

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

h-BN KATKILI KORDİYERİT KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Caner TEKİN

Enstitü Anabilim Dalı

**: METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Tez Danışmanı

: Doç. Dr. Ayşe Şükran DEMİRKİRAN

Mayıs 2021

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

h-BN KATKILI KORDİYERİT KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Caner TEKİN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Caner TEKİN

21/05/2021

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın tüm süreçlerinde değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, hiç üşenmeden, sıkılmadan, sabırla kendi evladı gibi ilgi ve alakasını esirgemeyen, her zaman, her konuda desteğini hissettiğim çok değerli ve kıymetli Danışman Hocam Doç. Dr. Ayşe Şükran DEMİRKİRAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda tüm samimiyetiyle, zaman ayırarak vermiş olduğu emeklerinden dolayı Sayın Hocam Arş. Gör. Dr. Derya KIRSEVER'e teşekkür ederim.

Ve en önemlisi hayatımın her noktasında, her zorlukta yanımda hissettiğim, maddi ve manevi desteklerini hiç bir zaman eksik etmeyen, haklarını hiç bir zaman ödeyemeyeceğim, canımdan çok sevdiğim annem Gülcan TEKİN ve babam Öner TEKİN'e sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KORDİYERİT	3
2.1. MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Faz Sistemi ve Kordiyeritin Polimorfları	3
2.2. Kordiyerit Üretiminde Kullanılan Hammaddeeler	5
2.2.1. Kaolinit	6
2.2.2. Talk	6
2.2.3. Manyezit	7
2.2.4. Alumina	7
2.2.5. Zeolit	7
2.3. Kordiyerit Üretimi	9
2.4. Kordiyeritin Özellikleri	10
2.4.1. Mekanik özellikler	10
2.4.2. Elektriksel özellikler	11
2.4.3. Termal ve ısı özellikler	12

2.5. Kordiyeritlerin Kullanım Alanları	12
 BÖLÜM 3.	
HEGZAGONAL BOR NİTRÜR	15
3.1. Bor Nitrürün Kristalografik Yapıları	15
3.2. Hegzagonal Bor Nitrürün Özellikleri	16
3.3. Hegzagonal Bor Nitrürün Kullanım Alanları	19
 BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	21
4.1. Çalışmanın Amacı	21
4.2. Çalışma Prosedürü	21
4.2.1. Mekanik aktivasyon ile toz hazırlama	23
4.2.2. Mekanik olarak aktive edilen kompozisyona h-BN takviyesi	23
4.2.3. Bulk malzeme üretimi	23
4.3. Karakterizasyon İşlemleri	24
4.3.1. Metalografik hazırlık	24
4.3.2. XRD analizleri	24
4.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) incelemeleri	24
4.3.4. Toplam pişme küçülmesinin tespiti	25
4.3.5. Yoğunluk ölçümleri	25
4.3.6. Görünür gözenek miktarının tespiti	26
4.3.7. Su emme testi	26
4.3.8. Termal difüzyon hızlarının ve termal iletkenlik katsayısının belirlenmesi.....	26
4.3.9. Spesifik ısı değerlerinin belirlenmesi	27
4.3.10. Sertlik ölçümü	28
4.3.11. İşlenebilirlik testi	28
 BÖLÜM 5.	
BULGULAR VE TARTIŞMA	30
5.1. Yapısal Karakterizasyon	33

5.1.1. XRD analiz sonuçları	33
5.1.2. SEM ve EDS analiz sonuçları	37
5.2. Sinterleme Davranışı	49
5.2.1. Toplam pişme küçülmesi	50
5.2.2. Yoğunluk	51
5.2.3. Görünür gözenek miktarı	52
5.2.4. Su emme miktarı	53
5.3. Termal Davranışlar	55
5.3.1. Spesifik ısı ölçüm sonuçları	55
5.3.2. Termal difüzyivite ve termal iletkenlik ölçüm sonuçları	58
5.4. Mekanik Özellikler	65
5.4.1. Sertlik ölçüm sonuçları	65
5.4.2. İşlenebilirlik testi sonuçları	66
 BÖLÜM 6.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	72
6.1. Genel Sonuçlar	72
6.2. Öneriler	74
 KAYNAKLAR	
ÖZGEÇMİŞ	83

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: 10^{-8} cm
c-BN	: Kübik bor nitrür
C_p	: Spesifik ısı
EDS	: Enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi
g-BN	: Grafitik bor nitrür
h-BN	: Hegzagonal bor nitrür
k	: Termal iletkenlik
K_α	: Işın demeti
r-BN	: Rombohedral bor nitrür
SEM	: Taramalı electron mikroskopu
w-BN	: Würtizik bor nitrür
XRD	: X-Işını difraktometresi
ρ	: Yoğunluk
α	: Termal difüzivite katsayısı
λ	: Dalga boyu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ üçlü faz sistemi	5
Şekil 2.2.	Zeolitin tetrahedral geometrilerini tekrarlayan yapısı	8
Şekil 3.1.	BN önemli kristal yapılarının şematik gösterimi	16
Şekil 3.2.	Hegzagonal bor nitrür ve grafitin benzer yapıları	17
Şekil 4.1.	Çalışma esnasında takip edilen işlemlerin şematik gösterimi	22
Şekil 5.1.	1350 °C’de 60, 90 ve 120 dk süre ile sinterlenen numunelerin makro görüntüleri	32
Şekil 5.2.	1350 °C’de 60 dk süre ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri	33
Şekil 5.3.	1350 °C’de 90 dk süre ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri	34
Şekil 5.4.	1350 °C’de 120 dk süre ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri	34
Şekil 5.5.	Üç farklı sürede sinterlenmiş BN 5 numunesinin XRD paternleri	35
Şekil 5.6.	Üç farklı sürede sinterlenmiş BN 10 numunesinin XRD paternleri ...	36
Şekil 5.7.	Üç farklı sürede sinterlenmiş BN 15 numunesinin XRD paternleri	36
Şekil 5.8.	Üç farklı sürede sinterlenmiş BN 20 numunesinin XRD paternleri	37
Şekil 5.9.	1350 °C’de 60 dk süre ile sinterlenmiş katkısız numunenin SEM mikrografi	38
Şekil 5.10.	1350 °C’de 60 dk süre ile sinterlenmiş katkısız numunenin a) SEM mikrografi, b) 1 numaralı, c) 2 numaralı ve d) 3 numaralı noktaların EDS analizi	39
Şekil 5.11.	1350 °C’de 60 dk süre ile sinterlenmiş a) BN 5, b) BN 10, c) BN 15 ve d) BN 20 numunelerinin SEM mikrografları	41
Şekil 5.12.	1350 °C’de 90 dk süre ile sinterlenmiş a) BN 5, b) BN 10, c) BN 15 ve d) BN 20 numunelerinin SEM mikrografları	42
Şekil 5.13.	1350 °C’de 120 dk süre ile sinterlenmiş a) BN 5, b) BN 10, c) BN 15 ve d) BN 20 numunelerinin SEM mikrografları.....	43

Şekil 5.14.	1350 °C’de a) 60, b) 90 ve c)120 dk süre ile sinterlenmiş BN 5 numunesinin SEM mikrografları	44
Şekil 5.15.	1350 °C’de a) 60, b) 90 ve c) 120 dk süre ile sinterlenmiş BN 10 numunesinin SEM mikrografları	45
Şekil 5.16.	1350 °C’de a) 60, b) 90 ve c) 120 dk süre ile sinterlenmiş BN 15 numunesinin SEM mikrografları	46
Şekil 5.17.	1350 °C’de a) 60, b) 90 ve c) 120 dk süre ile sinterlenmiş BN 20 numunesinin SEM mikrografları	47
Şekil 5.18.	1350 °C’de 60 dk süre ile sinterlenmiş BN 5 numunesinin a) SEM mikrografisi, b) 1 numaralı, c) 2 numaralı, d) 3 numaralı ve e) 4 numaralı noktaların EDS analizi	48
Şekil 5.19.	1350 °C’de 60 dk süre ile sinterlenmiş BN 15 numunesinin a) SEM mikrografisi, b) 1 numaralı, c) 2 numaralı ve d) 3 numaralı noktaların EDS analizi	49
Şekil 5.20.	1350 °C’de farklı sürelerde sinterlenmiş BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin toplam pişme küçülmesi grafiği	50
Şekil 5.21.	Toplam pişme küçülmesinin azaldığını gösteren makroskobik görüntüler	51
Şekil 5.22.	1350 °C’de farklı sürelerde sinterlenmiş BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin yoğunluk grafiği	52
Şekil 5.23.	1350 °C’de farklı sürelerde sinterlenmiş BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin görünür gözeneklik miktarı grafiği	53
Şekil 5.24.	1350 °C’de farklı sürelerde sinterlenmiş BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin su emme miktarı grafiği	54
Şekil 5.25.	BN 15 numunesinin 60 ve 120 dk sinterlenmesi ile elde edilen XRD paternlerinin öteleme yapılmadan çizilmiş hali	55
Şekil 5.26.	1350 °C’de farklı sürelerde sinterlenmiş a) BN 5, b) BN 10, c) BN 15 ve d) BN 20 numunelerinin C_p değerlerinin sıcaklığa bağlı değişim grafikleri	58

Şekil 5.27.	1350 °C’de a) 60 dk b) 90 dk c) 120 dk süre ile sinterlenmiş BN 5 numunesinin termal iletkenlik ve termal difüzivite değişimini gösteren grafikler ve d) farklı sürelerde sinterlenmiş BN 5 numunesinin karşılaştırmalı termal iletkenlik grafiği	59
Şekil 5.28.	1350 °C’de a) 60 dk b) 90 dk c) 120 dk süre ile sinterlenmiş BN 10 numunesinin termal iletkenlik ve termal difüzivite değişimini gösteren grafikler ve d) farklı sürelerde sinterlenmiş BN 10 numunesinin karşılaştırmalı termal iletkenlik grafiği	60
Şekil 5.29.	1350 °C’de a) 60 dk b) 90 dk c) 120 dk süre ile sinterlenmiş BN 15 numunesinin termal iletkenlik ve termal difüzivite değişimini gösteren grafikler ve d) farklı sürelerde sinterlenmiş BN 15 numunesinin karşılaştırmalı termal iletkenlik grafiği	61
Şekil 5.30.	1350 °C’de a) 60 dk b) 90 dk c) 120 dk süre ile sinterlenmiş BN 20 numunesinin termal iletkenlik ve termal difüzivite değişimini gösteren grafikler ve d) farklı sürelerde sinterlenmiş BN 20 numunesinin karşılaştırmalı termal iletkenlik grafiği	62
Şekil 5.31.	Farklı sürelerde sinterlenmiş olan numunelerin karşılaştırmalı olarak sıcaklığa bağlı termal iletkenlik değişim grafikleri	64
Şekil 5.32.	1350 °C’de üç farklı sürede sinterlenmiş dört farklı bileşime sahip olan numunelerin h-BN ilavesine bağlı olarak sertlik değişimleri grafiği	66
Şekil 5.33.	1350 °C’de 90 dk süre ile sinterlenmiş ve matkapla işlenmiş a) BN 5, b) BN 10, c) BN 15 ve d) BN 20 numunelerinin makroskobik görüntüleri	67
Şekil 5.34.	1350 °C’de 90 dk süre ile sinterlenmiş ve matkapla işlenmiş a) BN 5, b) BN 10, c) BN 15 ve d) BN 20 numunelerinin 3D profilometre görüntüleri	68
Şekil 5.35.	1350 °C’de 90 dk süre ile sinterlenmiş ve matkapla işlenmiş BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin iç yüzey pürüzlülük değerleri	69
Şekil 5.36.	1350 °C’de 90 dk süre ile sinterlenmiş ve matkapla işlenmiş BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin delinme derinliği grafiği ...	69

Şekil 5.37.	1350 °C’de 60, 90 ve 120 dk süre ile sinterlenmiş ve matkapla işlenmiş BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 işlenebilirlik parametresi grafiği	70
Şekil 5.38.	1350 °C’de 60, 90 ve 120 dk süre ile sinterlenmiş BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin matkapla işlenebilmesi için gerekli enerji miktarının değişimini gösteren grafik	71



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Kordiyeritlerin polimorfları, polimorfların kafes yapıları ve latis parametreleri	4
Tablo 2.2.	Kordiyerit seramiklerin mekanik özellikleri	11
Tablo 2.3.	Kordiyerit seramiklerin bazı elektriksel özellikleri	11
Tablo 2.4.	Kordiyerit seramiklerin termal özellikleri	12
Tablo 2.5.	Entegre devre altlıkları ve elektronik paketleme malzemesi olarak kullanılan bazı malzemelerin oda sıcaklığındaki özellikleri	14
Tablo 3.1.	Hegzagonal bor nitrürün tipik özellikleri	18
Tablo 4.1.	Kullanılan zeolitin kimyasal içeriği	21
Tablo 5.1.	Farklı çalışmalarda ve bu tez çalışmasında üretilen numunelerden elde edilen bazı termal özellikler	64

ÖZET

Anahtar kelimeler: Kordiyerit, Seramik Kompozit, Hegzagonal bor nitrür (h-BN), Termal Özellikler, İşlenebilirlik, Zeolit

Bu çalışmada, zeolitten elde edilen kordiyerit bileşimine farklı oranlarda h-BN ilave edilmiştir. Bileşimler farklı sürelerde sinterlenerek elde edilen numunelerin sinterleme davranışları, bazı mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir. Bu özelliklerin incelenmesi ile kordiyeritin entegre devre altlıkları ve elektronik paketleme malzemelerine alternatif bir malzeme olarak uygunluğu araştırılmıştır.

Belirlenen stokiometriye uygun şekilde hazırlanan kordiyerit bileşimine, işlenebilirliğini kolaylaştırmak ve termal iletkenliğini arttırmak amacıyla %5, %10, %15 ve %20 h-BN ilave edilmiş ve bu bileşimler sırasıyla BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 olarak kodlanmıştır. Toz hazırlama ve şekillendirme sonrası bileşimler 1350 °C’de 1 lt/dk’lık gaz debisi ile Argon (Ar) atmosferinde 60, 90 ve 120 dk süre ile sinterlenmiştir.

Üretilen bulk malzemeler XRD, SEM ve EDS ile karakterize edilmiş, toplam pişme küçülmesi, yoğunluk ölçümü, görünür gözenek miktarı ve su emme miktarı tespit edilerek sinterlenme davranışları belirlenmiştir. Sonrasında spesifik ısı, termal difüzyivite ve termal iletkenlik gibi termal özellikleri incelenmiştir. Ayrıca üretilen malzemelerin sertlikleri ölçülerek işlenebilirlikleri araştırılmıştır.

Sinterlenen numunelerin hepsinde kordiyerit, spinel fazı, camsı faz ve h-BN fazı tespit edilmiş ve h-BN fazının artmasıyla blok halindeki kordiyeritlerin eş eksenli tanelere dönüştüğü gözlenmiştir. h-BN ilavesindeki artışa paralel olarak toplam pişme küçülmesi ve yoğunluğun azaldığı, görünür gözenek ve su emme miktarının ise arttığı görülmüştür. Sinterleme süreleri karşılaştırıldığında 90 dk sinterleme süresinin ideal sinterleme süresi olduğu sonucuna varılmıştır.

Termal iletkenlik testinden elde edilen sonuçlara göre BN 10 numunesinin her üç sinterleme süresinde en yüksek termal iletkenlik değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. İşlenebilirlik testleri sonucunda ise h-BN ilavesinin artması ile sertliğin düştüğü, numunelerin işlenebilirlik özelliklerinin arttığı belirlenmiştir.

MANUFACTURING AND CHARACTERIZATION OF h-BN ADDED CORDIERITE COMPOSITES

SUMMARY

Keywords: Cordierite, Ceramic Composite, Hexagonal Boron Nitride (h-BN), Thermal Properties, Machinability, Zeolite

In this study, different proportions of h-BN were added to the cordierite composition obtained from zeolite. The sintering behavior, some mechanical and thermal properties of the samples obtained by sintering the compositions for different periods were examined. Thanks to these features, it is aimed to use cordierite as an alternative material to integrated circuit underlays and electronic packaging materials.

5%, 10%, 15%, and 20% h-BN was added to the cordierite composition prepared in accordance with the determined stoichiometry to facilitate machinability and increase thermal conductivity, and these compositions were coded as BN 5, BN 10, BN 15, and BN 20, respectively. After powder preparation and shaping, the compositions were sintered at 1350 ° C in 1 lt / min Argon (Ar) atmosphere for 60, 90, and 120 minutes.

The produced bulk materials were analyzed by XRD, SEM, and EDS, and their sintering behavior was determined by determining the total firing shrinkage, density measurement, apparent pore amount, and water absorption amount. Afterward, their thermal properties such as specific heat, thermal diffusivity, and thermal conductivity were examined, their workability was investigated by measuring their hardness.

Cordierite, spinel phase, glassy phase, and h-BN phase were detected in samples sintered at all times, and it was observed that the cordierite in block form turned into coaxial grains with the increase of h-BN phase. It was observed that the total firing shrinkage and density decreased with the increase in h BN addition, and the amount of visible pores and water absorption increased. When the three sintering times were compared, it was concluded that 90 min sintering time is the ideal sintering time.

According to the results obtained from the thermal conductivity test, it was determined that the BN 10 sample has the highest thermal conductivity value in all three sintering times. As a result of the workability tests, it was determined that the hardness decreased, and the machinability properties of the samples increased with the increase of h-BN addition.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Sinterleme ile yoğun ve poroz, eritme ile cam ve cam seramik şeklinde üretilen kordiyerit, çeşitli alanlarda kullanılan önemli oksit esaslı bir seramiktir. Düşük dielektrik sabiti, yüksek öz direnci, yüksek termal ve kimyasal kararlılığı ve çok düşük termal genleşme katsayısı nedeniyle son yıllarda elektronik uygulamalar için umut verici bir malzeme haline gelmiştir. Özellikle, elektronik endüstrisinde geleneksel olarak kullanılan alumina altlıklara potansiyel alternatif bir malzemedir [1].

Doğada yaygın olarak mineral şeklinde bulunmayan kordiyerit rezervleri endüstriyel olarak ihtiyacı karşılayamadığı ve mevcut rezervlerde de demir oksit oranı yüksek olduğu için genellikle sentezleme ile elde edilmektedir. Sentezleme ile üretimde farklı hammaddeler ve kompozisyonlar ile çalışılabilmektedir. Literatür araştırmalarında kordiyerit sentezi için en sık kullanılan malzemeler kil, kaolen, talk, alumina ve magnezit olarak belirtilmektedir [2]. Son yıllarda zeolitten kordiyerit üretimi üzerine de araştırmalar yapılmaktadır.

Zeolitler, değişken Si / Al oranlarına sahip sulu alüminasilikatlardır. Ortak oksijen atomları ile bağlı tetrahedral birimlerden oluşan üç boyutlu yapılara sahiptirler. Si veya Al'nin merkezlerinde kalan bu birimler, moleküler boyutlardaki kafesleri oluştururlar. Çok yönlü fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle giderek önemi artan hem doğal hem de sentetik zeolitler bulunmaktadır [3, 4].

Kordiyerit üzerine yapılan araştırmalar sadece farklı hammaddelerden üretim üzerine yoğunlaşmamıştır. Aynı zamanda her türlü özelliklerini geliştirebilmek için çeşitli katkı maddelerinin ilavesi üzerine de çalışmalar yapılmaktadır. Bu katkı maddeleri

arasında TiO_2 , Bi_2O_3 , CeO_2 ve ZrO_2 bulunmaktadır. Son yıllarda katkı malzemesi olarak işlenebilirliğini ve termal özelliklerini iyileştirmek amacıyla hegzagonal bor nitrür (h-BN) kullanımı da araştırılmaya başlanmıştır.

19. Yüzyılda ticari olarak üretimine başlanan doğal halde bulunmadığı için sentetik olarak üretilen ve çeşitli polimorflara sahip olan bor nitrür (BN), polimorflarının değişik fiziksel özelliklerinden dolayı farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Kullanımda en çok tercih edilen BN polimorfu h-BN ve kübik bor nitrür (c-BN)'dür [5].

Bu çalışmada, son yıllarda üzerine araştırmalar başlatılan zeolitten kordiyerit üretimi gerçekleştirilmiş ve içerisine katkı maddesi olarak farklı oranlarda h-BN katılmıştır. Zeolitten üretilen kordiyeritin termal ve işlenebilirliğine katkı maddesi olarak kullanılan h-BN ve oranlarının etkisi incelenmiştir.

BÖLÜM 2. KORDİYERİT

Kordiyerit, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MAS) sistemi içerisinde yer alan, bu sistemdeki en önemli fazlardan biridir. Kimyasal kompozisyonu %13,78 MgO, %34,87 Al_2O_3 , %51,35 SiO_2 ve stokiyometrik formülü $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ olarak ifade edilmektedir [6, 7].

Doğal kordiyerit, termal açıdan başkalaşım geçirmiş killi kayalarda bulunmaktadır. Sentetik kordiyerit ise dar bir sinterleme aralığına sahiptir ve 1300 °C üzerinde sentezlenebilmektedir [8].

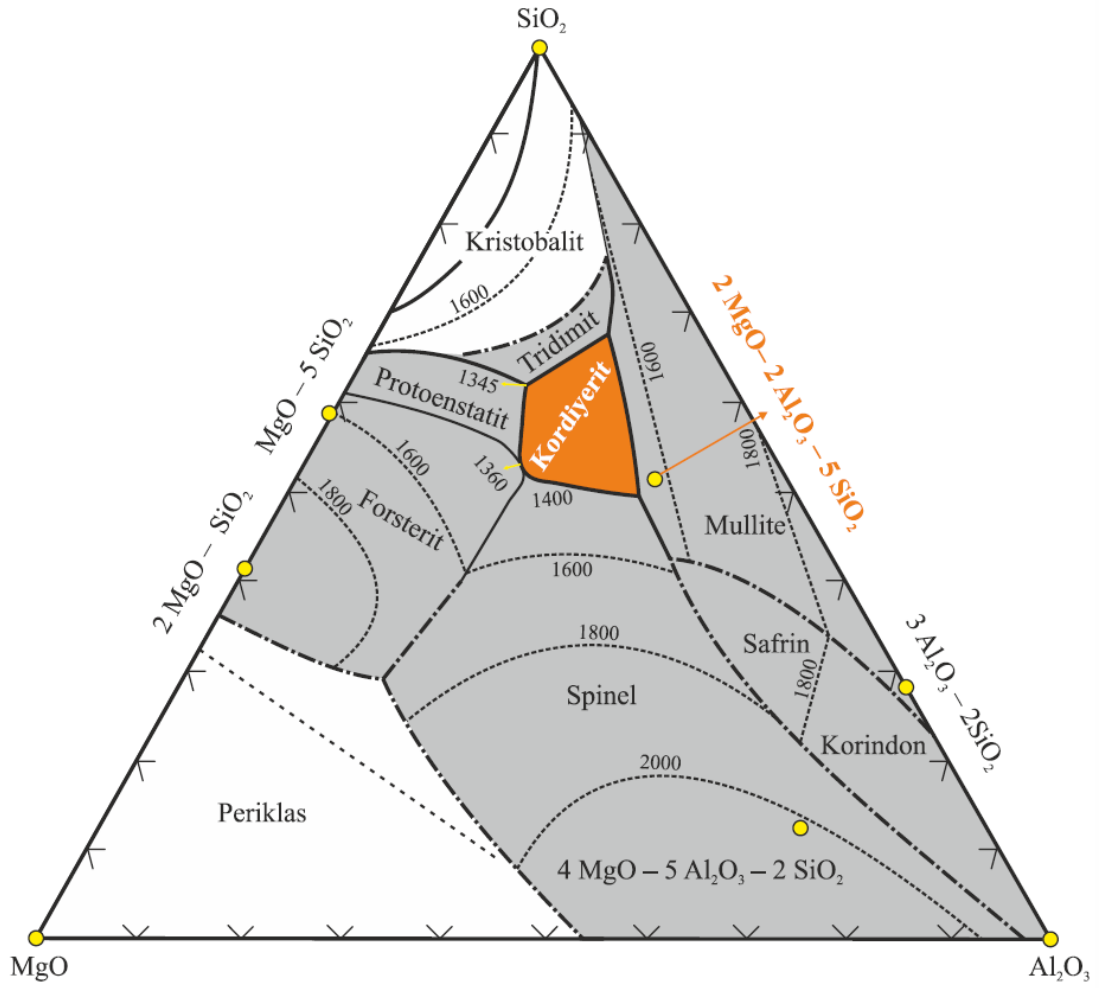
2.1. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Faz Sistemi ve Kordiyeritin Polimorfları

Kordiyerit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) üç polimorf formda meydana gelir; hegzagonal yüksek sıcaklık formu (α -kordiyerit veya indiyalit), ortorombik düşük sıcaklık formu (β -kordiyerit) ve metastabil form (μ -kordiyerit) şeklindedir [9]. Tablo 2.1.'de kordiyeritlerin polimorfları, polimorfların kafes yapıları ve latis parametreleri yer almaktadır.

Tablo 2.1. Kordiyeritlerin polimorfları, polimorfların kafes yapıları ve latis parametreleri [10].

Polimorf	Bilimsel Adlandırma	Kristal Yapısı	Latis Parametreleri (nm)
α	Yüksek Sıcaklık Kordiyeriti (İndiyalit)	Hegzagonal	a = 0,9770 c = 0,9352
β	Düşük Sıcaklık Kordiyeriti	Ortorombik	a = 0,9271 b = 1,7062 c = 0,9339
μ	β Kuvars Çözeltisi	Hegzagonal	a = 0,5200 c = 0,5345

Bu polimorflar arasında doğada en yaygın ve kararlı olarak bulunan formun α -kordiyerit (indiyalit) olduğu bilinmektedir ve 1000-1300 °C aralığında hızlı kristalleşme ile meydana gelmektedir. Diğer iki form ise daha az yaygın olmakla birlikte sadece özel koşullar altında hazırlanabilir. Kararlı β -kordiyerit, 830 °C'nin altında hidrotermal olarak, μ -kordiyerit ise 925 °C'nin altında camsı fazın kristalleşmesiyle metastabil olarak oluşur ve sonrasında bu sıcaklığın üzerinde ısıtıldığında yavaşça α formuna döner. μ -kordiyeritin yapısal olarak β -spodümene benzer olduğu söylenmektedir [11, 12]. Şekil 2.1.'de MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz sistemi detaylı bir şekilde görülmektedir.



Şekil 2.1. MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz sistemi [7].

Merwin ve Rankin tarafından keşfedilen kordiyerit fazı MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz sistemi üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda keşfedilmiştir. Bu bileşiğin oksit yüzde miktarları MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz sisteminde işaretlendiğinde kordiyerit alanından uzakta kalır. Bu olgu, kordiyeritin uyumsuz bir faz olduğunu gösterir. Kordiyeritin primer kristalizasyon alanı beş farklı faz dönüşümü ile çevrili olduğundan ve sinterleme aralığının dar olması nedeniyle, erime noktasının (1455 °C) 25 °C altında tek fazlı kordiyerit üretimi zordur [13].

2.2. Kordiyerit Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Kordiyerit üretiminde hammadde olarak kil, kaolinit, talk, andaluzit, stevensit, diyatomit, steatit, gibbsit, sepiyolit, manyezit, profilite ve forsterit gibi birçok doğal

hammadde kullanılmıştır. Yapılan son çalışmalarla zeolit de kordiyerit üretiminde kullanılmaktadır [8, 14, 15].

Kordiyerit, aşağıda bahsedilen malzemelerin doğrudan karıştırılmasıyla üretilmektedir.

- oksitler, hidroksitler ve karbonatlar gibi basit bileşikler;
- killeri, talk, steatit, sepiyolit, spinel, mullit ve forsterit gibi çift bileşikler;
- klorit gibi üçlü bileşikler.

En yaygın kullanılan karışımlar aşağıdaki gibidir:

- kil + talk + (alümina + silika)
- kil + Mg (OH)₂ + küçük katkı maddeleri

Hedef stokiometriye ulaşmak için bazen, farklı silika, alümina veya magnezya kaynakları kullanılabilir [14].

2.2.1. Kaolinit

Hammaddeler arasında kaolinit, kordiyerit seramik üretmek için yaygın olarak kullanılan doğal mineral olarak bilinir [16].

Alüminyum silikat esaslı bir mineral olarak bilinen kaolinit % 46,54 SiO₂, % 39,50 Al₂O₃ ve % 13,96 H₂O kompozisyonuna sahiptir. Gerçekte ticari kaolinler, diğer minerallerin varlığı ve kristal kafes içindeki diğer elementlerin olası ikameleri nedeniyle yukarıdaki analizden biraz farklıdır [17].

2.2.2. Talk

Talk, kordiyerit üretimi için gerekli MgO ve SiO₂ ihtiyacını karşılamak için kullanılır. Kimyasal formülü 3MgO.4SiO₂.H₂O şeklinde ifade edilmektedir. Magnezyum

ihtiyacı için manyezit yerine talk kullanıldığında sinterleme sıcaklığının 40 °C kadar düştüğü görülmüştür. Bununla bağlantılı olarak daha yoğun ve üstün özellikli kordiyerit ürünler elde edilmiştir [10].

2.2.3. Manyezit

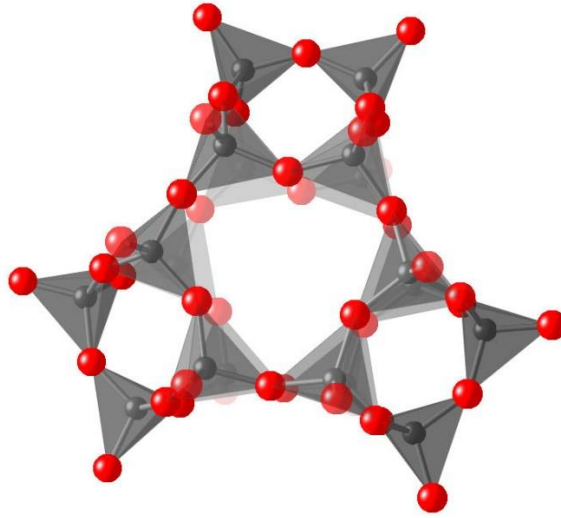
Manyezit yüksek oranda periklas minerali içermektedir ve bu sebeple kordiyerit üretimde MgO kaynağı açısından önemli bir yere sahiptir. İlaç sanayisi, ağır sanayi gibi farklı alanlarda kullanılmakta olan magnezyum bileşiklerinin hammadde kaynağı manyezitlerdir. Özellikle, manyezitin sinter manyezite dönüşümü sağlanarak ısıya karşı dayanımlı refrakter malzeme üretilmektedir. Türkiye, manyezit rezervi konusunda dünyada önemli bir konumdadır [10, 18].

2.2.4. Alümina

Oksit esaslı seramik hammaddeler içinde tüketimi en fazla olan hammadde alüminadır. Sertliğinin, ısısal kararlılığının, korozyon dayanımının yüksek olmasının yanında maliyetinin de düşük olması alümina tüketiminin artmasında önemli bir rol oynamaktadır. Farklı polimorflara sahip alüminalar olmasına karşın, ticari olarak en yaygın kullanılan α -Al₂O₃'tür [19].

2.2.5. Zeolit

Günümüzde çok yönlü fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip, önem arz eden hem doğal hem sentetik zeolitler mevcuttur. Zeolitler, silisyum-oksijen (SiO₄)⁴⁻ ve alüminyum-oksijen (AlO₄)⁴⁻ tetrahedral geometrilerini tekrarlayan üç boyutlu ağ yapısına sahip sulu alümina silikatlarıdır. Zeolit olarak tanımlayabilmek için (Si+Al) /O oranının 1/2'ye eşit olması gerekmektedir [3, 8]. Şekil 2.2.'de zeolitin tetrahedral geometrilerini tekrarlayan yapısı görülmektedir.



Şekil 2.2. Zeolitin tetrahedral geometrilerini tekrarlayan yapısı (kırmızılar oksijen, siyah noktalar ise Al veya Si temsil etmektedir) [20].

Çok değişik türleri bulunan zeolit minerallerinin bazıları, lifsi, çubuksu yapılı mordenit ve eriyonit mineralleridir. Bu minerallerin yapısı dolayısıyla akciğer zarında kanser yapıcı olan “mezotelyome” hastalığına sebep olabilmektedir. Araştırmalara göre belirlenmiş pek çok zeolit minerali bulunmaktadır. Bunların içinde en bilinenleri; şabazit, eriyonit, analsim, ferrierit, stilbit, mordenit, heulandit, filipsit ve klinoptilolittir [21].

Zeolitlerin yapıları, bal peteği veya kafes görünümünde olup boşluklar içermektedir. Bu boşluklarda genellikle alkali ve toprak alkali metaller olan katyonlar ve su bulunmaktadır. Bu katyonlar zeolit içerisinde zayıf bağlarla bağlandıklarından dolayı kolaylıkla iyonları değiştirilebilmektedir. Bu şekilde zeolitler iyon değiştirici olarak kullanılabilir. Gözeneklerde bulunan su molekülleri ısıtma işlemi ile kolaylıkla zeolit yapısını terk edebilir veya tekrar adsorbe edilebilmektedir [21].

Yapısındaki Si/Al oranları, içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki farklılıklara rağmen 2.1.’de verilen formül ile ifade edilebilir.

$$(M^+, M^{+2}) 0. Al_2O_3. 9SiO_2. nH_2O \quad (2.1)$$

Burada M^+ bir alkali katyonu temsil etmektedir ve genellikle Na^+ veya K^+ , nadiren de Li^+ olur. M^{+2} ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} nadiren de Ba^{+2} , Sr^{+2} olur [22].

Bu çalışmada endüstride en çok kullanılan zeolit türlerinden olan klinoptilolit kullanılmıştır. Klinoptilolit asidik camsı tüflerden oluşan sedimanter zeolit türlerinden biridir. Genellikle montmorillonit, mordenit α -kristabolit, feldspat ve kuvars gibi minerallerle birlikte bulunur. Alümina silikat çatıya sahip olan klinoptilolit yapısı levha benzeridir. Her oksijen atomunun bir silikon ya da alüminyum iyonu ile bağlandığı yerler doğru bir tektosilikat olmamasına rağmen onların gene de levha benzeri yapısal organizasyonu vardır. Klinoptilolit ideal kimyasal formülü ise;



Klinoptilolit kimyasal formülünden görüldüğü gibi Na, K, Ca olmak üzere 3 farklı türü vardır.

Klinoptilolit geniş por boyutu, sıcaklığa son derece dayanımı, kimyasal nötral temel yapısıyla pek çok uygulamalar için oldukça idealdir [23].

2.3. Kordiyerit Üretimi

Katı hal sinterlemesi veya sıvı faz sinterlemesi ile yoğun veya gözenekli kordiyerit seramikler üretilbileceği gibi, eritme yöntemi ile de cam veya cam kordiyerit seramikler elde edilebilir [24, 25].

Genellikle, çeşitli uygulamalarda iyileştirilmiş, homojen özelliklere sahip tek fazlı kordiyerit kullanımı tercih edilmektedir. Böyle bir yapıya sahip kordiyerit seramiğin elde edilmesi için maliyetli yöntemler ve daha yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Tek fazlı kordiyerit elde etmek için kordiyerit stokiometrisine göre hazırlanmış SiO_2 , Al_2O_3 ve MgO 'den oluşan karışımın yüksek sıcaklıkta katı hal sinterlemesi işlemi standart bir işlem olarak kabul edilir [26]. Ancak, katı hal sinterlemesi ile kordiyerit

üretmek sinterleme aralığının çok dar olması nedeniyle oldukça zordur [1, 21, 27, 28]. Bu nedenle kordiyerit üretiminde kullanılan sinterleme işlemi genellikle sıvı faz sinterlemesidir. Bu sinterleme mekanizması ile kordiyerit üretiminde kullanılan hammaddeler doğal hammaddeler (kil, kaolin, zeolit vs.) olup sıcaklık aralığı 1200-1400 °C arasında değişmektedir. Fakat bu yöntemle üretilen kordiyeritte alümina, spinel, müllit ve camsı fazlar gibi çeşitli ikincil fazların oluşumu kaçınılmazdır [29]. Dolayısıyla, doğal hammaddeler kullanılarak sıvı faz sinterlemesi ile elde edilen kordiyeritin karakteristiği, özellikle mekanik özellikleri kristal faz ve ikincil fazların miktarı ile yakından ilişkilidir. Bu nedenle, arzu edilen özellikler, en yüksek kristallığın sağlandığı stokiometrik kompozisyonun seçimiyle elde edilebilir.

Kordiyerit stokiometrisine uygun hazırlanmış kompozisyonun ergitilip hızlı bir şekilde katılaştırılması veya bu işlemin sonrası kontrollü kristalizasyon işleminin gerçekleştirilmesi ile kordiyerit cam veya kordiyerit cam seramik üretmek de mümkündür.

2.4. Kordiyeritin Özellikleri

Oksit esaslı bir mühendislik seramiği olan kordiyerit, diğer oksit esaslı seramikler arasında oldukça düşük bir yoğunluğa ve orta derecede düşük bir ısı iletkenliğe sahiptir. Kordiyeritler, düşük termal genleşme katsayısı, düşük dielektrik sabiti, yüksek refrakterlik, yüksek mukavemet ve mükemmel şok direncine sahip malzemelerdir [10, 26]. Bu yüzden son yıllarda birçok uygulama için aday olarak gösterilmektedir.

2.4.1. Mekanik özellikler

Düşük kırılma tokluğundan dolayı mekanik yönden problemlere meyilli olan kordiyerit seramikler bazı uygulamalarda sorun teşkil etmektedir. Bu nedenle mekanik özelliklerini daha da geliştirmek amacıyla farklı katkı malzemeleri kullanımı üzerine araştırmalar devam etmektedir [7, 24]. Tablo 2.2.'de kordiyerit seramiklerin mekanik özellikleri görülmektedir.

Tablo 2.2. Kordiyerit seramiklerin mekanik özellikleri [30].

Mekanik Özellikler	Değer	Birim
Yoğunluk	2,3	(gr/cm ³)
Sertlik	7,5	(Mohs)
Çekme Mukavemeti	40	(MPa)
Elastik Modül	125	(GPa)
Eğme Mukavemeti	90	(MPa)
Basma Mukavemeti	300	(MPa)
Poisson Oranı	0,26	-
Kayma Modülü	50	(GPa)

2.4.2. Elektriksel özellikler

Kordiyerit seramikler alkali metal içermemeleri, düşük yoğunlukları ve silika oranlarının fazla olması sebebiyle dielektrik sabitleri düşük olan malzemelerdir. Cam seramikler de dahil olmak üzere, seramik esaslı malzemelerin dielektrik ve yalıtım özellikleri bakımından son yıllarda elektrik mühendisliği ve katı hal elektroniği alanlarında büyük ölçüde önem taşıdığı bilinmektedir [7, 31].

Kordiyerit esaslı seramikler, düşük dielektrik sabiti, düşük termal genleşme katsayısı, yüksek öz direnç ve kimyasal stabilitesi gibi üstün özellikleri ile farklı endüstrilerde umut verici malzemeler olmuşlardır [32]. Tablo 2.3.'te kordiyerit seramiklerin bazı elektriksel özellikleri görülmektedir.

Tablo 2.3. Kordiyerit seramiklerin bazı elektriksel özellikleri [33].

Elektriksel Özellikler	Değer	Birim	Test
Dielektrik Sabiti	4,7	(MHz)	ASTM D150
Dielektrik Gücü	5,11	(kV/mm)	ASTM D116
Elektriksel Direnç	10 ¹⁴	(Ω.cm)	ASTM D1829

2.4.3. Termal ve ısı özellikler

Termal genleşme katsayılarının düşük, refrakterlik özelliklerinin ve termal kararlılıklarının kısmen yüksek ve termal şok dirençlerinin yüksek olması gibi özellikleri kordiyeritlerin endüstriyel bir malzeme olmasında önemli rol oynamaktadır. Aynı zamanda kordiyeritlerin ticari açıdan önemli olmasının sebepleri yüksek ergime sıcaklıkları ve yüksek viskoziteleridir. Kordiyerit, yüksek termal şok direncinin gerekli olduğu yüksek sıcaklık uygulamalarında 1250 °C'ye kadar yaygın olarak kullanılmaktadır [34, 35].

Kordiyeritlerin ısı genleşme katsayıları, içerdikleri safsızlık ve yoğunluğuna bağlı olarak $0.7\text{--}2.7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ gibi bir aralıkta değişim göstermektedir. Seramik bir malzeme bünyesinde bulunan kordiyerit fazı, ısı genleşmeyi direkt etkileyen bir faktördür. Kordiyerit fazı miktarı ne kadar artarsa, termal genleşme katsayısı da bu miktara bağlı olarak o kadar azalacaktır [7, 36]. Tablo 2.4.'te kordiyerit seramiklerin bazı termal özellikleri görülmektedir.

Tablo 2.4. Kordiyerit seramiklerin termal özellikleri [33].

Termal Özellikler	Değer	Birim
Termal Genleşme Katsayısı	$1,7\text{--}2,4 \times 10^{-6}$	(1/ °C)
Termal İletkenlik	3	(W/Mk)
Maksimum Çalışma Sıcaklığı	1371	(°C)

2.5. Kordiyeritlerin Kullanım Alanları

Bir mühendislik malzemesi olarak, elektrik, mekanik ve termal özelliklerinden dolayı farklı alanlarda ve uygulamalarda kullanılabilecek kordiyerit, sektörde önemli bir yere sahiptir [37]. Aşağıda bazı uygulama alanları yer almaktadır.

Düşük dielektrik sabiti, yüksek termal ve kimyasal stabilite, çok düşük termal genleşme katsayısı gibi özelliklerinin yanı sıra uygun işlem maliyetlerinden dolayı kordiyerit ve kordiyerit esaslı cam seramikler mikroelektronik uygulamalarında kullanılmakta olan alümina altlıklara potansiyel bir alternatiftir.

Kordiyerit ayrıca, yüksek sıcaklıklarda düşük termal genleşme katsayısı nedeniyle olağanüstü termal şok direnci ile de dikkat çekmektedir. Bu nedenle, termal stabilite gerektiren uygulamalarda büyük bir potansiyele sahiptir. Dolayısıyla, termal genleşme katsayılarının düşük ve termal iletkenliklerinin yüksek olması sebebi ile hızlı yakma fırınlarında da tercih edilen bir malzemedir [38, 39].

Üstün termal özellikleri sebebiyle hızlı sıcaklık değişimlerinin yaşandığı uygulamalarda kullanılan kordiyerit esaslı petek seramikler, otomotiv katalitik konvertörü, gaz türbini ısı eşanjörleri ve yüksek sıcaklık fırınlarında kullanılan ateşe dayanıklı ürünler için katalizör altlık olarak tercih edilmektedir [40].

Eşsiz özelliklerinden dolayı kordiyeritin önemli uygulama alanları aşağıda kısaca özetlenmiştir;

- Otomobil egzoz sistemlerinde katalist taşıyıcı,
- Erimiş metaller için filtre,
- Endüstriyel fırınlar için raf,
- Elektrik ısıtıcıları için tutucu,
- Gaz türbinleri için ısı değiştirici,
- Elektronik paketleme için paketleme malzemesi,
- Metaller için refrakter kaplamalar ve
- Entegre devre altlıkları,

olarak kullanılmaktadır [29, 41, 42, 43].

Günümüzde, entegre devre altlıkları ve elektronik paketleme malzemeleri olarak literatürde geçen malzemeler Berilyum oksit (BeO), Silisyum karbür (SiC), Alümina (Al_2O_3) ve Alüminyum nitrür (AlN)' dür. Bunlar içerisinde en yaygın kullanılanı Al_2O_3 olup özellikleri daha da iyileştirilmiş kordiyerit, maliyetinin uygunluğu ve üretim sürecinin kolaylığı nedeniyle Al_2O_3 'a rakip bir malzeme olabilir [44, 45, 46].

Örneğin; yüksek bir elektriksel bant aralığına sahip ve işlenebilirliği kolaylaştıran h-BN ilavesi ile kordiyeritin termal iletkenlik özellikleri iyileştirilerek entegre devre altlıkları ve elektronik endüstrisinde paketleme malzemesi olarak kullanımına elverişli bir hale getirilebileceğini düşünmekteyiz.

Nitekim bu malzemelerden beklenen özellikler yüksek mukavemet, iyi yalıtım, iyi termal iletkenlik, yüksek ısı direnci, düşük termal genleşme katsayısı ve iyi kimyasal stablitedir [47]. Tablo 2.5.'te entegre devre altlıkları ve elektronik paketleme malzemesi olarak kullanılan bazı malzemelerin özellikleri yer almaktadır.

Tablo 2.5. Entegre devre altlıkları ve elektronik paketleme malzemesi olarak kullanılan bazı malzemelerin oda sıcaklığındaki özellikleri [48, 49].

Özellik	Birim	AlN	Al ₂ O ₃	BeO	SiC
Termal İletkenlik	W/mk	100-170	20	250	270
Termal Genleşme Katsayısı (20-400 °C)	10 ⁻⁶ /°C	4,3-4,6	6,7-7,3	7,5-8,0	3,7
Dielektrik Sabiti	-	8,8	8,5	6,5	40
Dielektrik Mukavemet	kV/mm	14-17	10	10	0,07
Yoğunluk	g/cm ³	3,3	3,9	2,9	3,2
Sinterleme Sıcaklığı	°C	1800	1500	-	2000

BÖLÜM 3. HEGZAGONAL BOR NİTRÜR

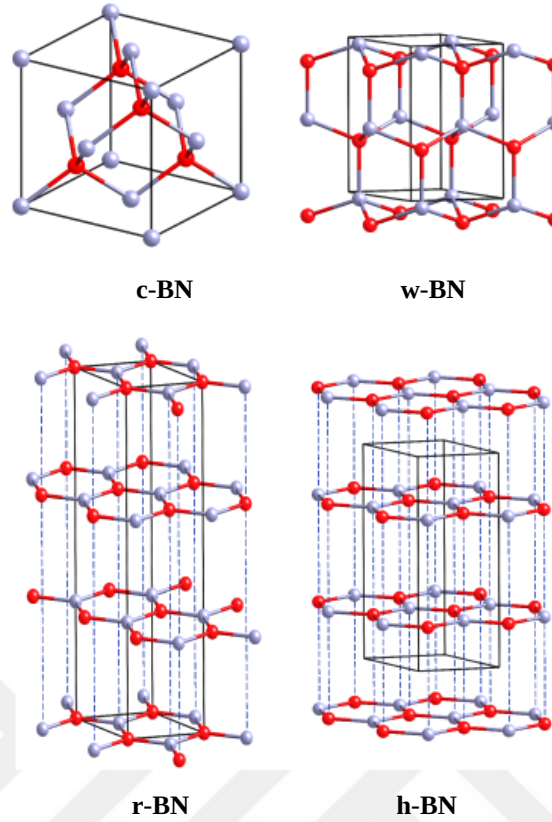
3.1. Bor Nitrürün Kristalografik Yapıları

Bor nitrür (BN) kendi başına doğada karşılığı olmayan bir bileşiktir. İlk olarak 1842 senesinde hegzagonal bor nitrür üretimi gerçekleştirilmiş ve sonrasında çeşitli bor nitrür sentezleri yapılmıştır. Bor nitrür, malzeme bilimi çatısı altında önemli bir konudur. Bor ve azotun farklı bağlanma davranışları sergilemesiyle birçok farklı formda bor nitrür üretilebilmektedir [50].

Bor nitrürün bilinen kristalografik yapıları, hegzagonal bor nitrür (h-BN), rombohedral bor nitrür (r-BN), würtizik bor nitrür (w-BN) ve kübik bor nitrür (k -BN)' dür. Ayrıca bu yapılara ek olarak amorf ve turbostatik yapıları da mevcuttur [51]. Şekil 3.1.' de c-BN, w-BN, r-BN ve h-BN kristal yapıları görülmektedir.

Kübik ve würtizik bor nitrür, bor ve azot atomları arasında tetrahedral sp^3 bağlarına sahiptir. sp^2 bağından oluşan atomik düzlemin bir araya gelmesi sonucunda ise bor ve azot atomları arasında hegzagonal bor nitrür ve rombohedral bor nitrür oluşmaktadır.

Kristallografik açıdan baktığımızda, würtizik bor nitrür hegzagonal simetri sistemine sahiptir. Fakat würtizik bor nitrür yapısı, bor nitrür polimorf ailesinde termodinamik olarak dengesiz bir form olarak bilinmektedir. Bu yüzden sp^2 katmanlı yapısına sahip bor nitrür hegzagonal olarak adlandırılmaktadır [52].



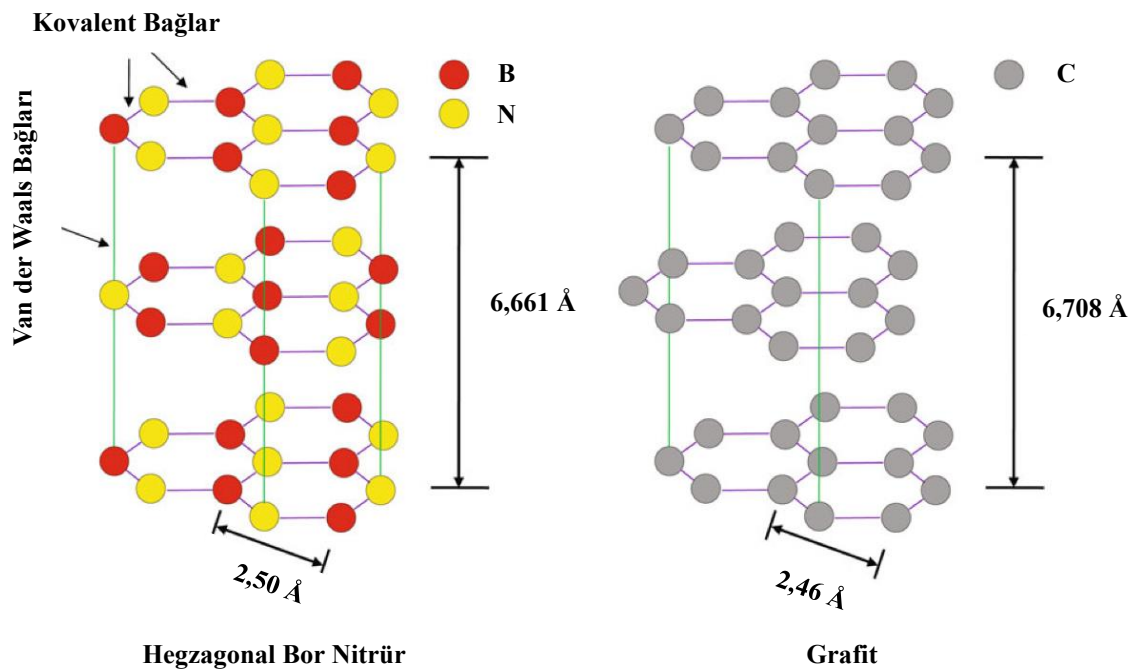
Şekil 3.1. BN önemli kristal yapılarının şematik gösterimi (Kırmızı ve mavi küreler bor ve azot atomlarının pozisyonunu gösterir. Siyah çizgilerle çizilen kutular birim hücrelerdir. Dikey mavi noktalı çizgiler her bir BN tabakasındaki relatif pozisyonları ifade eder.) [52].

Her bir bor nitrür formunun sahip olduğu özellikler kristal yapısına göre değişiklik gösterir. En yaygın olarak bilinen bor nitrür formu kübik ve hegzagonal bor nitrür olup, her ikisinin de özelliği kristal yapı benzerliğinden dolayı karbon kristal yapılarının özelliklerini çağrıştırır. Her ikisi de üstün özellikleri bakımından kendilerine bir çok kullanım alanı sağlamaktadır [52].

3.2. Hegzagonal Bor Nitrürün Özellikleri

Çoğu zaman h-BN şeklinde ifade edilen hegzagonal bor nitrür α -BN veya g-BN (grafitik-BN) olarak da adlandırılmaktadır. Grafit kristal yapısına benzer bir yapıda olan hegzagonal bor nitrür önemli bir mühendislik seramiğidir. Şekil 3.2.'de grafit ve hegzagonal bor nitrürün benzer yapıları görülmektedir.

Hegzagonal bor nitrürün atomik düzlemi bor ve azot atomlarının oluşturduğu altıgen halkalardan meydana gelmektedir. Halkaları oluşturan atomlar arasında kuvvetli kovalent bağlar vardır. Kuvvetli kovalent bağlarla oluşturulan halkalardan meydana gelen tabakalar arasında ise zayıf Van der Waals bağları bulunmaktadır. Tabakalar arasındaki bağların zayıf olması düzensiz tabakalaşmaya sebep olmakta ve bu da termal şok direncini önemli derecede arttırmaktadır. Bu özel kristal yapı bor nitrüre bir dizi benzersiz özellik sağlamaktadır [5, 51, 53].



Şekil 3.2. Hegzagonal bor nitrür ve grafitin benzer yapıları [54].

h-BN çoğunlukla AA istifleme şeklini gösterir; yani alt tabakadaki azot atomu üst tabakadaki bor atomunun üstüne yerleşir. Düzlemdeki h-BN'nin kafes sabiti (2,50 Å) grafitten (2,46 Å) biraz daha büyüktür. Her iki malzemenin c eksenlerinin kafes sabitleri birbirine yakındır (h-BN: 6,661 Å ve grafit: 6,708 Å). Bu benzer kristal yapı grafitte olduğu gibi hegzaonal bor nitrüre de yağlayıcı özelliği kazandırmaktadır. Düşük ve yüksek sıcaklıklarda katı yağlayıcı olarak kullanılabilen h-BN düşük sürtünme katsayısına sahip yumuşak bir malzemedir. Elektriksel olarak yalıtkan ve termal olarak iletkenlik özelliği gösterir. Dolayısıyla hegzaonal bor nitrürün en

önemli özellikleri, elektriksel yalıtkanlık termal iletkenlik ve katı yağlayıcılıktır [54-56].

Hegzagonal bor nitrür esaslı malzemeler, sahip oldukları yüksek ısı iletkenlik, yüksek kimyasal dayanım, yüksek erime noktası, yüksek elektrik direnci ve düşük ısı genleşme katsayısı gibi özellikleri ile yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilen oksidasyona dayanıklı malzemelerdir [5, 44]. Çoğu malzeme ile karşılaştırıldıklarında; yoğunlukları düşük, işlenebilirlikleri kolay, elektrik yalıtkanlığı iyi, ısı iletkenliği yüksek malzemeler olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle ilgi çekici olan dielektrik özellikleri, alümina ile karşılaştırıldığında daha iyidir. Hegzagonal bor nitrürün dielektrik sabiti alüminanın yarısı kadardır [5, 44, 57].

Yağlayıcılık özelliği gösteren hegzagonal bor nitrür düşük sürtünme katsayısına sahip olup bu özelliğini 900 °C'ye kadar koruyabilmektedir. Grafit ve molibden disülfür gibi katı yağlayıcılar ise düşük sıcaklıklarda yanarak özelliklerini yitirebilmektedir [57]. h-BN'nin tipik özellikleri Tablo 3.1.'de yer almaktadır.

Tablo 3.1. Hegzagonal bor nitrürün tipik özellikleri [54].

Özellikler	Değer	Birim
Yoğunluk	2,3	(g/cm ³)
Young Modülü	32-70	(GPa)
Termal Genleşme Katsayısı	2,9x10 ⁻⁶ (a ve b ekseninde) 4,0x10 ⁻⁶ (c ekseninde)	(1/K)
Termal İletkenlik	62 (a ve b ekseninde) 1,5 (c ekseninde)	(W/(mk))
Dielektrik Sabiti	3 ~ 4	-
Özdirenç	10 ⁸ -10 ³	(Ω.cm)
Sürtünme Katsayısı	0,2-0,7	-
Erime Sıcaklığı	2700	(°C)

3.3. Hegzagonal Bor Nitrürün Kullanım Alanları

Hegzagonal bor nitrür (h-BN), benzersiz özellik kombinasyonunun vermiş olduğu avantajlarıyla birçok uygulamada kullanılan çok yönlü bir malzemedir. Mükemmel mekanik ve termal özelliklikleri ve kimyasal kararlılığı ile bazen bir yalıtkan bazen de geniş bant aralıklı bir yarı iletken olarak kullanılabilir. Örneğin; elektronik endüstrisinde yüksek frekanslarda ve geniş bir sıcaklık aralığında çalışan bir dielektrik malzemesidir. Mikro devrelerin dielektrik altlıkları, plazma cihazlarının seramik parçaları ve yürüyen dalga tüpünün seramik elamanları için önemli bir pota malzemesidir. İnert bir atmosferde 2200 °C'ye kadar vakumla çalışan yüksek sıcaklık fırınları için refrakter malzeme olarak da kullanılabilir [44, 58, 59].

Saf veya kompozit olarak üretilmiş h-BN parçalar yüksek sıcaklıklarda özel uygulamalar için uygundur. Oksijen sensörlerinde kullanılan gaz contaları, yüksek sıcaklık fırınları için gerekli bazı parçalar, erimiş camlar ve metaller için kullanılan potalar, ince şerit döküm için yan barajlar ve alüminyum için buharlaştırma kayıkçıkları en yaygın kullanım alanlarıdır [60].

Hegzagonal bor nitrür (h-BN) takviyeli kompozitler, yüksek teknoloji uygulamaları için geliştirilmiş malzemelerdir. Yüksek ısı direnci ve oksijene karşı kararlılığı nedeniyle ilginç bir yapı malzemesidir. h-BN tozları, seramik parçaların üretiminde ve kaplamalarda yağlayıcı görevinde yaygın olarak kullanılır ve tüm uygulamalarda yüksek sıcaklıklara kadar kullanıma uygundur [61, 62].

Yüksek sıcaklıklarda stabilitesi ve 1800 ° C'ye kadar karbon ve karbon monoksitine karşı kimyasal inertliğinden ötürü, h-BN refrakter malzeme olarak da kullanılmaktadır. h-BN toz formu yüksek sıcaklıklarda yağlama özelliği ile de geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ayrıca yağlayıcılık özelliğinden dolayı aşınmayı azaltmak amacıyla çeşitli alaşım ve seramik malzemelere katkı maddesi olarak da katılır [51, 62, 63].

Yüzey kaplamalarında inert özelliği, yapışmama ve yüksek oksitlenme direnci ile de h-BN tercih edilen bir malzemedir. Dökümde kullanılan kalıpların yüzeyinde h-BN

kaplama tercih edilmesiyle kalıp ile malzeme arasında gerçekleşen reaksiyonlar ve yapışma en aza inmiş olur ve buna bağlı olarak kolay ayrılma gerçekleşir. Sonuç olarak kalıp ömrü uzar ve iş hızı artmış olur. Organik veya organik olmayan bağlayıcı içeren h-BN kaplamalar, bağlayıcı içermeyen kaplamalarla karşılaştırıldığında çok iyi derecede işlenebilirlik özelliği göstermektedir. Fakat kullanım sıcaklıkları ve saflıkları bağlayıcı içermeyen kaplamalara göre düşüktür [51, 63]. Aşağıda h-BN'nin bazı kullanım alanları maddeler şeklinde özetlenmiştir.

- Yüksek sıcaklık aksamalarında katı yağlayıcı,
- Cam metal kalıpları için kalıp yağlayıcısı,
- Aktif dolgu malzemesi ve plastikleştiricisi,
- Yüksek sıcaklık gresleri ve yağ katkısı,
- Yüksek basınçları iletici ilave maddesi,
- Metal üzerine kaplama,
- Grafit sıcak pres kalıplarında kaplama,
- Isıtıcı elemanlarda yalıtkan elamanı,
- Metal ve cam eritme krozesi olarak,
- Sürekli kalıplamada break ring elamanı,
- Yüksek sıcaklık elektrik fırınları ekipmanı,
- Magnetohidrodinamik aletlerde yapısal ünite,
- Radar anten ve camlarında dielektrik parça,
- Yüksek ve düşük frekans cihazlarında yalıtkan,
- Plazma jet fırınları, iyon motorlarında yalıtkan,
- Numune tutucu, kalıp altlığı, ısı elemanları ve transistör devre,
- Sıvı metaller için pompa ekipmanları, boru ve nozül,
- Isıl çiftleri için koruyucu tüp ve yalıtkan eleman,
- Otomatik kalıplama elemanlarında koruyucu ekipman,
- Nükleer reaktörlerde nötron absorblayıcı

olarak kullanılmaktadır [56].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, entegre devre altlıkları veya elektronik paketleme malzemesi olarak kullanılan malzemelere alternatif olabilecek h-BN katkılı kordiyerit kompozit üretebilmek ve üretilen kompozitleri karakterize etmektir. Aynı zamanda h-BN katkı oranlarının kompozitlerin termal iletkenliğine ve işlenebilirliğine etkisini incelemektir.

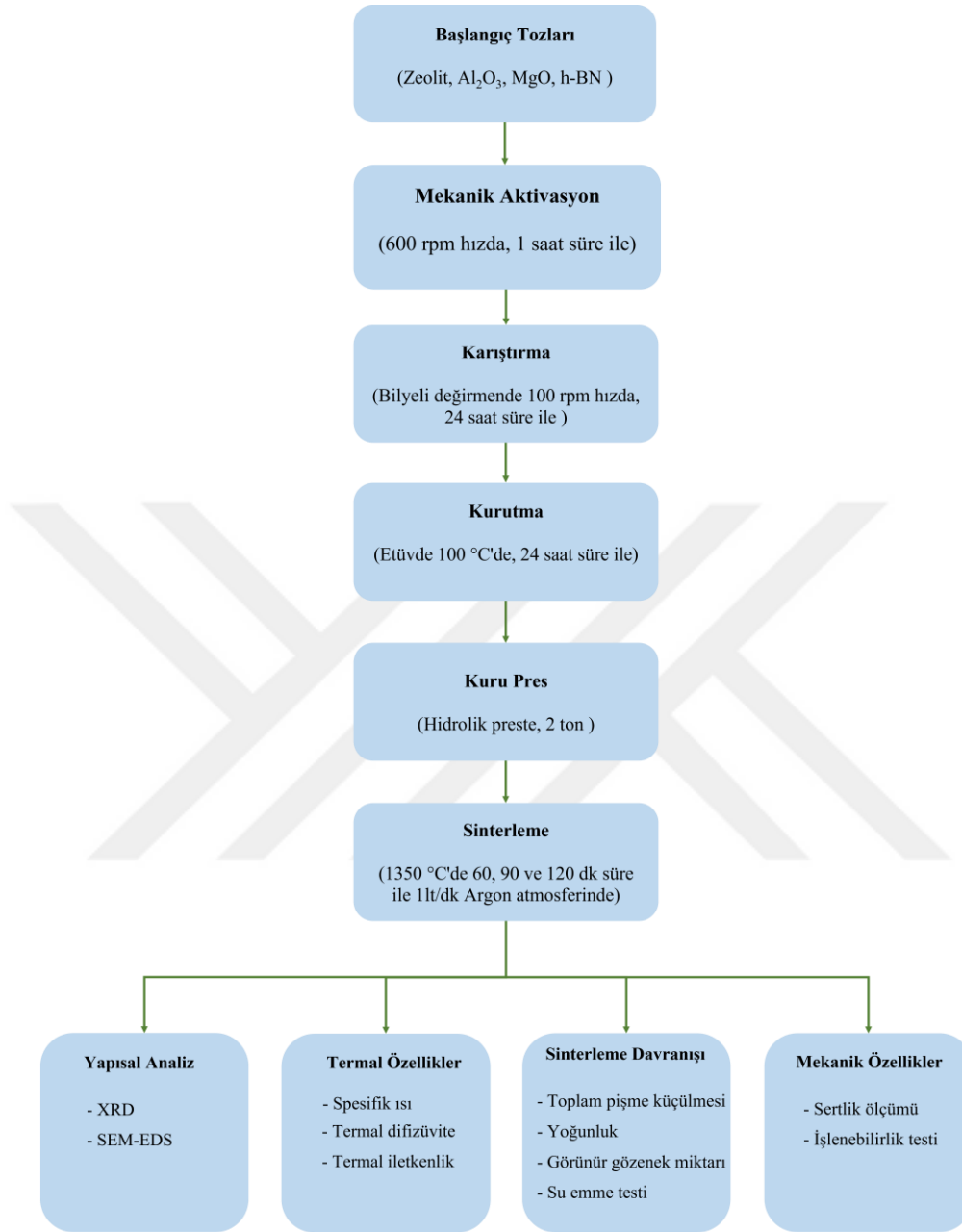
4.2. Çalışma Prosedürü

Çalışmalarda SiO₂ kaynağı olarak zeolit, stokiyometriyi sağlayabilmek amacıyla saf Al₂O₃ ve saf MgO kullanılmıştır. %90 klinoptilolit, %5 feldispat, %5 kristobalitten oluşan kompozisyona sahip olan doğal zeolit Türkiye’de bulunan ZEOMEK firmasından temin edilmiştir. Kullanılan zeolitın kimyasal içeriği Tablo 4.1.’de yer almaktadır. %99,9 saflıkta Al₂O₃ ve MgO tozları ise Alfa Easer firmasına aittir. Aynı şekilde katkı malzemesi olarak kullanılan %99 saflıktaki h-BN tozu da Aldrich firmasından satın alınmıştır.

Tablo 4.1. Kullanılan zeolitın kimyasal içeriği

Bileşim (% Ağırl.)								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO
76,972	13,123	0,188	4,631	1,669	2,383	0,935	0,099	0,01

Şekil 4.1.’de çalışma esnasında takip edilen işlemlerin sırası şematik olarak görülmekte ve işlem detayları aşağıda yer almaktadır.



Şekil 4.1. Çalışma esnasında takip edilen işlemlerin şematik gösterimi

4.2.1. Mekanik aktivasyon ile toz hazırlama

Çalışmalarda kullanılan zeolit öğütülmüş ve 75 μm 'lik elek ile elenerek elek altı tozlar kullanılmıştır. Zeolitin kimyasal kompozisyonu dikkate alınarak kordiyerit stokiyometrisi için gerekli hesaplamalar yapılmış, hesaplamalara uygun zeolite, MgO ve Al_2O_3 tozları tartılarak karıştırılmıştır. Karışım, sinterlemenin kolaylaşması ve reaktivitenin artırılması amacıyla mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Mekanik aktivasyon işlemleri Fritsch marka, Planetary Mono Mill Pulverisette 6 model gezegensel değirmende gerçekleştirilmiştir. Değirmen haznesine toz/bilye oranı ağırlıkça 1/20 olacak şekilde 15 gr karışım tozu konulmuş ve üzerine 10 mm çapında WC (tungsten karbür) bilyeler ilave edilmiştir. Önceki tecrübelerle dayanılarak cihaz 600 devir/dk'da 60 dk süre ile çalıştırılarak tozlar mekanik olarak aktive edilmiştir.

4.2.2. Mekanik olarak aktive edilen kompozisyona h-BN takviyesi

h-BN katı yağlayıcı bir malzeme olduğundan mekanik aktivasyon cihazının haznesine ve bilyelerine sıvanmaması için karışıma sonradan ilave edilmiştir. İlaveler ağırlıkça %5, %10, %15 ve %20 oranlarında yapılmış ve her kompozisyon sırasıyla BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 olarak kodlanmıştır. Hazırlanan toz karışımlarının homojenizasyonu için bilyeli değirmen kullanılmıştır. Karıştırma kapları içerisine toz/bilye oranı 1/6 olacak şekilde toz ve zirkonya (ZrO_2) bilyeler konulmuş ve üzerine 30 ml etanol (Merck firması) ilave edilmiştir. 100 devir/dk ile çalıştırılan değirmende karıştırma işlemi 24 saat süre ile yapılmıştır. Homojenizasyon için yapılan yaş öğütme sonrası tozlar 100 $^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat süre ile etüv içerisinde kurutulmuştur.

4.2.3. Bulk malzeme üretimi

Toz hazırlama işlemlerinden sonra elde edilen farklı oranlardaki h-BN takviyeli karışım tozları 2 tonluk yük altında tek yönlü preslenerek şekillendirilmiştir. Bağlayıcı olarak saf su kullanıldığı için şekillendirilmiş numuneler Binder marka etüvde 100 $^{\circ}\text{C}$ 'de 20 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutma sonrası numuneler, maksimum 1600 $^{\circ}\text{C}$ 'de çalışılabilen Protherm marka atmosfer kontrollü tüp fırında sinterlenmiştir.

Fırının ısıtma ve soğutma hızı 5 °C/dk olarak programlanmış, sinterleme işlemi 1350 °C'de 60, 90 ve 120 dk olmak üzere üç farklı sürede gerçekleştirilmiştir. Sinterleme boyunca fırın içerisine inert atmosfer sağlayabilmek için Artok firmasından temin edilen saf argon 1lt/dk gaz debisinde sürekli olarak beslenmiştir.

4.3. Karakterizasyon İşlemleri

4.3.1. Metalografik hazırlık

Üretilen numunelerin fazlarını tespit etmek ve mikroyapılarını inceleyebilmek için karakterizasyon çalışmalarına ön hazırlık olarak klasik metalografik işlemler (sırasıyla, zımparalama, parlatma ve dağlama) uygulanmıştır. Zımparalama işlemlerine 320 grid'lik zımparadan başlanarak, sırasıyla 400, 600, 800, 1000 ve 1200 grid'lik SiC zımparalar ile devam edilmiştir. Zımparalanmış numuneler 0,05 µm'lik alumina solüsyonu ile parlatılmıştır. Parlatılmış numuneler son olarak, %5'lik HF asit çözeltisi kullanılarak 1 dk süre ile dağlama işlemine tabi tutulmuştur. Dağlanan numunelerin faz analizleri X-Işını Difraktometresi (XRD), mikroyapısal incelemeleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve noktasal analizleri ise Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) ile gerçekleştirilmiştir.

4.3.2. XRD analizleri

Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri Cu-K_α (λ=1,54056 Å) radyasyonu ile çalışan RIGAKU D/MAX/2200/PC marka cihaz ile 5-90° 2θ tarama aralığında gerçekleştirilmiştir.

4.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) incelemeleri

Metalografik olarak hazırlanan malzemelerin mikroyapıları farklı büyütme ölçeklerinde SEM ile incelenmiş ve EDS analizleri yapılmıştır. İncelemelerde JEOL-JSM 6060 LV marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

4.3.4. Toplam pişme küçülmesinin tespiti

Elde edilen numunelerde meydana gelen toplam pişme küçülmesi Denklem 4.1’de verilen formül yardımıyla hesaplanmıştır. Ölçümler 4’er numuneden yapılmış ve aritmetik ortalamaları alınmıştır. Ölçümlerde dijital kumpas kullanılmıştır.

$$\text{Toplam Pişme Küçülmesi} = \left(\frac{l_0 - l_p}{l_0} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Burada;

l_0 : Presleme sonrası numune çapı (mm)

l_p : Sinterleme sonrası numune çapı (mm)’dır [23].

4.3.5. Yoğunluk ölçümleri

Etüvde 100 °C’de 2 saat süre ile kurutulan numunelerin kuru ağırlığı tartılıp (W_a), uygun boyutta bir cam beher içerisine bırakılmış ve beher numunenin yarısına kadar temas edecek şekilde saf su ile doldurulup 5 dakika beklenmiştir. Sonrasında numunelerin tamamı su içinde kalacak şekilde behere su ilavesi yapılmış ve beher ısıtıcıya yerleştirilmiştir. Beher, kaynama başlangıcından itibaren 5 dakika sonra ısıtıcıdan alınarak sıcaklığı oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiştir. Oda sıcaklığına soğutulmuş numunelerin saf su içerisinde askıdaki ağırlığı (W_b) tespit edilmiştir. Sudan çıkarılan numunelerin yüzeylerindeki ıslaklık A4 kâğıdı ile alınmış ve ağırlıkları (W_c) ölçülmüştür. Yapılan tartımlar neticesinde Denklem 4.2’de verilen formül yardımıyla numunelerin yoğunlukları (d_b) hesaplanmıştır.

$$\text{Bulk Yoğunluk } (d_b) = \left(\frac{W_a}{W_c - W_b} \right) \times d_s \quad (4.2)$$

Burada; d_s , tartımda kullanılan sıvının (saf su) yoğunluğu olup termometre ile ölçülen sıcaklıktaki yoğunluğu dikkate alınmıştır. Yoğunluk ölçümlerinde 3’er numune kullanılmış ve ölçümlerin aritmetik ortalaması alınmıştır.

4.3.6. Görünür gözenek miktarının tespiti

Yoğunluk ölçümleri sonrası elde edilen verilerden yararlanılarak Denklem 4.3'te verilen formül ile görünür gözenek miktarı yüzde olarak hesaplanmıştır.

$$\text{Görünür Gözenek Miktarı (\%)} = \left(\frac{W_c - W_a}{W_c - W_b} \right) \times 100 \quad (4.3)$$

4.3.7. Su emme testi

100 °C'de etüvde kurutulup oda sıcaklığına soğutulmuş numunelerin ağırlıkları ölçülmüş (W_k), sonrasında numuneler uygun bir kaba yerleştirilerek tamamı su içerisinde kalacak şekilde saf su ile doldurulmuştur. 24 saat saf su içerisinde bekletilen numunelerin yüzeyleri hafif bir şekilde A4 kâğıdı ile kurulanmış ve ağırlık ölçümleri yapılmıştır (W_d). Ölçümler sonucunda elde edilen veriler kullanılarak Denklem 4.4 vasıtasıyla numunelerin su emme miktarları yüzde olarak hesaplanmıştır. Su emme testinde 3'er numune kullanılmış ve değerlerin aritmetik ortalaması alınmıştır [23].

$$\text{Su Emme Miktarı (\%)} = \left(\frac{W_d - W_k}{W_k} \right) \times 100 \quad (4.4)$$

4.3.8. Termal difüzivite değerlerinin ve termal iletkenlik katsayısının belirlenmesi

1350 °C sinterleme sıcaklığında 60, 90 ve 120 dk boyunca sinterlenmiş numunelerin termal difüzivite katsayısı değerleri, her adımda 25 °C sıcaklık artışı olacak şekilde 300 °C'ye kadar Netcsh marka LFA447 model cihaz yardımıyla flaş yöntemi ile ölçülmüştür. Ölçüm öncesinde numuneler zımparalanarak, numune tutucusuna uygun inceliğe ve paralelliğe getirilmiştir. Xenon ışığı enerji emilimini ve sıcaklık dedektörüne IR radyasyonu yayılımını sağlamak amacıyla numunelerin alt ve üst yüzeyleri grafit ile kaplanmış ve termal difüzivite değerleri belirlenmiştir.

Flaş yöntemi, yüksek sıcaklıklarda ve hızlı ölçüm alabilmesi ve aynı zamanda basit geometride küçük numunelerin kullanılabilmesi gibi avantajlarıyla tercih edilen bir

yöntemdir. Bu yöntemde, Xenon flaş lambası kaynağından üretilmekte olan yüksek yoğunluğa sahip ani ısı sinyalleri numunenin alt yüzeyinden emilip ön yüzeyine iletilen sıcaklık artışı, IR dedektörü vasıtasıyla ölçülmektedir. İstenilen sıcaklığa ulaşıncaya kadar numunenin ölçülen sıcaklık verileri, bilgisayar tarafından kaydedilip termal difüzivite katsayısı değerleri elde edilmektedir. Termal difüzivite katsayısı (α), numune kalınlığı (d) ve ısı transfer yarı süresi ($t_{1/2}$) değerleri kullanılarak Denklem 4.5'te verilen formül ile hesaplanmaktadır [64].

$$\alpha = \frac{1,37 \times d^2}{\pi \times t_{1/2}} \times 100 \quad (4.5)$$

Termal difüzivite katsayısı değerlerinin tespiti sonrasında, termal iletkenlik katsayısı Proteus LFA Analysis programı vasıtasıyla belirlenmiştir. Program kullanılarak termal iletkenlik katsayısının hesaplanabilmesi için numune yoğunluğu ve ölçüm gerçekleştirilen sıcaklıktaki spesifik ısı değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu değerlerle ilişkili olarak Denklem 4.6'da verilen formül vasıtasıyla programda termal iletkenlik katsayıları hesaplanır [64, 65].

$$k = \alpha \times \rho \times C_p \quad (4.6)$$

Burada;

- k : Termal iletkenlik (W/m.K)
- α : Termal difüzivite (m²/s)
- ρ : Yoğunluk (kg/m³)
- C_p : Spesifik ısı (J/(kg.K))

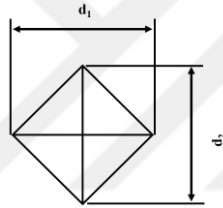
4.3.9. Spesifik ısı değerlerinin belirlenmesi

Spesifik ısı değerlerinin belirlenebilmesi için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi yapılmış ve analizde NETZSCH marka 200F3 model bir cihaz kullanılmıştır. Bu cihaz vasıtasıyla aynı sıcaklıkta, farklı sürelerde sinterlenen 4 farklı bileşime sahip

olan numuneler öğütülmüş ve her birinin azot atmosferinde 5 °C/dk ısıtma hızıyla 300 °C'ye kadar olan C_p değerleri belirlenmiştir.

4.3.10. Sertlik ölçümü

Sertlik değerlerinin ölçümü piramit elmas uç ile gerçekleştirilmiş ve ölçümlerde LEİCA VMHT MOT marka bir cihaz kullanılmıştır. Uygulanacak yük, izde çatlak oluşturmayacak ve köşegenlerin net bir şekilde görülmesini sağlayacak şekilde deneme ile belirlenmiş ve numunelere 10 saniye süre ile 500 gram yük uygulanarak Denklem 4.7'de verilen formül vasıtasıyla sertlik değerleri hesaplanmıştır. Ölçümler numunenin farklı bölgelerinden mümkün olduğu kadar çok sayıda yapılmış ve elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması alınmıştır.



$$HV = \frac{1.8544P}{d^2} \quad (4.7)$$

Burada; d izin taban köşegen uzunluğu (mm) ve P ise kg olarak uygulanan yüküdür [23].

4.3.11. İşlenebilirlik testi

Elde edilen sinterlenmiş numunelerin işlenebilirlik testi 3 mm elmas uçlu matkap kullanılarak 100 devir/dk hız ile 10 sn boyunca 10 N kontrolsüz yük uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. Delme işlemi sonrası oluşan çapları ve derinliği ölçmek için 3D profilometre (KLA Tencor P6) imajları kullanılmıştır. Elde edilen sertlik değerleri kullanılarak Denklem 4.8'de verilen formül vasıtasıyla işlenebilirlik parametresi hesaplanmıştır [66, 67]. İşlenebilirlik için gerekli enerjiyi hesaplamada ise Denklem 4.9'da yer alan formülden yararlanılmıştır [66].

$$m = 0.643 - 0.122HV \quad (4.8)$$

Burada; m işlenebilirlik parametresi ve HV ise vickers sertlik değeri olup birimi GPa'dır.

$$\mu_1 = H_V^{2.25} \quad (4.9)$$

Burada μ_1 işlenebilirlik için gerekli enerji miktarı (J/mm^3) ve H_v vickers sertlik değeri olup birimi GPa'dır.



BÖLÜM 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

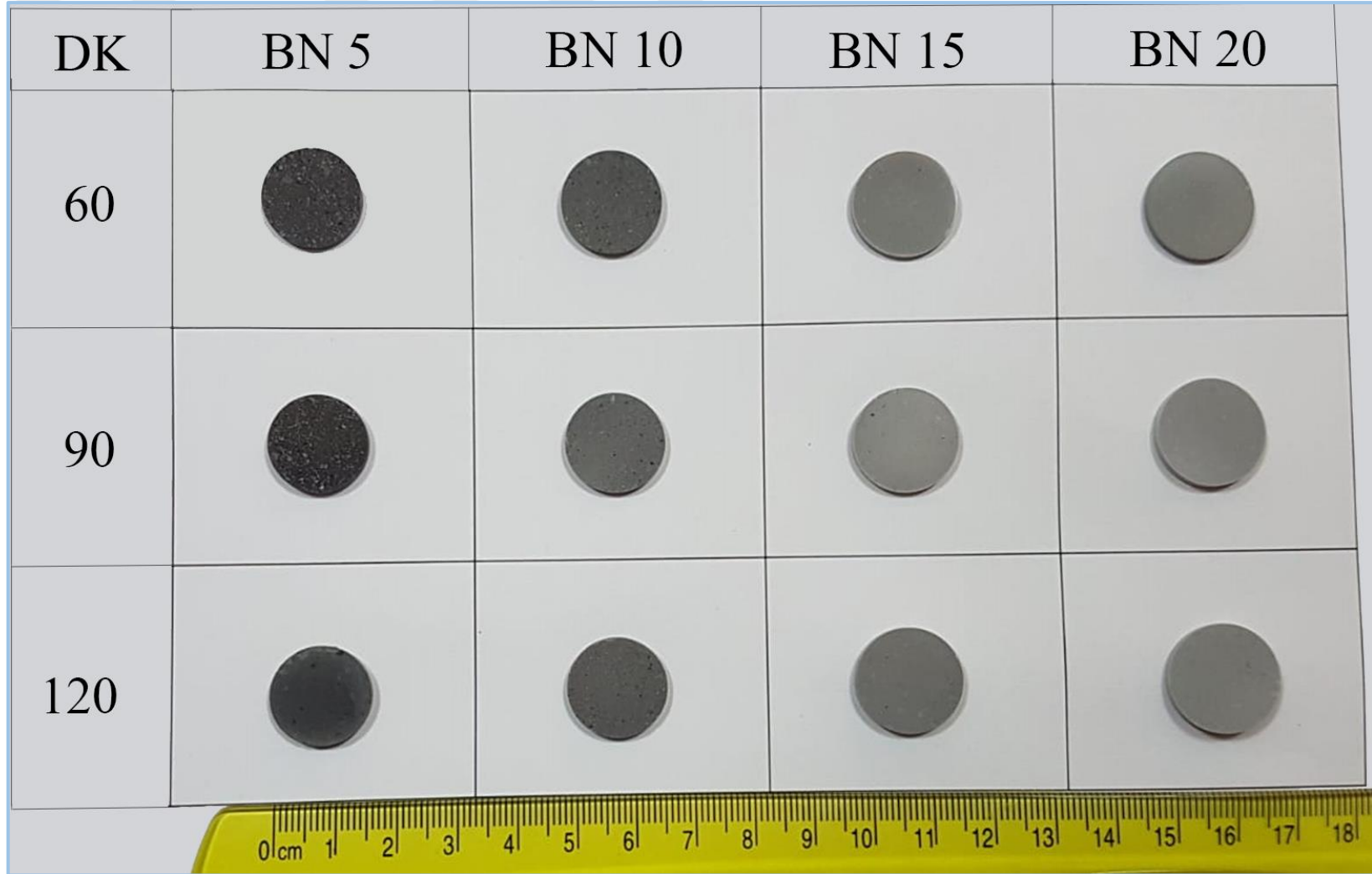
Günümüzde hızlı ilerleyen seramik sektörünün en önemli hammaddelerinden biri silikadır. Seramik sektöründeki ilerlemelere bağlı olarak dünya silika rezervlerinin azalması, seramik sektöründe silika kaynağı olarak farklı hammaddelerin kullanımını zorunlu kılmaktadır. Dolayısıyla son yıllarda araştırmacılar, silika içeren çeşitli seramik parçaların farklı hammaddelerden üretimi üzerine odaklanmıştır. Bu çalışmada da bu amaçla farklı bir hammadde olarak zeolit kullanılmıştır.

Zeolitler ülkemizde büyük rezervler halinde bulunan, işletilmesi kolay ve ucuz olan, son yılların önemli hammaddeleri arasında yer alan sulu alümina silikat esaslı doğal hammaddelerdir. Deneysel çalışmalarda kordiyerit üretimi için Tablo 4.1.'de kimyasal analizi verilen ZEOMEC firmasından temin edilen zeolit, silika kaynağı olarak kullanılmıştır. Bilindiği üzere kordiyerit stokiometriği ağırlıkça %13,78 MgO, %34,87 Al₂O₃ ve %51,35 SiO₂ içermektedir. Tablo 4.1. incelendiğinde bu stokiometriye göre MgO ve Al₂O₃ miktarının yetersiz olduğu görülmektedir. Dolayısıyla stokiometriye göre hesap yapılarak, zeolite, MgO ve Al₂O₃ ilave edilmiştir. Partikül boyutunu küçültmek ve reaktiviteyi arttırmak, böylece sinterlenebilirliği kolaylaştırmak amacıyla zeolit, Al₂O₃ ve MgO karışımı mekanik aktivasyona tabi tutulmuştur. Bu çalışmanın bir diğer amacı, üretilen kordiyeritin günümüzde entegre devre altlıkları ve elektronik paketleme malzemesi olarak kullanılan malzemelere alternatif bir malzeme olabilmesidir. Bunun için işlenebilirliğini kolaylaştırmak ve termal iletkenliğini arttırmak amacıyla stokiometriye göre hesaplanan ve mekanik aktivasyon uygulanan kordiyerit bileşimine %5, %10, %15 ve %20 oranında h-BN ilave edilmiştir.

Toz hazırlama sonrasında ön çalışma olarak 1250, 1300, 1350 ve 1400 °C'de numuneler 1 saat süre ile sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası yapılan karakterizasyon

alışmaları neticesinde h-BN ilave edilen numuneler için 1250 °C ve 1300 °C'in yetersiz kaldığı, az katkılı h-BN ilaveli numunelerde ise 1400 °C' nin aşırı bir sinterleme sıcaklığı olduğu belirlenmiştir. Sadece kordiyerit stokiyo­etrisine sahip olan numunelerin optimum sinterleme sıcaklığı ise 1250 °C olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla bu numunelerin özelliklerinin diğ­erleri ile karşılaştırılması mümkün olamamıştır. Katkılı numuneler için optimum sinterleme sıcaklığı 1350 °C olarak belirlenmiş ve bu sıcaklıkta sinter süresi denemeleri yapılmıştır. 1350 °C'de 60, 90 ve 120 dk süre ile sinterlenen numunelerin makro görüntüleri Şekil 5.1.'de yer almaktadır. Koyu gri renge sahip olan numunelerin renginin h-BN ilavesindeki artışla birlikte açılmaya ve beyaza dönmeye başladığı dikkat çekmektedir.





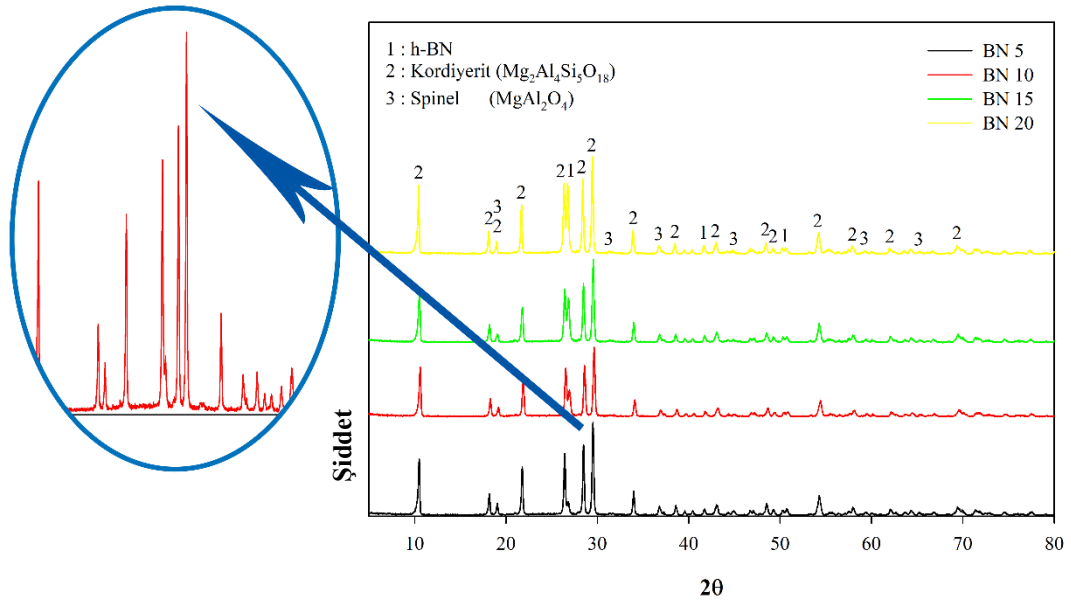
Şekil 5.1. 1350 °C’de 60, 90 ve 120 dk süre ile sinterlenen numunelerin makro görüntüleri

5.1. Yapısal Karakterizasyon

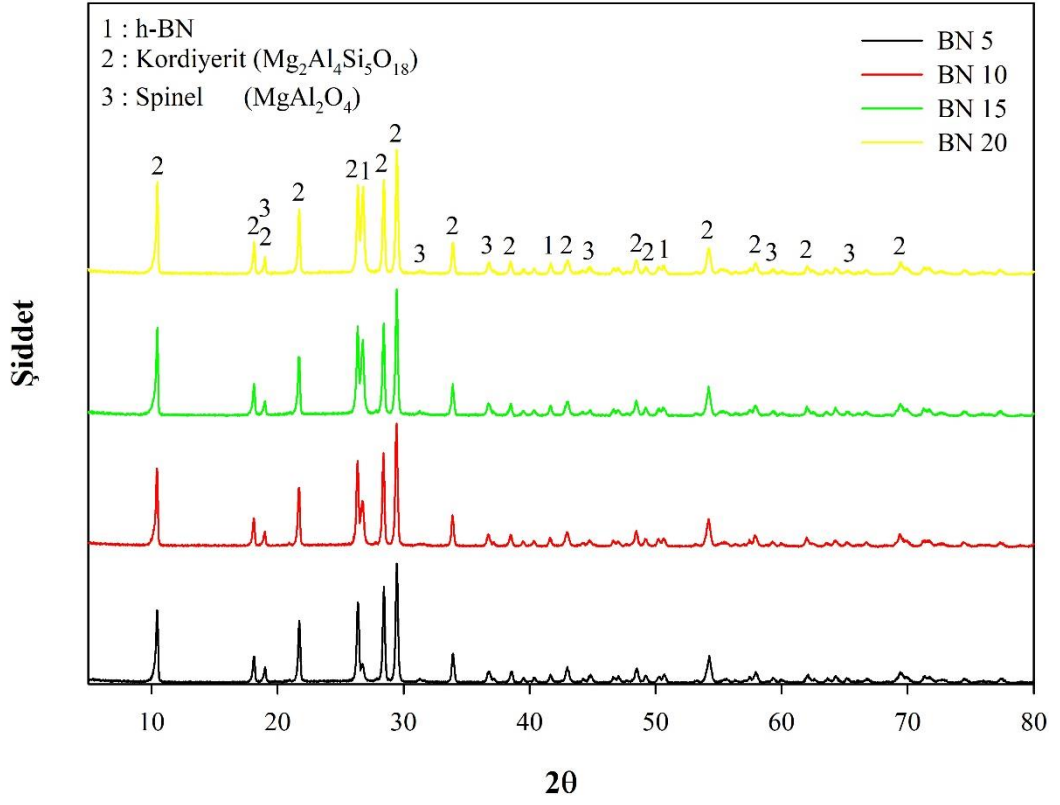
5.1.1. XRD analiz sonuçları

1350 °C’de 60, 90 ve 120 dk süre ile sinterlenmiş numunelerde fazları tespit etmek amacıyla XRD analizi yapılmış, elde edilen sonuçlar Şekil 5.2-4.’te sırasıyla verilmiştir. Her üç şekil incelendiğinde, tüm sürelerde ana faz olarak kordiyerit görülmektedir. Numunelerde kordiyeritin yanı sıra spinel ve çok az miktarda amorf faz bulunmaktadır. Bu fazların yanı sıra yapıya ilave edilen h-BN fazı da kompozisyonda yer almaktadır. Beklendiği gibi tüm sürelerde üretilmiş numunelerde katkı oranının artmasıyla h-BN piklerinin şiddetinde bir miktar artış görülmektedir. Diğer fazların oluşumunda bariz bir değişim görülmemektedir. Bariz bir değişim görülmemesinin sebebi XRD’nin üretilmiş sinter numunelerden alınması ve sinter numunelerinin içerisinde fazların homojen dağılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

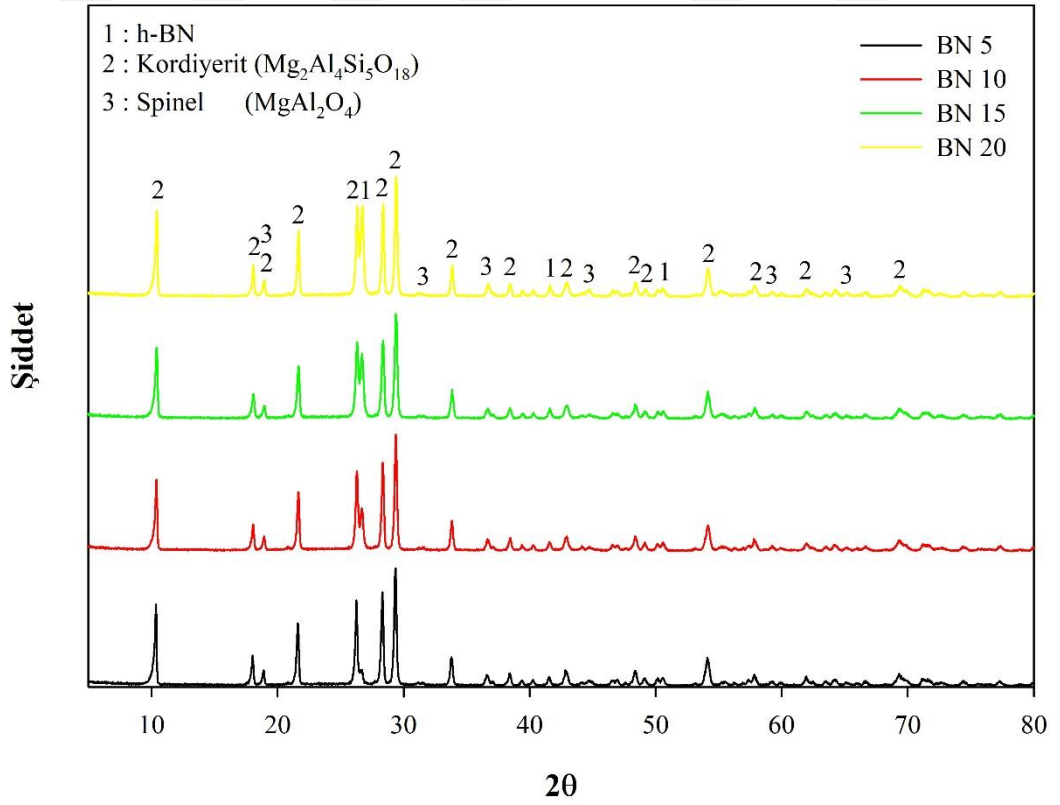
Cai ve arkadaşları, MgO, SiO₂, Al₂O₃ ve h-BN hammaddelerini kullanarak yaptıkları çalışmada amorf, spinel, kordiyerit ve h-BN fazlarını elde ettiklerini belirtmişlerdir. Dolayısıyla çalışmamız, bu çalışmanın sonuçlarıyla uyumluluk göstermektedir [68].



Şekil 5.2. 1350 °C’de 60 dk süre ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri

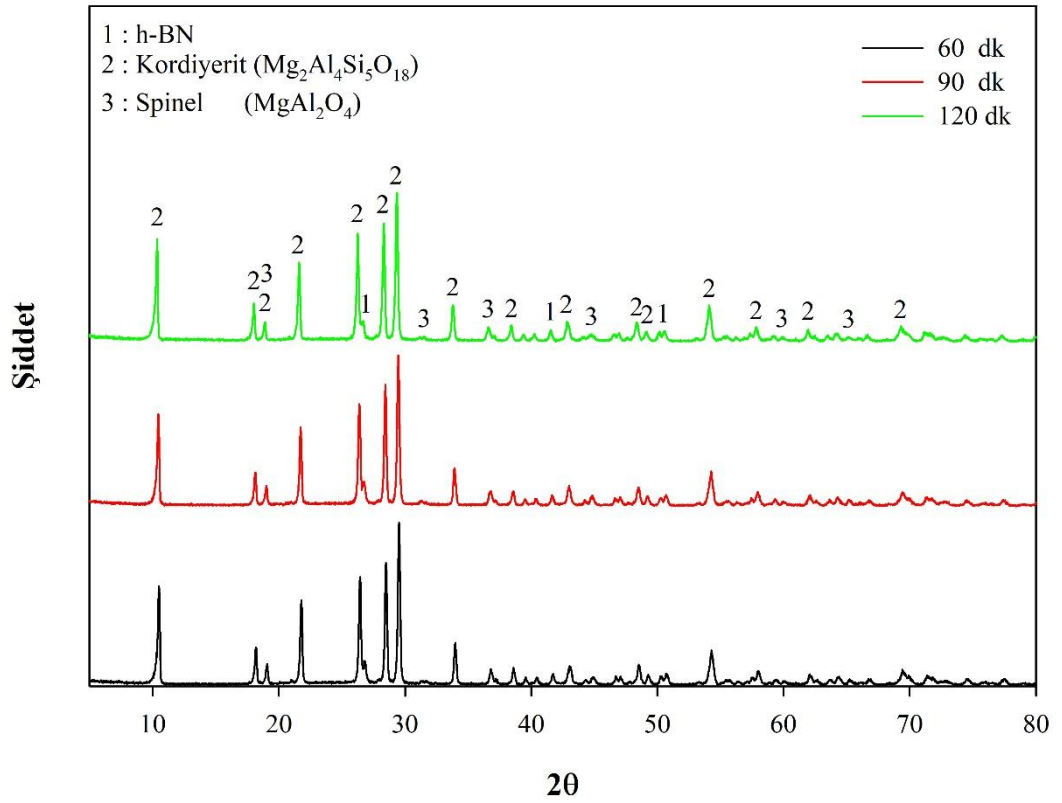


Şekil 5.3. 1350 °C’de 90 dk süre ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri

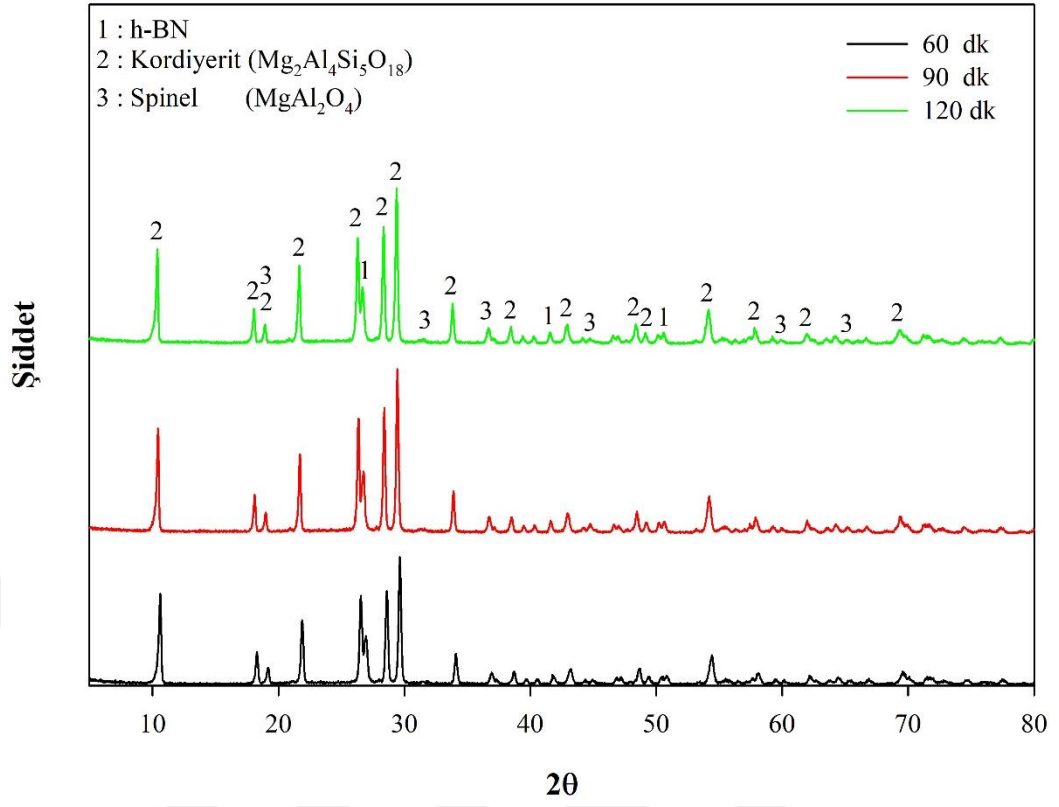


Şekil 5.4. 1350 °C’de 120 dk süre ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri

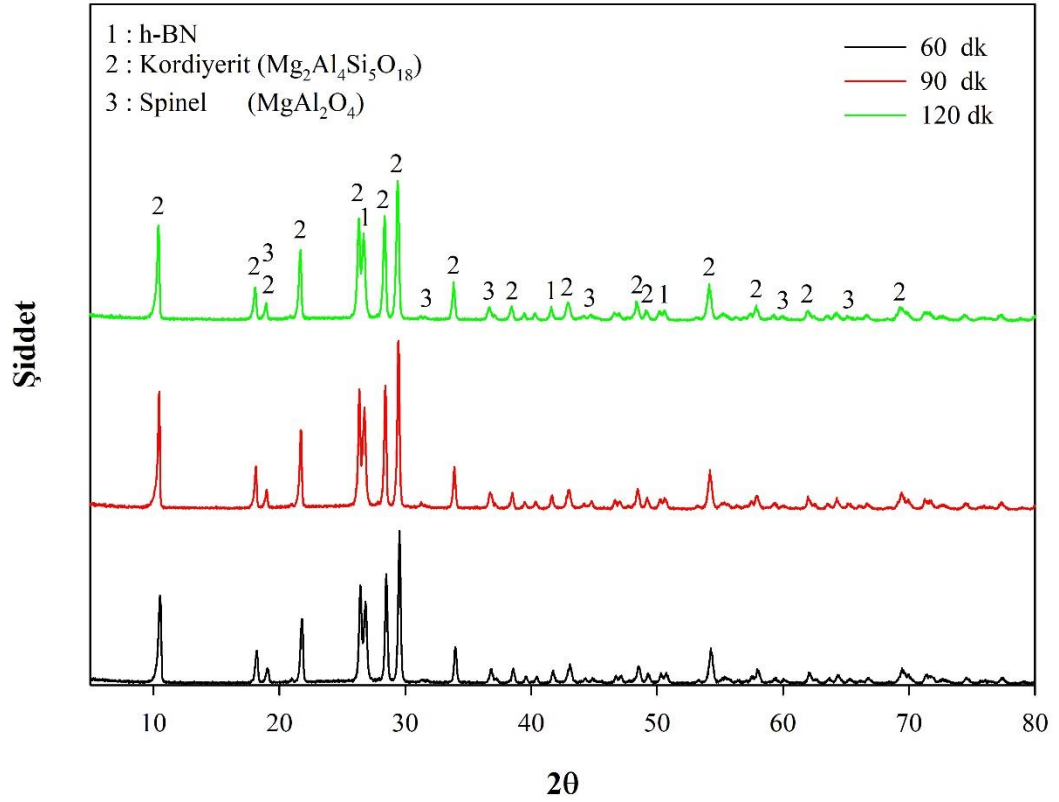
h-BN ilave edilmiş olan numunelerdeki fazlara, sinterleme süresinin etkisini görmek amacıyla çizilen XRD paternleri Şekil 5.5-8.'de yer almaktadır. Tüm numunelerde oluşan fazlara sinterleme süresinin bir etkisi görülmemiştir. Ancak numunelerin fiziki görünüşleri de dikkate alındığında BN 5 numunesi için 90 ve 120 dk sinterleme süreleri çok uzun gelmekte, numunelerde deformasyon ve yüzeylerinde kabarcıklar oluşmaktadır. BN 10, BN 15 ve BN 20 numuneleri için ise 90 dk sinterleme süresinin uygun olduğu söylenebilir.



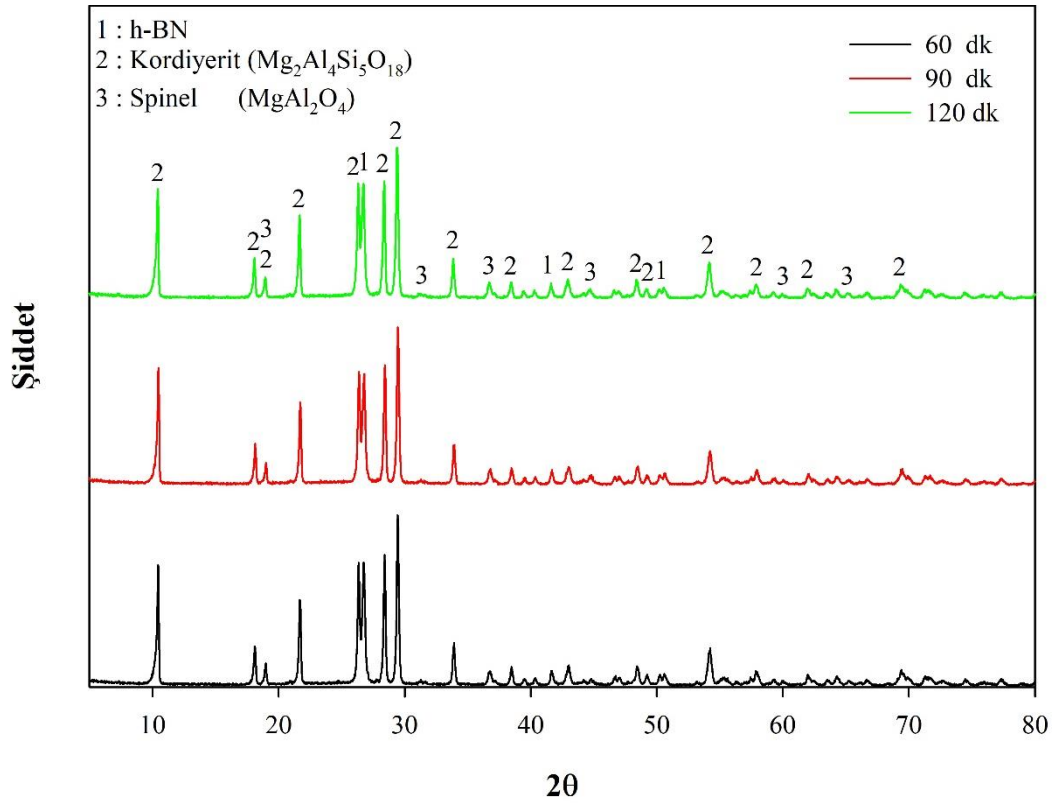
Şekil 5.5. Üç farklı sürede sinterlenmiş BN 5 numunesinin XRD paternleri



Şekil 5.6. Üç farklı sürede sinterlenmiş BN 10 numunesinin XRD paternleri



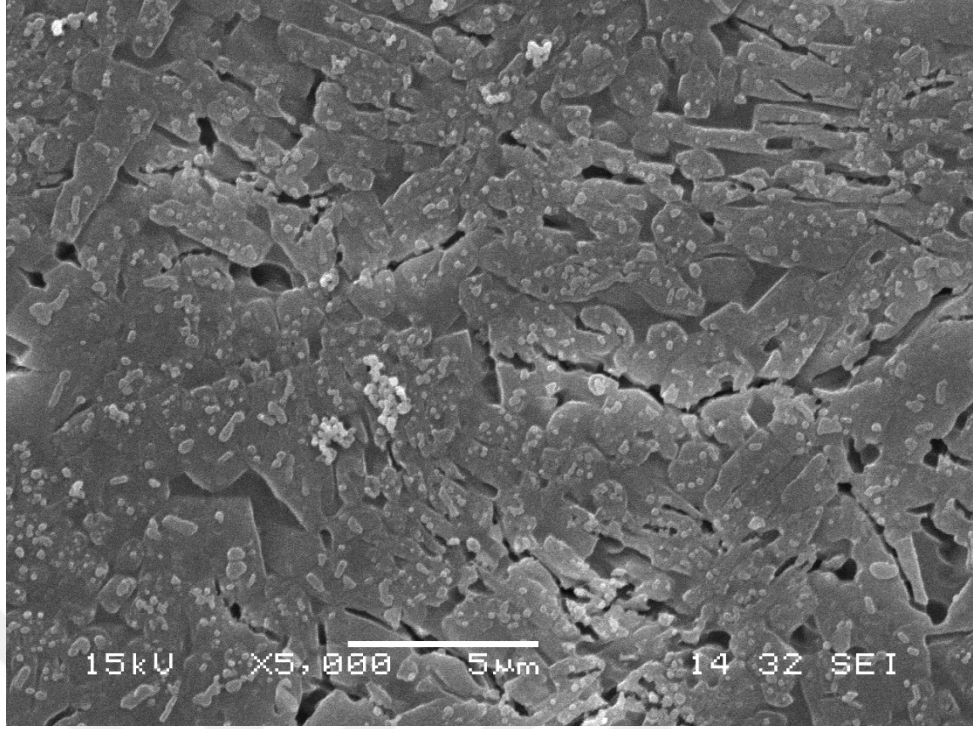
Şekil 5.7. Üç farklı sürede sinterlenmiş BN 15 numunesinin XRD paternleri



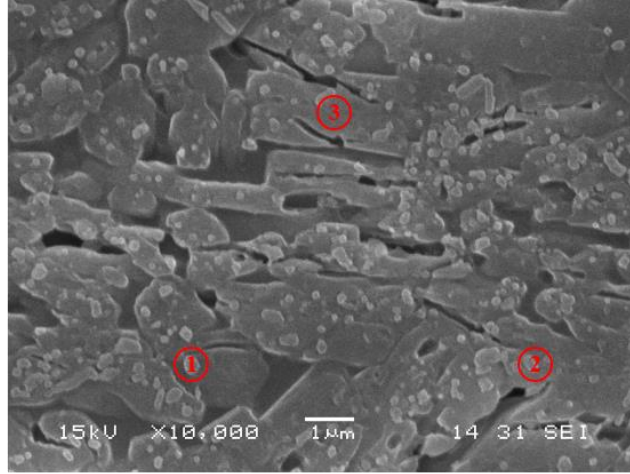
Şekil 5.8. Üç farklı sürede sinterlenmiş BN 20 numunesinin XRD paternleri

5.1.2. SEM ve EDS analiz sonuçları

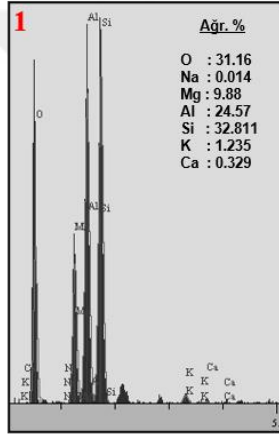
Şekil 5.9.'da 1350 °C'de sinterlenmiş numunelerin SEM mikrografi yer almaktadır. Görüldüğü gibi katkısız olan bu numunede tek tip blok halinde büyümüş taneler üzerinde çökelmiş küçük, yuvarlak hatlı oluşumlar mevcuttur. Şekil 5.10.'da yer alan EDS analizleri incelendiğinde her üç farklı oluşumun analizinin aynı olması her üç yapının da kordiyerit olduğunu göstermektedir. Bilindiği gibi sıvı faz sinterlemesi 3 aşamadan oluşur. 1. Aşama partiküllerin düzene girmesi; 2. Aşama çözünme ve çökme aşaması; 3. Aşama ise katı hal sinterlemesidir [69]. Çözünme ve çökme aşamasında daha küçük partiküller temas alanlarından çözünür ve daha büyük partiküller üzerine çöker. EDS analizinde hem matris yapıyı oluşturan büyük blokların hem de bloklar üzerinde görülen küçük taneli oluşumların benzer analize sahip olması her iki yapının da kordiyerit olduğunu göstermektedir.



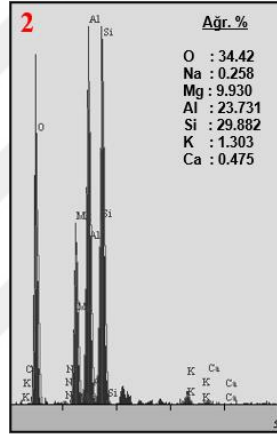
Şekil 5.9. 1350 °C’de 60 dk süre ile sinterlenmiş katkısız numunenin SEM mikrografı



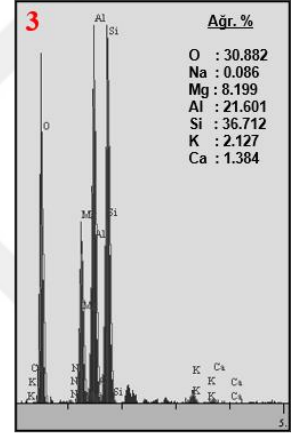
a)



b)



c)



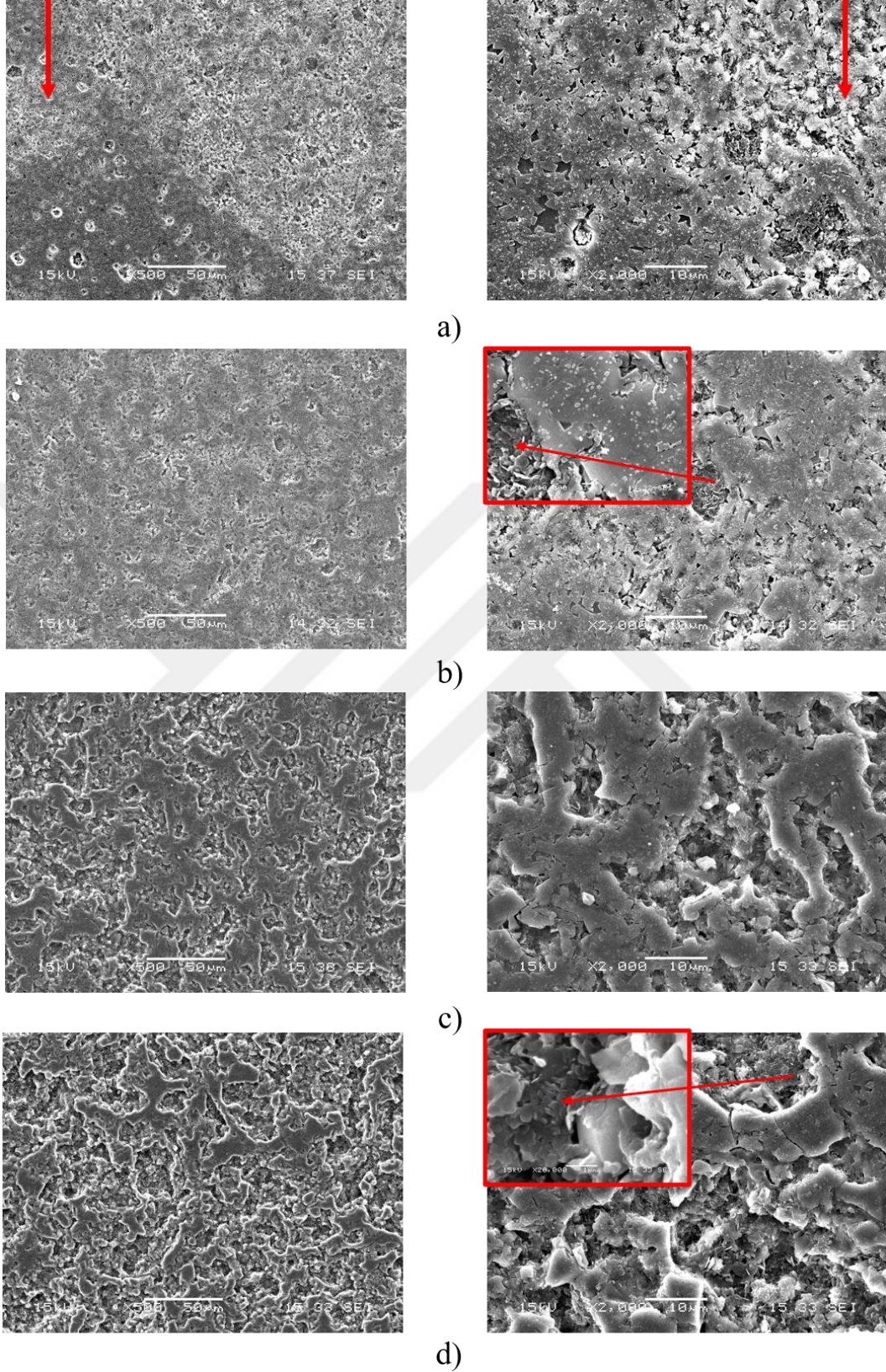
d)

Şekil 5.10. 1350 °C’de 60 dk süre ile sinterlenmiş katkısız numunenin a) SEM mikrografı, b) 1 numaralı, c) 2 numaralı ve d) 3 numaralı noktaların EDS analizi

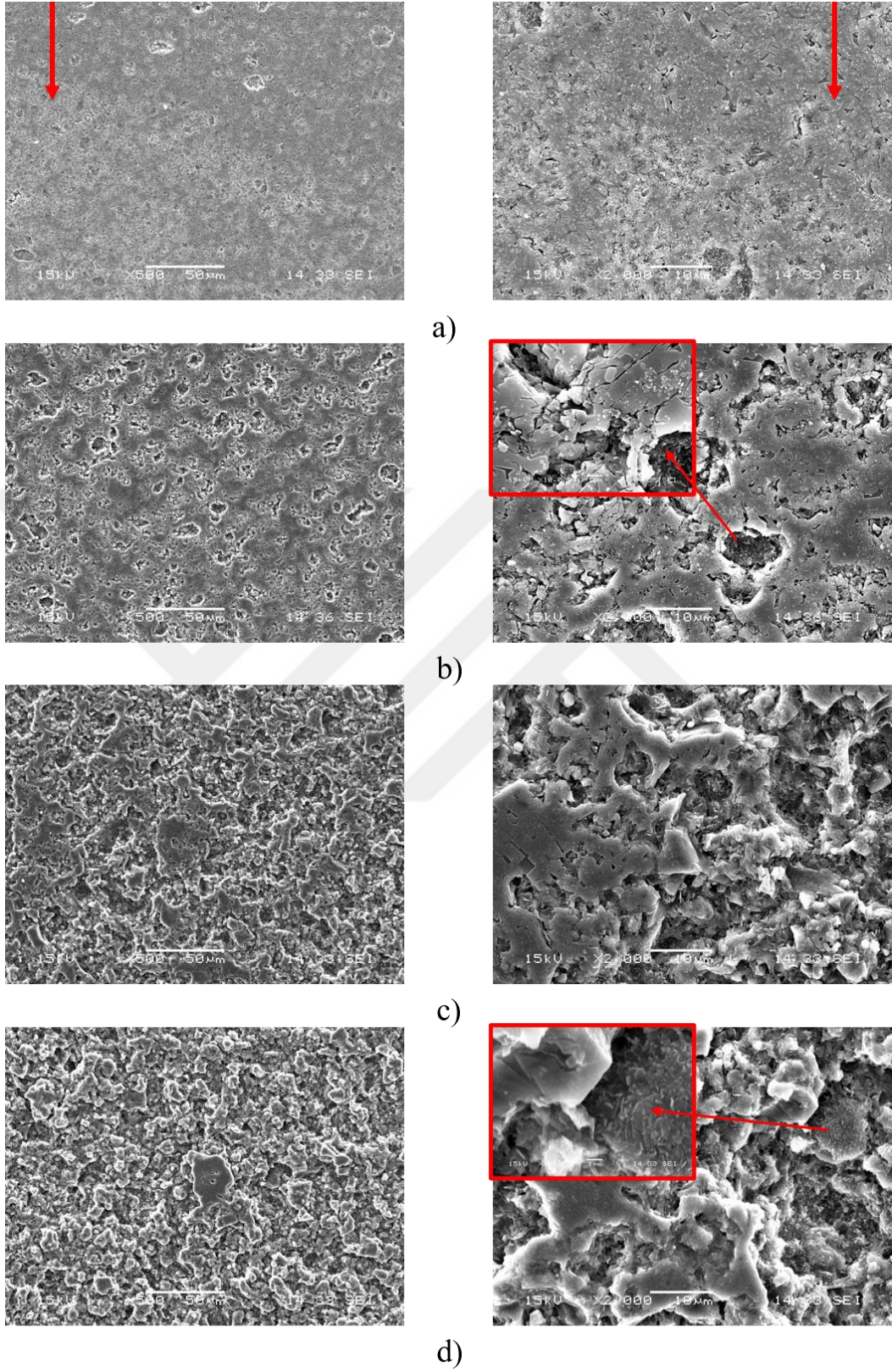
Şekil 5.11-13.’te 1350 °C’de sırasıyla 60, 90 ve 120 dk süre ile sinterlenmiş BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin iki farklı büyütmede SEM mikrografları görülmektedir. Tüm mikrograflar incelendiğinde farklı fazların yanı sıra mikroçatlaklar ve porozite oluşumları dikkat çekmektedir. Her üç sürede de BN 5 numunelerinin mikrografları incelendiğinde matris yapıyı oluşturan blok halinde taneler, bu taneler üzerinde çökelmiş yuvarlak hatlı küçük taneler ve bazı taneler arasında yaprakçıklar şeklinde oluşumlar ya da bölge bölge öbeklenmiş yaprakçıklar şeklinde oluşumlar görülmektedir. Blok halindeki oluşumların h-BN oranının artması ile birlikte eş eksenli tanelere dönüştüğü ve yaprakçık şeklindeki oluşumların miktarının arttığı dikkat çekmektedir. Bu durumda yaprakçık şeklindeki oluşumların h-BN olduğu düşünülmektedir. Kordiyerit fazı (en kararlı hali olan indiyalit fazı)

hegzagonal yapıdadır [70]. Blok halindeki tanelerin eş eksenli tanelere dönüşmesinin sebebi olarak, ilave edilen katkı maddesi tarafından hegzagonal yapıda olan kordiyeritin c yönünde büyümesine engel olduğunu düşünmekteyiz.

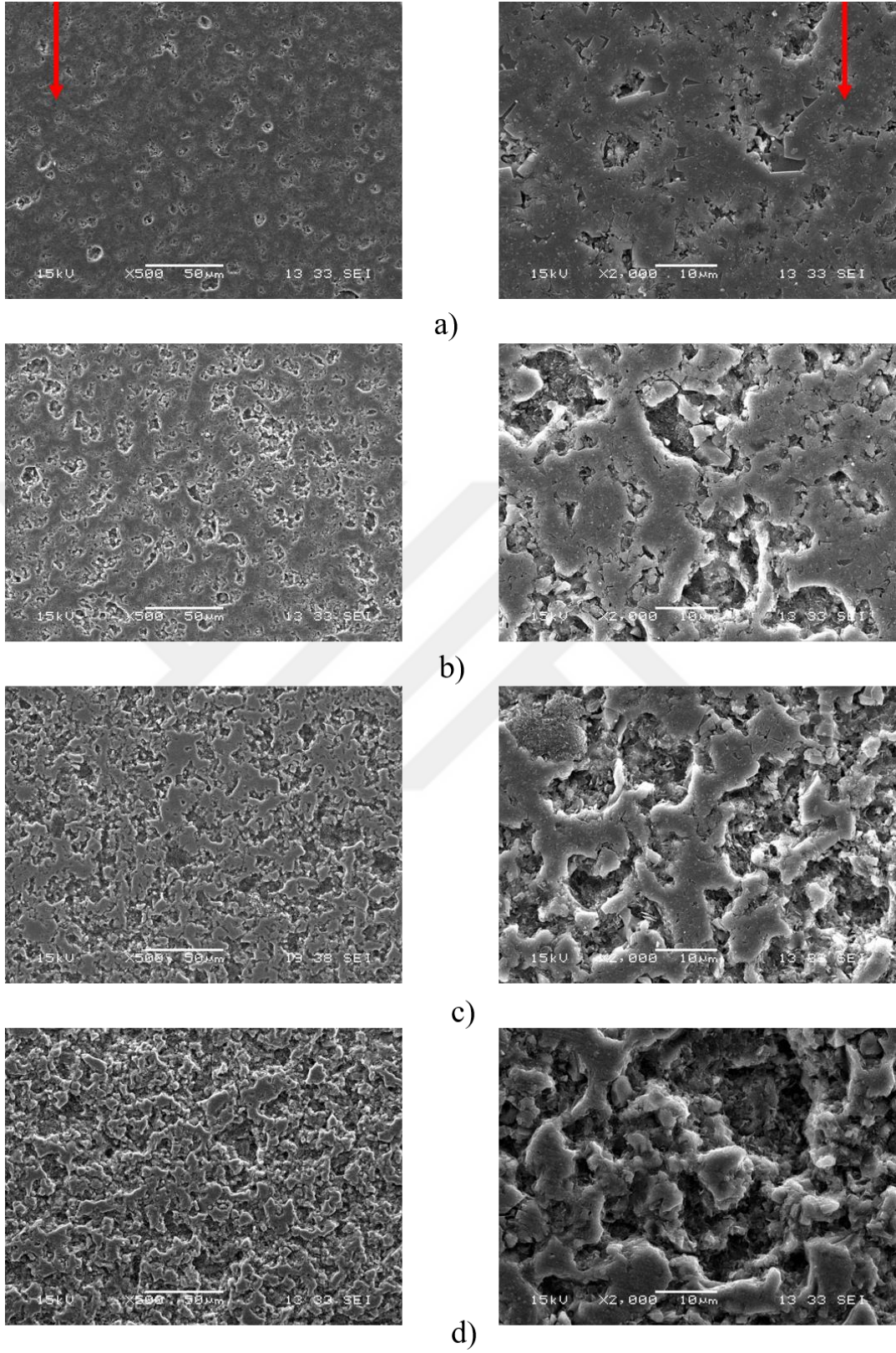




Şekil 5.11. 1350 °C’de 60 dk süre ile sinterlenmiş a) BN 5, b) BN 10, c) BN 15 ve d) BN 20 numunelerinin SEM mikrografları

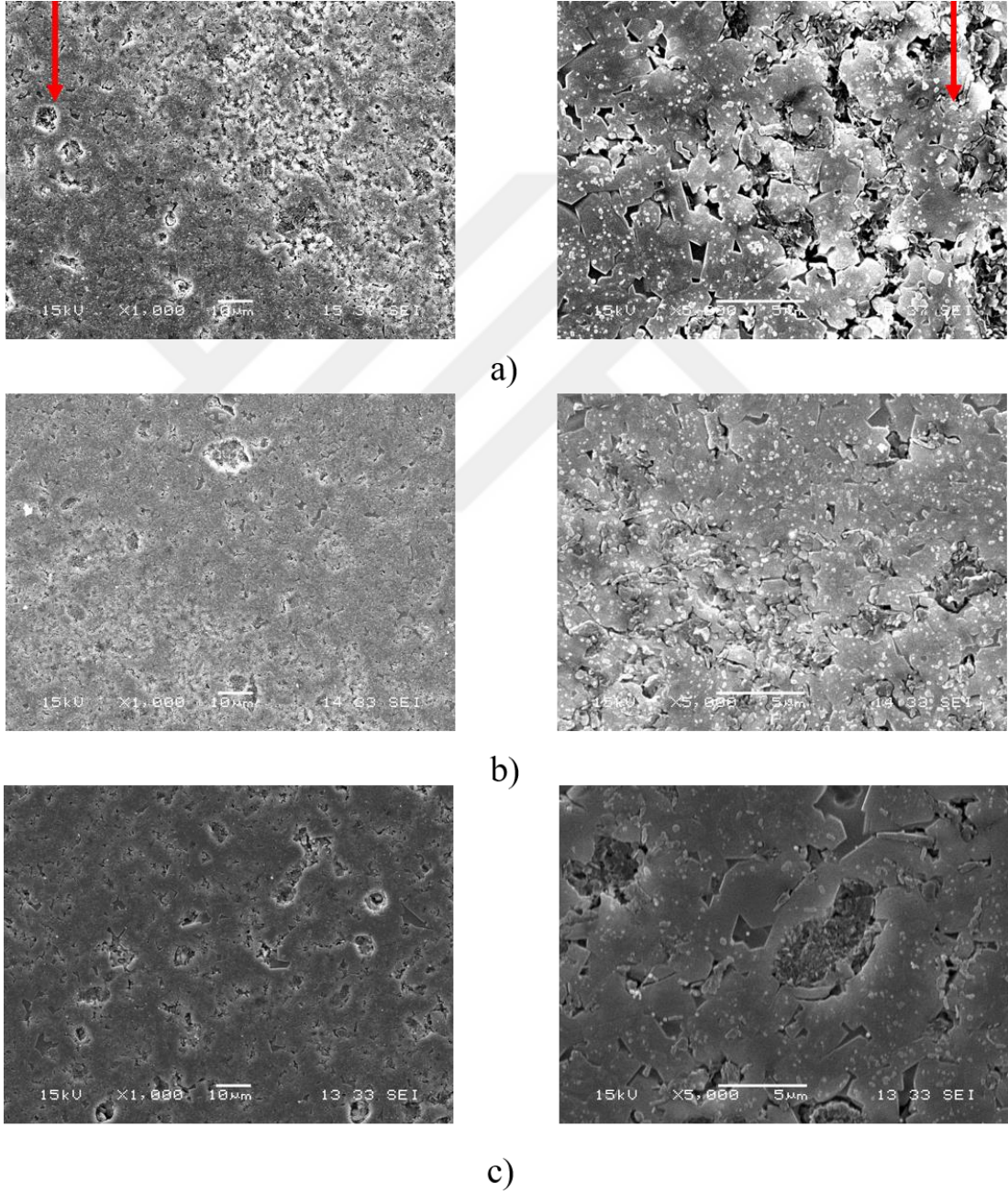


Şekil 5.12. 1350 °C’de 90 dk süre ile sinterlenmiş a) BN 5, b) BN 10, c) BN 15 ve d) BN 20 numunelerinin SEM mikrografları

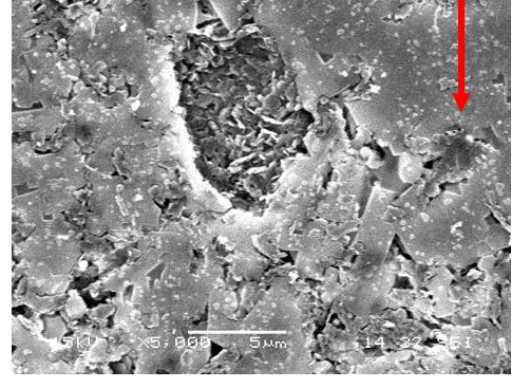
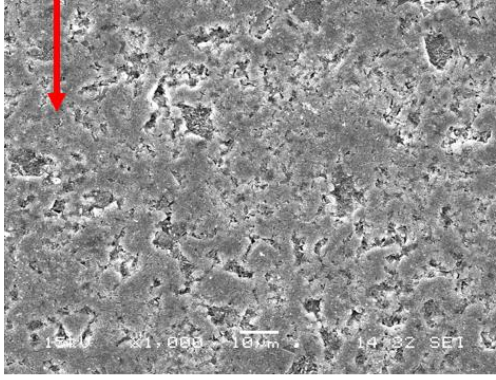


Şekil 5.13. 1350 °C’de 120 dk süre ile sinterlenmiş a) BN 5, b) BN 10, c) BN 15 ve d) BN 20 numunelerinin SEM mikrografları

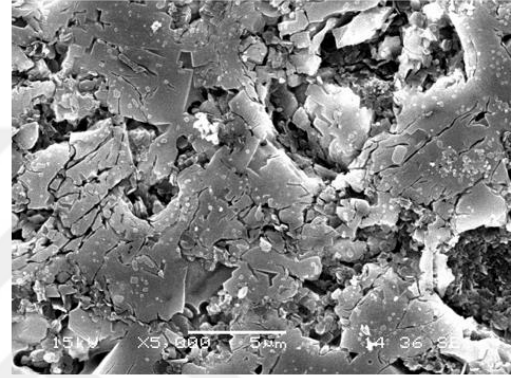
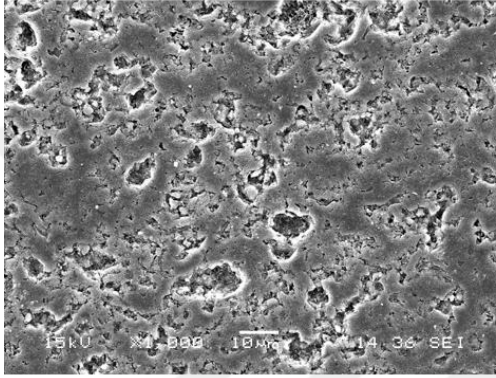
Aynı sıcaklıkta farklı sürelerde sinterlenmiş her bir bileşimin mikroyapısal gelişimi üzerine sinterleme süresinin etkisini görmek amacıyla yapılan mikroyapısal karşılaştırma Şekil 5.14-17.'de yer almaktadır. Mikrograflar incelendiğinde BN 5 numunesi haricinde diğerlerinde çok dikkat çeken bir değişim görülmemiştir. BN 5 numunesinde ise sinterleme süresinin artışıyla mevcut porların genişlemesi dikkat çekmektedir.



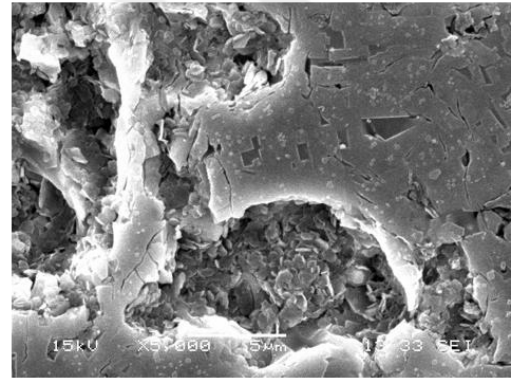
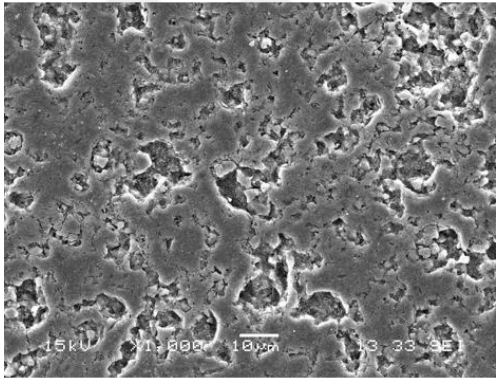
Şekil 5.14. 1350 °C'de a) 60, b) 90 ve c) 120 dk süre ile sinterlenmiş BN 5 numunesinin SEM mikrografları



a)

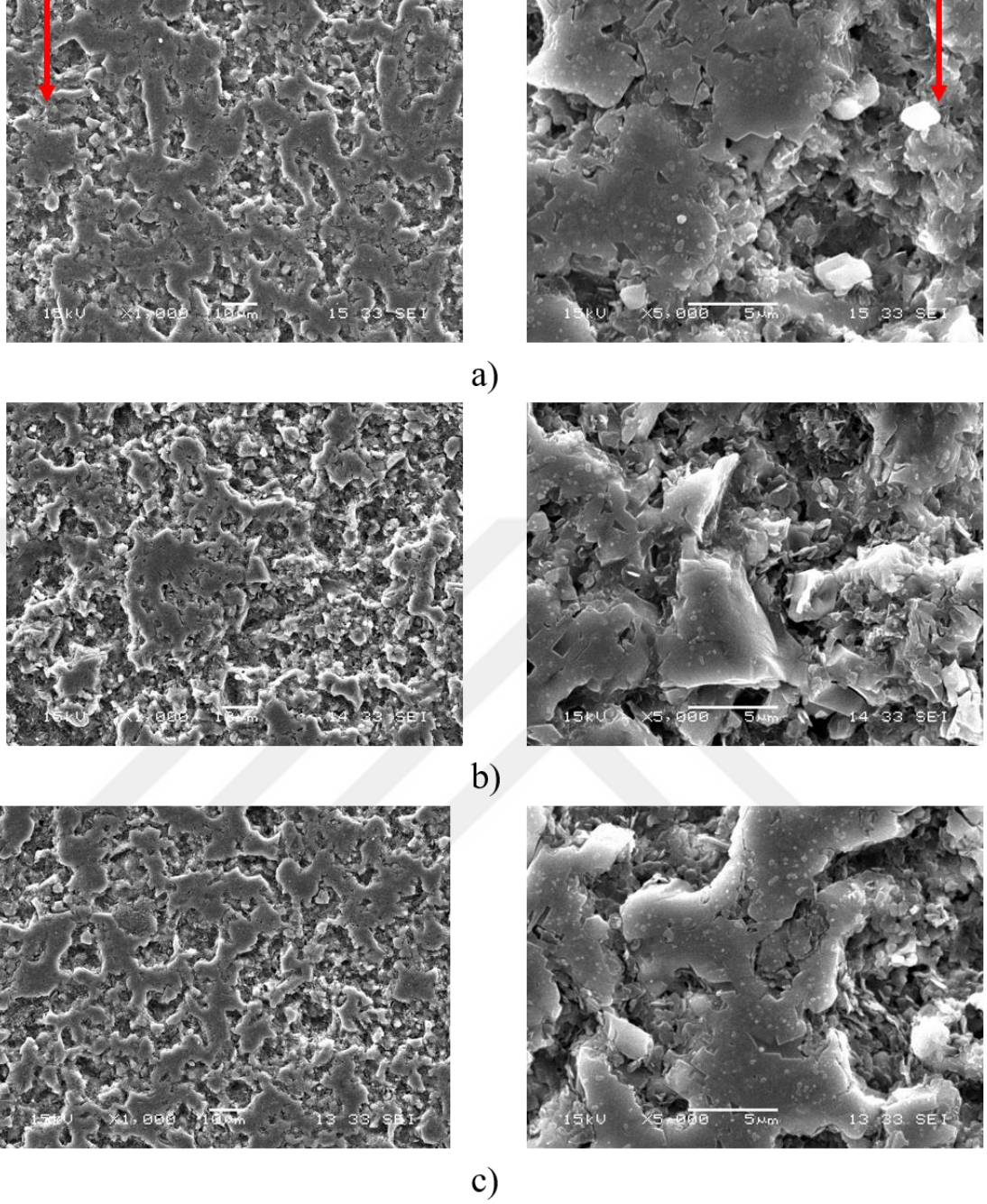


b)

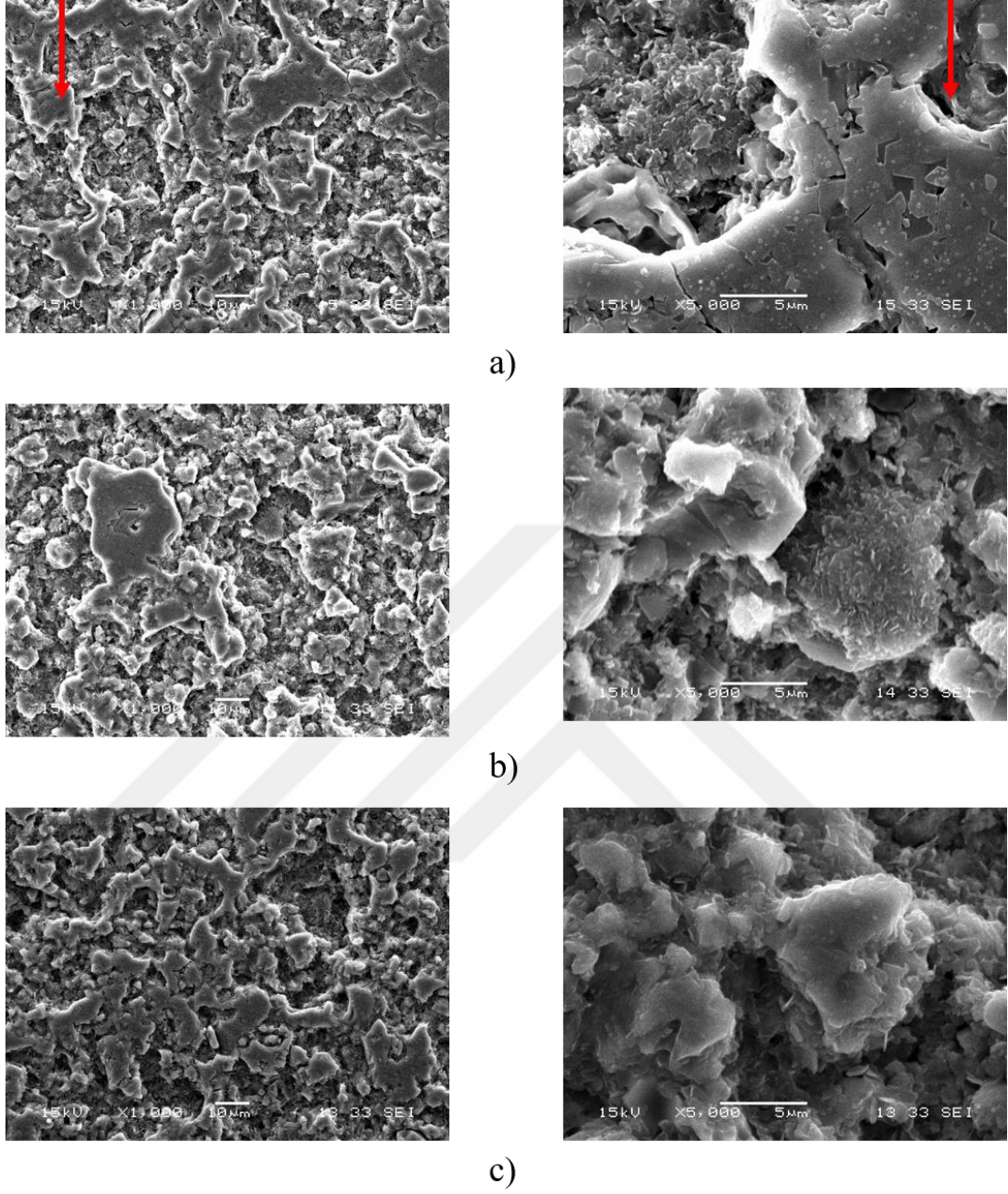


c)

Şekil 5.15. 1350 °C’de a) 60, b) 90 ve c) 120 dk süre ile sinterlenmiş BN 10 numunesinin SEM mikrografları



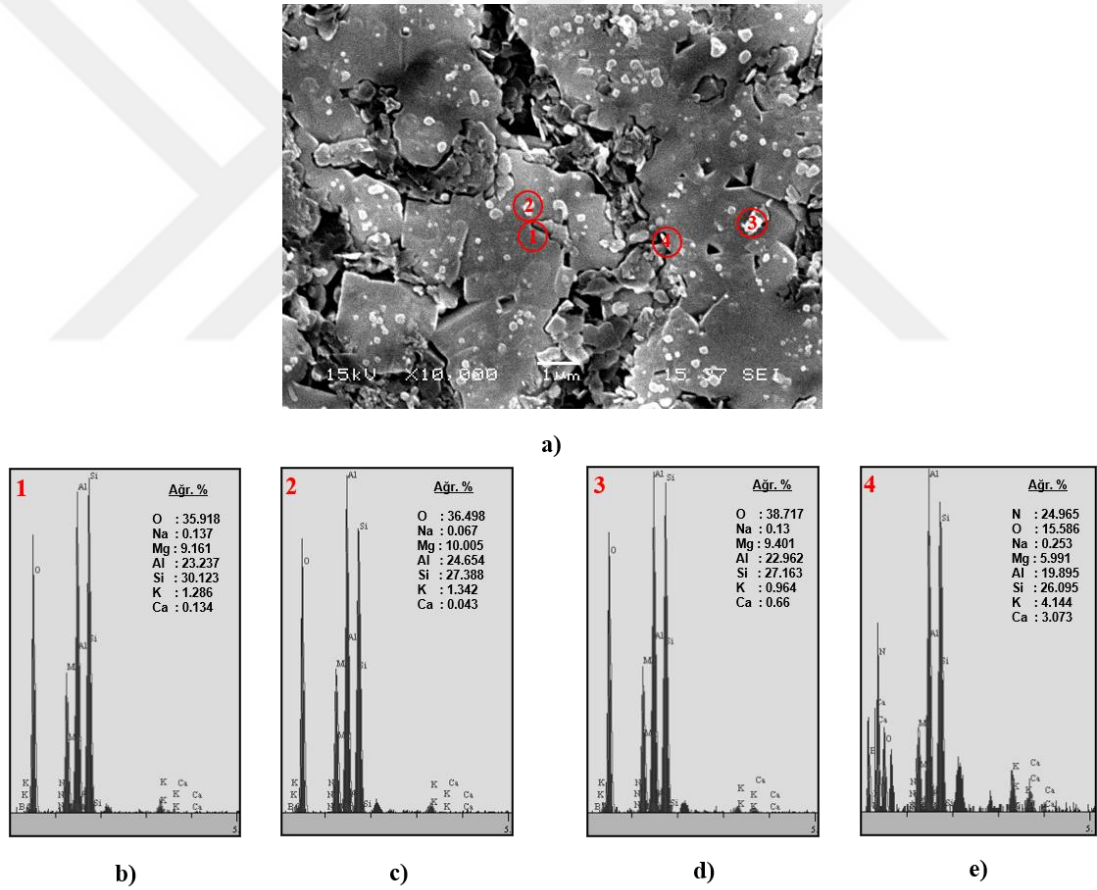
Şekil 5.16. 1350 °C’de a) 60, b) 90 ve c) 120 dk süre ile sinterlenmiş BN 15 numunesinin SEM mikrografları



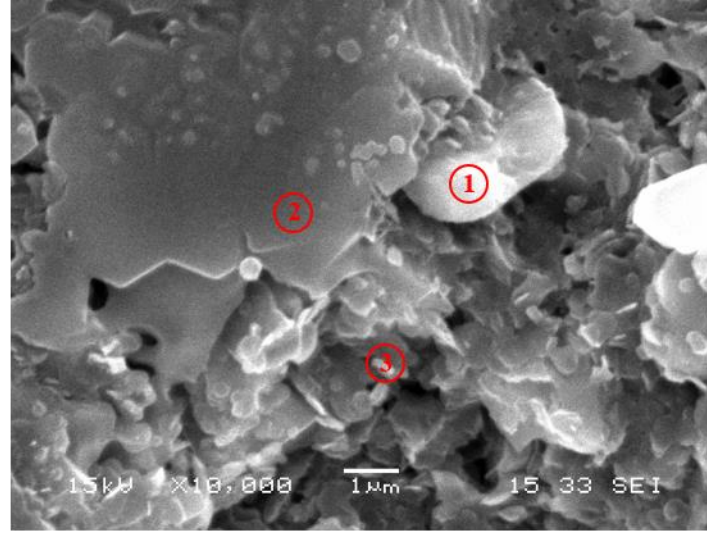
Şekil 5.17. 1350 °C’de a) 60, b) 90 ve c) 120 dk süre ile sinterlenmiş BN 20 numunesinin SEM mikrografları

Sinterleme süresindeki artışla mikroyapısal oluşumlarda değişim görülmediği için aşağıda sadece 1350 °C’ de 60 dk süre ile sinterlenmiş olan BN 5 ve BN 15 numunelerinin EDS analiz sonuçları sırasıyla Şekil 5.18-19.’da yer almaktadır. Şekil 5.18.’de verilen analiz sonuçlarından görüldüğü gibi blok halinde olan ve matrisi oluşturan yapıda (1 noktası) ağırlıklı olarak O, Mg, Al ve Si elementleri bulunmaktadır. Dolayısıyla Şekil 5.19.’da da görüldüğü gibi bu yapının kordiyerit olduğu EDS analizi

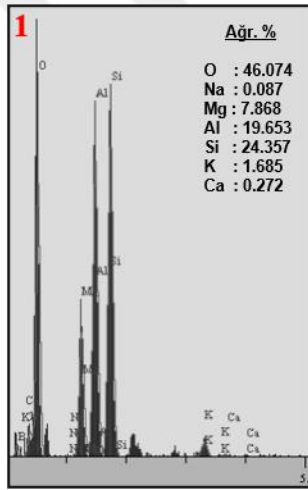
ile ispatlanmaktadır. Aynı şekilde bu bloklar üzerinde yer alan yuvarlak hatlı beyaz oluşumlar (2 ve 3 noktaları) da ağırlıklı olarak aynı elementleri içerdiğinden kordiyerittir. 4 numaralı noktada ise N miktarının yüksek çıkması yaprakçık şeklindeki bu oluşumun h-BN olduğunu göstermektedir. Analizde diğer elementlerin bulunmasının sebebi ise cihazın %5 oranında ilave edilen h-BN'nin nano boyutta olması nedeniyle matris yapıdan sayım almasıdır. Şekil 5.19.'da ise aynı şartlarda üretilmiş BN 15 numunesinin EDS analizi verilmiştir. 1 ve 2 noktasının kordiyerit ve 3 noktasının ise h-BN olduğu görülmektedir. BN 5 numunesine kıyasla bu numunede daha fazla h-BN olduğundan ve analiz h-BN öbeğinde bir noktadan alındığından N elementinin miktarının çok daha yüksek olduğu dikkat çekmektedir.



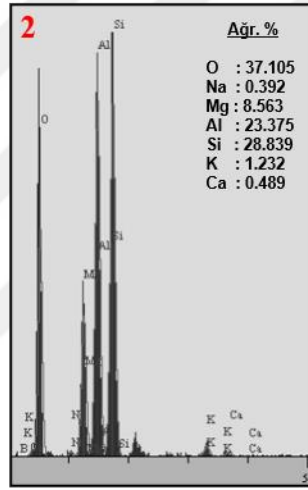
Şekil 5.18. 1350 °C'de 60 dk süre ile sinterlenmiş BN 5 numunesinin a) SEM mikrofrafisi, b) 1 numaralı, c) 2 numaralı, d) 3 numaralı ve e) 4 numaralı noktaların EDS analizi



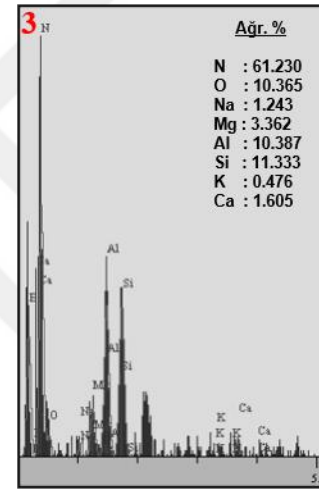
a)



b)



c)



d)

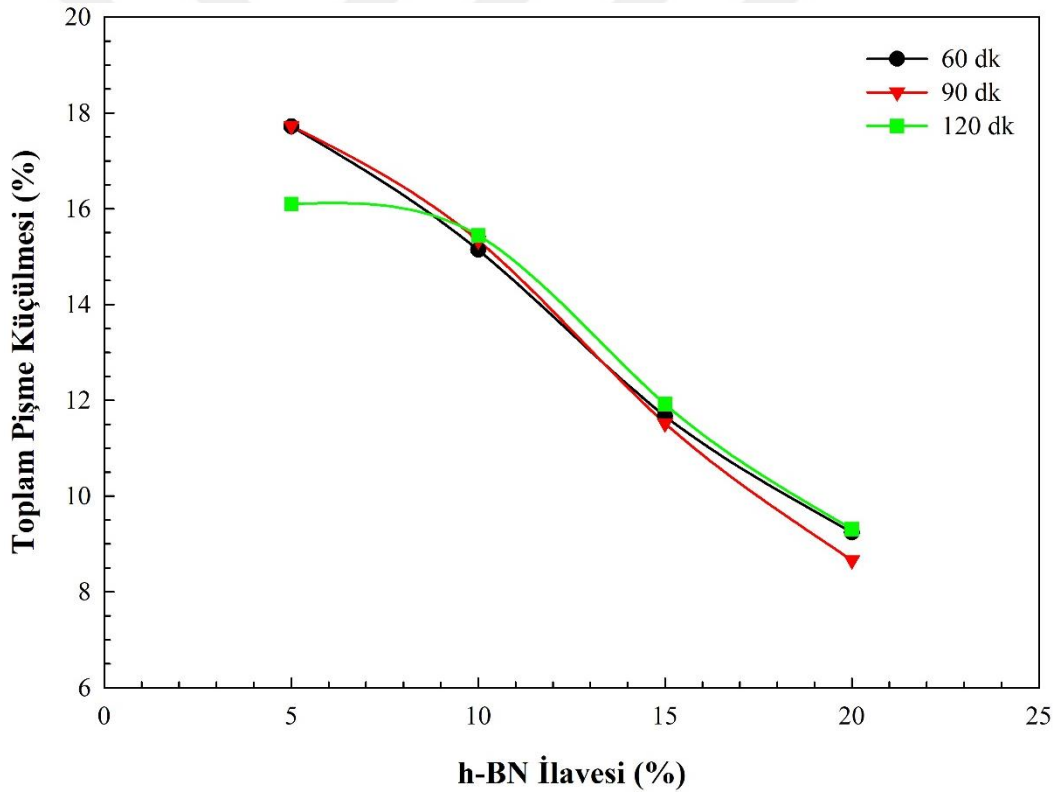
Şekil 5.19. 1350 °C’de 60 dk süre ile sinterlenmiş BN 15 numunesinin a) SEM mikrofrafisi, b) 1 numaralı, c) 2 numaralı ve d) 3 numaralı noktaların EDS analizi

5.2. Sinterleme Davranışı

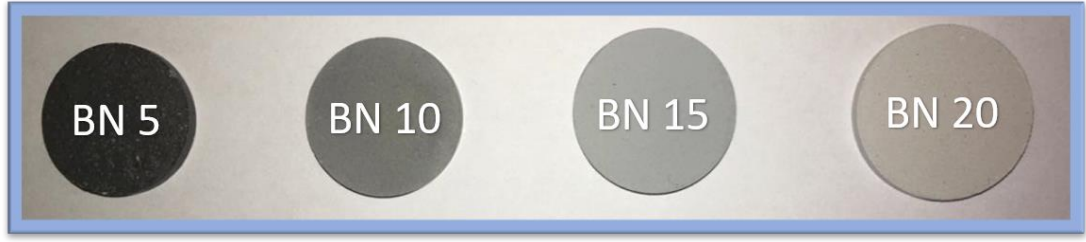
1350 °C’de farklı sürelerde sinterlenmiş olan BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin sinterleneme davranışını belirleyebilmek için toplam pışme küçülmesi, yoğunluk ölçümü, görünür gözenek ve su emme miktarının tespiti için bir dizi çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların kıyaslanması sadece katkılı numuneler arasında yapılmıştır. Katkılı numuneler 1350 °C’de üretildiği ve bu sinterleme sıcaklığında katkısız numuneler deforme olduğu için bu numunelerle karşılaştırma yapılamamıştır.

5.2.1. Toplam pişme küçülmesi

Şekil 5.20.'de 1350 °C'de farklı sürelerde sinterlenmiş BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin toplam pişme küçülmesi grafiği verilmiştir. 60 dk süre ile sinterlenen BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin pişme küçülmesi sırasıyla %17,72, %15,14, %11,67 ve %9,25 değerindedir. Hem bu verilerden hem de grafikten görüldüğü gibi h-BN ilavesi ile toplam pişme küçülmesi azalmaktadır. Genel olarak diğer sürelerde de çok bariz bir değişim görülmemiştir. Grafikten görüldüğü gibi BN 5 numunesi için 120 dk sinterleme süresi fazla gelmektedir. h-BN ilavesi ile toplam pişme küçülmesinin azaldığını gösteren makroskobik görüntüler Şekil 5.21.'de verilmiş ve grafik bu görüntülerle desteklenmiştir.



Şekil 5.20. 1350 °C'de farklı sürelerde sinterlenmiş BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin toplam pişme küçülmesi grafiği



Şekil 5.21. Toplam pişme küçülmesinin azaldığını gösteren makroskobik görüntüler

5.2.2. Yoğunluk

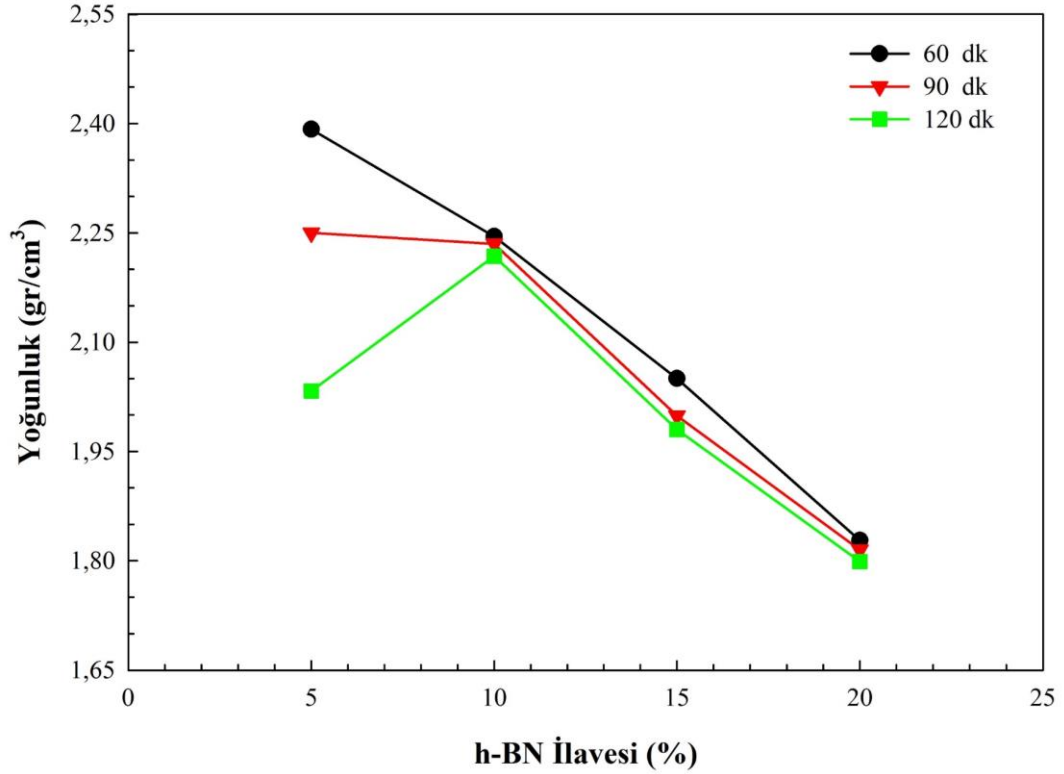
Birim hacim başına kütle olarak tanımlanan yoğunluk, sinterlenmiş numunelerde ölçülen en önemli fiziksel özelliklerden biridir. Numunenin yoğunluğundaki değişim, sinterleme parametrelerine bağlı olarak sinterleme sırasında meydana gelen temel olaylardan kaynaklanabileceği gibi numuneyi oluşturan kompozisyona bağlı olarak da farklılık gösterebilir [71]. Kompozisyona bağlı olarak değişim, karışım kuralı ile ifade edilir.

Şekil 5.22.'de 1350 °C'de üç farklı sürede sinterlenmiş BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin yoğunluk değerleri grafik olarak verilmiştir. Tüm numunelerde maksimum yoğunluk 60 dk sinterleme süresinde elde edilmiştir. Yukarıda bahsedildiği gibi BN 5 numunesi için 120 dk sinterleme süresinin fazla olduğu bu grafikten de görülmektedir. Yoğunluktaki düşüşün sebebi sinterlemeden kaynaklı olmayıp karışım kuralına bağlı olarak değişim göstermekte olup, h-BN miktarı arttıkça yoğunluk düşmektedir.

60 dk sinterleme süresinde katkı ilavesindeki artışa bağlı olarak elde edilen yoğunluk değerleri sırasıyla 2,392, 2,245, 2,05 ve 1,828 gr/cm³ olarak belirlenmiştir. 90 dk sinterleme süresinde ise yine katkı ilavesindeki artışa bağlı olarak elde edilen yoğunluk değerleri sırasıyla 2,25, 2,235, 1,999 ve 1,815 gr/cm³'tür.

Wu ve arkadaşları elde ettikleri kordiyerit - andalusit kompozitlerin yoğunluğunu 2,14 gr/cm³ olarak bulduklarını belirtmişlerdir [72]. Cai ve arkadaşları 1450 °C'de 30 MPa yük altında %50 h-BN ve %50 MAS tozlarını kullanarak sıcak presleme ile elde ettikleri numunelerin yoğunluğunun 2,38 gr/cm³ olduğunu rapor etmişlerdir [73]. Lao ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada üretim şartlarına bağlı olarak elde ettikleri

numunelerin yoğunluğunun 1,95-2,25 gr/cm³ arasında değiştiğini rapor etmişlerdir [74]. Görüldüğü gibi ürettiğimiz numunelerin yoğunluğu bu makalede belirtilen değerler ile benzerdir.



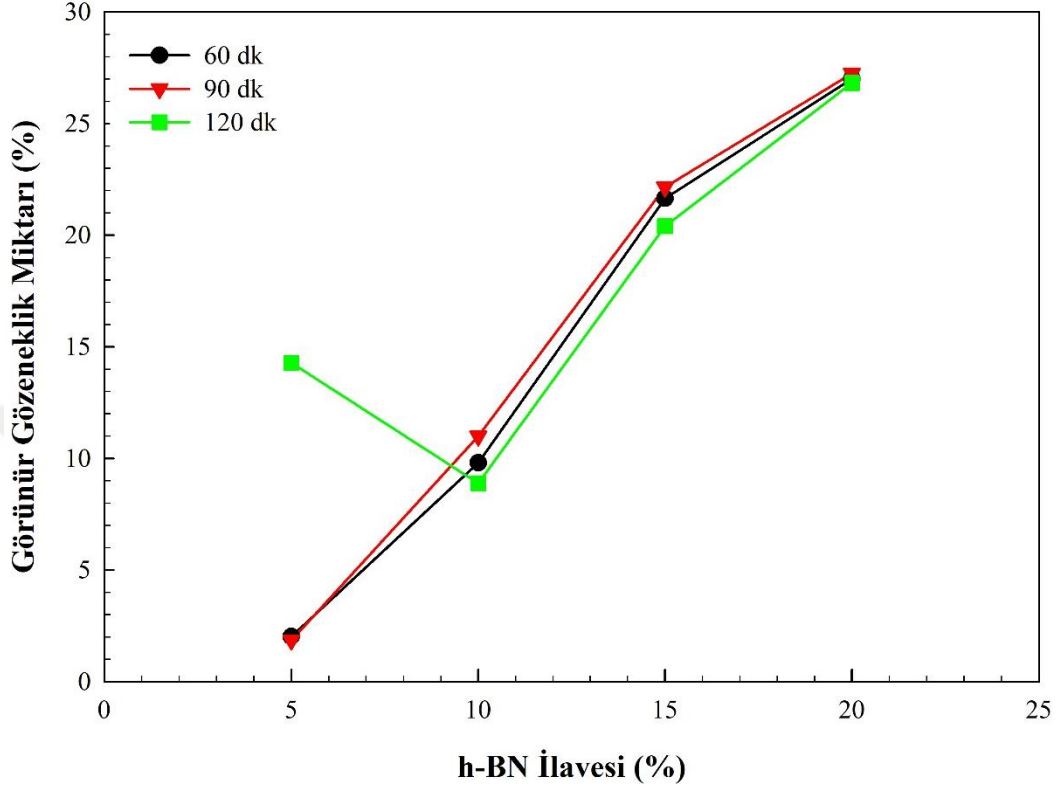
Şekil 5.22. 1350 °C'de farklı sürelerde sinterlenmiş BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin yoğunluk grafiği

5.2.3. Görünür gözenek miktarı

Özellikle basınçsız sinterleme ile üretilen numunelerin mikroyapılarında görülen gözenekler, sinterleme prosesi boyunca meydana gelen düzensiz faz dağılımı, dengesiz difüzyon olayları, atmosferle reaksiyon veya oluşan sıvı fazın kapiler yayılımı ile ortaya çıkan mikroyapı kusurlarıdır. Sinterleme sırasında oluşan porozitelerin boyutu, şekli, miktarı ve birbirine bağlanabilirliği, sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve sinterleme atmosferi gibi parametrelere bağlı olarak farklılık gösterir [71].

Şekil 5.23.'te 1350 °C'de farklı sürelerde sinterlenmiş dört farklı bileşimin ölçülen görünür gözeneklilik miktarı grafiği yer almaktadır. Grafikten görüldüğü gibi BN 5 numunesi haricinde diğer numunelerde en düşük görünür gözenek miktarı 120 dk sinterleme süresi ile elde edilmiştir. BN 5 numunesinde ise yine 120 dk'lık sinterleme süresinin bu numune için yüksek olduğu dikkat çekmektedir. 90 dk süre ile sinterlenmiş olan numunelerin ilave artışına bağlı olarak elde edilen görünür gözenek

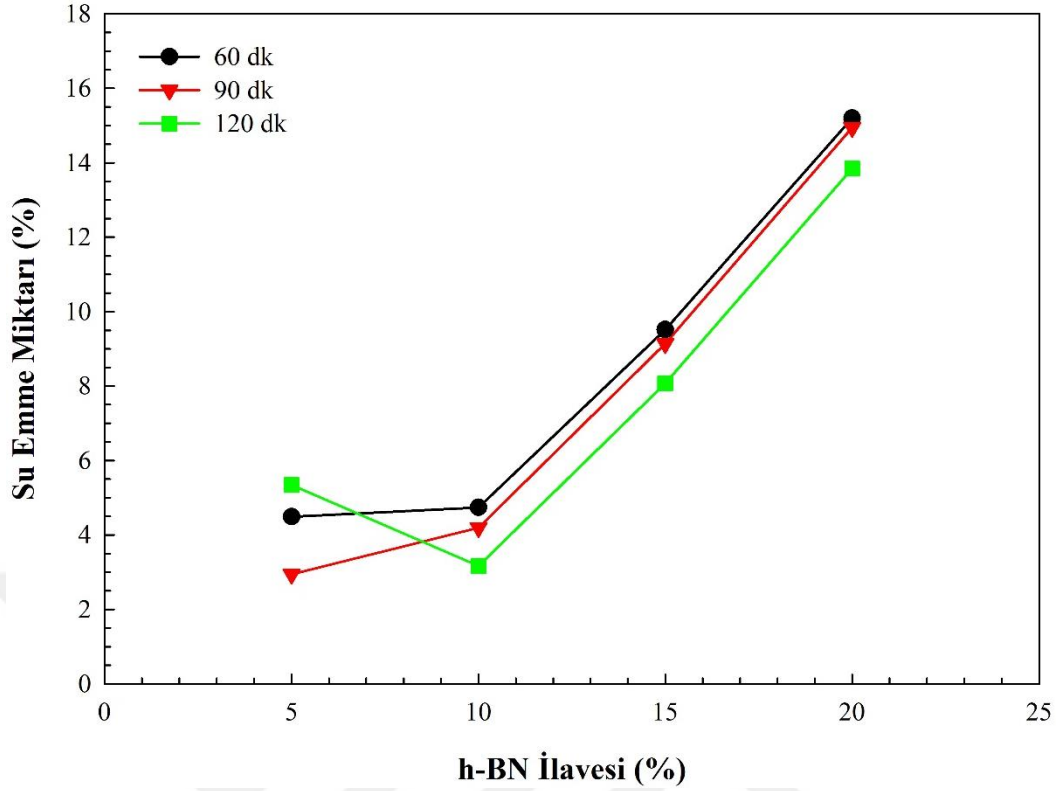
miktarı değerleri %1,852, 10,994, 22,159 ve 27,245'tir. Genel olarak bakıldığında numunelerin görünür gözenek miktarı h-BN ilavesi ile artmıştır.



Şekil 5.23. 1350 °C'de farklı sürelerde sinterlenmiş BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin görünür gözeneklilik miktarı grafiği

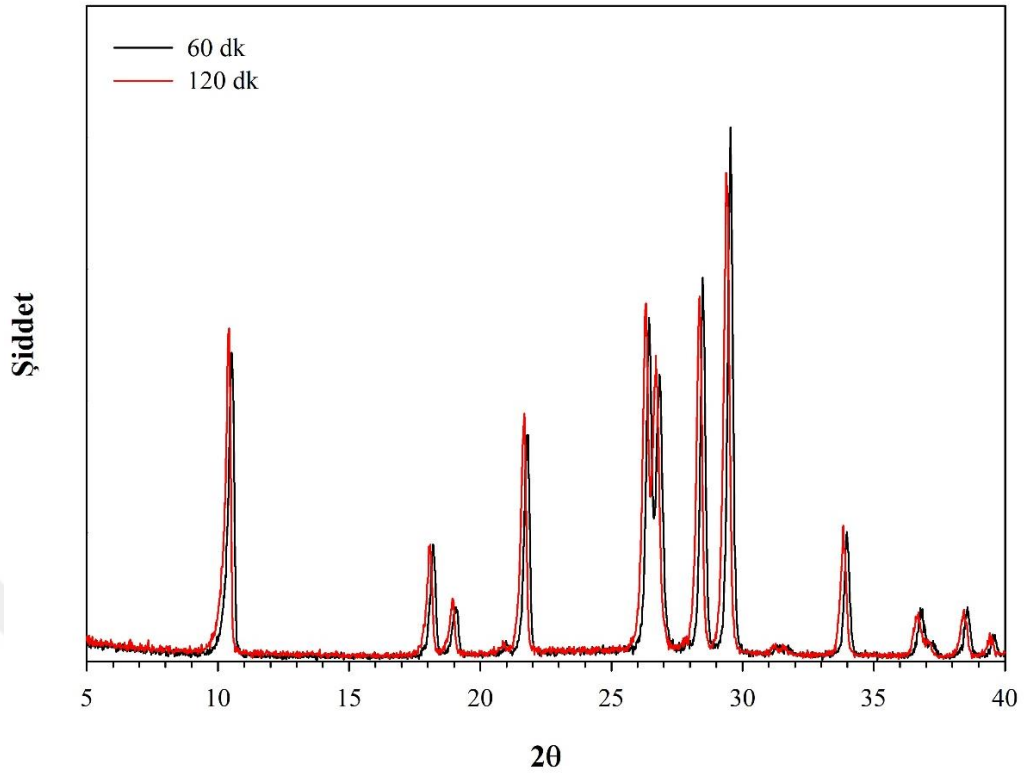
5.2.4. Su emme miktarı

24 saat süre ile gerçekleştirilen su emme testi neticesinde elde edilen sonuçlar görünür gözenek miktarı grafiğini desteklemektedir. h-BN ilavesine bağlı olarak değişim gösteren su emme miktarı grafiği Şekil 5.24.'te yer almaktadır. Genel olarak h-BN ilavesindeki artışa bağlı olarak su emme miktarının arttığı görülmektedir.



Şekil 5.24. 1350 °C’de farklı sürelerde sinterlenmiş BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin su emme miktarı grafiği

BN 5 numunesi hariç diğer numunelerde süre artışı ile birlikte su emme ve görünür gözenek miktarının düşmesinin sebebi olarak difüzyon ile tanelerin birbirine daha iyi bağlanması ve camsı faz miktarının bir miktar artması gösterilebilir. Şekil 5.25.’te örnek olarak BN 15 numunesinin 60 ve 120 dk sinterlenmesi ile elde edilen XRD paternlerinin öteleme yapılmadan çizilmiş hali yer almaktadır. Paternlerden görüldüğü gibi sürenin artışı ile camsı faz oluşumunda bir miktar artış dikkat çekmektedir. Aynı çizim diğer numuneler için de yapılmış ve benzer sonuçlar görülmüştür.



Şekil 5.25. BN 15 numunesinin 60 ve 120 dk sinterlenmesi ile elde edilen XRD paternlerinin öteleme yapılmadan çizilmiş hali

5.3. Termal Davranışlar

5.3.1. Spesifik ısı ölçüm sonuçları

Günümüzde daha küçük, daha ince ve daha güvenilir bir şekilde üretilmiş elektronik paketleme malzemelerine artan ilgiden dolayı malzemelerin termal davranışlarının belirlenmesi ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Termal özellikler arasında yer alan spesifik ısı kapasitesi sıcaklık artışına bağlı olarak enerji depolama işlemleri ile ilgili değerlendirmelerin yapılmasına izin veren önemli bir parametredir [75]. Malzemenin ayırt edici, ölçülebilir fiziksel bir özelliği olan ve genellikle basit bir şekilde özgül ısı, özgül ısı kapasitesi veya termal kapasite olarak adlandırılan ısı kapasitesi; bir maddenin birim kütlesinin sıcaklığını 1 °C (ya da 1 °K) arttırmak için verilmesi gereken ısı miktarı olarak ifade edilir ve birimi J/ (kg.C) ya da J/ (kg. K)'dır [71, 75].

Genel olarak maddenin ısı kapasitesine etki eden faktör, sıcaklık artışına bağlı olarak atom hareketlerinin serbestlik derecesidir. Serbestlik derecesini, titreşim halindeki atomların kinetik ve potansiyel enerjileri, bunların kombinasyonu ve dönüşümü, atomların dönmesi ve gevşek bir şekilde bağlanmış elektronlar belirlemektedir [71].

Şekil 5.26.a-d'de farklı sürelerde sinterlenmiş BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak spesifik ısı değişim grafikleri yer almaktadır. Grafiklerden görüldüğü gibi tüm bileşimlerde spesifik ısı değerleri artan sıcaklıkla birlikte artmakta ve parabolik bir değişim meydana gelmektedir. Şekil 5.26.a ve b'de görüldüğü gibi BN 5 ve BN 10 numunesi birbirine benzer bir davranış sergilemektedir. En yüksek C_p değerleri 60 dk sinterleme süresi ile üretilen numunelerde, elde edilen en düşük C_p değerleri ise 120 dk süre ile üretilen numunelerde görülmektedir. BN 5 numunesinde 60 dk ile üretilen numunelerde 25 °C'de C_p değeri 1,0053 J/ (g.K) iken bu değer 300 °C'de 1,3028 J/ (g.K) değerine yükselmektedir. Aynı bileşimde 120 dk süre ile üretilen numunelerde ise 25 °C'de C_p değeri 0,8903 J/ (g.K) iken 300 °C'de bu değer 1,1517 J/ (g.K)'ye çıkmaktadır. BN 10 numunesinde 60 dk süre ile üretilmiş olan numunenin 25 °C'deki C_p değeri 1,0314 J/ (g.K) iken 300 °C'deki değeri 1,3273 J/ (g.K)'dir. Aynı bileşimin 120 dk süre ile üretilmiş numunelerinin 25 °C'deki C_p değeri 0,8289 J/ (g.K) iken 300 °C'deki değeri ise 1,0977 J/ (g.K)'dir. Bu durumda tüm sıcaklıklarda katkı miktarının artması ile C_p değerinde kayda değer olmamakla birlikte bir artış görülmüştür.

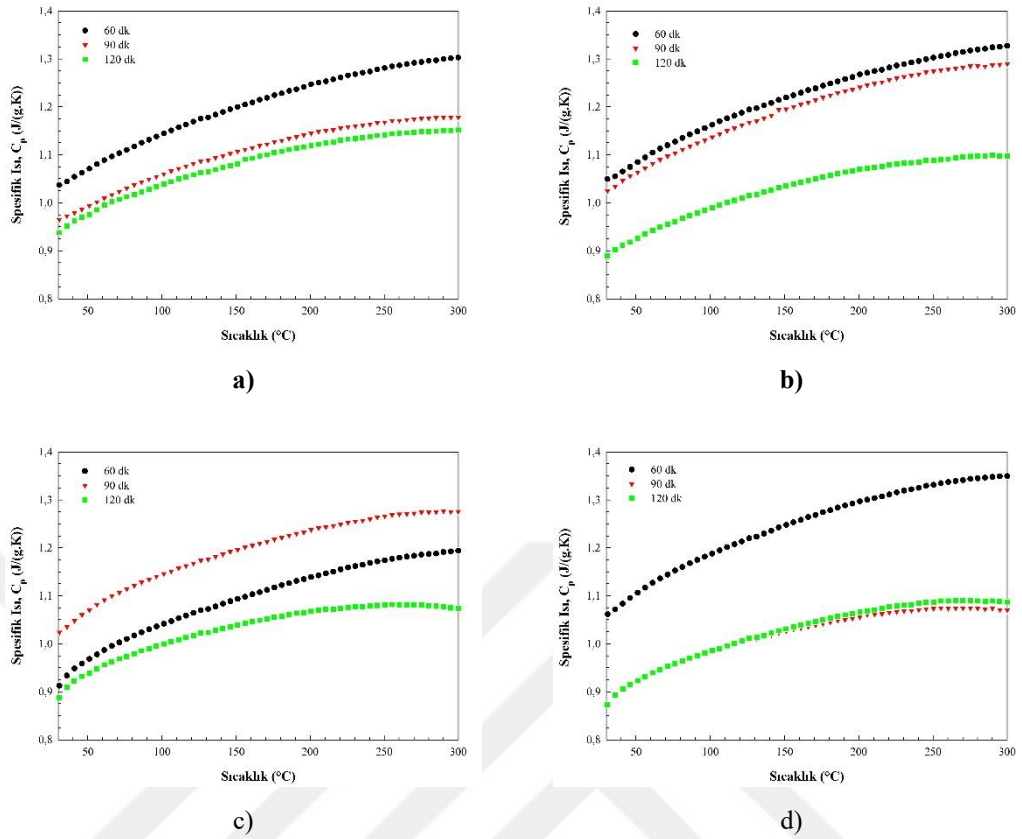
60 dk süre ile sinterlenmiş BN 5 numunesinin C_p değeri 300 °C'ye çıktığında %30'luk bir artış gösterirken, aynı şartlarda üretilmiş BN 10 numunesinin C_p değeri ise %28'lik bir artış göstermektedir. Diğer bir deyişle 25 °C'den 300 °C'ye çıkıldığında görülen artış miktarı katkı ilavesi ile azalmaktadır.

Bukhari ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda spesifik ısı değişiminde meydana gelen değişimi yoğunluk ve gözenek miktarı ile ilişkilendirmiş, yoğunluk artışı ve gözenek miktarı azalması ile C_p değerinin arttığını rapor etmişlerdir [71]. BN 5 ve BN 10 numunesinde sinterleme süresine bağlı olarak yoğunluk değişimi ve gözenek miktarı (Şekil 5.22. ve Şekil 5.23.) incelendiğinde en yüksek numune yoğunluğunun 60 dk ile

ürettilmiş numuneye ait olduğu, en düşük numune yoğunluğunun ise 120 dk süre ile sinterlenmiş numuneye ait olduğu görülmektedir. Aynı şekilde malzemede gözenek miktarı sinterleme süresinin artışına paralel olarak artmaktadır.

BN 15 numunesinin (Şekil 5.26.c) C_p değerleri incelendiğinde tüm sıcaklıklarda en yüksek değerin 90 dk süre ile sinterlenmiş numunelerde elde edildiği görülmektedir. 90 dk süre ile sinterlenmiş numunenin 25 °C'deki C_p değeri 0,8476 J/ (g.K) iken 300 °C'deki C_p değeri ise 1,1940 J/ (g.K)'dir.

BN 20 numunesinin (Şekil 5.26.d) C_p değerleri incelendiğinde ise tüm sıcaklıklarda en yüksek değerin 60 dk süre ile sinterlenmiş numunelere sahip olduğu görülmektedir. Bu bileşimde 90 dk ve 120 dk süre ile sinterlenmiş numunelerden elde edilen değerlerin birbirine çok yakın olduğu dikkat çekmektedir. 60 dk süre ile sinterlenmiş numunenin 25 °C'deki C_p değeri 1,0341 J/ (g.K) iken 300 °C'deki C_p değeri 1,3496 J/ (g.K)'dir.

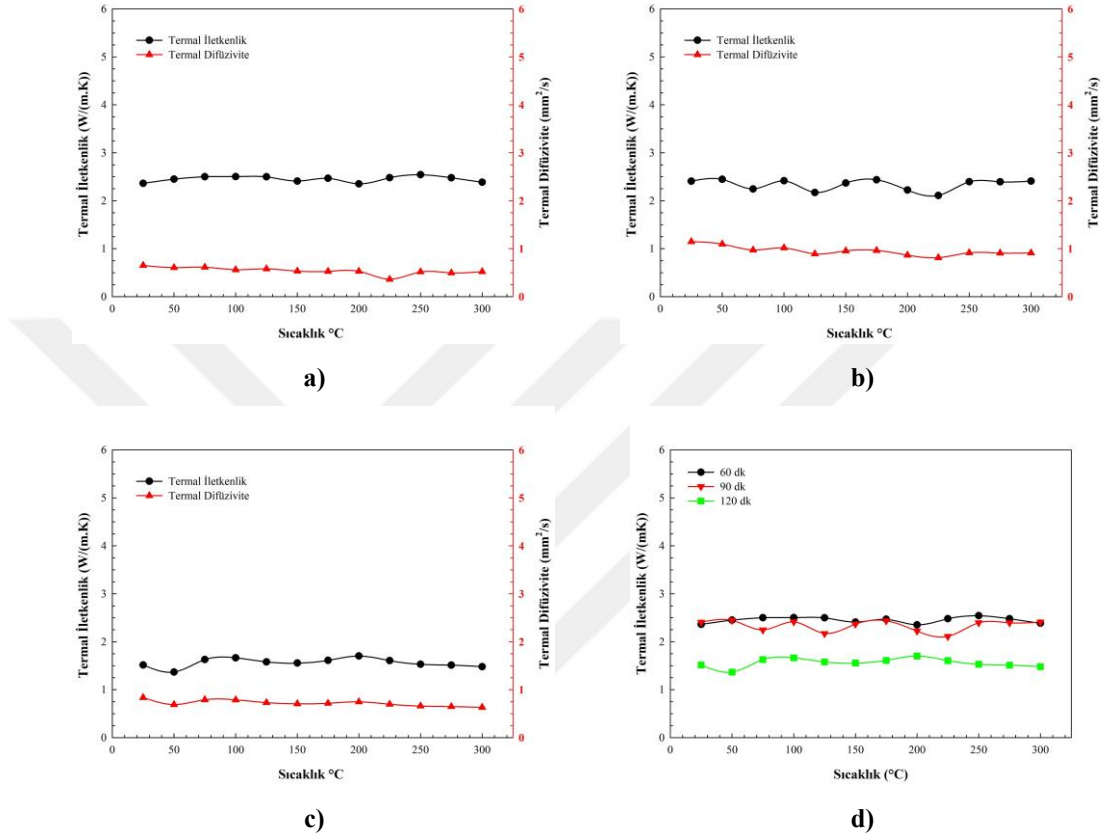


Şekil 5.26. 1350 °C’de farklı sürelerde sinterlenen a) BN 5, b) BN 10, c) BN 15 ve d) BN 20 numunelerinin C_p değerlerinin sıcaklığa bağlı değişim grafikleri

5.3.2. Termal difüzyivite ve termal iletkenlik ölçüm sonuçları

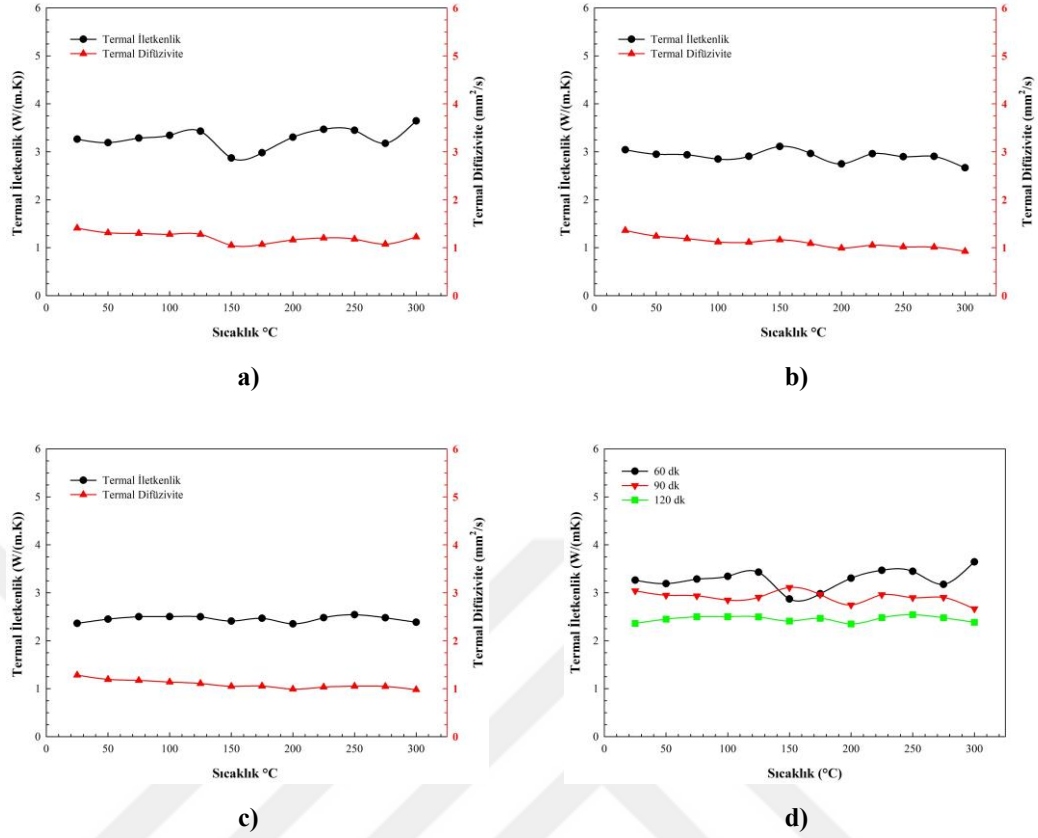
Denklem 4.6’da görüldüğü gibi termal iletkenlik, termal difüzyivite, yoğunluk ve spesifik ısıya bağlı olarak değişim gösteren, özellikle elektronik paketleme malzemelerinde ve entegre devre altlıklarında yüksek olması istenen fiziksel bir özelliktir. Şekil 5.27.’de farklı sürelerde sinterlenmiş BN 5 numunesinin sıcaklığa bağlı olarak değişim gösteren termal iletkenlik ve termal difüzyivite grafikleri yer almaktadır. Grafiklerden görüldüğü gibi BN 5 numunesinde gerek termal difüzyivite, gerekse termal iletkenlik eğrilerinde sıcaklığa bağlı olarak her hangi bir saçılma meydana gelmemiştir. En yüksek termal difüzyivite değeri, 90 dk süre ile sinterlenen numunelerde elde edilmiştir. Şekil 5.27.d’de BN 5 numunesinde sinterleme süresinin termal iletkenlik üzerine etkisini ifade eden grafikten görüldüğü gibi en yüksek termal iletkenlik değeri 60 dk süre ile sinterlenen numunede elde edilmiştir. 90 dk süre ile

sinterlenen numunenin termal iletkenlik değeri ise 60 dk süre ile sinterlenen numunenin değerlerine oldukça yakındır. En düşük termal iletkenlik değerleri ise 120 dk süre ile sinterlenmiş numunelerde görülmektedir.



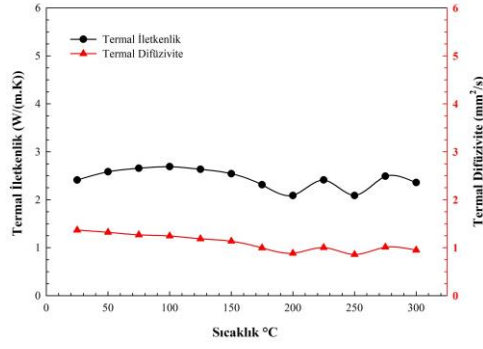
Şekil 5.27. 1350 °C’de a) 60 dk b) 90 dk c) 120 dk süre ile sinterlenmiş BN 5 numunesinin termal iletkenlik ve termal difüzyivite değişimi ve d) farklı sürelerde sinterlenmiş BN 5 numunesinin karşılaştırmalı termal iletkenlik grafiği

BN 10 numunesi de BN 5 numunesine benzer bir davranış sergilemektedir. En yüksek iletkenlik değerine 60 dk süre ile sinterlenen numuneler sahiptir. En düşük iletkenlik değerleri ise 120 dk süre ile sinterlenen numunelere aittir.

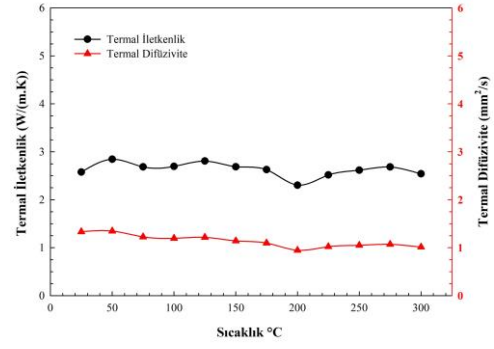


Şekil 5.28. 1350 °C'de a) 60 dk b) 90 dk c) 120 dk süre ile sinterlenen BN 10 numunesinin termal iletkenlik ve termal difüzyivite değişimi ve d) farklı sürelerde sinterlenmiş BN 10 numunesinin karşılaştırmalı termal iletkenlik grafiği

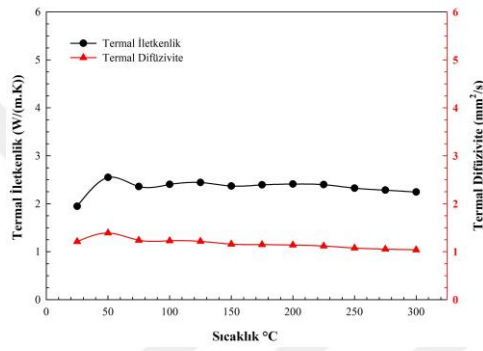
BN 15 numunesinde tüm sinterleme sürelerinde elde edilen termal iletkenlik değerleri birbirine çok yakın olup, en yüksek termal iletkenlik değeri 90 dk süre ile sinterlenen numunelerde elde edilmiştir.



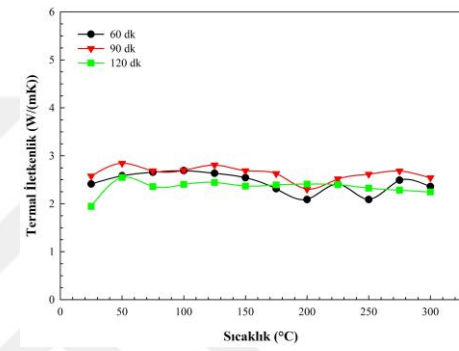
a)



b)



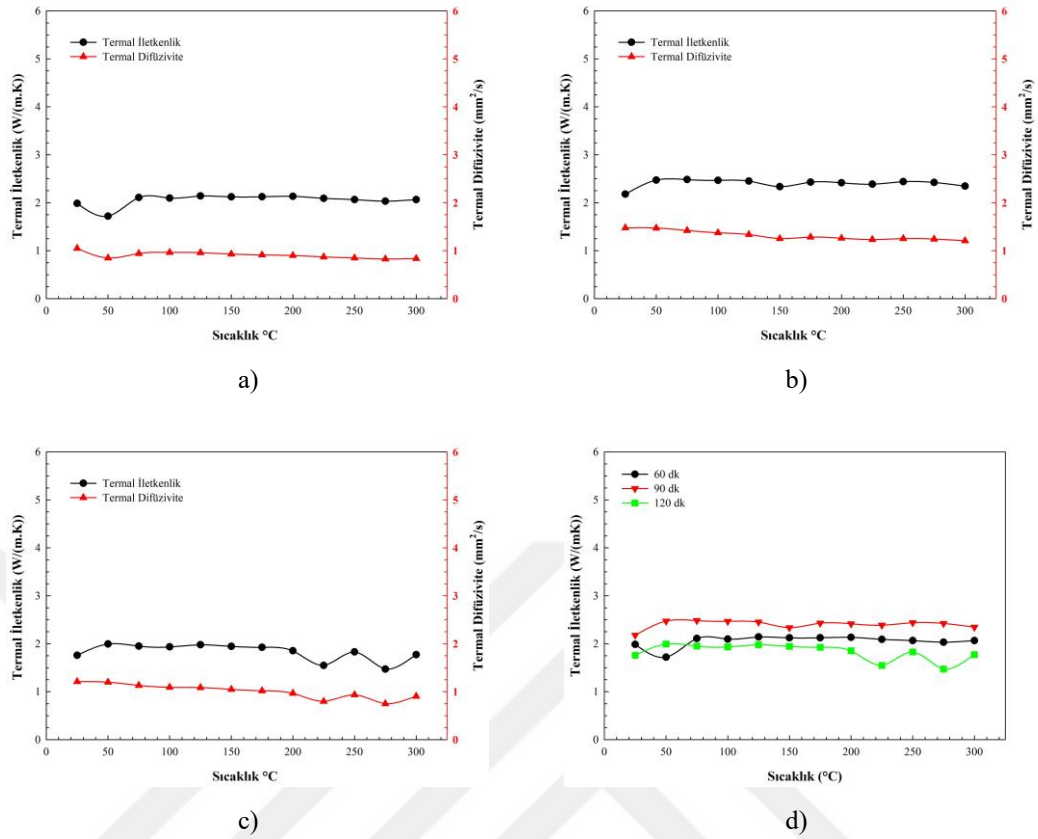
c)



d)

Şekil 5.29. 1350 °C’de a) 60 dk b) 90 dk c) 120 dk süre ile sinterlenmiş BN 15 numunesinin termal iletkenlik ve termal difüzyivite değişimi ve d) farklı sürelerde sinterlenmiş BN 15 numunesinin karşılaştırmalı termal iletkenlik grafiği

BN 20 numunesi de BN 15 numunesi ile benzer davranış sergilemekte ve yine en yüksek değerler 90 dk süre ile sinterlenmiş numunelerden elde edilmektedir.



Şekil 5.30. 1350 °C’de a) 60 dk b) 90 dk c) 120 dk süre ile sinterlenmiş BN 20 numunesinin termal iletkenlik ve termal difüzyivite değişimi ve d) farklı sürelerde sinterlenmiş BN 20 numunesinin karşılaştırmalı termal iletkenlik grafiği

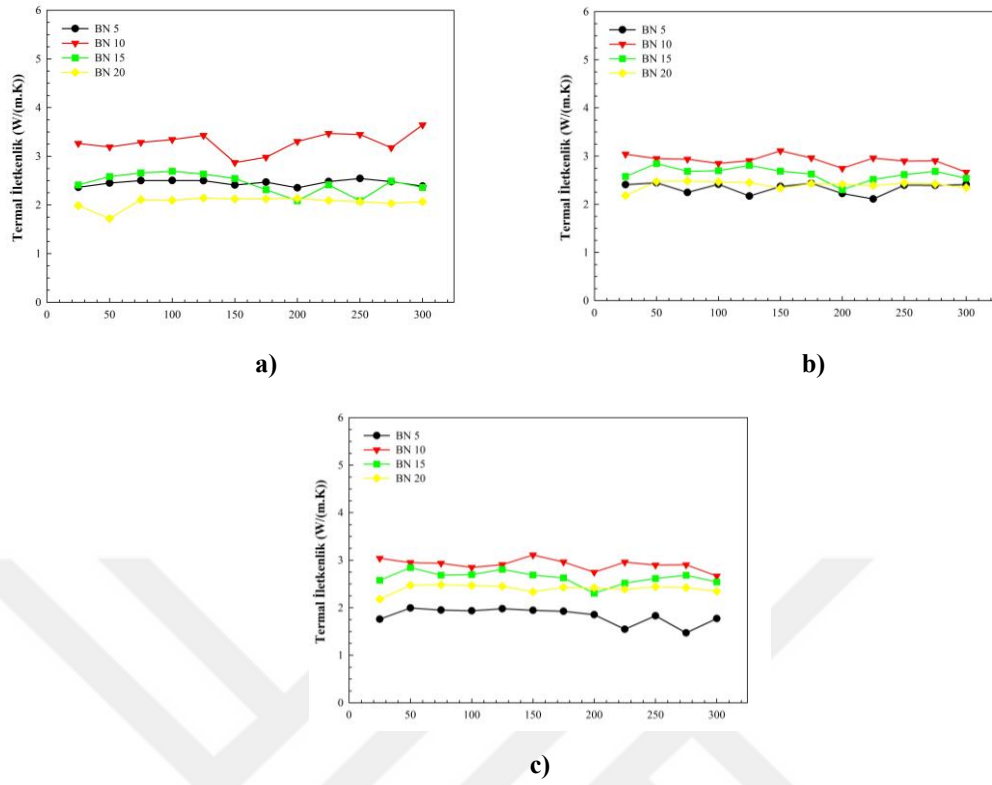
Elde edilen sonuçları özetlemek gerekirse, termal iletkenlik ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre 60 dk süre ile sinterlenen numunelerde BN 5 ile BN 10 numunesi ve BN 15 ile BN 20 numunesi benzer davranış sergilemektedir. Bu sinterleme süresi BN 15 ve BN 20 için yetersiz bir sinterleme süresidir. 120 dk sinterleme süresinin ise BN 5 numunesi için fazla bir sinterleme süresi olduğu görülmektedir. Bu sürede numunede şişme meydana gelmekte ve deforme olmaktadır.

Şekil 5.31.a-c’de farklı sürelerde sinterlenmiş olan numunelerin karşılaştırmalı olarak sıcaklığa bağlı termal iletkenlik değişim grafikleri verilmiştir. Görüldüğü gibi her üç sinterleme süresinde de en yüksek termal iletkenlik değeri BN 10 numunesinden elde edilmiştir. 90 dk sinterleme süresinde üretilen numunelerin termal iletkenlik değerlerinin birbirine daha yakın olduğu görülmektedir. Termal iletkenlik değerlerinin tüm sinterleme sürelerinde genellikle yüksekten düşüğe doğru sırasıyla, BN 10, BN 15, BN 20 ve BN 5 olduğu dikkat çekmektedir. 120 dk’da en düşük iletkenlik değeri

ise BN 5 numunesinde elde edilmiştir. Bu durumda tüm numuneler arasında bir karşılaştırma yapılabilmesi için 90 dk sinterleme süresinin sonuçlarının birlikte değerlendirmesi gerekmektedir. Bu sinterleme süresinde elde edilen BN 5 numunesinde termal iletkenlik değeri 2,1100- 2,4470 W/m.K arasında değişmektedir. 90 dk süre ile sinterlenen BN 10 numunesinde termal iletkenlik değeri 2,7480- 3,1120 W/m.K arasında değişmektedir. 90 dk süre ile sinterlenen BN 15 numunesinde termal iletkenlik değeri 2,3030- 2,8460 W/m.K arasındadır. 90 dk süre ile sinterlenen BN 20 numunesinde ise termal iletkenlik değeri 2,1780- 2,4830 W/m.K arasında değişmektedir.

Termal iletkenlik açısından değerlendirildiğinde %10'un üzerinde h-BN ilavesinin termal iletkenlik değerini yükseltmediği söylenebilir. %5 h-BN ilaveli numune ile %10 h-BN ilaveli numunenin en yüksek termal iletkenlik değerleri arasında %27,2'lik bir artış görülmüştür. En iyi termal iletkenlik değerinin görüldüğü BN 10 numunesi için 25, 150 ve 300 ° C'de elde edilen değerler Tablo 5.1.'de özetlenmiştir. Aynı tabloda çeşitli araştırmacılar tarafından elde edilen termal iletkenlik değerleri de yer almaktadır. Tabloda yer alan referanslara ait çalışmaların detayları; Lao ve arkadaşları %35,13 kaolen, %45,37 kalsine talk, %19,5 α -Al₂O₃ ve %0,5 MgO hammaddelerini kullanarak 1320 °C'de 2 saat süre ile sinterleme yapmışlardır [74]. Aynı araştırmacılar bir başka yayınlarında %46,25 kaolen, %35,34 kalsine talk ve %18,4 α -alumina hammaddelerini kullanarak 1280 °C'de 2 saat süre ile sinterleme yapmışlar ve elde ettikleri sonuçları rapor etmişlerdir [16]. Wu ve arkadaşları %70 andalusit, %13 talk, %13 kaolen ve %4 γ -Al₂O₃ hammaddelerini kullanarak 1360 °C'de 1 saat süre ile sinterleme yapmışlardır [72]. Kim ve Kang ise ürettikleri kordiyerit /diopsid kompozitlerin termal iletkenliğini 1-3 W/m.K olarak rapor etmişlerdir [65].

Yukarıda bahsedilen araştırmacılar tarafından elde edilen termal özellikler Tablo 5.1.'de yer almaktadır. Görüldüğü gibi çalışmalarımızdan elde edilen sonuçlar literatürle benzerlik göstermektedir.



Şekil 5.31. Farklı sürelerde sinterlenmiş olan numunelerin karşılaştırmalı olarak sıcaklığa bağlı termal iletkenlik değişim grafikleri

Tablo 5.1. Farklı çalışmalarda ve bu tez çalışmasında üretilen numunelerden elde edilen bazı termal özellikler

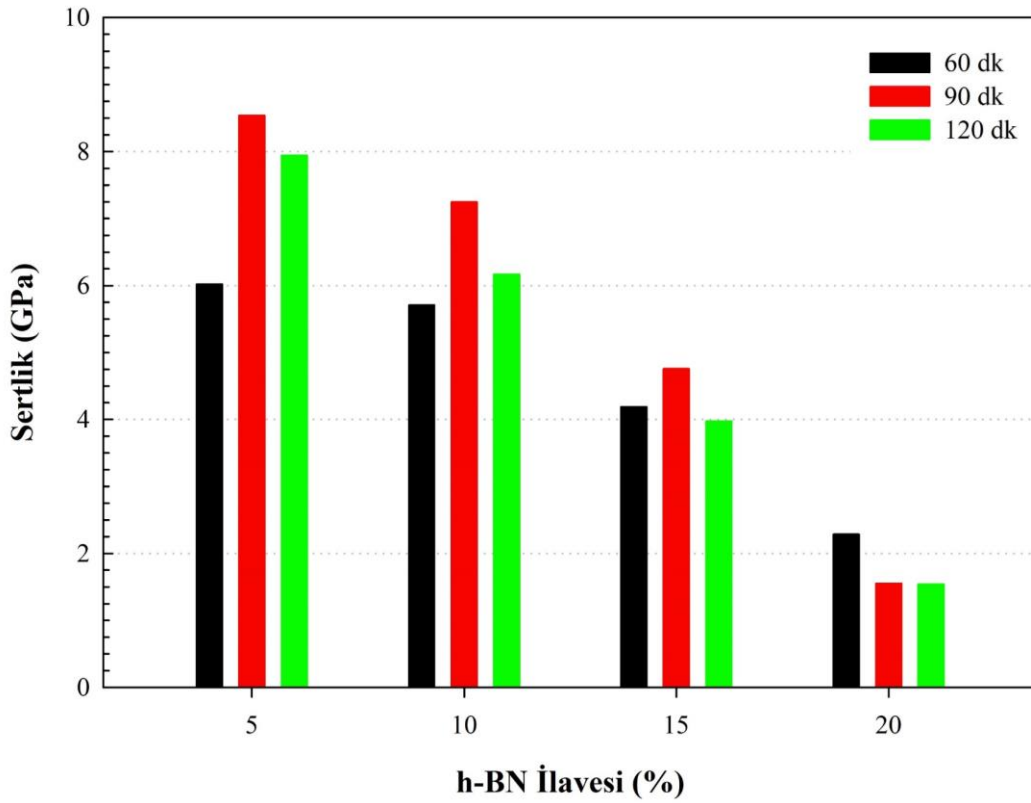
Sıcaklık (°C)	C_p (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	Termal Difüzyivite (mm ² .s ⁻¹)	Termal İletkenlik (W.(mK) ⁻¹)	Referans
31,5	0,88	1,49	3,03	[74]
300	0,94	0,87	1,77	
31,6	0,74	1,53	3,71	[16]
300	1,07	1	2,44	
	0,96	0,55	1,12	[72]
		0,5 – 1,3	1-3	[65]
25	0,99	1,36	3,04	Bu çalışma
150	1,19	1,16	3,11	
300	1,28	0,93	2,67	

5.4. Mekanik Özellikler

5.4.1. Sertlik ölçümleri

Şekil 5.32.'de 1350 °C'de üç farklı sürede sinterlenmiş dört farklı bileşime sahip olan numunelerin h-BN ilavesine bağlı olarak sertlik değişimleri grafiği yer almaktadır. Her üç sinterleme süresinde de sinterlenmiş numunelerin sertliği h-BN ilavesindeki artışa bağlı olarak düşmektedir. BN 20 numunesi için 90 dk sinterleme süresi ile 120 dk sinterleme süresinde elde edilen numunelerin sertlik değerleri birbirine çok yakındır. Sertlik değerleri sonuçlarına bakılarak yine ideal sinterleme süresinin 90 dk olduğu dikkat çekmektedir. Bu sinterleme süresinde elde edilen numunelerin sertlik değerleri h-BN ilavesindeki artışa bağlı olarak sırasıyla 8,54, 7,25, 4,76 ve 1,55 GPa olarak ölçülmüştür.

Oliveria ve Fernandes ürettikleri ZrO_2 katkılı kordiyerit kompozitlerin sertliğinin 7,3 ile 8,2 GPa arasında değiştiğini belirtmişlerdir [24]. Üretilen BN 5 numunesinin sertlik değeri bu çalışmada elde edilen sertlik değeri ile uyumludur. Li ve arkadaşları farklı oranlarda h-BN ve fused SiO_2 hammaddelerini kullanarak N_2 atmosferinde 20 MPa basınç altında 30 dk süre ve 1650 °C sinterleme sıcaklığında sıcak presleme ile ürettikleri numunelerde h-BN ilavesinin artmasıyla birlikte vickers sertlik değerlerinin düştüğünü rapor etmişlerdir. Çalışmalarında $5,05 \pm 0,5$ GPa ile başladıkları sertlik değerinin h-BN ilavesiyle birlikte $1,67 \pm 0,23$ GPa değerine kadar düştüğünü belirtmişlerdir [76]. Bu sonuç çalışmalarımızda elde edilen değerlerle benzerlik göstermektedir.



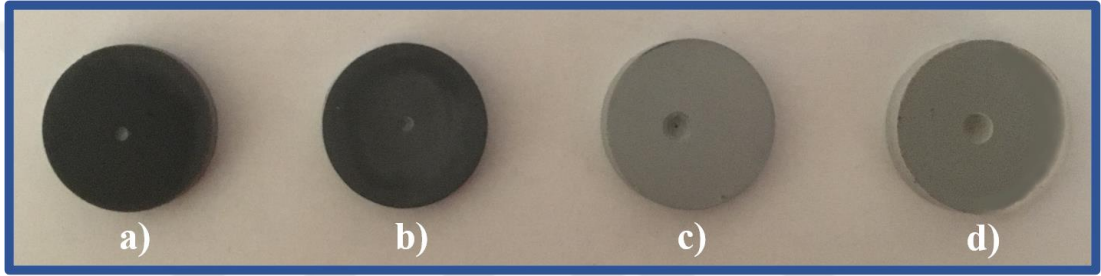
Şekil 5.32. 1350 °C’de üç farklı sürede sinterlenmiş dört farklı bileşime sahip olan numunelerin h-BN ilavesine bağlı olarak sertlik değişimleri

5.4.2 İşlenebilirlik testleri

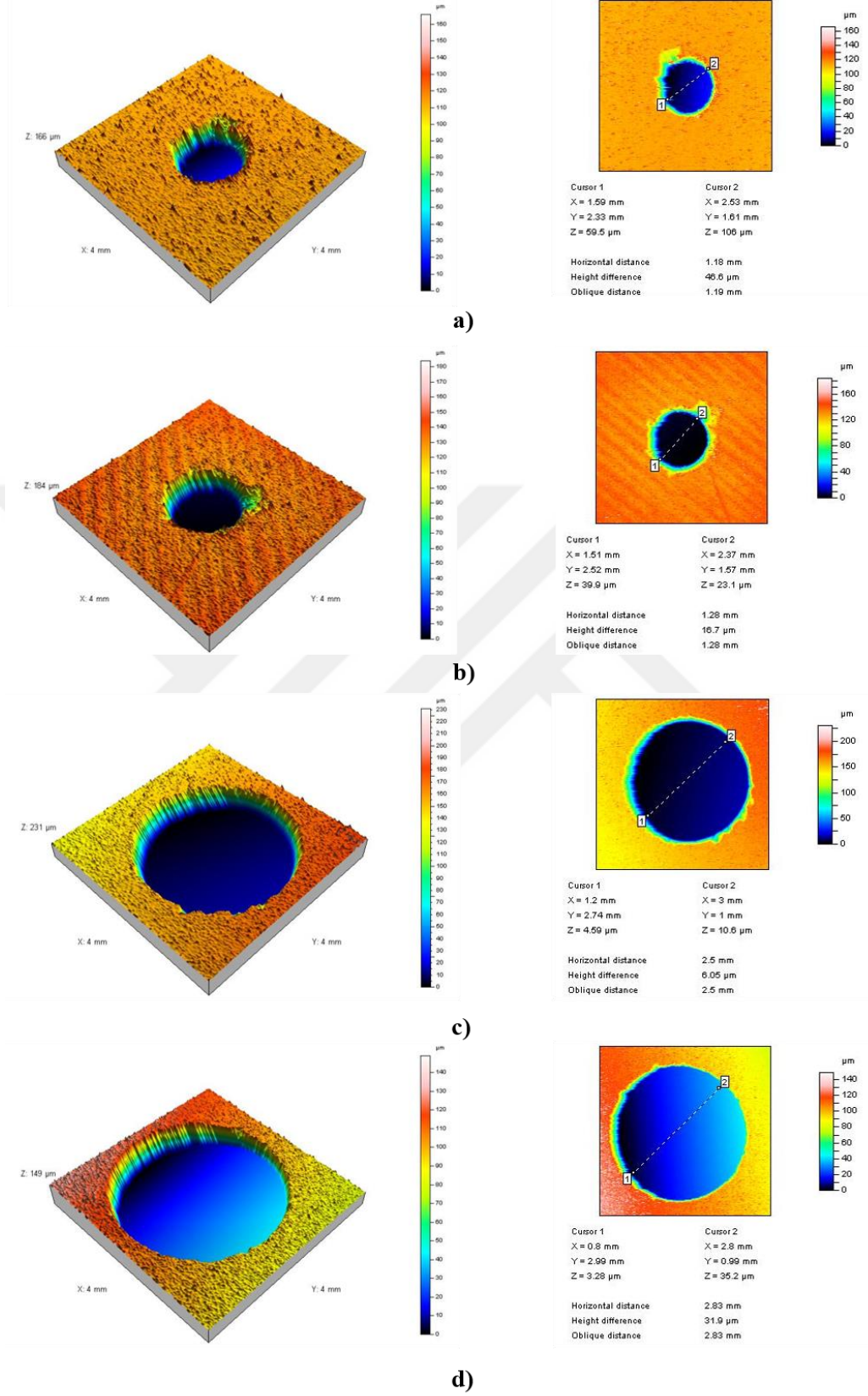
Tüm numunelerin birlikte değerlendirilebileceği ideal sinterleme süresi 90 dakika olarak belirlendiği için işlenebilirlik testi bu süre ile sinterlenmiş numunelere uygulanmıştır. Numuneler 3 mm elmas uçlu matkap kullanılarak 100 devir/dk hız ile 10 sn boyunca 10 N kontrolsüz yük altında delinmiştir (Şekil 5.33.). BN 5 ve BN 10 numunesinde oluşan izler yeteri kadar derin olmadığı için derinlik ölçümünde kumpas kullanılamamış, profilometreyle ölçüm yoluna gidilmiştir. Numune yüzeyinde oluşan izlerin 2D ve 3D profilometre ile görüntüleri alınarak çapları ölçülmüş ve çaplardan matkap ucunun uç kısma kadar olan mesafesi ölçülerek derinlik değeri yaklaşık olarak belirlenmiştir. 1350 °C’de 90 dakika süreyle sinterlenen numunelerin delinme sonrası elde edilen 3D profilometre görüntüleri Şekil 5.34.’te yer almaktadır. Görüldüğü gibi BN 5 – BN 10 numunesi ile BN 15 – BN 20 numunesi diğer sonuçlarda olduğu gibi benzer davranış göstermektedir. h-BN ilavesi ile işlenebilirlik kolaylaşmakta, oluşan izlerin çapı genişlemekte ve derinliği artmaktadır. Ayrıca matkap ucunun oluşturduğu yivler incelendiğinde keskin ve derin yivlerden daha yumuşak yivlere geçiş

görülmektedir. İç kısım pürüzlülük değeri R_a (μm), 3D profilometre vasıtasıyla ilave artışına bağlı olarak sırasıyla $7,28 > 6,25 > 4,64 > 2,70 \mu\text{m}$ ölçülmüştür (Şekil 5.35.).

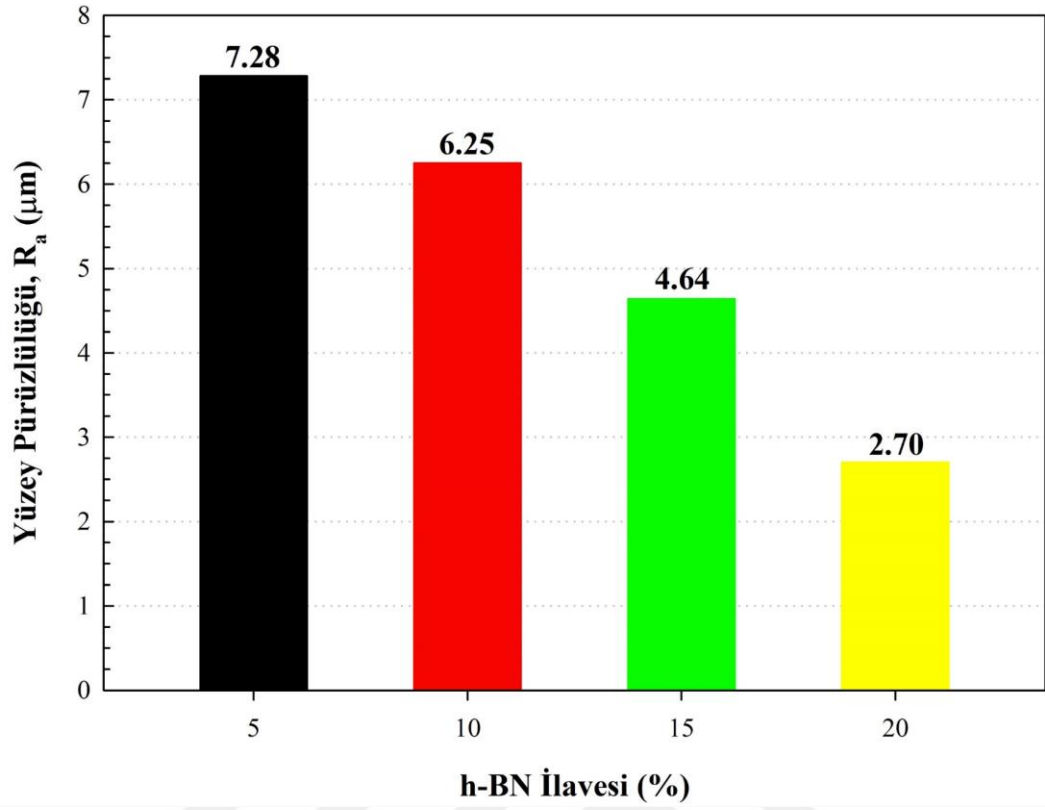
1350 °C’de 90 dk süre ile sinterlenen numunelerin delinme derinliklerini gösteren grafik Şekil 5.36.’da verilmiştir. Yaklaşık olarak ölçülen derinlik değerleri ilave artışına bağlı olarak sırasıyla, 1,23, 1,34, 2,6 ve 2,96 mm bulunmuştur. Grafikten de görüldüğü gibi h-BN ilavesi artışıyla derinlik değerleri artmaktadır. Delme derinliğinin yüksek olmasının iyi işlenebilirlik anlamına geldiği bilinen bir gerçektir. Tüm sonuçlar görüldüğü gibi birbirini desteklemektedir.



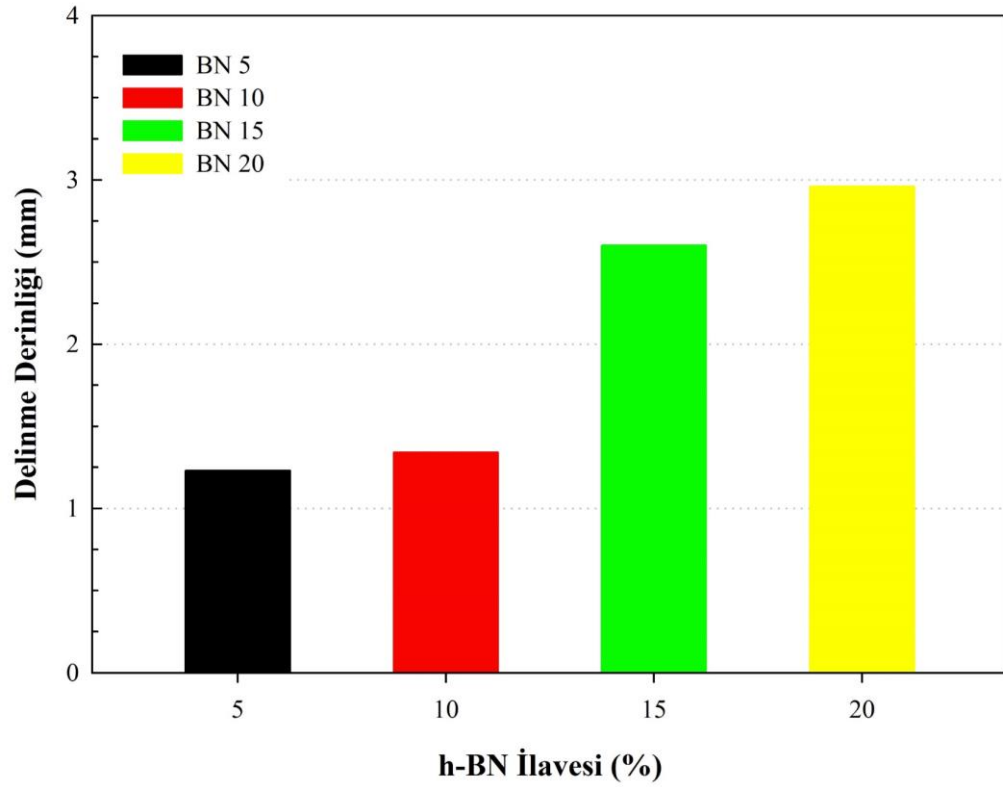
Şekil 5.33. 1350 °C’de 90 dk süre ile sinterlenmiş ve matkapla işlenmiş a) BN 5, b) BN 10, c) BN 15 ve d) BN 20 numunelerinin makroskobik görüntüleri



Şekil 5.34. 1350 °C’de 90 dk süre ile sinterlenmiş ve matkapla işlenmiş a) BN 5, b) BN 10, c) BN 15 ve d) BN 20 numunelerinin 3D profilometre görüntüleri



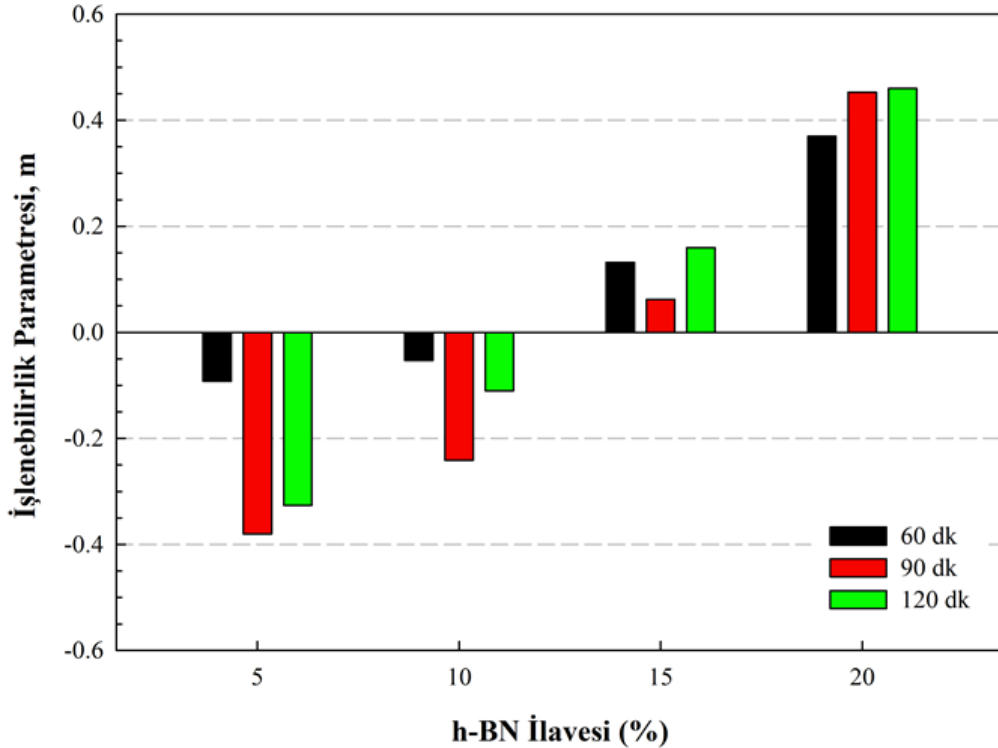
Şekil 5.35. 1350 °C’de 90 dk süre ile sinterlenmiş ve matkapla işlenmiş BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin iç yüzey pürüzlülük değerleri



Şekil 5.36. 1350 °C’de 90 dk süre ile sinterlenmiş ve matkapla işlenmiş BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin delinme derinliği grafiği

Şekil 5.37.'de 1350 °C'de 60, 90 ve 120 dk süre ile sinterlenmiş numunelerin h-BN ilavesine bağlı olarak işlenebilirlik parametresi, m değerlerinin değişimini gösteren grafik yer almaktadır. Literatürde işlenebilirlik değerinin pozitif değer alması kolay işlenebilirliği, negatif değer alması ise zor işlenebilirliği ifade etmektedir [68]. Grafikten görüldüğü gibi BN 5 ve BN 10 numunesi negatif değer almaktadır ve zor işlenebilirliği göstermektedir. BN 10 numunesi BN 5 numunesine göre daha 0'a yakın olduğu için işlenebilirliği daha kolaydır. BN 15 ve BN 20 numunesi ise pozitif değer almaktadır. Bu durumda, tüm sinterleme sürelerinde h-BN ilavesindeki artışa bağlı olarak işlenebilirlik kolaylaşmaktadır. 90 dk sinterleme süresi için oluşturulmuş Şekil 5.33-36'da yer alan görseller de bu sonucu desteklemektedir.

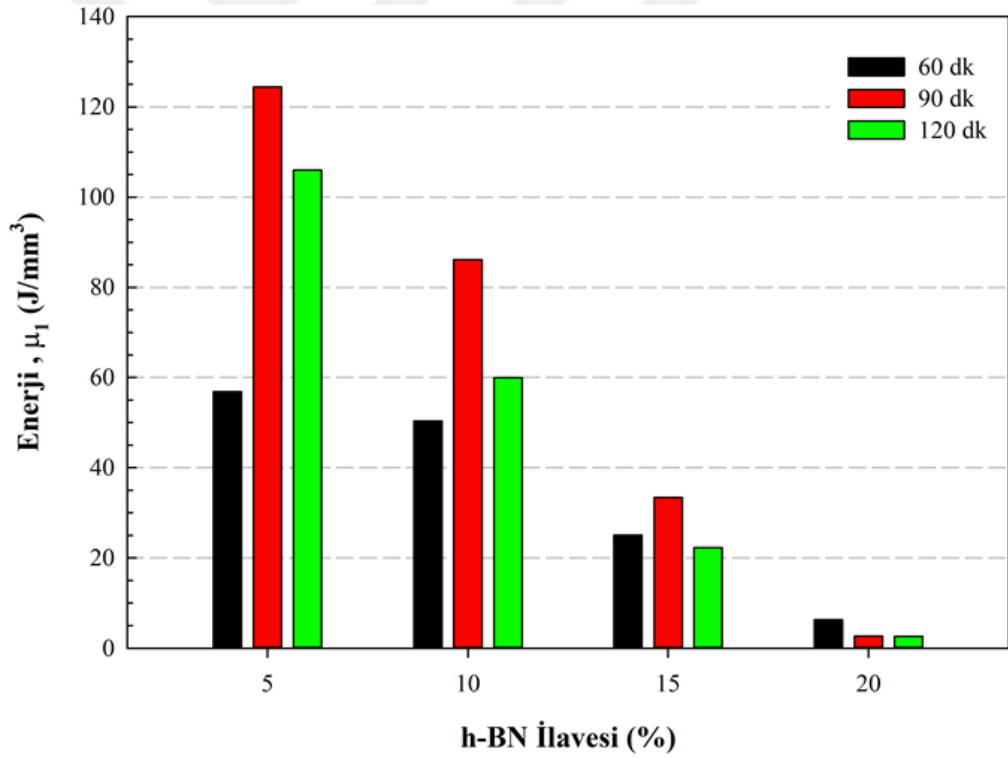
İşlenebilirlik parametresi grafiği (Şekil 5.37.) ile sertlik değişimini gösteren grafik (Şekil 5.32.) birlikte değerlendirildiğinde uyum içerisinde oldukları görülmektedir. Sertlik değerleri azaldıkça işlenebilirlik kolaylaşmaktadır.



Şekil 5.37. 1350 °C'de 60, 90 ve 120 dk süre ile sinterlenen ve matkapla işlenen BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin işlenebilirlik parametresi değişimi

İşlenebilirliğin kolaylaşmasının anlamı ihtiyaç duyulan delme enerjisinin azalmasıdır. Şekil 5.38.'de 1350 °C'de 60, 90 ve 120 dk süre ile sinterlenmiş numunelerin h-BN ilavesine bağlı olarak işlenebilmesi için gerekli enerji miktarını gösteren grafik yer almaktadır. Tüm bileşimlerde en yüksek enerji miktarı 90 dk süre ile sinterlenmiş numunelerde görülmekte ve tüm sürelerde h-BN ilavesindeki artışa bağlı olarak ihtiyaç duyulan enerji miktarı azalmaktadır.

Bu çalışmada, her ne kadar en yüksek enerji gerektiren yani işlenmesi zor olan numuneler 90 dk süreyle sinterlemeyle elde edilen numuneler olsa da pek çok veri birlikte değerlendirildiğinde ideal sinterleme süresi yine 90 dk kabul edilmektedir. Bu sürede üretilmiş numunelerin delinebilmesi için gerekli olan enerji, ilave artışına bağlı olarak sırasıyla 124.412, 86.169, 33.403, 2.680 J/mm³ hesaplanmıştır.



Şekil 5.38. Farklı sürelerde sinterlenen BN 5, BN 10, BN 15 ve BN 20 numunelerinin matkapla işlenebilmesi için gerekli enerji miktarı değişimi

BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada, kordiyerit bileşimine farklı oranlarda h-BN ilave edilmiş, bileşimlerin optimum sinterleme süresi tespiti çalışılmış, üretilen numunelerin bazı termal özellikleri ile işlenebilirliği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

1. XRD analiz sonuçları numunelerde ana fazın kordiyerit olduğunu, kordiyerit fazının yanısıra spinel ve amorf fazın da bulunduğunu göstermektedir. Bu fazlarla birlikte h-BN de kompozisyonda yer almakta ve ilave miktarının artışına paralel olarak h-BN pik şiddetinde artış görülmektedir. Ayrıca sinterleme süresinin faz oluşumuna herhangi bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.
2. Mikroyapıda h-BN ilavesinin artması ile sütünsal yapının eş eksenli tanelere dönüştüğü ve yaprakçık şeklinde görülen oluşumların arttığı SEM mikrografları ile tespit edilmiştir. Sinterleme süresinin artışı mikroyapıda önemli bir değişime neden olmamaktadır.
3. Numunelerde h-BN miktarının artması ile toplam pişme küçülmesi azalmış, farklı sinterleme sürelerinde birbirine yakın değerler elde edilmiştir. BN 5 numunesi için 120 dk sinterleme süresinin fazla olduğu düşünülmektedir.
4. Sinterlenmiş numunelerde h-BN ilavesinin artışı ile malzeme yoğunluk değerinin azaldığı ve gözenek miktarı ile su emme miktarının arttığı gözlenmiştir.

5. Spesifik ısı değerleri artan sıcaklıkla parabolik olarak değişim göstermekte ve artmaktadır. BN 5 ve BN 10 numuneleri birbirine benzer özellik sergilemiş, en yüksek C_p değerlerinin 60 dk sinterleme süresinde, en düşük C_p değerlerinin ise 120 dk sinterleme süresinde olduğu tespit edilmiştir.
6. En yüksek termal difüzivite değeri 90 dk süre ile sinterlenen numunelerde elde edilmiştir.
7. BN 5 ve BN 10 numuneleri için en yüksek termal iletkenlik değeri 60 dk sinterleme süresinde iken, BN 15 ve BN 20 numuneleri için en yüksek termal iletkenlik değerleri 120 dk sinterleme süresinde elde edilmiştir. Tüm sinterleme süreleri karşılaştırıldığında ise termal iletkenlik değerleri genel olarak yüksekten düşüğe doğru BN 10, BN 20, BN 15 ve BN 5 şeklinde sıralanmaktadır.
8. Üretilen numunelerde h-BN miktarının artması ile tüm sinterleme sürelerinde sertlik değerleri düşmektedir. En yüksek sertlik değerinin ise 90 dk sinterleme süresi ile üretilen numunelerde olduğu belirlenmiştir.
9. İşlenebilirlik testi sonucunda 90 dk süre ile sinterlenen numunelerde BN 5-BN 10 numunesi ile BN 15-BN 20 numunesi benzer davranışlar sergilemiştir. h-BN miktarının artmasıyla işlenebilirliğin kolaylaştığı görülmüştür. İşlenebilirlik parametre değerleri ve sertlik değerleri göz önünde bulundurulduğunda sertlik değerinin artmasıyla işlenebilirlik zorlaşmaktadır.
10. İşlenebilirlik için gerekli enerji miktarı incelendiğinde tüm kompozisyonlarda en yüksek enerji miktarı 90 dk süre ile sinterlenen numunelerde görülmüştür. Tüm sinterleme süreleri değerlendirildiğinde h-BN miktarındaki artışa bağlı olarak gerekli enerji miktarı azalmaktadır.

6.2. Öneriler

Bu konuda çalışmak isteyen araştırmacılara tavsiyeler aşağıda sıralanmıştır;

1. Kordiyerite farklı katkı maddeleri ilave edilerek, bunların mikroyapı, işlenebilirlik ve termal özellikleri üzerindeki etkisi araştırılabilir.
2. Farklı toz karıştırma yöntemlerinin mikroyapı, işlenebilirlik ve termal özellikleri üzerindeki etkisi araştırılabilir.
3. Farklı sinterleme yöntemleri ile üretim gerçekleştirilerek, yöntemin mikroyapı, işlenebilirlik ve termal özellikleri üzerindeki etkisi araştırılabilir.
4. Farklı sinterleme yöntemlerinde, sıcaklık ve süre parametreleri değiştirilerek bu parametrelerin mikroyapı, işlenebilirlik ve termal özellikleri üzerindeki etkisi araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Camerucci, M.A., Urretavizcaya, G., Cavalieri, A.L., Sintering of cordierite based materials. *Ceramics International*, 29, 159-168, 2003.
- [2] Çelik, O.C., Kordiyerit + Müllit, Kordiyerit + Anortit, Kordiyerit + Anortit + Müllit kompozit refrakterlerinin mikroyapısal incelenmesi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [3] Tareq, R., Akter, N., Azam, M.S., Biochars and biochar composites: low-cost adsorbents for environmental remediation, In *Biochar from biomass and waste*, Chapter: 10, 169-209, 2019.
- [4] Gucci, L., Kiricsi, I., Zeolite supported mono-and bimetallic systems: structure and performance as CO hydrogenation catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 186, 375-394, 1999.
- [5] Akçalıoğlu, N., Bor nitrür nano yapı takviyeli polimer kompozitlerin üretimi ve özelliklerinin araştırılması. Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2019.
- [6] Zalapa-Garibay, M. A., Torres-Torres, D., Arizmendi-Morquecho, A. M., Reyes-López, S. Y., Effect of NiO and MoO₃ addition on the crystallinity and mechanical properties of α -cordierite and β -cordierite in the MgO-Al₂O₃-SiO₂ system. *Results in Physics*, 13, 102227, 1-12, 2019.
- [7] Kırat, G., Fe ve Ni katkılamaının cam-seramik Mg₂Al₄Si₅O₁₈ sistemine etkileri. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [8] Tunç, T., Doğal zeolitten üretilen kordiyeritin karakterizasyonu. Sakarya Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.

- [9] Jankovic- Castvan, I., Lazarevic, S., Tanaskovic, D., Orlovic, A., Petrovic, R., Janackovic Dj., Phase transformation in cordierite gel synthesized by non-hydrolytic sol-gel route. *Ceramics International*, 33, 1263-1268, 2007.
- [10] Kaya V.S., Saniter seramik sektöründe kullanılan refrakter malzemelerin geliştirilmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [11] Karkhanavala, M.D., Hummel, F.A., The polymorphism of cordierite. *Journal of the American Ceramic Society*, 36 (12), 389-392, 1953.
- [12] Ramezani, A., Emami, S.M., Nemat, S., Reuse of spent FCC catalyst, waste for synthesis of cordierite and cordierite-mullite ceramics. *Journal of Hazardous Materials*, 338, 177-185, 2017.
- [13] Ogiwara, T., Noda, Y., Shoji, K., Kimura, O., Solid state synthesis and its characterization of high density cordierite ceramics using fine oxide powders. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 118 (3), 246-249, 2010.
- [14] Tunç, T., Demirkıran, A.Ş., The effects of mechanical activation on the sintering and microstructural properties of cordierite produced from natural zeolite. *Powder Technology*, 260, 7-14, 2014.
- [15] Gökçe, H., Doğal hammaddelerden kordiyerit seramiklerinin geliştirilmesi ve karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2002.
- [16] Lao, X., Xu, X., Jiang, W., Liang, J., Miao, L., Wu, Q., Influences of impurities and mineralogical structure of different kaolin minerals on thermal properties of cordierite ceramics for high-temperature thermal storage. *Applied Clay Science*, 187, 105485, 1-9, 2020.
- [17] Mathur, S., Kaolin flotation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 256, 153-158, 2002.
- [18] Yılmaz, A., Kuşcu, M., Manyezit yatakların oluşumu, sınıflandırılması, kullanım alanları ve kalite sınıflandırılması. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28 (1), 65-72, 2012.
- [19] Yürüyen, S., Talk-Kaolen-Alümina seramik sisteminde kordiyerit oluşumuna mekanik aktivasyonun etkisi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.

- [20] <https://www.europhysicsnews.org/highlights/vol-42-no-4-highlights/270-flexibility-and-phase-transitions-in-zeolite-frameworks-vol-42-no-4.>, Erişim Tarihi :08.09.2020
- [21] Demir, H., Polat, E., Zeolit (Klinoptilolit) ve tarımda kullanımı. Hasad, 221, 54-59, 2003.
- [22] Gülen, J., Zorbay, F., Arslan, S., Zeolitler ve kullanım alanları. Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi, 2 (1), 63-68, 2012.
- [23] Demirkıran, A.Ş., Porselen üretiminde kuvars yerine zeolit ilavesi etkisinin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi, 2006.
- [24] Oliveira, F.C.A., Fernandes, J.C., Mechanical and thermal behaviour of cordierite-zirconia composites. Ceramics International, 28, 79-91, 2002.
- [25] Zum Gahr, K.H., Neumann, P., Oscillating sliding wear of cordierite glass and ceramic in liquid media. Wear, 203-204, 107-118, 1997.
- [26] Bejjiaoui, R., Benhammou, A., Nibou, L., Tanouti, B., Bonnet, J.P., Yaacoubi, A., Ammar, A., Synthesis and characterization of cordierite ceramic from Moroccan stevensite and andalusite. Applied Clay Science, 49, 336-340, 2010.
- [27] Ozel, E., Kurama, S., Effect of the processing on the production of cordierite-mullite composite. Ceramics International, 36, 1033-1039, 2010.
- [28] Kumar, M.S., Elayaperumal, A., Senguttuvan, G., Zirconia's characteristic influence on cordierite mechanical properties. Journal of Ovonic Research, 7 (5), 99-106, 2011.
- [29] Kuscer, D., Bantan, I., Hrovat, B., Malic, B., The microstructure, coefficient of thermal expansion and flexural strength of cordierite ceramics prepared from alumina with different particle sizes. Journal of the European Ceramic Society, 37 (2), 739-746, 2017.
- [30] <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=c3cef4d2b4e449d5b3fd90461eca30b6.>, Erişim Tarihi: 01.06.2020.
- [31] Owate, I.O., Freer, R., The electrical properties of some cordierite glass ceramics in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂. Journal of materials science, 25, 5291-5297, 1990.

- [32] Obradovic, N., Filipovic, S., Dordevic, N., Kosanovic, D., Markovic, S., Pavlovic, V., Olcan, D., Djordjevic, A., Kachlik, M., Maca, K., Effects of mechanical activation and two-step sintering on the structure and electrical properties of cordierite-based ceramics. *Ceramics International*, 42, 13909-13918, 2016.
- [33] http://www.ferroceramic.com/Cordierite_table.htm., Erişim Tarihi: 01.06.2020
- [34] El-Shennawi, A.W.A., Morsi, M.M., Abdel-Hameed, S.A.M., Effect of flüoride nucleating catalysts on crystallization of cordierite from modified basalt-based glasses. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 1829-1835, 2007.
- [35] Menchi, A.M., Scian, A.N., Mechanism of cordierite formation obtained by the sol-gel technique. *Materials Letters*, 59, 2664-2667, 2005.
- [36] Lee, J.D., Properties of flux-grown cordierite single crystals. Georgia Institute of Technology, Doctoral dissertation, 1975.
- [37] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5070>., Erişim Tarihi: 03.06.2020.
- [38] Wu, J., Lu, C., Xu, X., Wang, D., Zhang, Y., Zhou, Y., Preparation and characterization of cordierite ceramic from coal series kaolin for electronic application. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 55, 943-952, 2019.
- [39] Azin, N.J., Camerucci, M.A., Cavalieri, A.L., Crstallisation of non-stoichiometric cordierite glasses. *Ceramics International*, 31, 189-195, 2005.
- [40] Mongkolkachit, C., Aungkavattana, P., Gosuphan, W., Wasanapiarnpong, T., Development of cordierite honeycomb ceramics using cordierite waste. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 18, 22, 222017, 2011.
- [41] Benhammou, A., El Hfiane, Y., Nibou, L., Yaacoubi, A., Soro, J., Smith, A., Bonnet, J.P., Tanouti, B., Mechanical behavior anda ultrasonic non-destructive characterization of elastic properties of cordierite-based ceramic. *Ceramics International*, 39, 21-27, 2013.
- [42] Gökçe, H., Ağaoğulları, D., Öveçoğlu, M.L., Duman, İ., Boyraz, T., Characterization of microstructural and thermal properties pf steatite/cordierite ceramics prepared by using natural raw materials. *Journal of the Eurpean Ceramic Society*, 31, 2741-2747, 2011.

- [43] Sembiring, S., Simanjuntak, W., Situmeang, R., Riyanto, A., Karo-Karo, P., Effect of alumina addition on the phase transformation and crystallisation properites of refractory cordierite prepared from amorphous rice husk silica. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 5, 186-192, 2017.
- [44] Perevislov, S.N., Structure, properties, and applications of graphite-like hexagonal boron nitride. *Refractories anda Industrial Ceramics*, 60 (3), 291-295, 2019.
- [45] Miyashiro, F., Iwase, N., Tsuge, A., Ueno, F., Nakahashi, M., Takahashi, T., High thermal conductivity aluminum nitrid ceramic substrates and packages. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 13 (2), 313-319, 1990.
- [46] Dean, C. R., Young, A. F., Meric, I., Lee, C., Wang, L., Sorgenfrei, S., Watanabe K., Taniguchi, T., Kim, P., Shepard, K.L., Hone, J., Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature nanotechnology*, 5 (10), 722-726, 2010.
- [47] <https://www.samaterials.com/content/333-what-are-the-ceramic-substrate-materials-used-in-electronicpackaging#:~:text=Currently%2C%20there%20are%20four%20main,a%20omposite%20substrate%3B%20ceramic%20substrates.>, Erişim Tarihi: 08.09.2020.
- [48] Junior, A.F., Shanafield, D.J., Thermal conductivity of polycrtstalline aluminum nitride (AlN) ceramics. *Ceramica*, 50, 247-253, 2004.
- [49] Kızıllırmak, E.V., Seydişehir alüminasından alüminyum nitrür toz üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2002.
- [50] Balmain, W. H., Bemerkungen über die Bildung von Verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und gewissen Metallen. *Journal für Praktische Chemie*, 27 (1), 422-430, 1842.
- [51] Haubner, R., Wilhelm, M., Weissenbacher, R., Lux, B., Boron nitrides-properties, synthesis and applications. In *High Performance Non-Oxide Ceramics II*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1-45, 2002.
- [52] Watanabe, K., Taiguchi, T., Hexagonal boron nitride as a new ultraviolet luminescent material and its application. *Int. j. Appl. Technol.*, 8 (5), 977-989, 2011.

- [53] Duan, X., Yang, Z., Chen, L., Tian, Z., Cai, D., Wang, Y., Jia, D., Zhou, Y., Review on the properties of hexagonal boron nitride matrix composite ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 36 (15), 3725-3737, 2016.
- [54] Kim, K.K., Kim, M.S., Lee, Y.H., A new horizon for hexagonal boron nitride film. *Journal of the Korean physical society*, 64 (10), 1605-1616, 2014.
- [55] Kaftanoğlu, B., Dökmetaş, N., An environmentally friendly method of cutting and forming of materials by boron nitride coated tools. *Int. J. Sustainable Manufacturing*, 3 (2), 143-155, 2014.
- [56] Doğrul, F., Dinamik/Termokimyasal yöntemle h-BN seramik tozu üretimi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2018.
- [57] Ertuğ, B., Powder preparation, properties and industrial applications of hexagonal boron nitride, *Sintering Applications*, Chapter: 2, 33-54, 2013.
- [58] Eichler, J., Uibel, K., Lesniak, C., Boron nitride (BN) and boron nitride composites for applications under extreme conditions. *Advances in Science and Technology*, 65, 61-69, 2010.
- [59] Wang, J., Ma, F., Liang, W., Sun, M., Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures. *Materials Today Physics*, 2, 6-34, 2017.
- [60] Eichler, J., Lesniak, C., Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 1105-1109, 2008.
- [61] Büyük, B., Tuğrul, A.B., Addemir, A.O., Ay, N., Gamma attenuation behavior of h-BN and h-BN-TiB₂ composites. *Acta Physica Polonica A*, 125 (2), 420-422, 2013.
- [62] Acarkan, N., Bor ürün çeşitleri ve kullanım alanları, Researchgate, 2015.
- [63] Çamurlu, H.E., Carbotermic production of hexagonal boron nitride. Middle East Technical University, The Graduate School Of Natural And Applied Sciences, Department of Metallurgical And Materials Engineering, Ph. D., Thesis 2006.
- [64] Kırsever, D., Seramik parlatmak atıklarının yalıtım malzemesi olarak kullanılabilirliği. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi, 2018.

- [65] Kim, Y., Kang, S., The thermal properties of cordierite/diopside composites fabricated by glass-ceramics process for LED packages. *Ceramics International*, 39, S619-S622, 2013.
- [66] Mukherjee, D.P., Das, S.K., Synthesis and characterization of machinable glass-ceramics added with B_2O_3 . *Ceramics International*, 40 (8), 12459-12470, 2014.
- [67] Güven, B., Bazaltlardan işlenebilir cam-seramik malzeme üretim imkanlarının araştırılması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2017.
- [68] Cai, D., Yang, Z., Duan, X., He, P., Wang, S., Yuan, J., Rao, J., Jia, D., Zhou, Y., Inhibiting crystallization mechanism of h-BN on α -cordierite in BN-MAS composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 36, 905-909, 2016.
- [69] Hamzawy, E.M., El-Kheshen, A.A., Zawrah, M.F., Densification and properties of glass/cordierite composites. *Ceramics International*, 31, 383-389, 2005.
- [70] Son, M. A., Chae, K. W., Kim, J. S., Kim, S. H., Crystal Structure and Thermal Expansion Coefficient of Cordierite Honeycomb Ceramics. *Physica Status Solidi A*, 216 (4), 1700994, 2019.
- [71] Bukhari, M.Z., Hashmi, M.S.J., Brabazon, D., The effects of sintering parameter to the microstructure and thermal properties of CuSiC composite for electronic packaging application. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 7 (5), 350-365, 2013.
- [72] Wu, J., Leng, G., Xu, X., Li, K., Lao, X., Zhou, C., In-situ synthesis of a cordierite-andalusite composite for solar thermal storage. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 108, 9-16, 2013.
- [73] Cai, D., Yang, Z., Duan, X., Zhang, Q., Li, Q., Li, Q., Sun, Y., Jia, D., Zhou, Y., Influence of sintering pressure on the crystallization and mechanical properties of BN-MAS composite ceramic. *Journal of Materials Science*, 51 (5), 2292-2298, 2016.
- [74] Lao, X., Xu, X., Jiang, W., Liang, J., Liu, J., Effect of excess MgO on microstructure and thermal properties of cordierite ceramics for high-temperature thermal storage. *Ceramics International*, 45, 22264-22272, 2019.

- [75] Chaves, F.R., Gois, J.C., Research on the specific heat capacity of PBX formulations based on RDX. *Journal of Aerospace Technology and Management*, 8 (3), 352-356, 2016.
- [76] Li, Q., Yang, Z., Miao, Y., Liang, B., Cai, D., Wang, S., Duan, X., Jia, D., Zhou, Y., Effect of the BN content on the thermal shock resistance and properties of BN/SiO₂ composites fabricated from mechanically alloyed SiBON powders. *RSC Advances*, 7, 48994-49003, 2017.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : **Caner TEKİN**

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2021
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2018
Lise	Canip Baysal Anadolu Lisesi	2012

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2020-Halen	Algotrio Kimya San. Ve Tic. A.Ş.	Ar-Ge Mühendisi
2020	Borsa İstanbul Recepbey Mesleki Ve Teknik Anadolu Lisesi	Öğretmen

YABANCI DİL

İngilizce

ESERLER

1. 1st International Palandöken Scientific Research Congress- “Synthesis and characterization of pressureless sintered cordierite-based/h-BN composites”