-60 V ve 0-1 A aralıklarında oda sıcaklığında özdirenç ölçümü yapılmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Kullanılan Hammaddelerin XRD Analizleri

4.1.1. Pirofilitin XRD Analizi

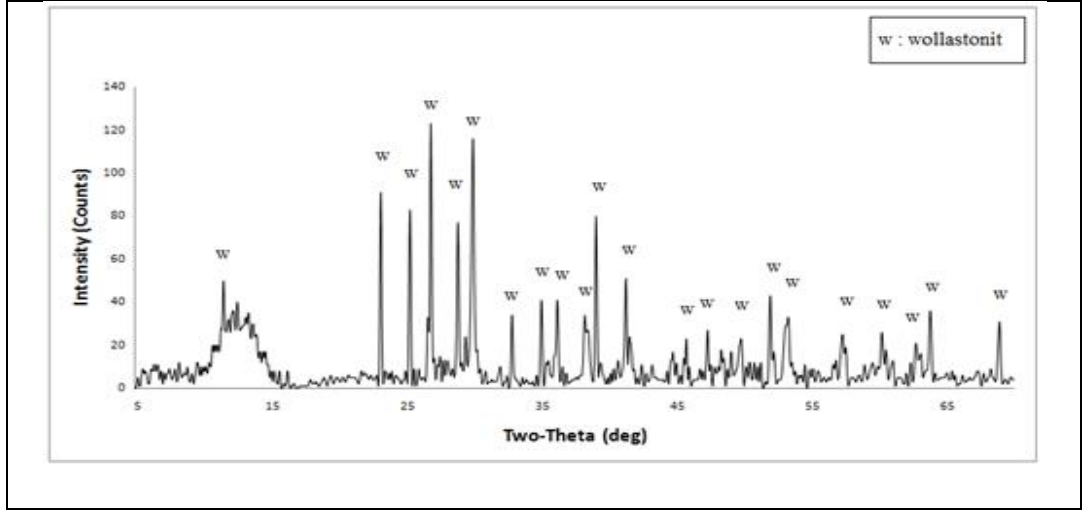
Kordiyerit-anortit seramiğinin oluşturulmasında Al_2O_3 ve SiO_2 kaynağı olarak kullanılan pirofilit hammaddesinin XRD analiz sonucu Şekil 4.1’de gösterilmektedir. XRD deseninde görüldüğü gibi pirofilit hammaddesi içerisinde ana faz olan pirofilit ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$) fazı dışında illit ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$) ve silika (SiO_2) fazlarının da olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1: Pirofilit hammaddesinin XRD deseni.

4.1.2. Wollastonitin XRD Analizi

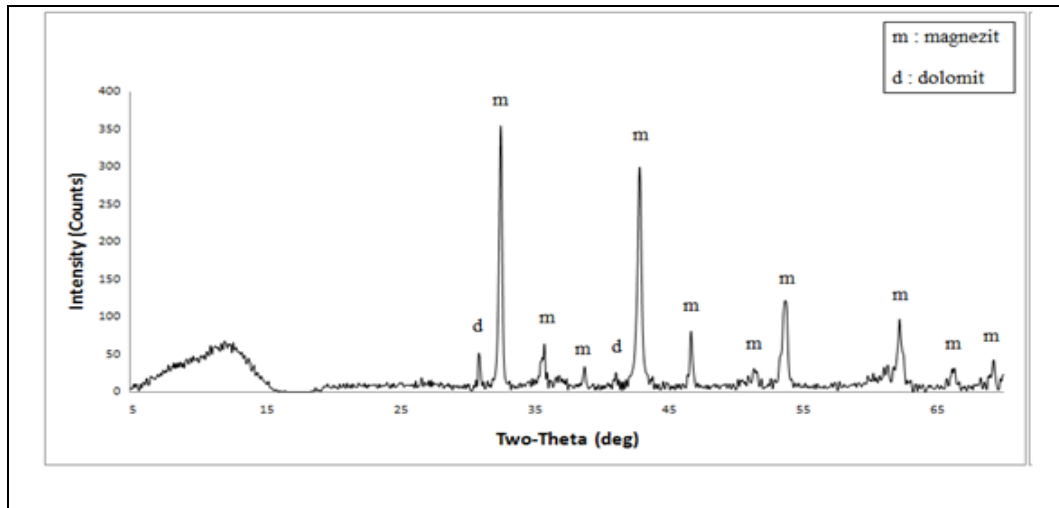
Kordiyerit-anortit oluşumunda CaO kaynağı olarak kullanılan wollastonit hammaddesinin XRD analiz sonucu Şekil 4.2’de verilmiştir. XRD desenine göre wollastonit hammaddesinde wollastonit ($CaSiO_3$) fazından başka bir faz olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.2: Wollastonit hammaddesinin XRD deseni.

4.1.3. Magnezyumlu Kilin XRD Analizi

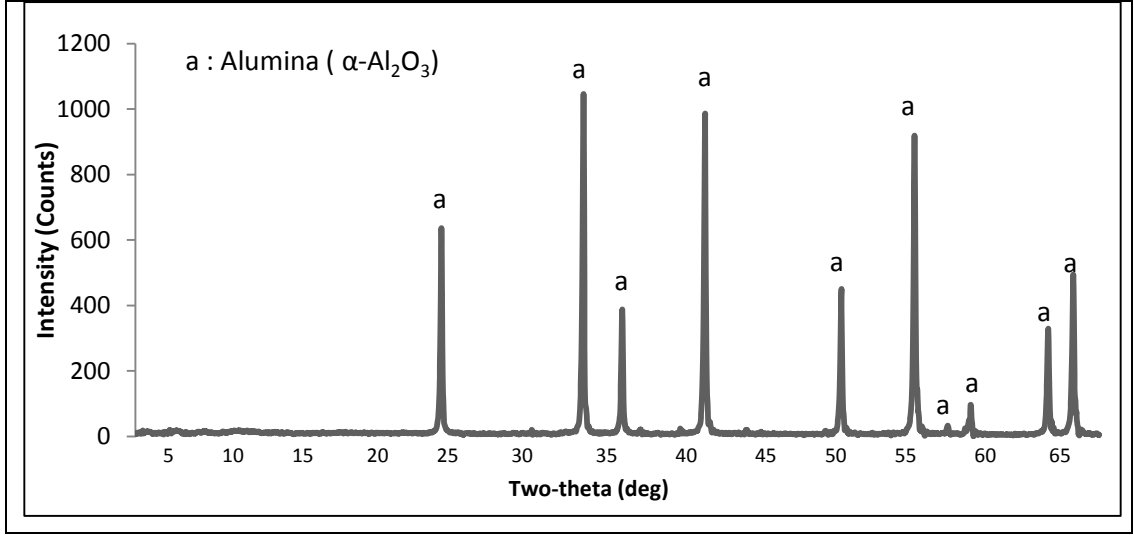
Kordiyerit-anortit oluşumunda MgO kaynağı olarak kullanılan magnezyumlu kil hammaddesinin XRD analiz sonucu Şekil 4.3’de verilmektedir. XRD desenine göre magnezyumlu kil hammaddesinde ana faz olan manyezit ($MgCO_3$) dışında bir miktar dolomit ($(Ca,Mg)CO_3$) fazının olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3: Magnezyumlu kil hammaddesinin XRD deseni.

4.1.4. Aluminanın XRD Analizi

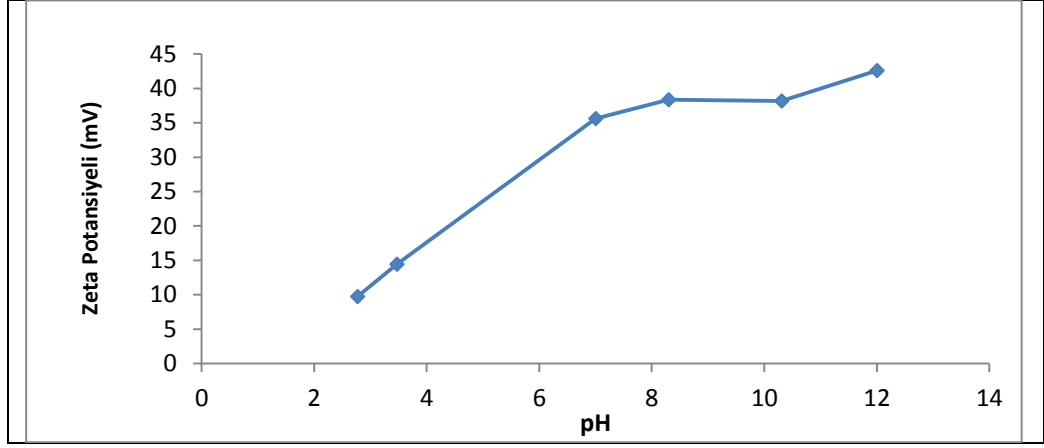
Kordiyerit-anortit oluşumunda gerekli hammadde olan alumina malzemesinin XRD analiz sonucu Şekil 4.4'de verilmektedir. XRD desenine göre alumina dışında herhangi bir fazın olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.4: Alumina hammaddesinin XRD deseni.

4.2. Zeta Potansiyeli ve Tane Boyutu Ölçümü

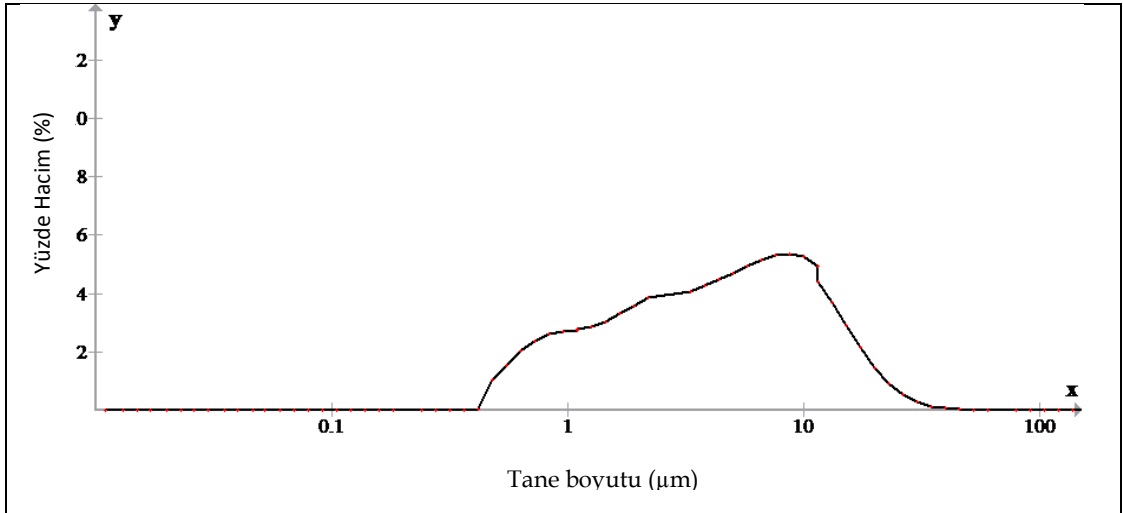
Şekil 4.5'de 48 saat öğütülmüş seramik malzeme ile hazırlanmış süspansiyonun pH değişimine karşılık Zeta Potansiyel değişimi verilmiştir.



Şekil 4.5: Şerit döküm çamurunun zeta potansiyeli-pH grafiği.

Süspansiyonun kendi pH'ı 8,3'tür ve Şekil 4.5'de görüldüğü üzere bu pH değerinde zeta potansiyeli yaklaşık 40 mV değerindedir. Bu değer tanelerin askıda kalabildiği ve herhangi bir dağıtıcı kullanılmasına gerek olmadığı anlamına gelmektedir.

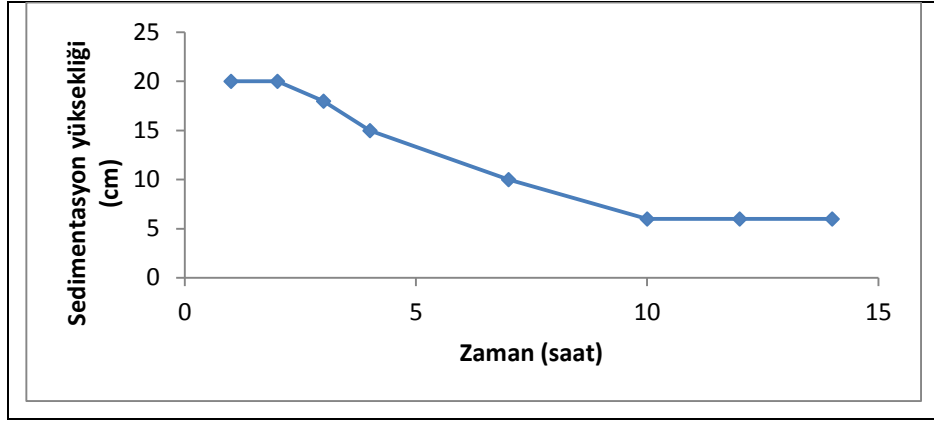
Şekil 4.6'da tane boyutu-hacim oranı grafiği verilmektedir. Bu grafikte, hangi tane boyutunun yüzde olarak ne kadar bulunduğu gösterilir. Her bir tane boyutunun yüzde miktarı baz alınarak ortalama tane boyutu hesaplanmıştır ve 4 μm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.6: Şerit döküm çamurunun tane boyutu-yüzde hacim grafiği.

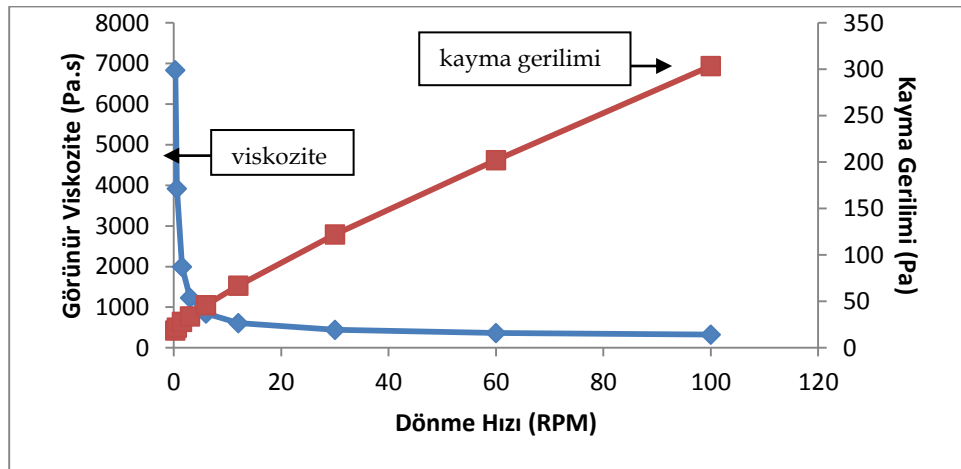
4.3. Sedimentasyon ve Viskozite Ölçümleri

Süspansiyon içerisindeki seramik tanelerin çökmeden askıda kalacağı süreyi tespit etmek amacıyla yapılan sedimentasyon testi sonucu, süreye bağlı olarak sedimentasyon yüksekliği Şekil 4.7’de verilmiştir. Bu analiz, dağıtıcı kullanmadan hazırlanan süspansiyonun 2 s süre boyunca çökmeden askıda kalabildiği sonucunu vermektedir.



Şekil 4.7 : Şerit döküm çamurunun sedimentasyon yüksekliği- zaman grafiği.

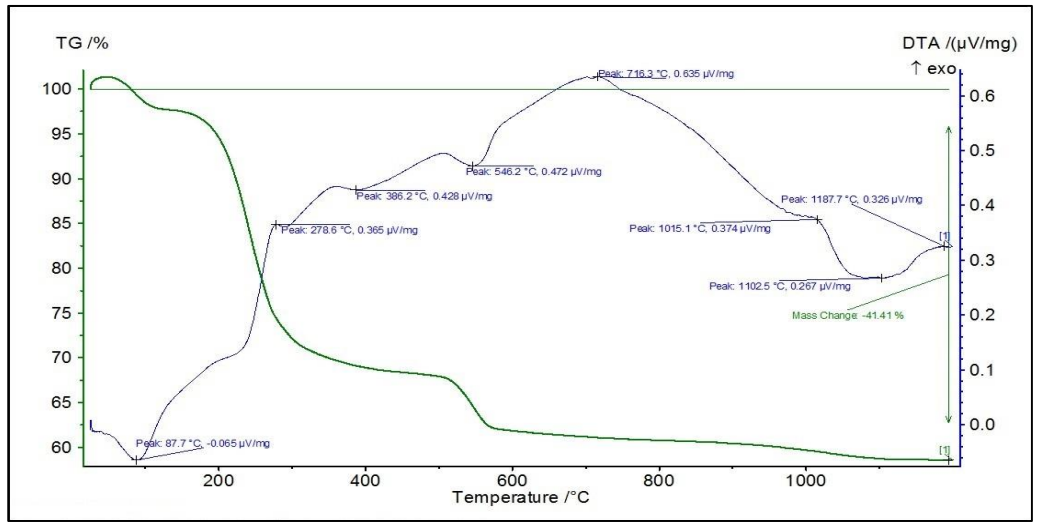
Şerit döküm çamurunun dönme hızına bağlı olarak görünür viskozite ve kayma gerilimi değişim grafiği Şekil 4.8’de verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde, çamurun viskozitesinin dönme hızı ile logaritmik olarak azaldığı ve kayma gerilmesinin dönme hızının artması ile doğrusala yakın bir şekilde arttığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.8: Şerit döküm çamurunun dönme hızına bağlı olarak görünür viskozite ve kayma gerilimi grafiği.

4.4. TG/DTA Analizi

Şekil 4.9’da TG/DTA analizi sonucu verilmektedir. TG analizi sonucunu gösteren eğrinin davranışı incelendiğinde; sıcaklık oda sıcaklığından itibaren 1100 °C’ye kadar yükseltilmesine bağlı olarak bünyede toplamda ağırlıkça yaklaşık % 41,4 oranında madde kaybı olduğu görülmektedir. DTA eğrisi üzerinde meydana gelen endotermik ve ekzotermik reaksiyonları incelendiğinde sırasıyla 89,7 °C, 278,6 °C, 386,2 °C, 546,2 °C ve 1102,5 °C sıcaklıklarda merkezlenen 5 adet endotermik reaksiyon ve sırasıyla, yaklaşık 790 °C ile 1015 °C’de merkezlenen iki adet ekzotermik reaksiyon olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9: Şerit döküm ile üretilen seramik şeritlerin TG/DTA analizi sonucu.

4.5. Bulk Yoğunluk, Porozite ve Su Emme Ölçüm Sonuçları

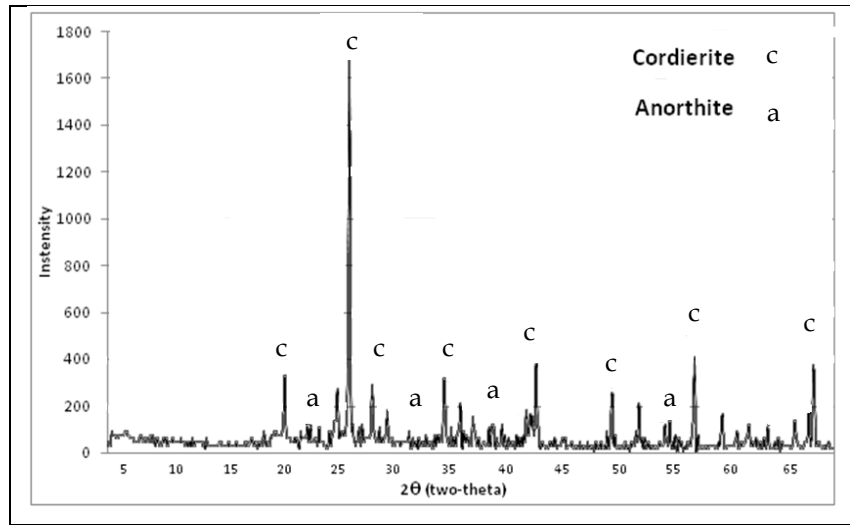
Tablo 4.1’de kordiyerit-anortit seramiğinin ve mullit fiber katkılı kordiyerit-anortit seramiğinin su emme, porozite ve yoğunluk değerleri gösterilmektedir. Tabloya göre fiberli numunenin su emme ve porozite değerlerinin fibersiz numuneye göre daha yüksek olduğu ve bulk yoğunluğunun ise daha düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 4.1: Sinterlenmiş kordiyerit anortit seramiğinin fiberli ve fibersiz halinin su emme, porozite ve yoğunluk değerleri.

Ölçümler	Fibersiz Numune	Fiberli Numune
Su emme (%)	1,50	3,82
Porozite (%)	2,00	4,32
Bulk yoğunluk (g/cm ³)	2,41	2,28

4.6. XRD Analizi

1340 °C'de sinterlenmiş olan kordiyerit-anortit seramik malzemesinde oluşan fazlar Şekil 4.10'da gösterilmektedir. Şekil incelendiğinde ana faz olan kordiyerit fazının pikleri ile beraber ikincil faz olan anortit piklerinin de var olduğu görülmektedir.



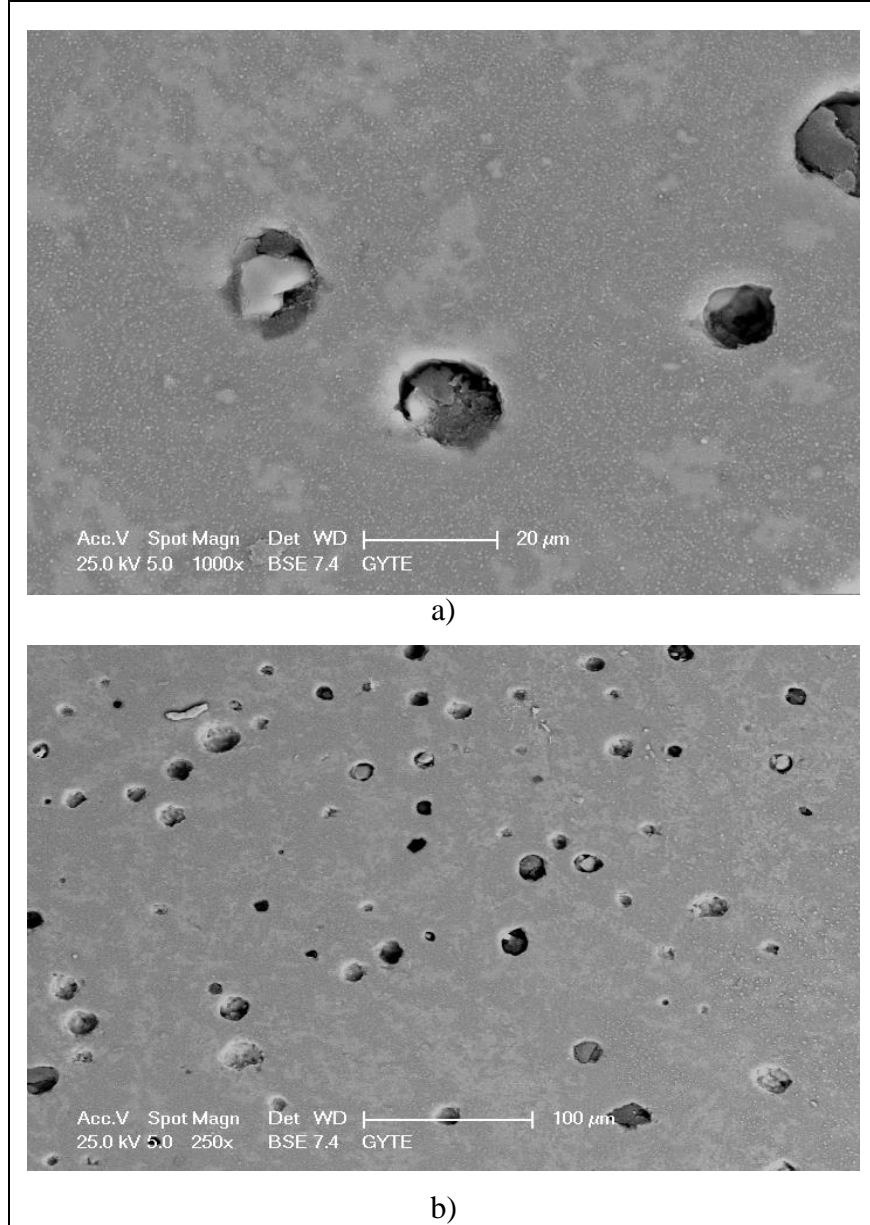
Şekil 4.10: Kordiyerit-anortit seramiğinin XRD deseni.

4.7. SEM ve SEM-EDS Analizleri

Bu kısımda kordiyerit-anortit seramiği termal dağlama yöntemiyle ve kimyasal dağlama yöntemiyle dağlanmış numunelerin ve herhangi bir dağlama işlemi yapılmamış numunelerin çeşitli büyütmelelerdeki mikroyapı görüntüleri SEM analizi ile belirtilmektedir. SEM-EDS analizi ile mikroyapı resmi üzerindeki farklı

bölgelerde hangi elementlerin var olduğu belirtilmektedir. Mapping yöntemi ile mikroyapı resmi üzerinde elementlere göre farklı renklendirme yapılarak elementlerin mikroyapı içerisinde nasıl yer aldıkları belirtilmektedir.

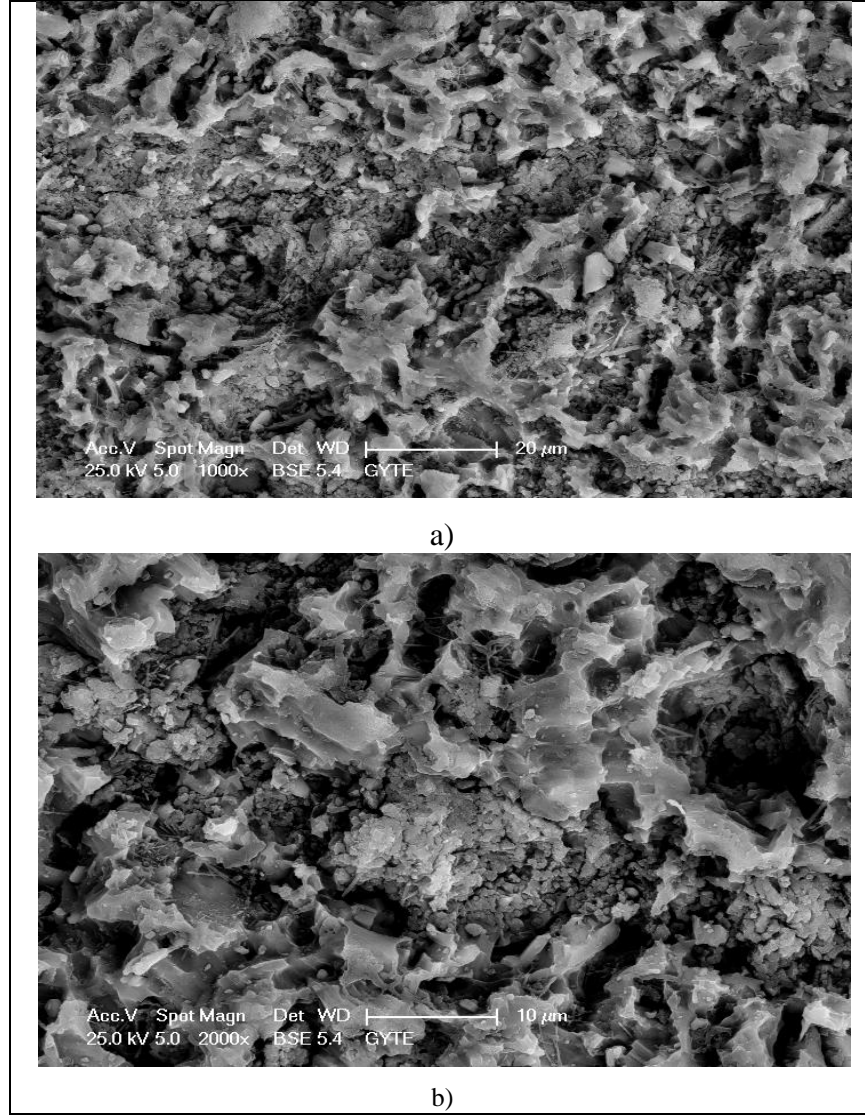
Şekil 4.11’de dağlama işlemi yapılmamış kordiyerit-anortit seramiğinin farklı büyütmelerde SEM görüntüleri gösterilmektedir.



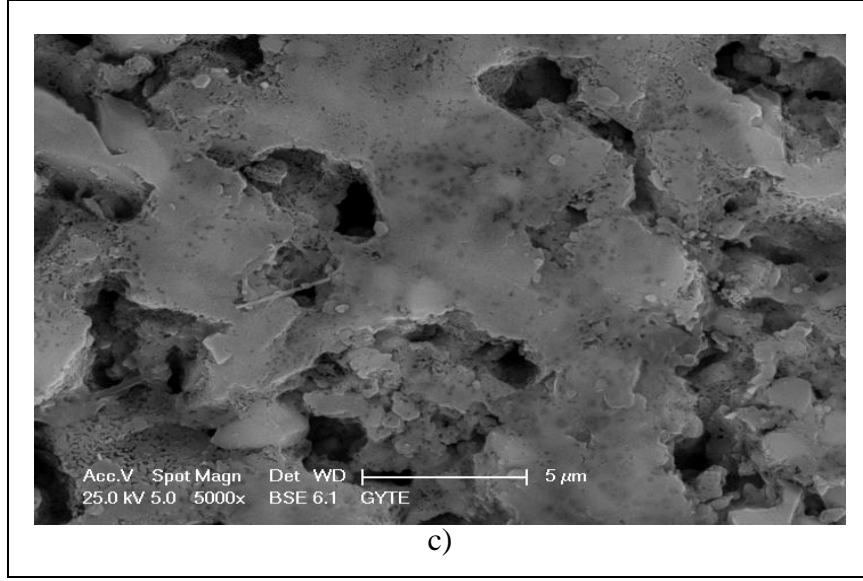
Şekil 4.11: Kordiyerit-anortit seramik malzemesinin farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri, a) 1000x ve b) 250x.

Şekil 4.11’de kordiyerit-anortit seramiğinin yoğun bir paketlenme sergilediği ve bir miktarda gözenek içerdiği ve bu gözeneklerin birbirleri ile bağlantılı olmadığı görülmektedir.

Şekil 4.12’de kimyasal dağlama işlemi yapılmış kordiyerit-anortit seramiğinin farklı büyütmelerde SEM analizi ile mikroyapı resimleri gösterilmektedir.

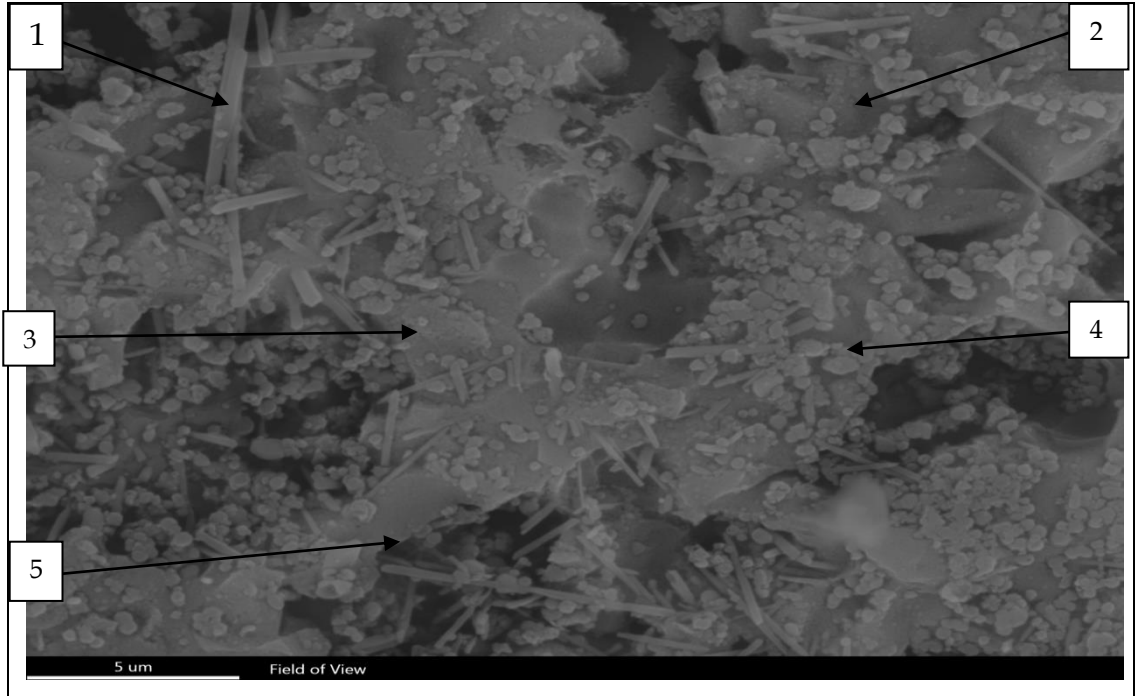


Şekil 4.12 : Kordiyerit-anortit seramik malzemesinin farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri, a) 1000x, b) 2000x ve c) 5000x.

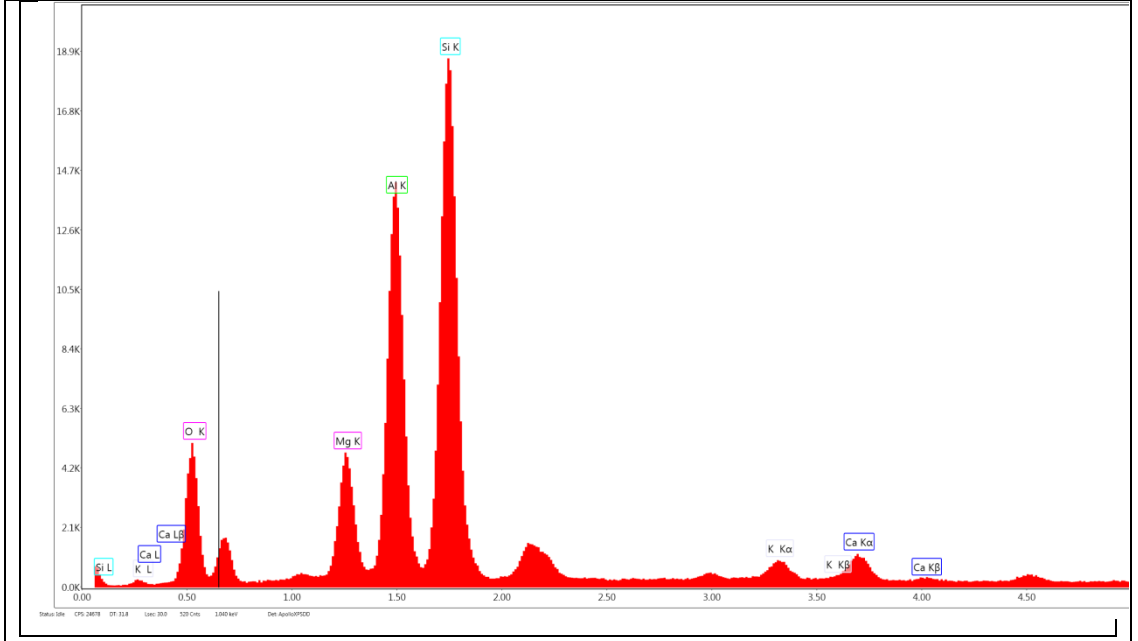


Şekil 4.12 : Devam.

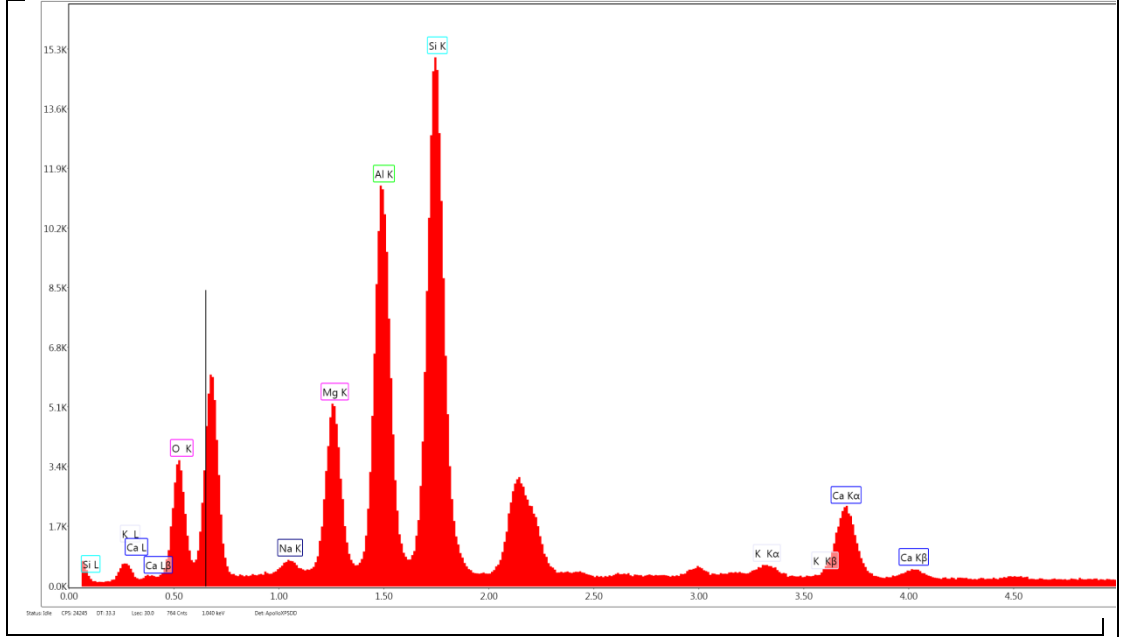
Şekil 4.12'deki kimyasal dağlanmış kordiyerit-anortit SEM görüntüsü Şekil 4.11'deki dağlanmamış SEM görüntüsüne göre daha çok gözenek içermektedir. Şekil 4.13'de kordiyerit-anortit seramiğinin SEM görüntüsü ve Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da kordiyerit-anortit seramiğinin SEM-EDS spektrumları gösterilmektedir.



Şekil 4.13 : Kordiyerit-anortit seramiğinin SEM görüntüsü.

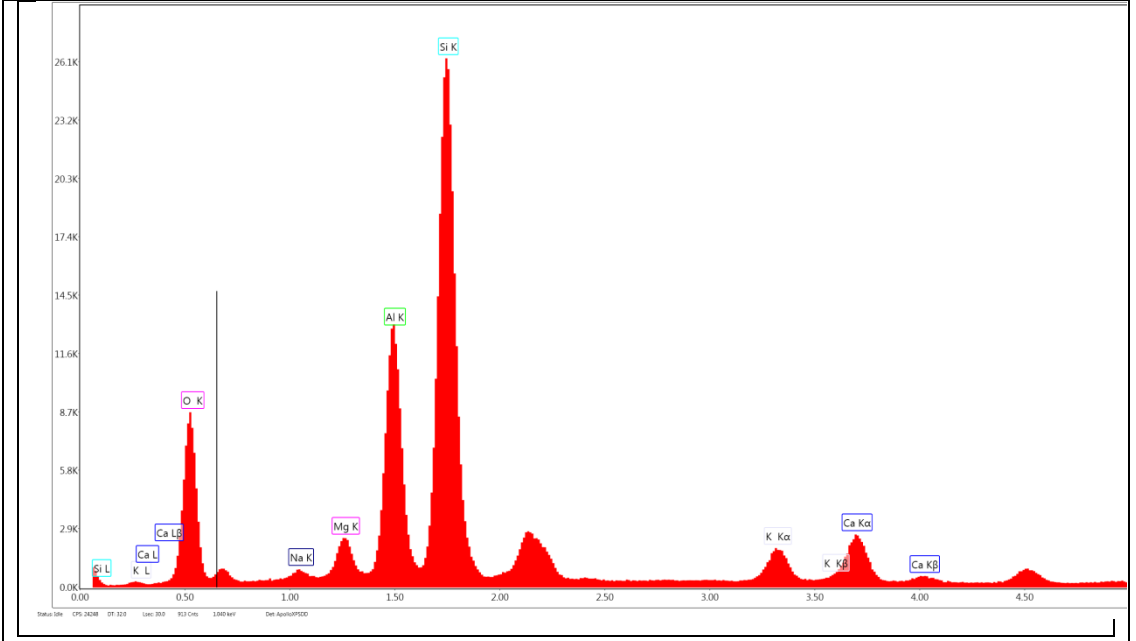


a)

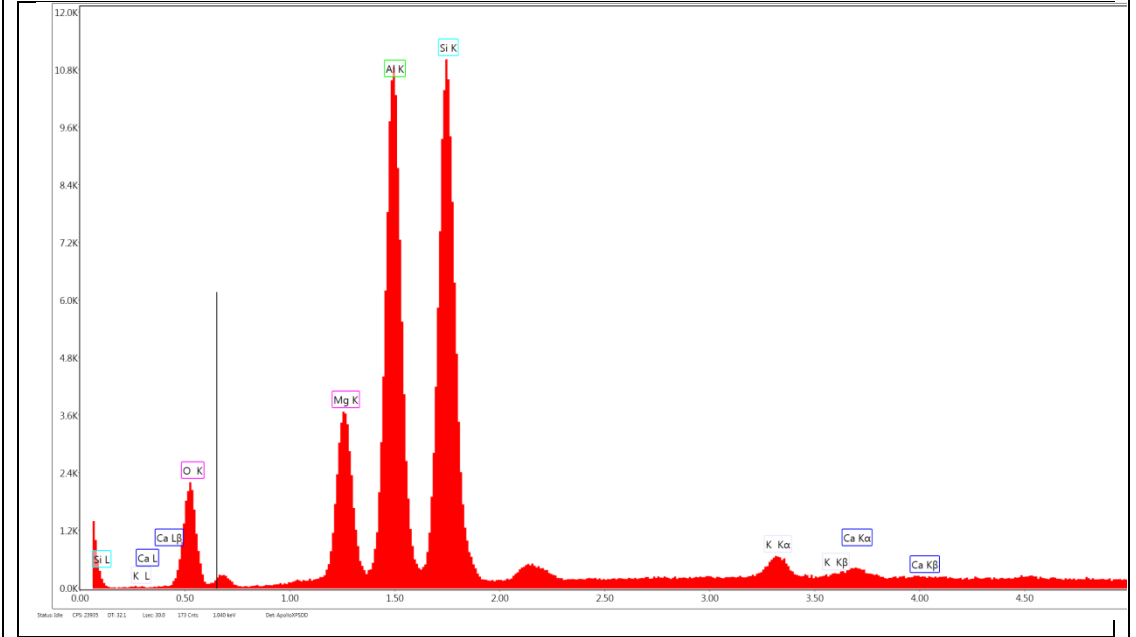


b)

Şekil 4.14: Şekil 4.13'deki SEM görüntüsünde belirtilmiş olan 1 ve 2 numaralı bölgelerin SEM-EDS spektrumları, a) 1 numaralı bölge ve b) 2 numaralı bölge.

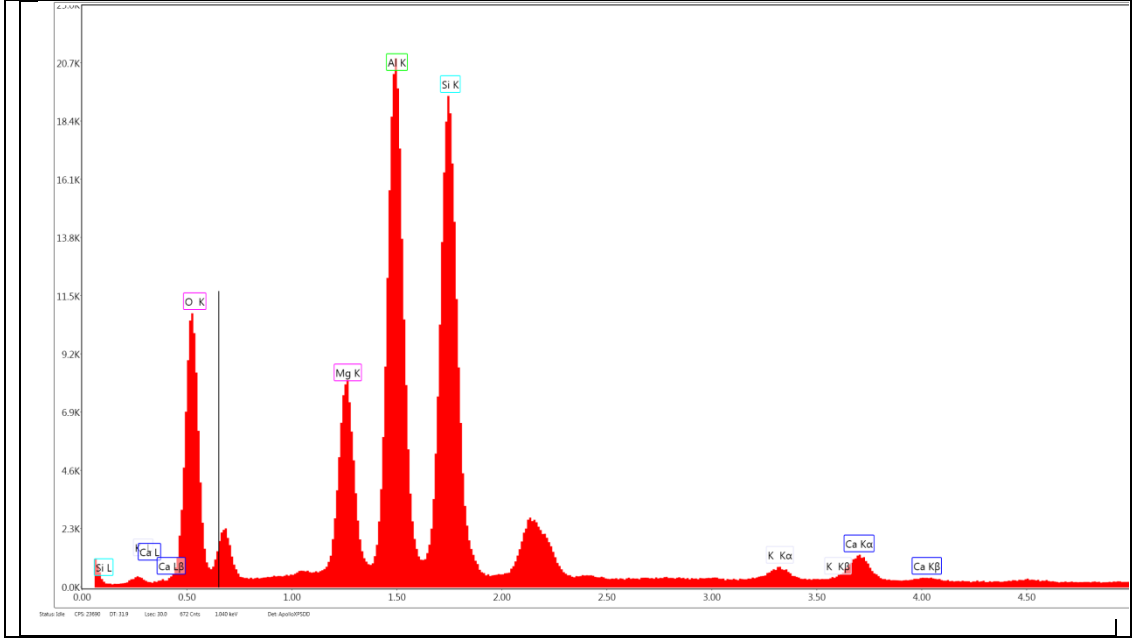


a)



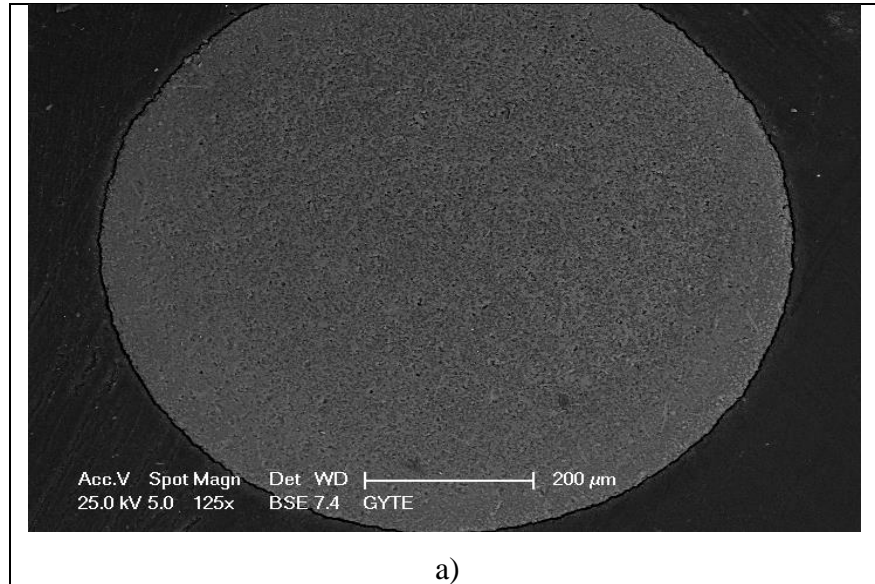
b)

Şekil 4.15: Şekil 4.13'deki SEM görüntüsünde belirtilmiş olan 3 ve 4 numaralı bölgelerin SEM-EDS spektrumları, a) 3 numaralı bölge ve b) 4 numaralı bölge.

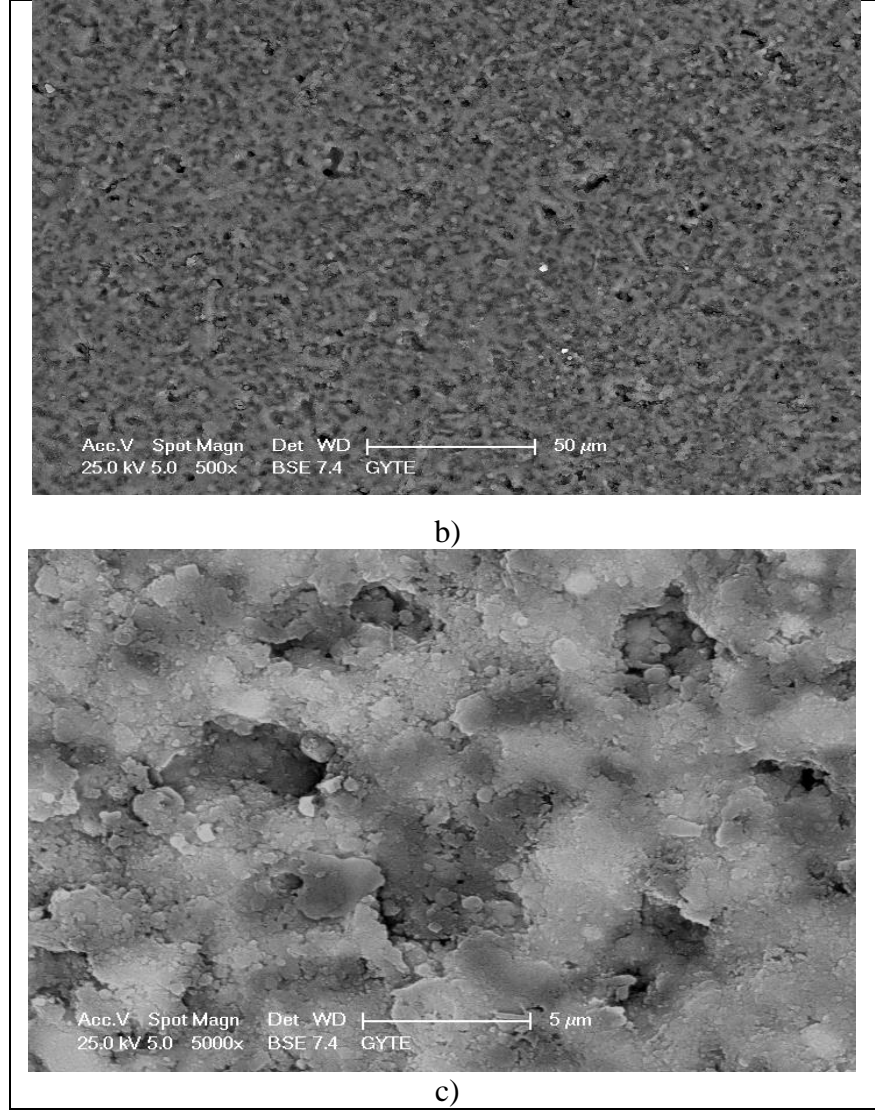


Şekil 4.16: Şekil 4.13’deki SEM görüntüsünde belirtilmiş olan 5 numaralı bölgenin SEM-EDS spektrumu.

Şekil 4.13’deki SEM görüntüsünde 1, 4 ve 5 numaralı alanlardan alınan SEM-EDS spektrumlarında Mg-Si-Al-O elementlerinin pikleri, 2 numaralı alanda Ca-Mg-Si-Al-O elementlerinin pikleri ve 3 numaralı alanda Ca-Si-Al-O elementlerinin pikleri görülmektedir.

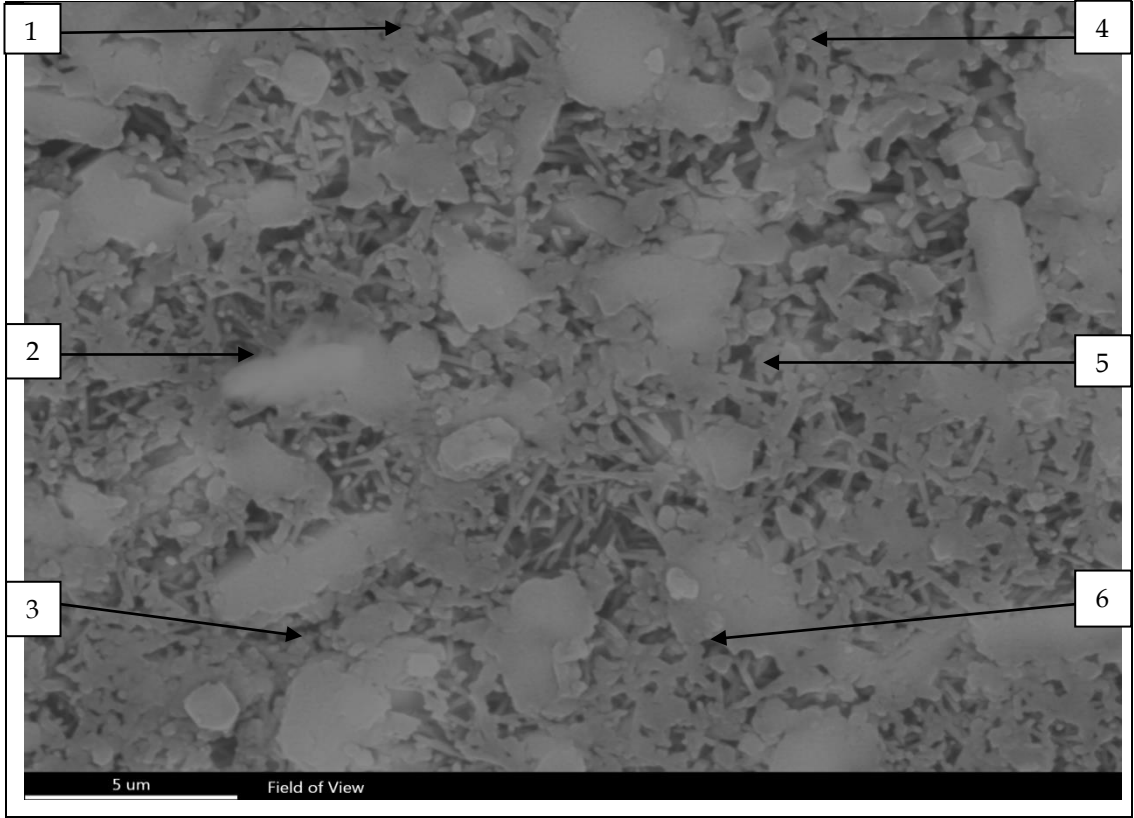


Şekil 4.17: Mullit fiberinin farklı büyütmelemlerde alınan SEM görüntüleri, a)125x, b) 500x ve c) 5000x.

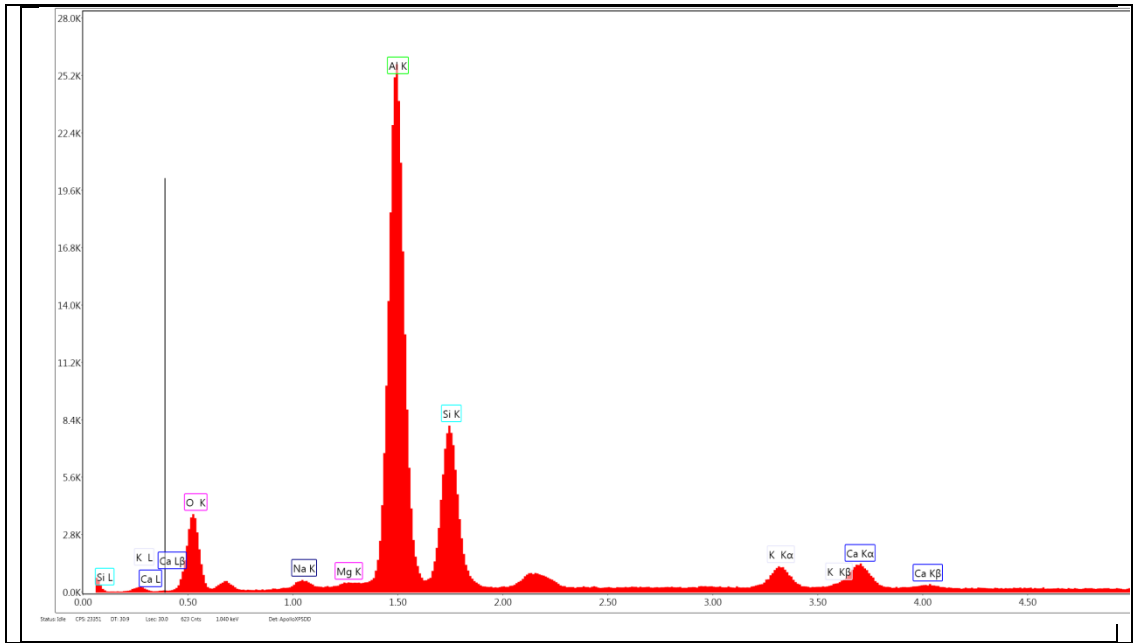


Şekil 4.17: Devam.

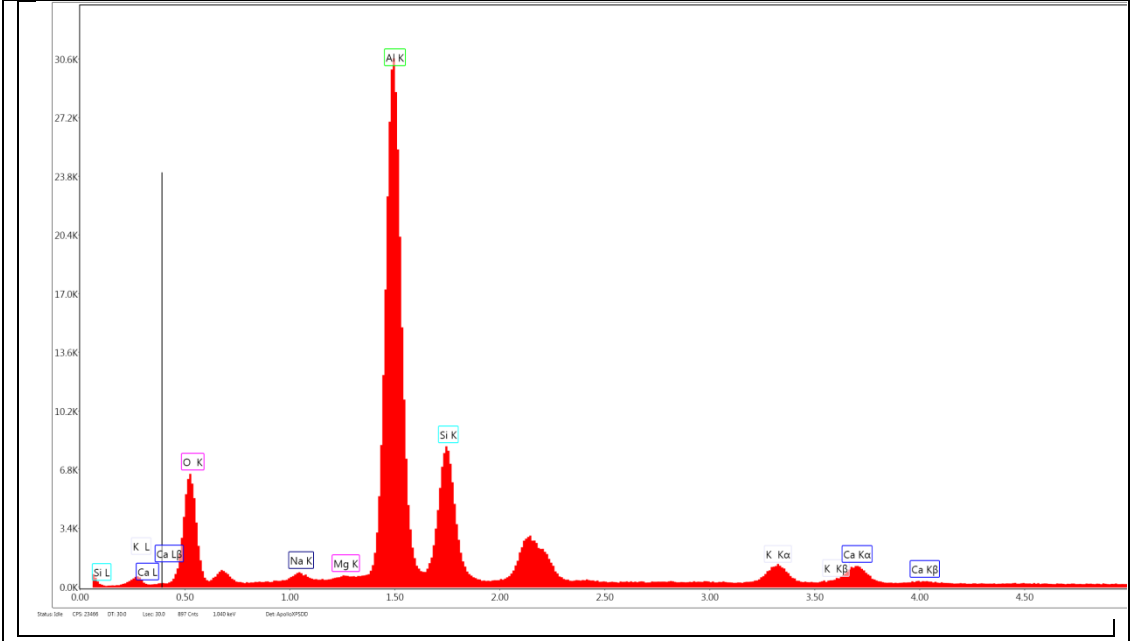
Şekil 4.17’de kimyasal dağlanmış mullit fiberinin farklı büyötmelerde SEM göröntüleri gösterilmektedir. Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’da mullit fiberinin SEM-EDS analiz sonuçları gösterilmektedir.



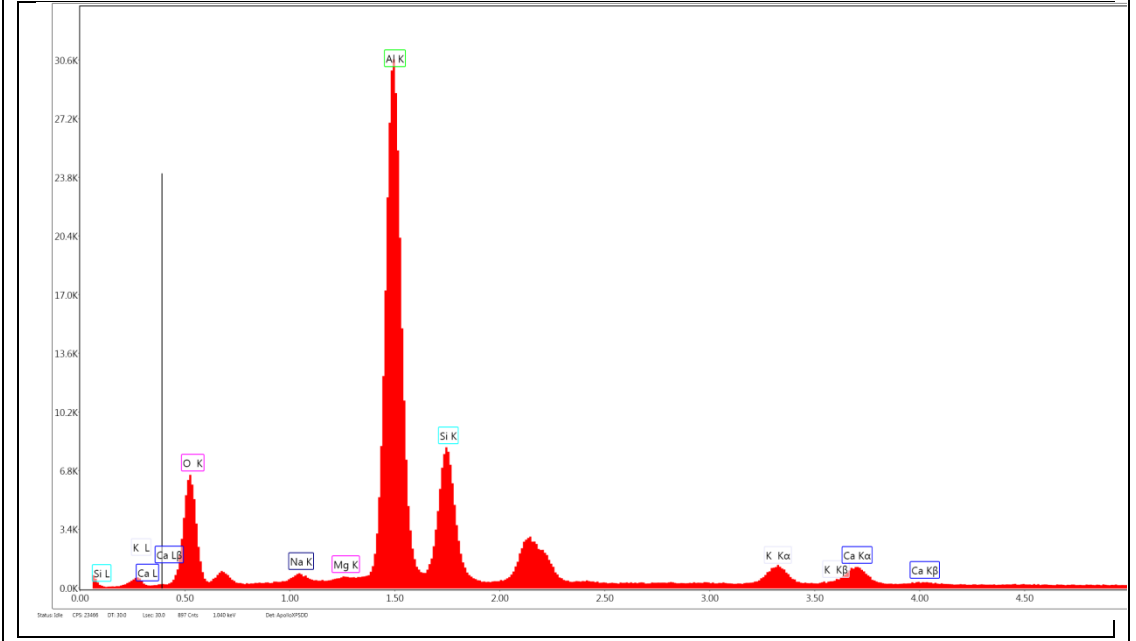
Şekil 4.18: Mullit fiberinin SEM görüntüsü.



Şekil 4.19: Şekil 4.18'deki SEM görüntüsünde belirtilmiş olan bölgelerden 1 numaralı bölgenin SEM-EDS spektrumu.

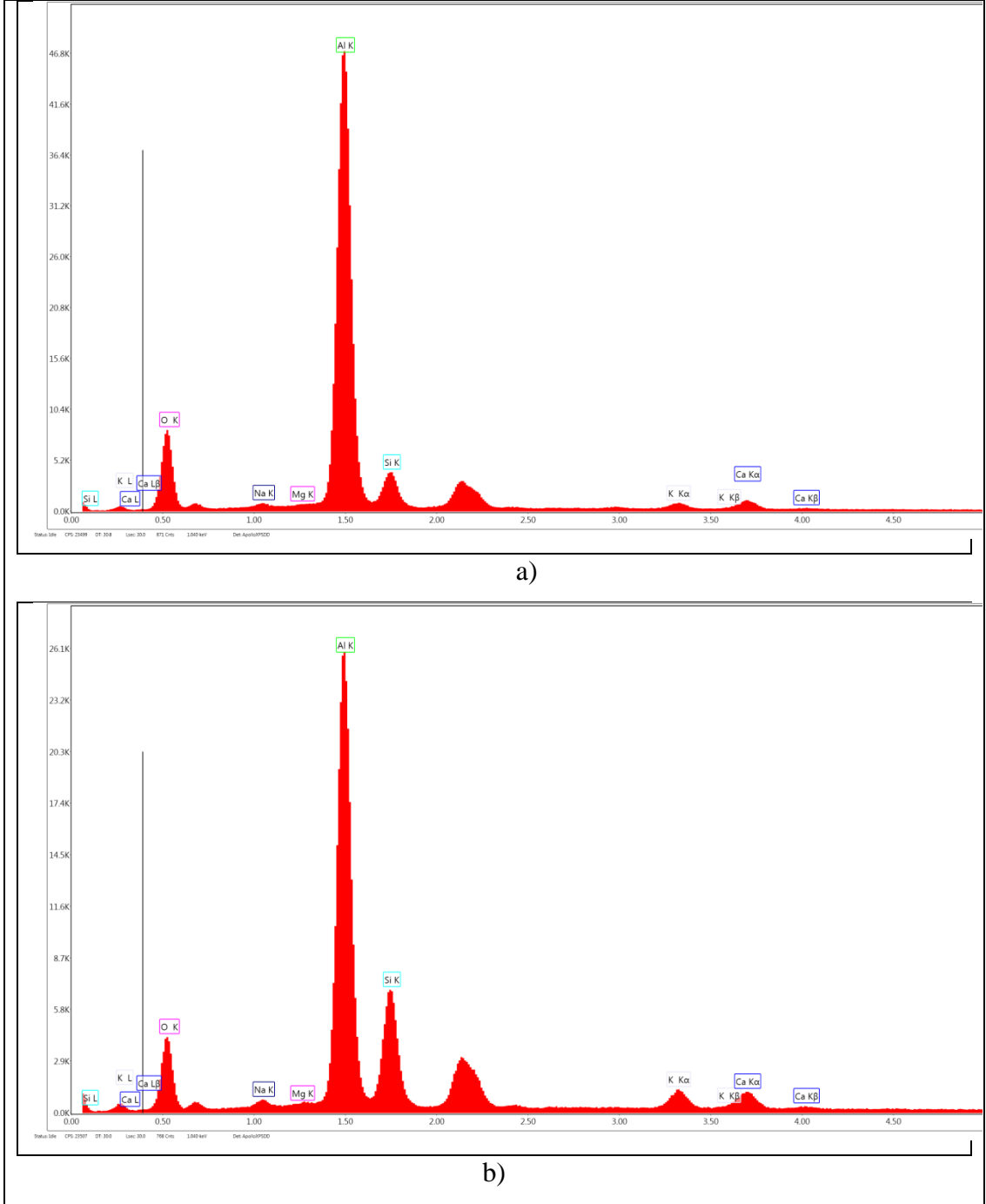


a)



b)

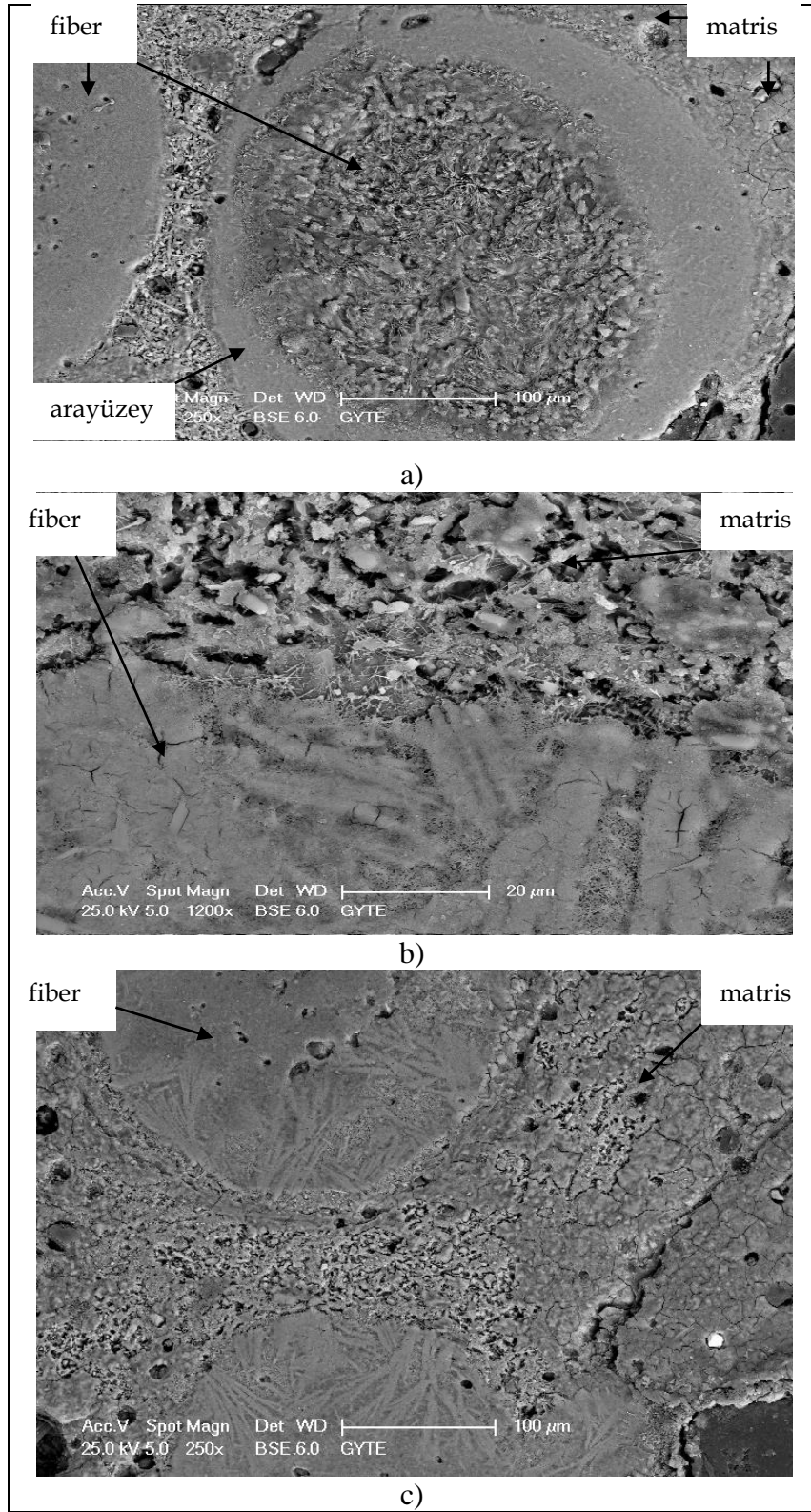
Şekil 4.20: Şekil 4.18'deki SEM görüntüsünde belirtilmiş olan bölgelerden 2 ve 3 numaralı bölgelerin SEM-EDS spektrumları, a) 2 numaralı bölge ve b) 3 numaralı bölge.



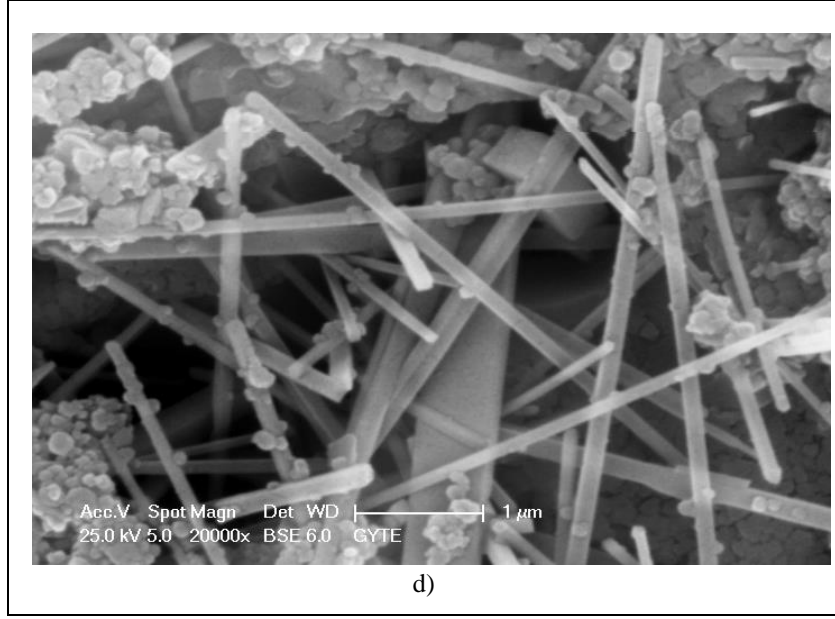
Şekil 4.21: Şekil 4.18'deki SEM görüntüsünde belirtilmiş olan bölgelerden 4 ve 5 numaralı bölgelerin SEM-EDS spektrumları, a) 4 numaralı bölge ve b) 5 numaralı bölge.

Mullit fiberinin SEM-EDS analiz sonucunda, 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 numaralı bölgelerin her birinde Al-Si-O elementlerinin pikleri olduğu görülmektedir.

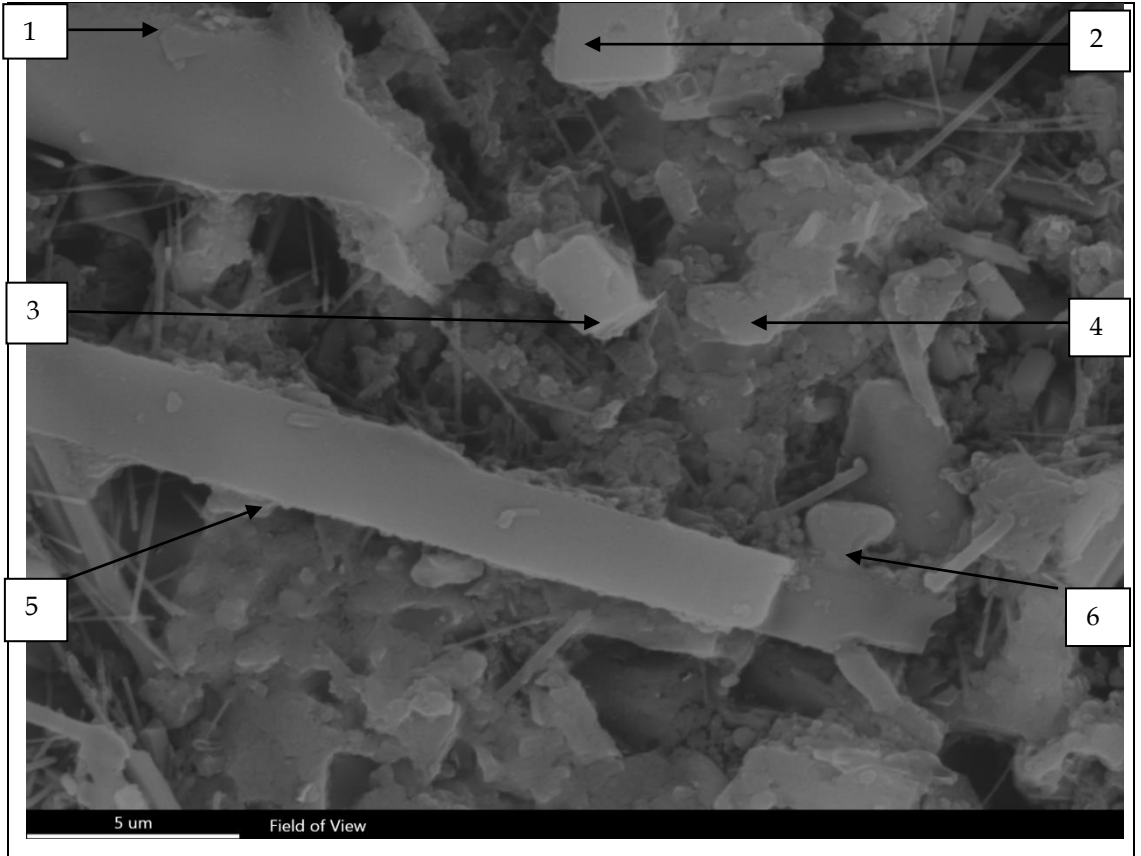
Şekil 4.22'de mullit fiber takviyeli kordiyerit-anortit seramik matrisli kompozit malzemenin farklı büyütme SEM görüntüleri gösterilmektedir.



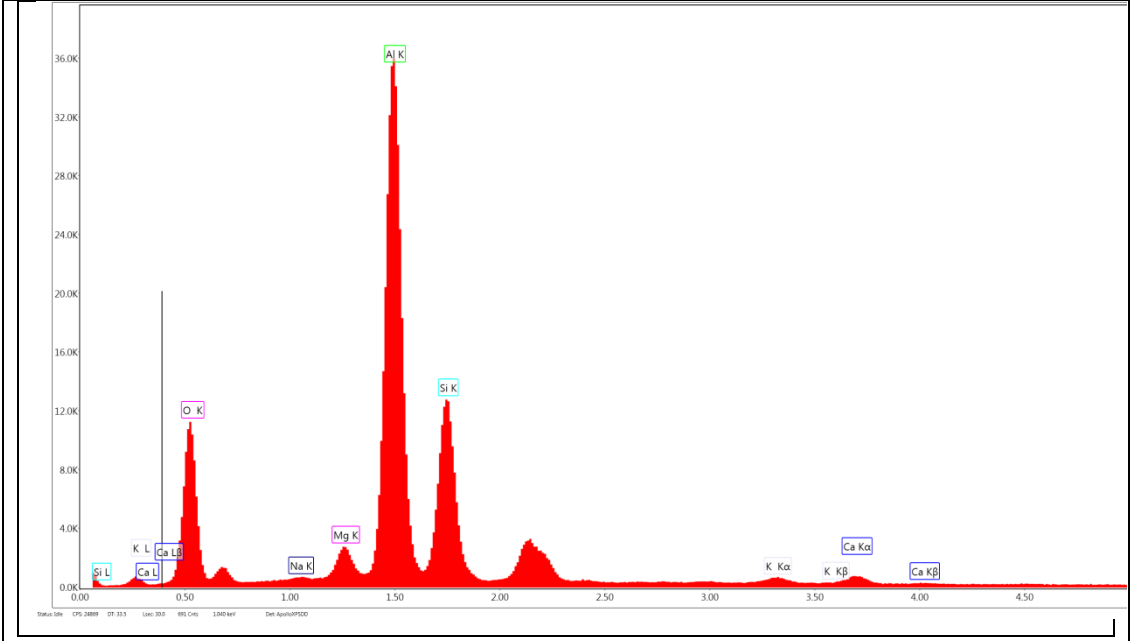
Şekil 4.22: Mullit fiber takviyeli seramik matrisli kompozitin farklı büyütmelede SEM görüntüleri, a) 250x, b) 1200x, c) 250x ve d) 2000x



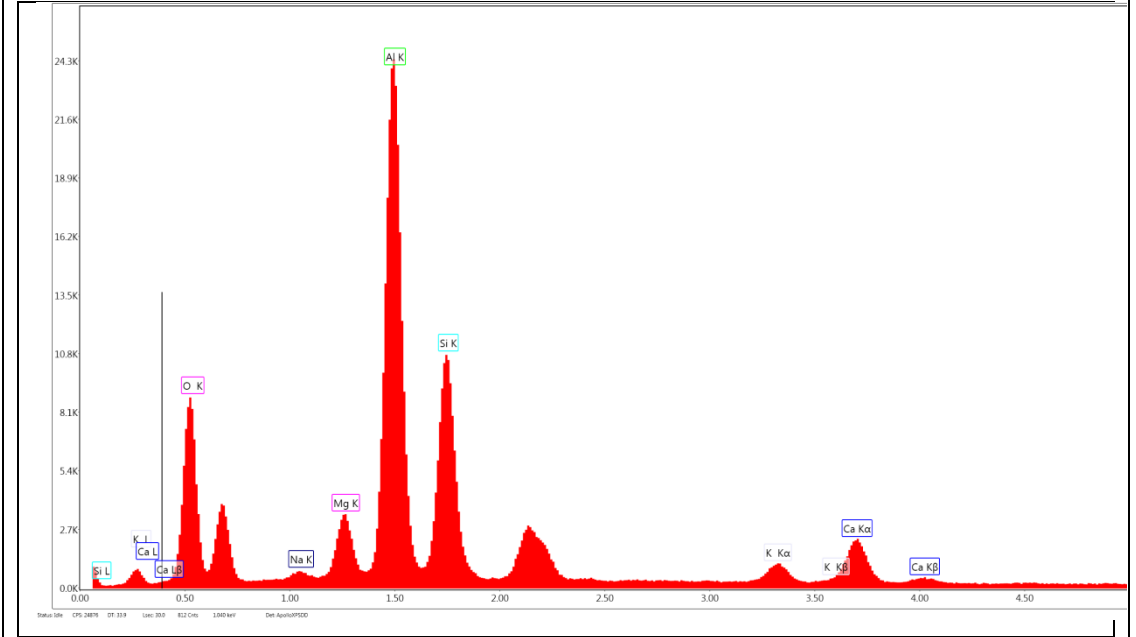
Şekil 4.22: Devam.



Şekil 4.23: Mullit fiber takviyeli seramik matrisli kompozitin SEM görüntüsü.

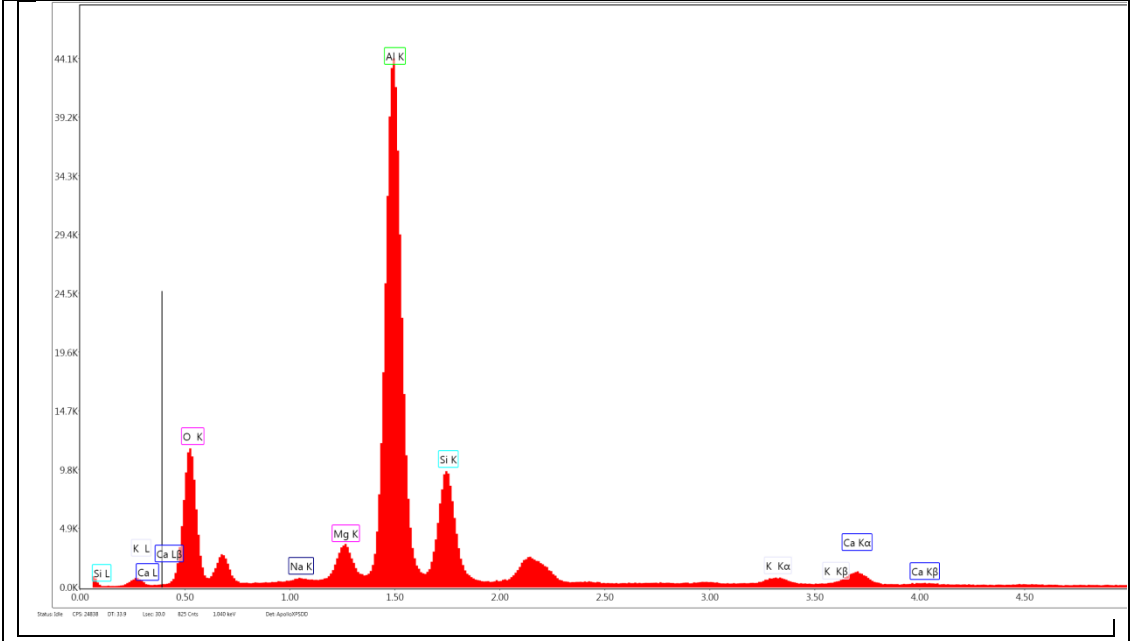


a)

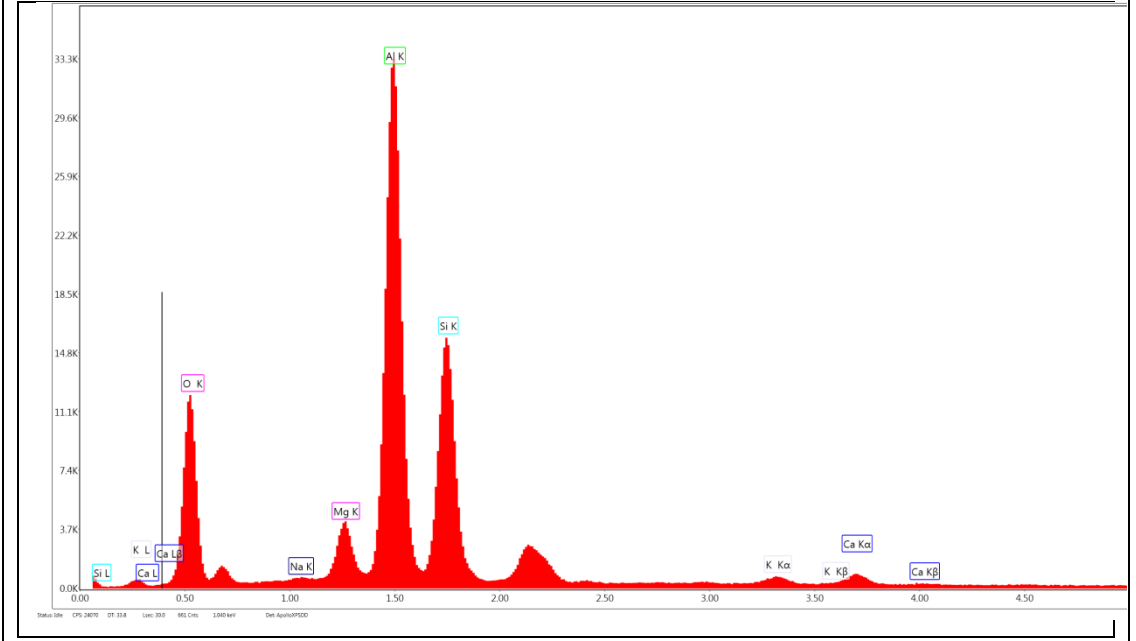


b)

Şekil 4.24: Şekil 4.23'deki SEM görüntüsünde belirtilmiş olan bölgelerden 1 ve 2 numaralı bölgelerin SEM-EDS spektrumları, a) 1 numaralı bölge ve b) 2 numaralı bölge.

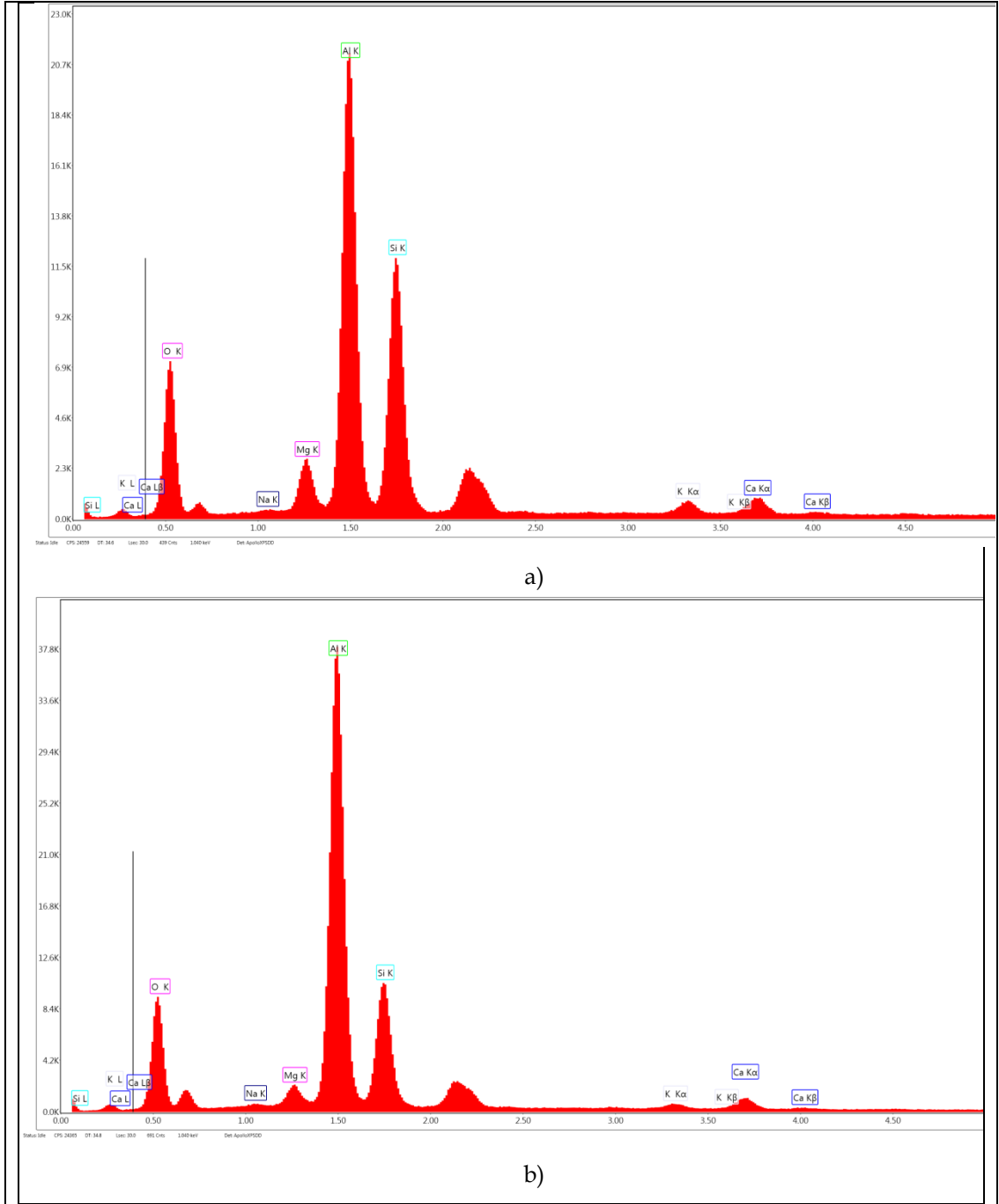


a)



b)

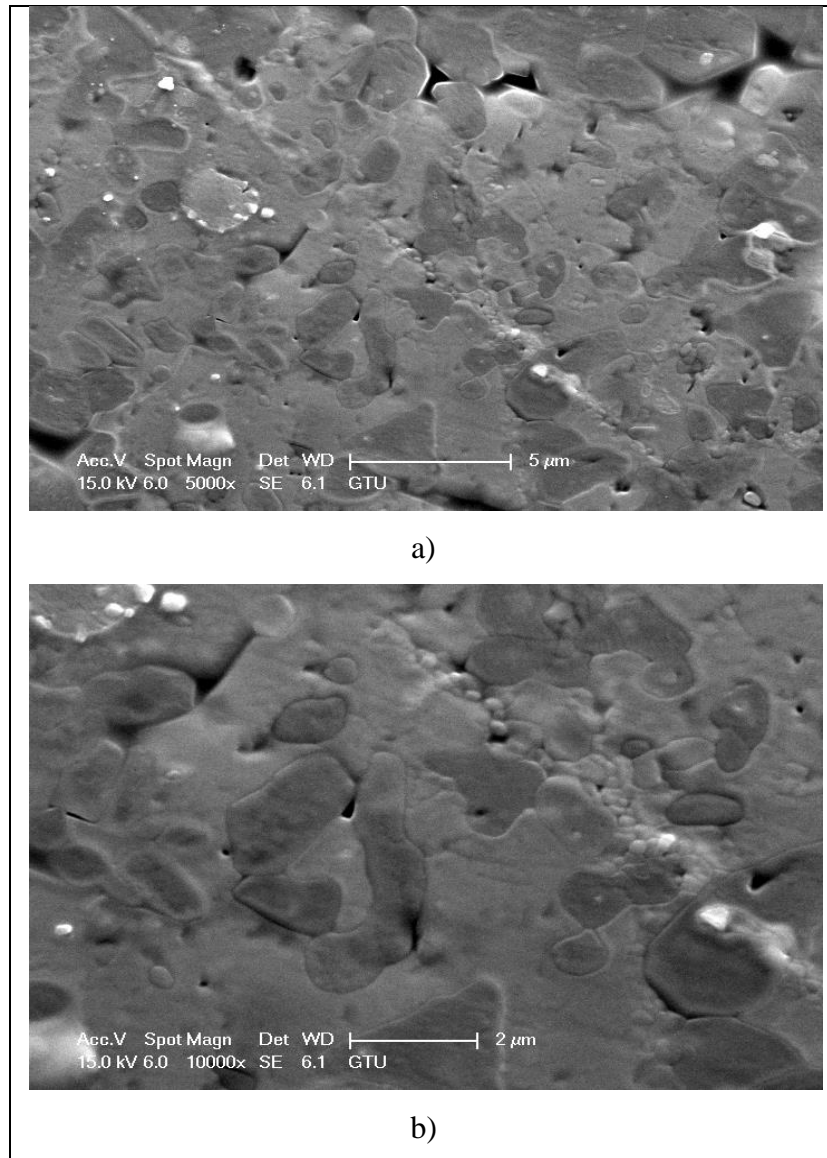
Şekil 4.25: Şekil 4.23'deki SEM görüntüsünde belirtilmiş olan bölgelerden 3 ve 4 numaralı bölgelerin SEM-EDS spektrumları, a) 3 numaralı bölge ve b) 4 numaralı bölge.



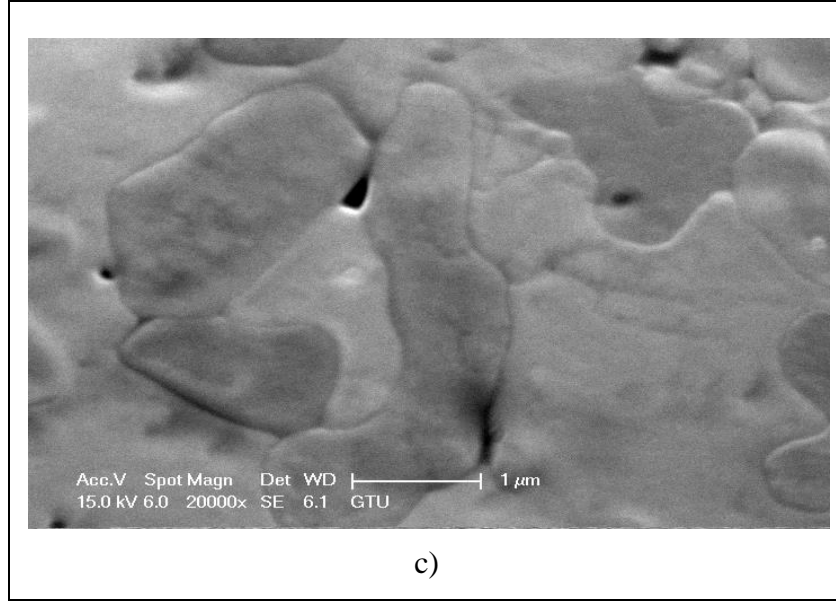
Şekil 4.26: Şekil 4.23'deki SEM görüntüsünde belirtilmiş olan bölgelerden 5 ve 6 numaralı bölgelerin SEM-EDS spektrumları, a) 5 numaralı bölge ve b) 6 numaralı bölge.

Mullit fiber katkılı kordiyerit-anortit seramik kompozit malzemenin SEM-EDS spektrumlarında, Şekil 4.23'deki SEM görüntüsü üzerindeki 1 ve 2 numaralı bölgede Al-Si-O elementlerinin pikleri ve 3, 4, 5 ve 6 numaralı bölgelerde ise Mg-Al-Si-O elementlerinin pikleri görülmektedir.

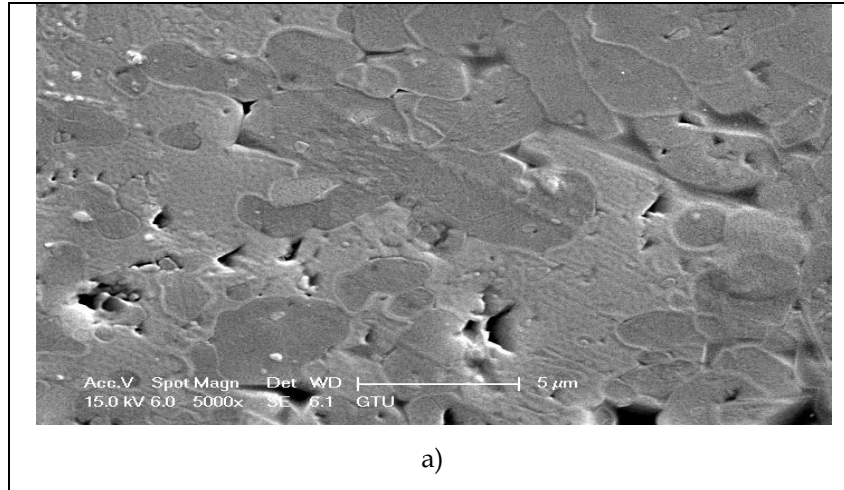
Şekil 4.27'de termal dağlanmış kordiyerit-anortit seramiğinin SEM analizi ile farklı büyütme ölçeklerinde mikroyapı resimleri ve Şekil 4.29'da termal dağlanmış kordiyerit-anortit seramiğinin SEM-EDS mapping modunda elementlere göre farklı renklendirme yapılmış mikroyapı resimleri gösterilmektedir.



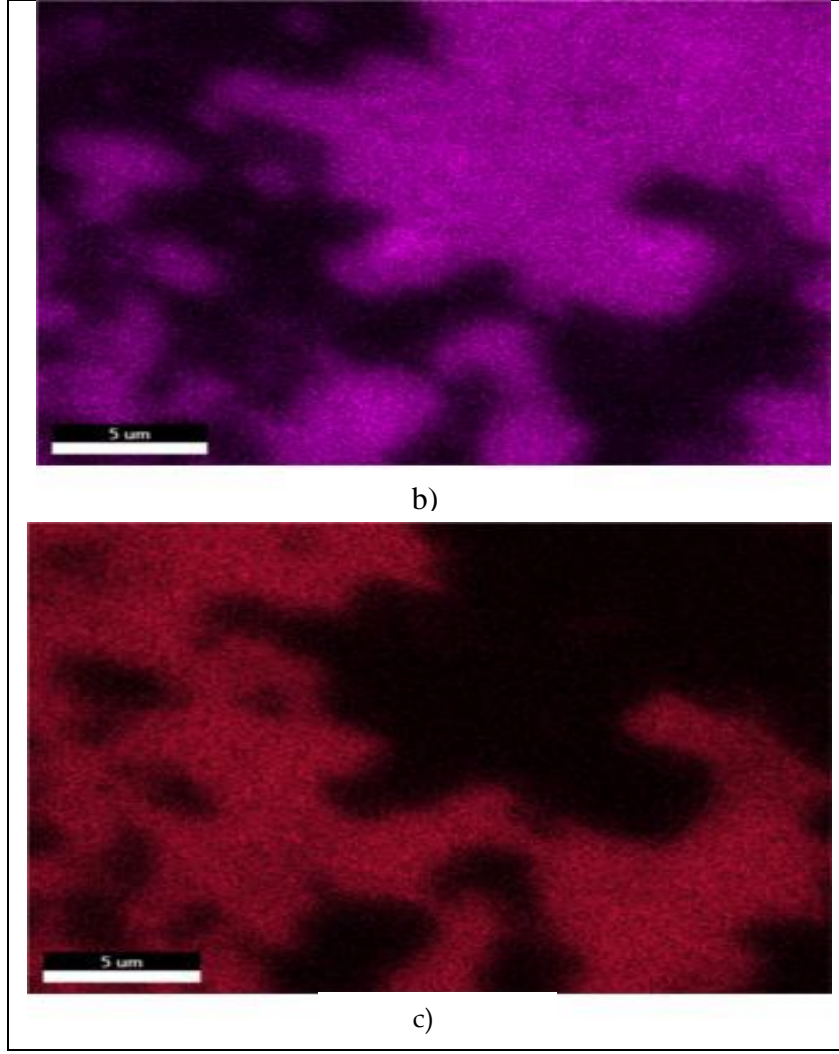
Şekil 4.27 : Termal dağlanmış kordiyerit-anortit seramiğinin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri, a)5000x , b)10000x ve c) 20000x.



Şekil 4.27 : Devam.



Şekil 4.28 : Termal dağlanmış kordiyerit-anortit seramiğinin SEM görüntüsü ve SEM-EDS mapping analizi, a) SEM görüntüsü, b) Mg atomlarının bulunduğu alan mor olarak ve c) Ca atomlarının bulunduğu alan kırmızı olarak gösterilmiştir.

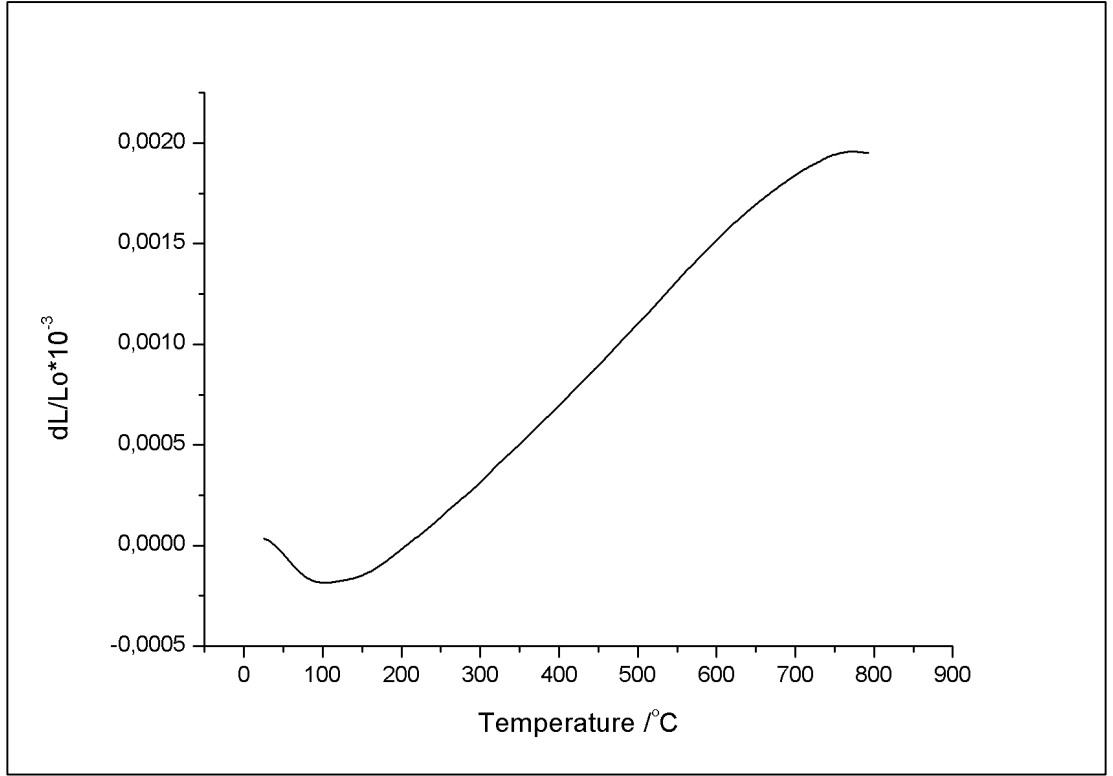


Şekil 4.28 : Devam.

Kordiyerit-anortitin termal dağlanmış mikroyapı resimlerinde mikron boyutlarında homojen dağılmış kordiyerit ve anortit taneleri ve bu tanelerin birbirleri ile uyumlu olduğu ve aralarında boşluk oluşturmadığı görülebilmektedir. Mapping resminde ise magnezyum atomlarını içeren bölge kırmızı olarak ve kalsiyum atomlarını içeren bölge mor olarak belirtilmiştir.

4.8. Isıl Genleşme Katsayısı Ölçüm Sonucu

Kordiyerit-anortit seramiğinin Şekil 4.29'da sıcaklık-ışıl genleşme değişimi grafiğine bakıldığında 800 °C sıcaklık değerine kadar $4,00 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ değerindedir. Bu sıcaklıktan 800 °C sıcaklık değerine kadar ise $2,68 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ değerindedir.

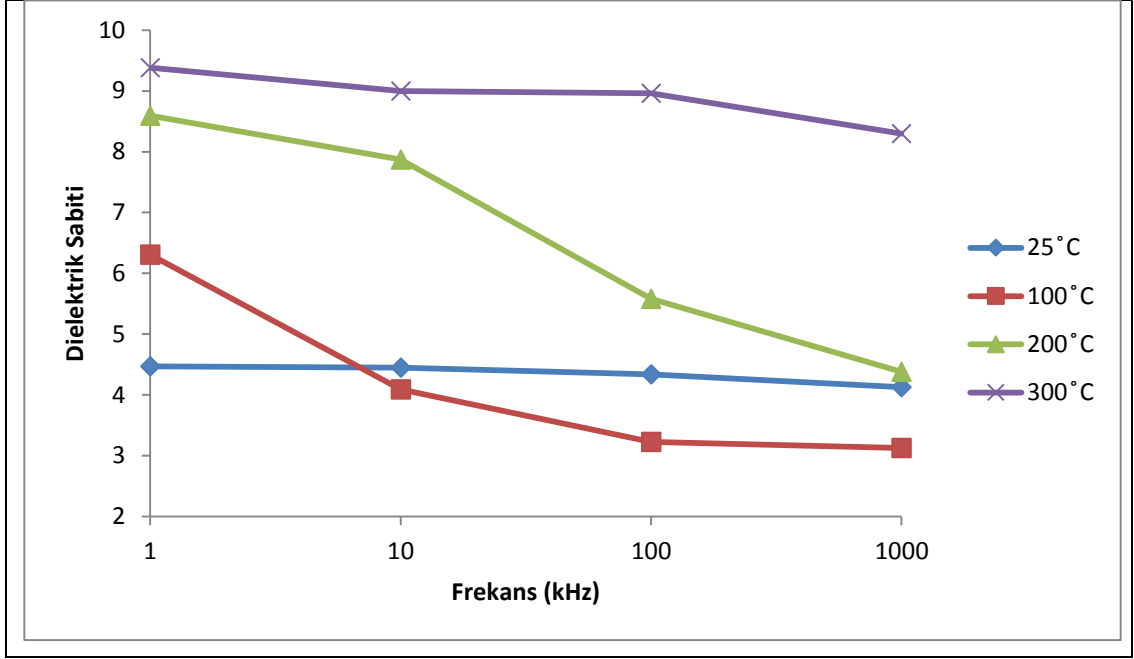


Şekil 4.29: Kordiyerit-anortit seramiğinin sıcaklığa bağlı ısıl genleşme değişimi.

4.9. Elektriksel Karakterizasyon

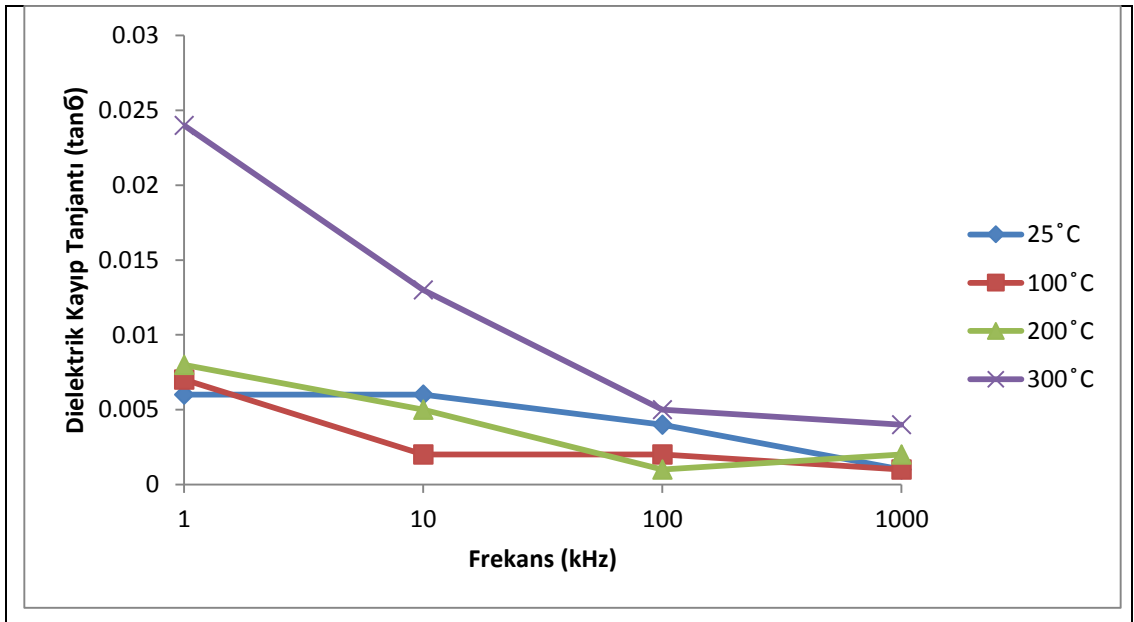
4.9.1. Dielektrik Sabiti ve Kayıp Tanjantı Ölçüm Sonuçları

Şekil 4.30'da frekansa bağlı dielektrik sabiti değerleri oda sıcaklığından 300°C sıcaklık değerine kadar gösterilmektedir. Sonuç incelendiğinde, artan frekansla dielektrik sabitinin düştüğü ve artan sıcaklıkla dielektrik sabitinin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.30: Kordiyerit-anortit seramiğinin farklı sıcaklıklarda frekansa bağlı olarak dielektrik sabiti değişimi.

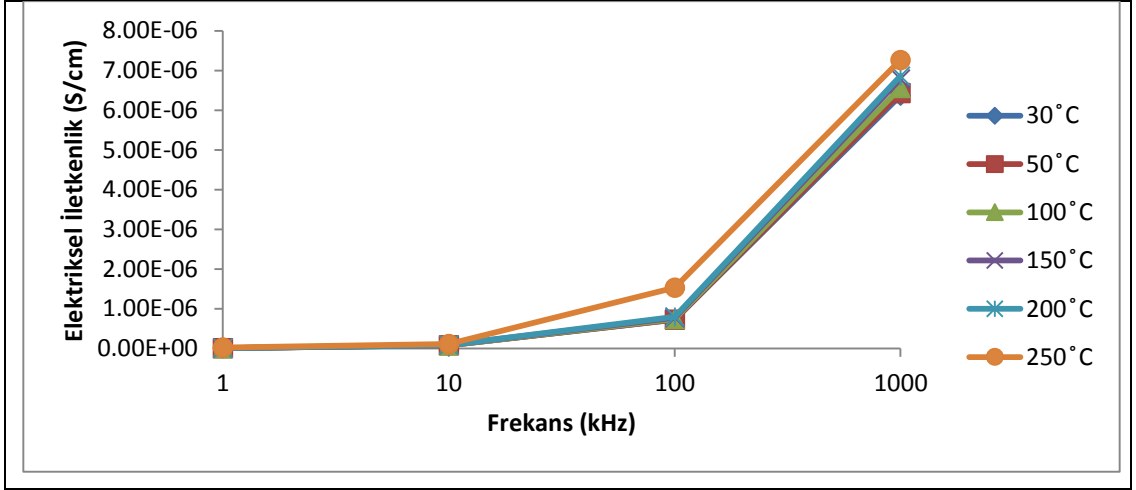
Şekil 4.31’de frekansa bağlı dielektrik kayıp tanjantının oda sıcaklığından 300° C sıcaklık değerine kadar değerleri gösterilmektedir. Sonuç incelendiğinde, artan frekansla dielektrik kayıp tanjantının düştüğü ve artan sıcaklıkla dielektrik kayıp tanjantının arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.31: Kordiyerit-anortit seramiğinin farklı sıcaklıklarda frekansa bağlı olarak dielektrik kayıp tanjantı değişimi.

4.9.2. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonucu

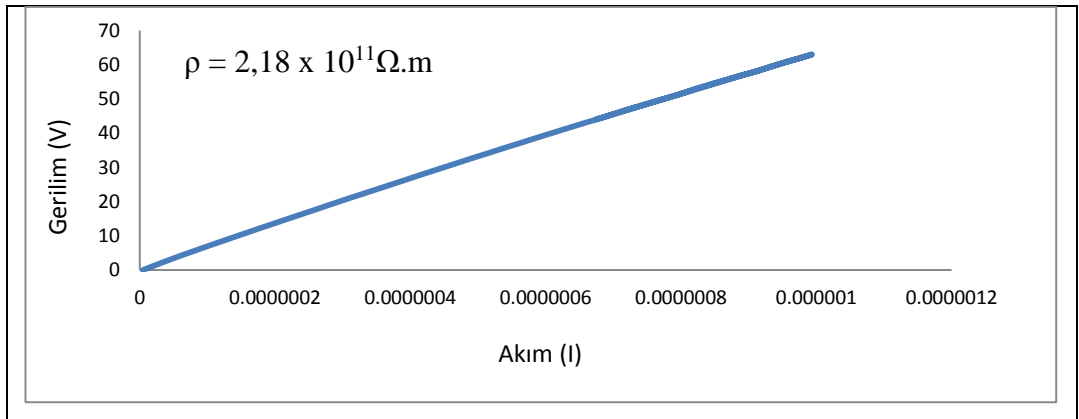
Farklı sıcaklıklarda frekansa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümü alınmıştır ve Şekil 4.33’de sonuçlar gösterilmektedir. Sonuç incelendiğinde, sıcaklığın elektriksel iletkenliğe ciddi manada bir etkisi olmadığı ve artan frekans ile elektriksel iletkenliğin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.32: Kordiyerit-anortit seramiğinin farklı sıcaklıklarda frekansa bağlı olarak elektriksel iletkenlik değişimi.

4.9.3. Özdirenç Ölçüm Sonucu

Şekil 4.33’de gerilim-akım grafiği gösterilmektedir. Grafiğe göre gerilim ve akım arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir. Kordiyerit-anortit seramiğinin özdirenç değeri $\rho = 2,18 \times 10^{11} \Omega.m$ ’dir.



Şekil 4.33: Kordiyerit-anortit seramiğinin oda sıcaklığında gerilim-akım grafiği.

4.10. Mekanik Karakterizasyon

20 mm x 200 mm ebatlarına sahip kalıplar ile 30 MPa basıncında tek eksenli hidrolik pres ile hazırlanan fiberli ve fibersiz numunelerin sinterleme işlemi sonrası mekanik karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Bu işlemler dahilinde; elastik modülüs, kırılma mukavemeti, mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri ölçülmüştür.

4.10.1. Elastik Modülüs Ölçüm Sonuçları

Tablo 4.2’de elastik modülüs ölçüm sonuçları gösterilmektedir. Sonuçlara göre, fiber katkılı numunenin elastik modülüs değeri fiber katkısız numuneye göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 4.2: Şekillendirme yöntemine göre elastik modülüs ölçüm değişimi.

Şekillendirme Yöntemi	Elastik Modülüs (GPa)
Fiberli numune	121
Fibersiz numune	106

4.10.2. Kırılma Mukavemeti Ölçüm Sonuçları

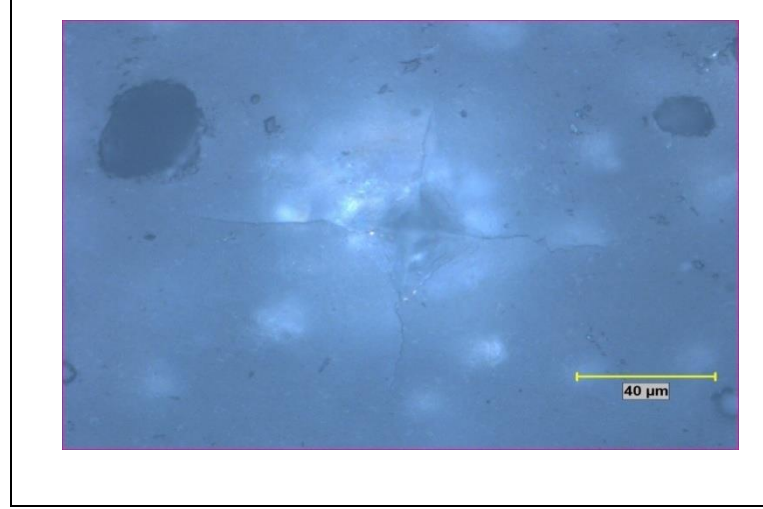
Tablo 4.3’de kırılma mukavemeti ölçüm sonuçları gösterilmektedir. Sonuçlara göre, fiber katkılı numunenin kırılma mukavemeti değeri fiber katkısız numuneye göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 4.3: Şekillendirme yöntemine göre kırılma mukavemeti sonuçları.

Şekillendirme Yöntemi	Kırılma Mukavemeti (MPa)
Şerit döküm	90
Şerit döküm (fiberli)	60

4.10.3. Vickers Sertlik Ölçüm Sonuçları

Şekil 4.34’de kordiyerit-anortit seramik üzerine Vickers sertlik değerini bulmak için uygulanan darbe sonrası meydana gelen iz gösterilmiştir. Tablo 4.4’de Vickers mikrosertlik değeri ve oluşan çatlaklar ile Palmqwist çatlak modeli bulunan kırılma tokluğu değeri gösterilmiştir.



Şekil 4.34: Kordiyerit-anortit seramiğinin mikrosertlik ölçümünde oluşan Vickers izi ve çatlakların optik mikroskopta görüntüsü.

Tablo 4.4: Kordiyerit-anortit seramiğinin mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

Ölçümler	Sonuçlar
Sertlik (HV)	820
Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})	2,1

5. YORUMLAR

Bu çalışmada sulu şerit döküm yöntemi ile tabakalar halinde seramik şeritler üretilmiştir. Üretilen seramik şeritler ağırlıkça % 20 mullit fiber katkıli olarak ve herhangi bir fiber katkısı olmayarak preslenmiş ve sinterlenmişlerdir. Sinterleme sonrası yüksek yoğunluğa sahip ikincil bir anortit fazı içeren kordiyerit esaslı seramik malzeme ve nispeten ona göre daha fazla boşluklara sahip mullit fiber katkıli kordiyerit-anortit matrisli seramik kompozit malzeme üretilmiştir. Kordiyerit esaslı yoğun bir seramik malzeme üretmek için kullanılan hammaddelerin XRD analiz sonuçları incelendiğinde, pirofilit hammaddesinin bünyesinde pirofilit fazının dışında silika (SiO_2) ve illit ($\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) fazlarının da var olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuca göre pirofilit hammaddesi bir miktar silika ve illit safsızlıkları içermektedir. Wollastonit hammaddesinin XRD analiz sonucu incelendiğinde yapıda sadece wollastonit fazı olduğu tespit edilmiştir. Magnezyumlu kil hammaddesinin XRD analiz sonucu incelendiğinde manyezit (MgCO_3) ve dolomit (CaCO_3) fazlarının var olduğu tespit edilmiştir.

Kordiyerit esaslı yoğun seramik malzeme üretmek için kullanılan hammaddeler kordiyerit malzemesinin ve ikincil faz olan anortit malzemesinin stokiometrisine en uygun oranlarda karıştırılmıştır.

Sulu şerit döküm işlemi ile homojen ve ince seramik şeritler elde edilmiştir. Elde edilen bu şeritler % 18–20 organik katkı içermektedir. Hotza tarafından yapılan bir çalışmada, solvent olarak su kullanılan şerit döküm sistemlerinde organik katkıların olması gereken değeri % 18–20 arası olarak belirtilmiştir [Hotza, 1994]. Dolayısıyla bu tez çalışmasındaki şerit döküm prosesi için kullanılan organik katkı miktarları bu değerler arasına denk gelecek bir şekilde üretilmiştir.

Şekil 4.9’da TG/DTA analizi sonucu verilmektedir. TG analizi sonucunu gösteren eğrinin davranışı incelendiğinde; sıcaklığın oda sıcaklığından itibaren 1100 °C’ye kadar yükseltilmesine bağlı olarak bünyede toplamda ağırlıkça yaklaşık % 41,4 oranında madde kaybı olduğu görülmektedir. Şerit döküm prosesi kullanılarak şerit levha halinde ürün elde edebilmesi için diğer seramik şekillendirme proseslerine nazaran daha fazla organik esaslı kimyasallar kullanılır ve bundan dolayı madde kaybıda göreceli daha yüksek bir oranda oluşabilir. Şekil 4.5’te verilen TG grafiği detaylı incelendiğinde; sıcaklık artışına bağlı olarak, ağırlık kaybının dört aşamada

meydana geldiği görülmektedir. 100°C civarında tamamlanan ilk aşamada; yaklaşık % 2,5'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bu ağırlık kaybı; deney öncesi kurutulan karışımda kalan fiziksel bağlı suyun giderilmesinden kaynaklanmaktadır. 200°C'den başlayıp 500 °C civarına kadar devam eden ikinci aşamada ise ağırlık kaybının yaklaşık % 30 civarında olduğu belirlenmiştir. Bu yüksek orandaki ağırlık kaybı; şerit döküm için hazırlanan karışıma ilave edilen bağlayıcı, plastikleştirici gibi organiklerin ve karışımda kullanılan hammaddelerin içerdiği OH gruplarının yapıyı terk etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 500 °C ile 550 °C arasında hızlıca meydana gelen üçüncü aşama ağırlık kaybı ise karışımda kullanılan Mg-kili yapısına bağlı kristal suyunun sıcaklık artışına bağlı olarak yapıyı terk etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yaklaşık % 5 civarında bir ani ağırlık kaybına işaret eden 540°C civarında merkezlenen endotermik pik de Şekil 4.5'deki DTA grafiğinde belirgin olarak görülebilmektedir. 550 °C'den itibaren başlayıp 1100 °C'ye kadar devam eden yaklaşık % 4 civarında meydana gelen son aşama ağırlık kaybının ise karışımı oluşturan hammaddelerde bulunan CO₃ esaslı bileşiklerin kalsinasyonu nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir.

DTA eğrisinde pikler; yukarıda ifade edildiği gibi sırasıyla, 89,7 °C sıcaklıkta meydana gelen pikin ortamda bulunan nemin absorbe edilmesinden dolayı olduğu ve 278,6 °C, 386,2 °C ve 546,2 °C sıcaklıklarında meydana gelen piklerin ise bünye içinde bulunan PVA, PEG ve gliserol gibi kimyasalların bünyeyi terketmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. DTA grafiğinde yer alan ekzotermik piklerinin anlamı; ısınma sırasında bünyeyi oluşturan hammaddelerin kristal yapılarının bozunması, yeni kristal fazların oluşması ve bu sırada dışarıya enerji vermelerinden dolayıdır.

Sinterlenme ısıl rejimi incelendiğinde, oda sıcaklığından 500° C sıcaklık değerine kadar 1°C/dk hızında yavaş bir şekilde ısıtılmıştır. Bu yavaş ısıtmanın sebebi Şekil 4.9'da gösterilen TG/DTA analizinde belirtildiği gibi bünyede en fazla madde kaybı oda sıcaklığı ile 500° C arasındadır. Organik katkı miktarının çok olması ve bunların yapıyı deforme etmeden yapıyı terk etmesini sağlayabilmek için böyle bir ısıtma hızına ihtiyaç olmuştur. 500° C sıcaklık değerinde 1 s durduktan sonra 900° C sıcaklık değerine 3° C/dk hızda çıkılmış ve burada 1 s bekletilmiştir. Bunun sebebi ise bu sıcaklıkta yapı içerisinde bulunan karbonatların kalsinasyonudur. Dolayısıyla CO₂ gazının bünyeyi deforme etmeden

uzaklaştırılabilmesi için 1 s bekletilmiştir. 900° C sıcaklık değerinden 1340° C sıcaklık değerine 3° C/dk ısıtma hızı ile çıkılmış ve o sıcaklıkta 2 s boyunca sinterleme işlemi yapılmıştır. Ardından oda sıcaklığına 3° C/dk hızda soğutulmuştur.

Sinterleme işleminin ardından yapılan XRD analizi sonucu incelendiğinde kordiyerit fazı ile beraber anortit fazının da olduğu tespit edilmiştir. Bu analiz ile kordiyerit üretilebildiği ve anortitin ise ikincil bir faz olarak oluştuğu görülmüştür.

Sinterleme işleminin ardından yapının ne kadar yoğunluk kazandığı ve ne kadar boşluğa sahip olduğunu tespit etmek adına bulk yoğunluk, su emme ve porozite değerleri incelendiğinde; kordiyerit-anortit yapısının porozite ve su emme değerleri mullit fiber katkılı kordiyerit-anortit seramik kompozit malzemesine göre daha düşük olduğu ve bulk yoğunluğunun ise daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin ise, fiber ile matris arasındaki makro uyumsuzluktan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.12'deki kordiyerit-anortit seramiğinin kimyasal dağlanmış mikroyapı resmine baktığımızda (Şekil 4.11) çok daha fazla boşluk ve oyuk içerdiği görülmektedir. Bu boşluk ve oyukların varlığı ise yapı içerisinde bulunan camı fazın kimyasal dağlama işleminde asit tarafından çözüldüğünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 16'da kordiyerit-anortit seramiğinin SEM-EDS analiz sonuçları incelendiğinde; kordiyerit ve anortit fazlarının olduğu tespit edilmiştir. SEM-EDS analizlerinde Mg, Si, Al ve O piklerinin olduğu bölgeler kordiyeritin varlığını ve Ca, Si, Al ve O piklerinin olduğu bölgeler de anortitin varlığını göstermektedir. Şekil 4.17'de mullit fiberinin kimyasal dağlanmış SEM ile alınan mikroyapı resimleri incelendiğinde mullitin kristal yapısı olan iğnemi parçacıklar açıkça görülebilmektedir. Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de mullit fiberinin SEM-EDS analizinde 4 farklı bölgede mullit fazının olduğu görülmektedir. Mullit fiber takviyeli kordiyerit-anortit seramiğinin SEM görüntüleri incelendiğinde, mullit fiberi ile kordiyerit-anortit seramik matris arasında bir arayüzey oluştuğu ve mikroyapısal bir uyumun olduğu gözlemlenmiştir. Mullit fiber takviyeli kordiyerit-anortit seramiğinin SEM-EDS analiz sonucuna göre, Ca elementinin piki görülmemiş ve bundan dolayı anortit fazı gözlemlenmemiştir. 1 ve 3 numaralı bölgelerde Al, Si ve O elementlerinin piklerinin şiddetlerinin fazla olmasından dolayı mullit fazı olduğu ve 2, 4, 5 ve 6 numaralı bölgelerde Mg, Al, Si ve O elementlerinin piklerinin şiddetli olmasından dolayı ise bu bölgelerin kordiyerit

olduğu düşünölmektedir. Şekil 4.28'de kordiyerit-anortit seramiğinin termal dağlanmış SEM görüntöleri gösterilmektedir. Termal dağlama yöntemi ile tane sınırları kimyasal dağlama yöntemine göre daha net belli olmaktadır ve bundan dolayı tercih edilen bir yöntemdir. Termal dağlanmış mikroyapı resimleri incelendiğinde 1–5 µm boyutları arasında değişen tanelerin dağılımı ve birbirleri ile boşluk oluşturmada yoğunluk kazanabildikleri görölebilmektedir. Şekil 4.29'da SEM-EDS mapping modunda alınan resimler gösterilmektedir. Bu yöntemde elementlere göre farklı renklere sahip resimler oluşturulur. Kordiyerit ile anortit seramiklerinin ortak Al, Si ve O elementleri olduğundan dolayı Ca ve Mg atomlarının dağılımına göre mapping resimleri elde edilmiştir. Elde edilen mapping resimlerine göre kordiyerit ve anortit tanelerinin mikron düzeylerinde homojen bir dağılım gösterdiği gözlemlenebilmektedir.

Mekanik karakterizasyon sonuçları incelendiğinde, mullit fiber katkı kordiyerit-anortit seramiğinin kırılma mukavemeti (60 MPa) ve elastik modölüs (106 GPa) değerleri, fiber ilavesiz kordiyerit-anortit seramiğinin kırılma mukavemeti (90 MPa) ve elastik modölüs (121 GPa) değerlerine göre hedeflenenin aksine daha düşük çıkmıştır. Çalışmanın başında fiber ilavesinin mekanik özellikleri arttıracadı öngörölmüştür. Ancak bu davranışın fiber ile matris arasındaki makro uyumsuzluktan dolayı yapıda meydana gelen boşlukların daha düşük mekanik sonuçlara sebep olduğu düşünölmektedir. Ayrıca kordiyerit-anortit seramiğinin sinterleme sonrası yoğunluğu (% 98), kırılma mukavemeti (90 MPa), elastik modölüsü (121 GPa), Vickers mikrosertliği (820 HV) ve kırılma tokluğu (2.1 MPa.m^{1/2}) değerleri Cavalieri'nin yaptığı ikincil bir faz içermeyen kordiyerit çalışmasında bulunan değerler ile benzerdir. Cavalieri'nin yaptığı çalışmada, % 97 yoğunluğuna sahip kordiyerit üretilebilmiştir ve ikincil bir faz içermediği ve yapılan mekanik ölçümlerde 137 GPa elastik modölüs, 86 MPa kırılma mukavemeti, 917 HV sertlik ve 1,79 MPa.m^{1/2} tokluk değerleri raporlanmıştır [Cavalieri, 2001].

Kordiyerit bünyesinde bir miktar anortit bulunması ısıl genleşmeyi arttırdığı sonucuna varılabilir. Çünkü kordiyeritin ısıl genleşmesi 2–2,5 x 10⁻⁶C⁻¹ aralığında değişmektedir. Bir miktar artan ısıl genleşme katsayısı değerinin verdiği olumlu sonuç ise, silicon çip ile olan ısıl genleşme eşleşmesidir. Devre altlığı olarak kullanılacak malzemelerin ısıl genleşme değerleri ile silikon çipin ısıl genleşme değeri birbirlerine yakın olması istenir. Silikon çipin ısıl genleşme değeri 3–4,5 x 10⁻⁶

$^{\circ}\text{C}^{-1}$ değerleri arasında değişmektedir. Bu çalışmada üretilen kordiyerit-anortit seramiği, devre altlığı olarak kullanılacak bir malzemede olması gereken ısıl genleşme katsayısı değerine sahiptir. [Horiuchi et al., 1988].

Üretilen kordiyerit-anortit seramik malzemesinin elektriksel özelliklerini incelediğimizde Şekil 4.17’de ve Şekil 4.18’de farklı sıcaklıklarda frekansa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerleri görülmektedir. Dielektrik sabiti-frekans grafiğine göre her sıcaklıkta frekans arttıka dielektrik sabitinin düştüğü ve sıcaklık arttıka dielektrik sabitinin arttığı gözlemlenmiştir. Wakabayashi’nin mullit malzemesinin elektrik devre altlığı olarak kullanımı araştırmasında elektrik devre altlığı olarak kullanılacak bir malzemenin 1 MHz frekansında 5,4–7,3 aralığında bir dielektrik sabiti ve 0,0015 dielektrik kayıp tanjantı değerlerine sahip olması gerektiği vurgulanmıştır. Bu çalışmada ise 1 MHz frekansında 200°C sıcaklık değerine kadar dielektrik sabiti değeri 4,5 değerini geçmemiştir, fakat 300°C sıcaklık değerinde dielektrik sabiti değeri 8,5 olarak ölçülmüştür. 1 MHz frekansında dielektrik kayıp tanjantı değerinde ise 200°C sıcaklık değerine kadar 0,001 olarak ölçülmüştür. Fakat 300°C sıcaklık değerinde yaklaşık 0,005 olarak ölçülmüştür [Wakabayashi et al., 1988]. Şekil 4.19’da 1 kHz–1 MHz frekans aralığındaki sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değerleri gösterilmiş ve artan sıcaklığın elektriksel iletkenlik değerini önemli ölçüde etkilemediği gözlemlenmiştir. 1 MHz frekansında oda sıcaklığı ile 250°C sıcaklık değeri aralığında elektriksel iletkenlik $6,5\text{--}7,5 \times 10^{-6}$ S/cm değerleri aralığında değişmektedir. Özdirenç $2,11 \times 10^{11}$ $\Omega\cdot\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Camerucci’nin kordiyerit malzemesinin elektriksel özellikleri ile ilgili yaptığı çalışmada zdirencin 10^{12} $\Omega\cdot\text{m}$ olması gerektiğini vurgulamıştır. Söz konusu çalışmada ölçülen özdirenç değeri vurgulanan değerin biraz altında olduğu tespit edilmiştir. Camerucci’nin çalışmasında kordiyerit seramiğinin özdirenç değeri $3\text{--}4 \times 10^{11}$ $\Omega\cdot\text{m}$ olarak ölçüldüğü belirtilmiştir. [Camerucci, 2001].

6. SONUÇLAR

- Bu çalışmada, solvent olarak su kullanılan başarılı bir şerit döküm işlemi yapılmıştır.
- Şerit döküm çamuru hazırlanırken kendi pH değerinde yaklaşık 40mV zeta potansiyeli değerine sahip olduğundan dolayı dağıtıcı kullanılmamıştır.
- 1340° C sıcaklığında 2 s boyunca sinterlenerek % 98 yoğunlukta bir seramik malzeme üretilmiştir.
- Sinterleme sonrası XRD analizinde kordiyerit ve anortit fazlarının olduğu tespit edilmiştir.
- SEM ve SEM-EDS mapping analizinde, sinterleme sonrası kordiyerit ve anortit tanelerinin mikron boyutlarda homojen bir şekilde var olduğu tespit edilmiştir.
- Ağırlıkça % 20 mullit fiber ilaveli kordiyerit-anortit matrisli kompozit malzemenin 106 GPa elastik modülü ve 60 MPa kırılma mukavemeti değerleri ölçülmüştür. Fiber ilavesi olmayan kordiyerit-anortit seramik malzemenin 121 GPa elastik modülü ve 80 MPa kırılma mukavemeti ölçülmüştür.
- Kordiyerit-anortit seramik malzemesinin 820 HV Vickers mikrosertlik ve 2,1 MPa.m^{1/2} kırılma tokluğu değerleri ölçülmüştür.
- Kordiyerit-anortit seramik malzemesinin ısıl genleşme değeri oda sıcaklığı ile 600° C arasında 4,00 x 10⁻⁶/C⁻¹ olarak ve 600° C 800° C aralığında ise 2,68 x 10⁻⁶/C⁻¹ olarak ölçülmüştür.
- Kordiyerit-anortit seramik malzemesinin dielektrik sabiti 1 MHz'de oda sıcaklığı ve 200° C arasında 4,5 olarak ve 300° C sıcaklık değerinde ise 8,5 olarak ölçülmüştür.
- Kordiyerit-anortit seramik malzemesinin dielektrik kayıp tanjantı 1 MHz'de oda sıcaklığından 200° C sıcaklık değerinde kadar 0,001 ve 300° C sıcaklık değerinde ise 0,005 olarak ölçülmüştür.
- Kordiyerit-anortit seramik malzemesinin elektriksel iletkenliği oda sıcaklığı ile 250° C sıcaklık arasında 6,5-7,5 x 10⁻⁶ S/cm değerlerindedir.
- Kordiyerit-anortit seramik malzemesinin öz direnci 2,11 x 10¹¹ Ω.m olarak ölçülmüştür.

KAYNAKLAR

Arslan T., (2011), “Kordiyerit ve anortit seramiklerinin düşük sıcaklıklarda üretilmesi ve karakterizasyonu”, yüksek lisans tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Azarov G., Maiorova E., Oborina M., Belyakov A., (1995), “Wollastonite raw materials and their applications (a review)”, *Glass and Ceramics*, 52, 237-240.

Bengisu M., (2006), “Seramik Bilimi ve Mühendisliği”, 895, Nobel Yayınevi.

Benhammou A., El Hafiane Y., Nibou L., Yaacoubi A., Soro J., Smith A., Tanouti B., (2013), “Mechanical behavior and ultrasonic non-destructive characterization of elastic properties of cordierite-based ceramics”, *Ceramics International*, 39, 21-27.

Boch P., Niepce J. C., (2007), “Ceramic Materials Processes, Properties and Applications”, 717, Hermes Science.

Callister W.D., Rethwish D.G., (2014), “Malzeme Bilimi ve Mühendisliği”, 8, Nobel Yayınevi.

Camerucci M., Urretavizcaya G., Cavalieri L., (2001), “Mechanical behavior of cordierite and cordierite \pm mullite materials evaluated by indentation techniques”, 21, 654-659.

Camerucci M. A., Urretavizcaya G., Castro M. S., Cavalieri A. L., (2001), “Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials”, 21, 2917-2923.

Davis K., (2010), “Material Review: Alumina”, *School of Doctoral Studies European Union Journal*, 109-114.

Faber K.T., (1997), “Ceramic Matrix Composite”, *Annual Reviews of Material Science*, 27, 499-524.

Goren R., Ozgur C., Gocmez H., (2006), “The preparation of cordierite from talc, fly ash, fused silica and alumina mixtures”, *Ceramics International*, 32, 53-56.

Hodge J. D., (1989), “Microstructure development in mullite-cordierite ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, 72, 1295-1298.

Horiuchi M., Mizushima K., Takeuchi Y., (1988), “New Mullite Ceramic Packages and Substrates”, *American Ceramic Society*, 11(4), 234-239.

Hotza D., Greil P., (1994), “Review: aqueous tape casting of ceramic powders”, *Ceramics International*, A202, 216-217.

Ibrahim D. M., Naga S. M., Kader Z. A., Salam E. A., (1995), "Cordierite-mullite refractories", *Ceramics International*, 21(4), 265-269.

Karkhanavala, A., Hummel, H (1953), "The Polymorphism of Cordierite", *American Ceramic Society*, 24(5), 38-47.

Katti D.R., Schmidt S., Ghosh P., Katti K.S., (2005), "Modeling Response of Pyrophyllite Clay", *The Clay Mineral Society*, 53, 171-178.

Kurama S., Ozel E., (2009), "The influence of different CaO source in the production of anorthite ceramics", *Ceramics International*, 35(2), 827-830.

Lee W. E., Iqbal Y., (2001), "Influence of mixing on mullite formation in porcelain", *Ceramic International*, 21, 2583-2586.

Lee W. E., Souza G. P., McConville, C. J., Tarvornpanich, T., Iqbal, Y., (2008), "Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 28(2), 465-471.

Montanaro L., Tulliani J. M., Perrot C., Negro A., (1997), "Sintering of industrial mullites", *Journal of the European Ceramic Society*, 17(14), 1715-1723.

Oliveira F. A., C. Fernandes, J. C. (2002), "Mechanical and thermal behaviour of cordierite-zirconia composites", *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 79-91.

Ozel E., Kurama S., (2010), "Effect of the processing on the production of cordierite-mullite composite", *Ceramics International*, 36(3), 1033-1039.

Rankin G.A., Merwin H.E., (1918), "The ternary system of Al_2O_3 - SiO_2 - MgO ".

Russo C. J., Harmer M. P. I., Chan H. M., Miller G. A., (1992), "Design of a laminated ceramic composite for improved strength and toughness", *Journal of Material Science and Engineering*, 11(3), 3396-3400.

Ryan W., (1978), "Properties of Ceramic Raw Materials", 212, SI Metric Publications.

Significante T., (2007), "The magnificent and application area of laser doppler flowmetry", *Journal of Materials Characterization*, 32(4), 45-48.

Subramanian M. A., Corbin D. R., Chowdhry U., (1993), "The polymorphs of Cordierite", *The Journal of American Ceramic Society*, 16(6), 665-678.

Takahashi J., Natsuisaka M., Shimada S., (2002), "Fabrication of cordierite – mullite ceramic composites with differently shaped mullite grains", *Ceramic International*, 22, 479-485.

Tok A. I. Y., Boey F. Y. C., Khor M. K. A., (1999), "Tape casting of high dielectric ceramic substrates for microelectronics packaging", *The journal of Applied Clay Science*, 8, 469-472.

Tsetsekou A., Agra C., Miliias A., (2001), "Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications : slip-casting", *Ceramic International*, 21, 123-128.

Werdecker W., Aldinger F., (1984), "Aluminum nitride-an alternative ceramic substrate for high power applications in microcircuits", *Ceramic International*, 34, 45-49.

Yamuna A., Johnson R., Mahajan Y. R., Lalithambika M., (2004), "Kaolin-based cordierite for pollution control", *Journal of the European Ceramic Society*, 24(1), 65-73.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında İstanbul'da doğdu. 2013 yılında Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü'nden lisans mezuniyeti almıştır. Öğrenciliği boyunca yaptığı stajlar; 2010 senesinde bir yaz dönemi boyunca Süper Ateş Refrakter Sanayi A.Ş.'de, 2011 senesinde bir yaz dönemi boyunca Sheffield Üniversitesi-Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde ve 2012 senesinde Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü'nde bir ara dönem boyunca staj vazifelerini yerine getirmiştir. 2012-2013 güz döneminde Erasmus programı ile AGH Üniversitesi-Polonya'da Seramik Mühendisliği Fakültesi'nde bir dönem boyunca eğitim almıştır. 2013 senesinde eski adı ile Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde yeni adı ile Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başlamıştır ve 2015 senesinde Anadolu Üniversitesi Pazarlama ve Dış Ticaret Bölümü'nden önlisans mezuniyetini almıştır.