

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

**Fe VE Ni KATKILAMASININ CAM-SERAMİK**  
**Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> SİSTEMİNE ETKİLERİ**

**GÖKHAN KIRAT**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**MALATYA**  
**HAZİRAN - 2013**

Tezin Başlığı : **Fe ve Ni Katkılamasının Cam-Seramik  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  Sistemine Etkileri**

Tezi Hazırlayan : **Gökhan KIRAT**

Sınav Tarihi : **20/06/2013**

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Sınav Jürisi Üyeleri;**

**Tez Danışmanı:** **Prof. Dr. Mehmet Ali AKSAN** .....

İnönü Üniversitesi

**Prof. Dr. M. Eyyuphan YAKINCI** .....

İnönü Üniversitesi

**Prof. Dr. Ali BAYRI** .....

İnönü Üniversitesi

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı:

.....

**Prof. Dr. Mehmet ALPASLAN**

Enstitü Müdürü

## ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**Fe ve Ni Katkılamasının Cam-Seramik  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  Sistemine Etkileri**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Gökhan KIRAT

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## Fe VE Ni KATKILAMASININ CAM-SERAMİK Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> SİSTEMİNE ETKİLERİ

Gökhan KIRAT

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Ana Bilim Dalı

76 + x sayfa

2013

Danışman: Prof. Dr. M. Ali AKSAN

Bu çalışmada, Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> (kordiyerit), Mg<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> (0<x≤2) ve Mg<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> (0<x≤2) örnekleri ark eritme yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Elde edilen amorf numuneler, uygun şartlarda ısıl işlemlere tabi tutularak cam-seramik forma dönüştürülmüştür. Cam-seramik numunelerin yapısal, elektriksel ve manyetik özellikleri XRD, SEM-EDX, ε-f, X<sub>C</sub>-f, M-T, M-H ölçümleri ile belirlenmiştir.

XRD ve SEM-EDX analizleri, bütün numunelerde çok fazlı bir yapının olduğunu ortaya koymuştur. Kordiyeritin manyetik olmayan bir materyal olduğu beklenmesine rağmen, düşük sıcaklıklarda bir ferri/ferrromanyetik sinyal gözlenmiştir. Fe ve Ni katkılanan numunelerde tamamen ferromanyetik davranış elde edilmiştir. Ancak, sadece x=2.0-Fe katkılı numune bir yapısal geçişten dolayı antiferromanyetik davranış sergilemiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kordiyerit, Ark Eritme, Cam-Seramikler, Manyetizma, Ferrimanyetizma, Spineller



## ABSTRACT

M. Sc. Thesis

### THE EFFECTS OF Fe AND Ni SUBSTITUTIONS ON THE GLASS-CERAMIC $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ SYSTEM

Gökhan KIRAT

Inonu University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics

76 + x pages

2013

Supervisor: Prof. Dr. M. Ali AKSAN

In this study,  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  (cordierite),  $Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$  ( $0 < x \leq 2$ ) and  $Mg_{2-x}Fe_xAl_4Si_5O_{18}$  ( $0 < x \leq 2$ ) samples were fabricated using arc-melting technique. The obtained amorphous samples were converted to the glass-ceramic form by heat treatments under suitable conditions. The structural, electrical and magnetic properties of the glass-ceramic samples were investigated by means of XRD, SEM-EDX,  $\epsilon$ - $f$ ,  $X_C$ - $f$ , M-T, M-H.

XRD and SEM-EDX analysis showed a multiphase structure in all the samples. Although the cordierite is expected to be a non-magnetic material, a ferri/ferromagnetic signal was observed at low temperatures. The samples that substituted Fe and Ni were exhibited ferromagnetic behavior. But, the  $x=2.0$ -Fe substituted sample exhibited an antiferromagnetic behavior due to the structural transition.

**Keywords:** Cordierite, Arc Melting, Glass-Ceramics, Magnetism, Ferrimagnetism, Spinels

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması İnönü Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi 2012/189 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiş olup bu projenin maddi olanakları kullanılmıştır.

Yüksek lisans eğitiminin ders aşamasından başlayarak tez çalışmasının bitimine kadar her aşamada bana rehberlik ve yardım eden, danışman hocam Sayın **Prof. Dr. Mehmet Ali AKSAN'** a

Her türlü bilgi ve deneyimlerini benimle esirgmeden paylaşan ve bütün deneylerim için gerekli altyapıyı sağlayan değerli hocam Sayın **Prof. Dr. M. Eyyuphan YAKINCI'** ya

Dielektrik katsayısı ölçümlerinde yardımını esirgemeyen, Gazi Üniversitesi Fizik Bölümünden Sayın **Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU'** ya

XRD analizlerinin yorumlanmasında yardımını esirgemeyen ve kaynak olarak kullandığım birçok dökümana ulaşmamı sağlayan, İspanya, Zaragoza Üniversitesinden Sayın **Arş. Grv. Shahed RASEKH'** e

Manyetizma konusundaki bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan Sayın **Öğr. Grv. H. Gökhan BAKIR'** a

Bütün analizlerimi gerçekleştiren İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi (İBTAM) çalışanlarına, Her türlü bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan Süperiletkenlik Araştırma Grubu Hocalarıma,

Geç saatlere kadar süren çalışmalarımda sabır gösteren, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen sevgili annem **Azize KIRAT** ve babam **Osman KIRAT'** a

teşekkür ederim.

**Gökhan KIRAT**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SEMBOLLER.....	x
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. CAMLAR VE CAM-SERAMİKLER.....</b>	<b>3</b>
2.1. Camlar.....	3
2.2. Cam-Seramikler.....	5
2.3. Camlarda Faz Dönüşümleri.....	6
2.3.1. Camların Kristalleşmesi.....	7
2.4. Çekirdeklenme.....	8
2.4.1. Homojen Çekirdeklenme.....	8
2.4.2. Heterojen Çekirdeklenme.....	8
2.5. Camlarda Faz Ayrışması.....	9
2.6. Cam-Seramiklerin Özellikleri.....	10
<b>3. KORDİYERİT (Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>).....</b>	<b>11</b>
3.1. Kordiyeritin Uygulama Alanları.....	11
3.2. MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (MAS) Sistemi.....	14
3.3. Kordiyeritin Sinterleme Davranışı.....	17
3.4. Kordiyeritin Kristal Yapısı.....	18
3.5. Kordiyeritin Polimorfları.....	20
3.6. Düzensizlik (Distorsiyon) İndeksi Parametresi (Δ).....	21
3.7. Kordiyeritin Özellikleri.....	22
3.7.1. Mekanik Özellikleri.....	23
3.7.2. Elektriksel Özellikleri.....	23
3.7.3. Isıl Özellikleri.....	24
<b>4. MANYETİZMA.....</b>	<b>26</b>
4.1. Temel Parametreler.....	26
4.2. Maddelerin Manyetik Sınıflandırılması.....	27
4.2.1. Diyamanyetizma.....	27
4.2.2. Paramanyetizma.....	28
4.2.3. Ferromanyetizma.....	30
4.2.4. Antiferromanyetizma.....	33

4.2.5.	Ferrimanyetizma.....	34
4.2.5.1.	Spineller.....	35
<b>5.</b>	<b>MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>36</b>
5.1.	Örneklerin Hazırlanması.....	36
5.2.	Isıl İşlemler.....	36
5.3.	X-Işını Kırınımı Analizleri (XRD).....	37
5.4.	Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri.....	37
5.5.	Manyetizasyon Ölçümleri (M-H, M-T).....	37
5.6.	Dielektrik Sabiti ve Kapasitif Direnç Ölçümleri ( $\epsilon$ - $f$ , $X_C$ - $f$ ).....	38
<b>6.</b>	<b>DENEYSEL SONUÇLAR.....</b>	<b>39</b>
6.1.	XRD Sonuçları.....	39
6.1.1.	Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> Numunesine Ait XRD Sonuçları.....	39
6.1.2.	Mg <sub>2-x</sub> Ni <sub>x</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> (0.0≤x≤2.0) Sistemine Ait XRD Sonuçları.....	40
6.1.3.	Mg <sub>2-x</sub> Fe <sub>x</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> (0.0≤x≤2.0) Sistemine Ait XRD Sonuçları.....	43
6.2.	SEM Sonuçları.....	46
6.2.1.	Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> Numunesine Ait SEM Sonuçları.....	46
6.2.2.	Mg <sub>2-x</sub> Ni <sub>x</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> (0.0≤x≤2.0) Sistemine Ait SEM Sonuçları.....	48
6.2.3.	Mg <sub>2-x</sub> Fe <sub>x</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> (0.0≤x≤2.0) Sistemine Ait SEM Sonuçları.....	51
6.3.	Manyetizasyon Ölçüm Sonuçları.....	55
6.3.1.	Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> Numunesine Ait Manyetizasyon Ölçümleri.....	55
6.3.2.	Mg <sub>2-x</sub> Ni <sub>x</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> (0<x≤2.0) Sistemine Ait Manyetizasyon Ölçümleri.....	59
6.3.3.	Mg <sub>2-x</sub> Fe <sub>x</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> (0<x≤2.0) Sistemine Ait Manyetizasyon Ölçümleri.....	62
6.4.	Dielektrik Sabiti Ölçüm Sonuçları.....	65
6.5.	Kapasitif Direnç Ölçüm Sonuçları.....	66
<b>7.</b>	<b>SONUÇ VE YORUM.....</b>	<b>67</b>
7.1.	XRD Analizleri.....	67
7.2.	SEM Analizleri.....	67
7.3.	Manyetizasyon Analizleri.....	68
7.4.	Dielektrik Sabiti ve Kapasitif Direnç Analizleri.....	69
<b>8.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>70</b>
	Özgeçmiş.....	76

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	(a) Kristal yapı, (b) camsı (amorfl) yapı.....	3
Şekil 2.2.	Camlaşma özelliği gösteren bir malzemelerin hacim-sıcaklık grafiği.....	4
Şekil 2.3.	Silisyum oksijen tetrahedralinin (a) üstten görünümü (b) şematik görünümü.....	5
Şekil 2.4.	Camdan cam-seramik oluşumu: (a) Çekirdek oluşumu, (b) çekirdek üzerinden kristal büyümesi, (c) cam-seramik malzemenin mikroyapısı .....	6
Şekil 2.5.	Camlarda faz dönüşümleri.....	7
Şekil 2.6.	Katı alt tabaka üzerinde çekirdek oluşumu.....	9
Şekil 3.1.	Doğal kordiyerit kristalleri.....	11
Şekil 3.2.	Katalitik konvertör.....	12
Şekil 3.3.	Kordiyeritin MgO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> sistemindeki konumu.....	15
Şekil 3.4.	MgO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> denge diyagramı bağ üçgenleri.....	16
Şekil 3.5.	Kordiyeritin kristal yapısında bulunan tabakalar: (a) AlO <sub>4</sub> tetrahedrali (b) SiO <sub>4</sub> tetrahedrali (c) MgO <sub>6</sub> oktahedrali.....	18
Şekil 3.6.	Kordiyeritin kristal yapısı.....	19
Şekil 3.7.	Kordiyerite ait taramalı elektron mikroskopu (SEM) fotoğrafları.....	19
Şekil 3.8.	Düzensizlik (distorsiyon) indeksi parametresinin XRD deseninden belirlenmesi.....	22
Şekil 3.9.	Hekzagonal kordiyerite'e ait sıcaklık-ısı genleşme grafiği.....	24
Şekil 3.10.	Kordiyeritin ısı genleşme anizotropisi.....	25
Şekil 4.1.	Elektronun kendi eksenini etrafında dönmesi ile oluşan manyetik alan.....	26
Şekil 4.2.	Diyamanyetizmanın manyetizasyon eğrileri; a) <i>M-H</i> ve b) $\chi -T$ eğrisi.....	28
Şekil 4.3.	Paramanyetik malzemede dış manyetik alana bağlı olarak spin yönelimleri: (a) Normal durum, (b) dış manyetik alan uygulandığında oluşacak durum ve (c) manyetik alan kaldırıldığında oluşacak durum.....	29
Şekil 4.4.	Paramanyetik bir malzemede a) <i>M-H</i> ( $T_1 < T_2 < T_3$ ), b) $\chi -T$ ve c) $1/\chi -T$ eğrileri.....	29
Şekil 4.5.	(a) Domain yapısı ve (b) domain duvarı.....	31
Şekil 4.6.	Bir ferromanyetik malzemenin manyetizasyon eğrileri: a) <i>M-H</i> eğrisi ( $T_1 < T_c \leq T_2 < T_3$ ), b) $\chi -T$ eğrisi ve c) $1/\chi -T$ eğrisi.....	32
Şekil 4.7.	Histeresiz eğrisi.....	32
Şekil 4.8.	Bir antiferromanyetik malzemenin manyetizasyon eğrileri: a) <i>M-H</i> eğrisi ( $T_1 < T_2 \leq T_N < T_3$ ), b) $\chi -T$ eğrisi ve c) $1/\chi -T$ eğrisi.....	33
Şekil 4.9.	Ferrimanyetik maddelerde spin örgüsü.....	34
Şekil 4.10.	Bir ferrimanyetik malzemenin manyetizasyon eğrileri: a) <i>M-H</i> eğrisi ( $T_1 < T_c < T_2$ ), b) $\chi -T$ eğrisi ve c) $1/\chi -T$ eğrisi.....	34
Şekil 4.11.	(a) Spinel yapıya ait birim hücre, (b) oktahedral yapı ve (c) tetrahedral yapı.....	35

Şekil 6.1.	Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> numunesine ait cam ve farklı sıcaklık ve sürede ısıtılma işlemi görmüş numunelerin XRD grafikleri.....	40
Şekil 6.2.	Mg <sub>2-x</sub> Ni <sub>x</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> (0≤x≤2) sistemine ait 1300 °C’ de 48 saat ısıtılma işlemi görmüş numunelerin XRD grafikleri.....	41
Şekil 6.3.	Mg <sub>2-x</sub> Ni <sub>x</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> (0≤x≤2) sistemine ait 1300 °C’de 72 saat ısıtılma işlemi görmüş numunelerin XRD grafikleri.....	42
Şekil 6.4.	Ni <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> numunesine ait 1300 °C’ de 48 saat ve 72 saat ısıtılma işlemi görmüş numunelerin XRD grafikleri.....	43
Şekil 6.5.	Mg <sub>2-x</sub> Fe <sub>x</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> (0≤x≤2) sistemine ait 1300 °C’ de 48 saat ısıtılma işlemi görmüş numunelerin XRD grafikleri.....	44
Şekil 6.6.	Mg <sub>2-x</sub> Ni <sub>x</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> (0≤x≤2) sistemine ait 1300 °C’ de 72 saat ısıtılma işlemi görmüş numunelerin XRD grafikleri.....	45
Şekil 6.7.	Fe <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> numunesine ait 1300 °C’ de 48 saat ve 72 saat ısıtılma işlemi görmüş numunelerin XRD grafikleri.....	46
Şekil 6.8.	1300 °C’ de a) 24 saat (2500 büyütme), b) 24 saat (5000 büyütme) c) 48 saat (2500 büyütme), d) 48 saat (5000 büyütme) e) 72 saat (5000 büyütme), f) 72 saat (40000 büyütme) ısıtılma işlemi uygulanan Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> numunesine ait SEM fotoğrafları.....	47
Şekil 6.9.	Mg <sub>2-x</sub> Ni <sub>x</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> sistemine ait 1300 °C’ 48 saat ısıtılma işlemi uygulanan a) x=0.2, b) x=0.2 c) x=0.5, d) x=0.5 e) x=1.0, f) x=1.0, g) x=1.5, h) x=1.5-Ni katkılı numunelerin SEM fotoğrafları.....	49
Şekil 6.10.	Mg <sub>2-x</sub> Ni <sub>x</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> sistemine ait 1300 °C’ de 72 saat ısıtılma işlemi uygulanan a) x=0.2, b) x=0.2 c) x=0.5, d) x=0.5 e) x=1.0, f) x=1.0, g) x=1.5, h) x=1.5-Ni katkılı numunelerin SEM fotoğraflar.....	50
Şekil 6.11.	1300 °C’ de a) 48 saat (10000 büyütme), b) 48 saat (40000 büyütme) c) 72 saat (10000 büyütme), d) 72 saat (40000 büyütme) ısıtılma işlemi uygulanan Ni <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> numunelerine ait SEM fotoğrafları.....	51
Şekil 6.12.	Mg <sub>2-x</sub> Fe <sub>x</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> sistemine ait 1300 °C’ 48 saat ısıtılma işlemi uygulanan a) x=0.2, b) x=0.2, c) x=0.5, d) x=0.5 e) x=1.0, f) x=1.0 g) x=1.5, h) x=1.5-Fe katkılı numunelerin SEM fotoğrafları.....	52
Şekil 6.13.	Mg <sub>2-x</sub> Fe <sub>x</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> sistemine ait 1300 °C’ 72 saat ısıtılma işlemi uygulanan a) x=0.2, b) x=0.2, c) x=0.5, d) x=0.5 e) x=1.0, f) x=1.0 g) x=1.5, h) x=1.5-Fe katkılı numunelerin SEM fotoğrafları.....	53
Şekil 6.14.	Fe <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> numunesine ait 1300 °C’ de a) 48 saat (2500 büyütme), b) 48 saat (5000 büyütme), c) 72 saat (2500 büyütme) ve d) 72 saat (5000 büyütme) ısıtılma işlemi uygulanan numunelerin SEM fotoğrafları.....	55
Şekil 6.15.	1300 °C’ de 48 saat ısıtılma işlemi uygulanan Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> numunesinin (a) M-T (b)300 K’de M-H , 72 saat ısıtılma işlemi uygulanan Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> numunesinin (c) M-T (d) 300 K’de M-H eğrileri.....	56

Şekil 6.16.	1300 °C' de 72 saat ısıtım işlemi uygulanan $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ numunesinin (a) 1000 Oe (b) 5000 Oe (c) 10000 Oe manyetik alan altında alınmış M-T eğrileri.....	57
Şekil 6.17.	1300 °C' de 72 saat ısıtım işlemi uygulanan MgO numunesinin (a) M-T (b) 300 K'de M-H, 72 saat ısıtım işlemi uygulanan $MgAl_2O_4$ numunesinin (c) M-T (d) 300 K'de M-H eğrileri .....	58
Şekil 6.18.	1300 °C' de 72 saat ısıtım işlemi uygulanan $Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$ numunesinin x=0.2 katkı (a) M-T (b) M-H eğrileri, x=0.5 katkı (c) M-T (d) M-H eğrileri, x=1.0 katkı (e) M-T (f) M-H eğrileri, x=1.5 katkı (g) M-T (h) M-H eğrileri.....	60
Şekil 6.19.	1300 °C' de 48 saat ısıtım işlemi uygulanan $Ni_2Al_4Si_5O_{18}$ numunesinin (a) M-T (b) M-H , 72 saat ısıtım işlemi uygulanan $Ni_2Al_4Si_5O_{18}$ numunesinin (c) M-T (d) M-H eğrileri.....	61
Şekil 6.20.	1300 °C' de 72 saat ısıtım işlemi uygulanan $Mg_{2-x}Fe_xAl_4Si_5O_{18}$ numunesinin x=0.2 katkı (a) M-T (b) M-H eğrileri, x=0.5 katkı (c) M-T (d) M-H eğrileri, x=1.0 katkı (e) M-T (f) M-H eğrileri, x=1.5 katkı (g) M-T (h) M-H eğrileri.....	63
Şekil 6.21.	1300 °C' de 48 saat ısıtım işlemi uygulanan $Fe_2Al_4Si_5O_{18}$ numunesinin (a) M-T (b) M-H, 72 saat ısıtım işlemi uygulanan $Ni_2Al_4Si_5O_{18}$ numunesinin (c) M-T (d) M-H eğrileri.....	64
Şekil 6.22.	(a) $Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$ ( $0 \leq x \leq 2$ ) kompozisyonuna ait dielektrik sabiti ölçümleri (b) $Mg_{2-x}Fe_xAl_4Si_5O_{18}$ ( $0 \leq x \leq 2$ ) kompozisyonuna ait dielektrik sabiti ölçümleri.....	65
Şekil 6.23.	(a) $Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$ ( $0 \leq x \leq 2$ ) kompozisyonuna ait kapasitif direnç ölçümleri (b) $Mg_{2-x}Fe_xAl_4Si_5O_{18}$ ( $0 \leq x \leq 2$ ) kompozisyonuna ait kapasitif direnç ölçümleri.....	66

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	MgO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> üçlü sisteminde kordiyerit bölgesini saran ötektik noktalar.....	17
Çizelge 3.2.	Kordiyeritin α- ve β-kararlı poliformları.....	20
Çizelge 3.3.	Kordiyeritin mekanik özellikleri.....	23
Çizelge 3.4.	Kordiyeritin elektriksel özellikleri.....	24
Çizelge 3.5.	Kordiyeritin ısı özellikleri.....	25



## SEMBOLLER

$T_g$	Cam geçiş sıcaklığı
MAS	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
$\Delta$	Düzensizlik (Distorsiyon) İndeksi Parametresi
$\epsilon$	Dielektrik sabiti
$\Omega$	Ohm
$\alpha$	Isıl genleşme katsayısı
M	Manyetik Moment
H	Manyetik Alan
$\chi$	Manyetik Alınganlık
T	Sıcaklık
C	Curie sabiti
$\theta$	Weiss sabiti
$T_c$	Curie sıcaklığı
$M_S$	Doyum manyetizasyonu
$M_R$	Kalıcı manyetizasyon
$H_c$	Koersivite
$T_N$	Neel sıcaklığı
XRD	X-Işını Kırınımı Analizi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi
$f$	Frekans
$X_C$	Kapasitif direnç
V	Volt
kHz	Kilo Hertz
MHz	Mega Hertz

## 1. GİRİŞ

Cam-seramikler uygun bileşime sahip camların kontrollü kristalizasyonu ile elde edilen çok kristalli malzemelerdir. Kontrollü kristalizasyon işlemi çekirdeklenme ve çekirdek büyütme aşamalarından oluşmaktadır. Modern bilim ve teknolojinin gelişmesiyle teknolojik uygulamalar için üstün özellikli materyallere ihtiyaç duyulmuştur. Cam-seramikler, camlara ve klasik seramiklere kıyasla yüksek mekanik mukavemet ve darbe direnci özellikleri göstermektedir. Ayrıca cam-seramikler, sertlik, kimyasal kararlılık, aşınma direnci, oksidasyona ve yüksek sıcaklığa dayanım, optik özelliklerinin yanı sıra elektriksel özelliklerinden dolayı elektronik yalıtım, fırın üstleri, mutfak eşyaları, dişçilik ve vücut protezleri gibi günlük hayatta aktif bir biçimde kullanılmaktadır. Cam-seramiklerin özellikleri, başlangıç cam bileşimlerine, oluşan kristal fazlarına ve kalıntı (safsızlık) cam fazlarına bağlı olarak değişir. Uygulan ısı işlemler sonucu ince taneli bir yapının oluşması, mekanik özelliklerinin camlardan daha üstün olmasının en önemli sebebidir.

$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  (kordiyerit) cam-seramikleri  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  üçlü sisteminde ( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ) stokiometrik formülü ile ifade edilir. Düşük termal genişleme katsayısı, yüksek termal şok dayanımı, düşük dielektrik sabiti, yüksek elektriksel direnci, yüksek kimyasal ve mekanik kararlılığı gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda büyük bir ilgi odağı haline gelmiştir.[21-23] Kordiyerit özellikle düşük termal genişleme katsayısına sahip olduğundan dolayı yüksek termal şok dayanımı gerektiren uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bunun dışında ise ses yalıtım malzemesi olarak, fırın yapı malzemesi olarak, otomobillerde katalitik konvertör altlıkları olarak, mikrodalga ısı ve elektromagnetik dalga absorplama elamanı olarak, termoelektrik dönüşüm malzemelerinde, yarıiletkenlerde altlık olarak ve buna benzer birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır.

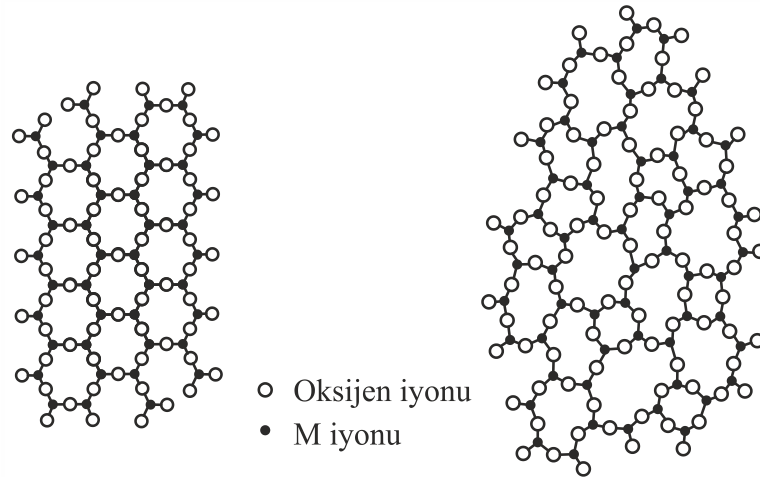
Bütün bu üstün özelliklerine rağmen yüksek saflıkta kordiyerit üretimi oldukça zor ve yüksek sıcaklıklarda ısı işlem gerektiren bir süreçtir. Kordiyerit üretimde oluşacak olası safsızlık fazları kordiyeritin birçok özelliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle kordiyerit üretiminde kullanılacak yöntem oldukça önemlidir.

Bu çalışmada kordiyerit cam-seramiklerinin, daha önce kullanılan yöntemlerden farklı olarak ark eritme (arc melting) yöntemi ile cam formda üretilip uygun ısıl işlem programı ile cam-seramik forma dönüştürülerek, yaptığımız litaratür taraması sonucunda daha önce geniş bir şekilde ele alınmadığını tespit ettiğimiz manyetik özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Ayrıca demir ve nikelin kordiyeritin gerek yapısal gerekse manyetik özellikleri üzerine olan etkilerinin de incelenmesi amaçlanmıştır.

## 2. CAMLAR VE CAM-SERAMİKLER

### 2.1. Camlar

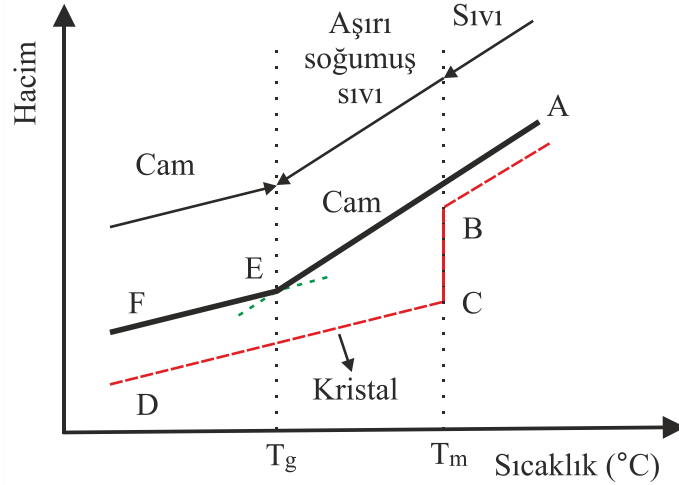
Camlar, eriyik haldeki uygun malzemelerin çok hızlı soğutulması ile elde edilen yüksek viskoziteli, izotropik, homojen, şeffaf, kırılğan malzemelerdir. Camlar atomik düzeni 10 nm den büyük olmayan uzun düzen parametresine sahip maddelerdir, Şekil 2.1 [1]. ASTM (American Society for Testing and Materials Standards) tarafından yapılan tanıma göre ise, cam; kristalleşme olmaksızın katı duruma soğutulan inorganik bir üründür. Bu tanım, kristalleşme olmadan katı duruma soğutulabilen glikoz ve gliserol gibi organik malzemeleri kapsamamaktadır. Camlar, genelde belirli bir bileşimdeki erimiş viskoz bir malzemenin, kristal yapıyı oluşturmaya zaman bırakmadan, çok hızlı olarak cam geçiş sıcaklığının altına soğutulması ile üretilirler [2].



**Şekil 2.1.** (a) Kristal yapı, (b) camsı (amorf) yapı [1,3,4]

Erimiş haldeki saf bir malzeme soğutulduğunda kristallerin oluşumuna bağlı olarak katılaşmanın olduğu belli bir donma noktası vardır. Bazı özel durumlarda, sıvıyı kristal yapı oluşmadan donma noktasının altına soğutmak mümkündür. Bu durumda oluşan yapıya aşırı soğumuş (supercooled) sıvı denir. Malzeme içerisinde kristal büyümesine sebep olacak çekirdeklendiricilerin bulunması engellenirse, aşırı soğumuş bir malzeme oluşturulabilir [1,5,6].

Kristal malzemedan farklı olan camlar keskin bir erime sıcaklığına sahip değildirler. Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin kristal, cam (amorf) ve sıvı durumunda hacim-sıcaklık grafiği Şekil 2.2 'de verilmiştir.[3]



**Şekil 2.2.** Camlaşma özelliği gösteren bir malzemelerin hacim-sıcaklık grafiği [3]

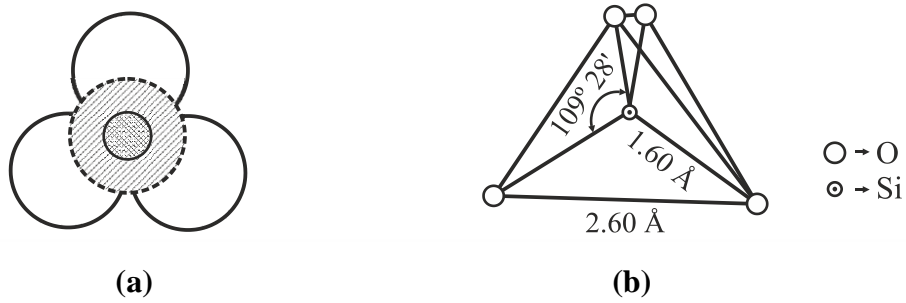
Erime sıcaklığının üzerine ısıtılmış bir sıvının, A noktasından itibaren soğutulması sırasında A-B hattı boyunca hacminde sürekli bir azalma görülür. Eğer ortamda çekirdekler mevcutsa ve soğuma hızı yavaş ise  $T_m$  (katılaşma noktası) sıcaklığında kristalleşme başlar. Kristalleşme ile birlikte B-C aralığında hacimsel küçülme ve dolayısıyla yoğunluk artışı gözlenir. Denge katılaşma sıcaklığının altında (C-D aralığında) hacimsel küçülme devam eder [3].

Eğer soğuma hızı yeterince yüksek ise  $T_m$  sıcaklığında kristalleşme meydana gelmez ve B-E aralığında aşırı soğumuş sıvı oluşur. Cam geçiş sıcaklığı olarak adlandırılan ve  $T_g$  ile gösterilen kritik sıcaklıkta hacim-sıcaklık eğrisinin eğiminde önemli bir değişim meydana gelir. Hacimsel değişim yaklaşık olarak, kristal malzemelerle benzerlik gösterir. Camsı özellik sadece cam geçiş sıcaklığının ( $T_g$ ) altında görülür. Cam geçiş sıcaklığına denk gelen E noktası soğuma hızına bağlı olduğundan, sabit bir nokta olarak değil, bir aralık olarak tanımlanır. Cam geçiş sıcaklığında viskozite çok yüksek olup yaklaşık olarak  $10^{13}$  Poise mertebesindedir [3].

Cam yapma özelliği çok yüksek olan silisyum oksit ( $SiO_2$ ), cam üretiminde en çok kullanılan materyaldir. Bu nedenle,  $SiO_2$  bazlı camlar silikat camları olarak adlandırılırlar [2]. Silikat camlarında,  $(SiO_4)^4-$  tetrahedronları arasında çok sayıda oksijen bağları bulunur. Bu yapıda Si-O ve O-O bağ uzunlukları, kristal formdaki silikatlar arası uzunluklara oldukça yakındır. Cam içinde benzer bağlar arasındaki açılar, her tetrahedronda aynı olmayıp belirli sınırlar içinde değişir, Şekil 2.3. Bağ

açılarındaki bu düzensizlikler, atomlar arası mesafenin değişmesine ve kristal malzemelerin karakteristik özelliği olan simetrinin bozulmasına sebep olurlar [6].

Silikat kristallerinde  $\text{Si}^{+4}$  ve  $\text{O}^{-2}$  iyonları dışındaki  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  gibi diğer iyonlar kristal yapının belirlenmesinde fonksiyonel bir rol oynarlar. Bu tür iyonlar camsı yapıda,  $(\text{SiO}_4)^{-4}$  yapısındaki ara yer boşluklarına veya hollere düzensiz şekilde yerleşirler. Cam içerisinde tetrahedronlar arasındaki bağ açılarının sabit olmayışı düzensiz boyut ve şekle sahip hollerin oluşmasına neden olur [6].



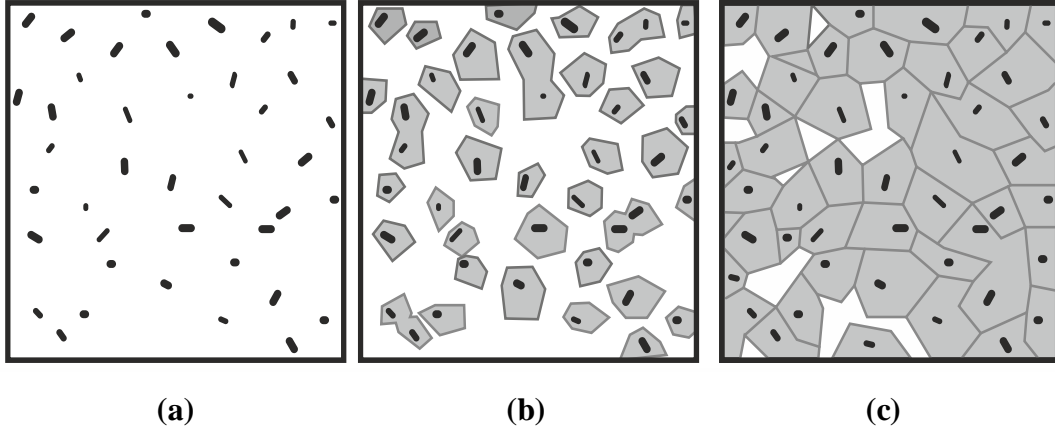
**Şekil 2.3.** Silisyum oksijen tetrahedralinin (a) üstten görünümü (b) şematik görünümü [6]

Tek bir tetrahedral,  $(\text{SiO}_4)^{-4}$  iyonunu temsil eder. Tetrahedrallerin birbirleriyle farklı şekillerde birleşmeleri sonucu çeşitli silikat yapıları oluşur.  $(\text{SiO}_4)^{-4}$  iyonlarının bir oksijen atomunu paylaşarak birleşmeleri sonucu uzaysal bir ağ yapısı oluşur. Tetrahedrallerin oluşturduğu yapılar nispeten daha geniş boşluklara sahip petek şeklindedir. Silikatlar zincir veya tabaka yapısı oluşturabilirler. Bir tetrahedral iyonunun iki oksijen atomu diğer tetrahedral iyonu ile birleştiğinde zincir yapısı oluşur[6].

## 2.2. Cam-Seramikler

Cam-seramikler, camların kontrollü kristalleştirilmesi ile üretilen çok kristalli (poly-crystalline) malzemelerdir [1]. Camların kontrollü kristalleşmesi süreci, çekirdeklenme ve kristal büyütmesi aşamalarından oluşur, Şekil 2.4. Cama ilave edilen metal ve oksitler çekirdeklendirici etkisi göstererek camın kristalleşmesinde önemli bir rol oynarlar. Kristal fazlar bu çekirdekler üzerinden büyürler. Cam-

seramikler, ısıl işlem koşullarına ve cam bileşimine bağlı olarak kalıntı cam fazları içerebilir. Kalıntı cam fazları cam-seramiklerin genel özelliklerini etkileyebilir [6,7].



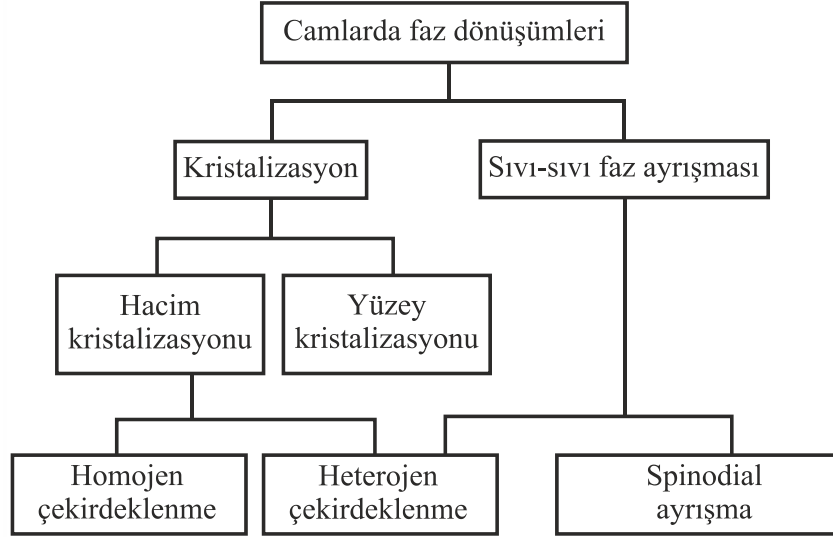
**Şekil 2.4.** Camdan cam-seramik oluşumu: (a) Çekirdek oluşumu, (b) çekirdek üzerinden kristal büyümesi, (c) cam-seramik malzemenin mikroyapısı [8]

Camdan cam-seramik malzemeye geçişi sağlayan kristalleşme işlemi, cam içerisinde kristal fazların çekirdeklenmesini ve bu çekirdeklerin büyütülmesini kapsayan bir ısıl işlem süreci ile sağlanır. [9,10].

Ana cam içinde oluşan kristallerin boyutlarının küçük olması, cam-seramiklerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerini arttıran en önemli etkidir. Cam-seramiklerde kristal oluşumunu sağlamak için birim hacimde yaklaşık  $10^{12}$ - $10^{15}$  çekirdek oluşumu gerekmektedir. Bu yoğunlukta çekirdek oluşturabilmek için camın eritilmesi ve kristalleştirilmesi sürecinde çeşitli çekirdeklendiriciler kullanılır. Çekirdeklenmeyi artıran en önemli katkı bileşikleri  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$  ve  $P_2O_5$  oksitleri ile platin grubu metalleri ve diğer asil metallerdir. Bu katkı maddeleri, çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek camın kristalleşmesi sırasında bir veya daha fazla sayıda kristal fazın oluşmasını sağlarlar [9,10].

### 2.3. Camlarda Faz Dönüşümleri

Camlarda meydana gelen faz dönüşümleri; kristalleşme ve faz ayrışması olarak iki ana grupta toplanabilir, Şekil 2.5.



**Şekil 2.5.** Camlarda faz dönüşümleri [4]

### 2.3.1. Camların Kristalleşmesi

Kristalleşme, düzensiz sıvı yapıdan düzenli bir kristal yapının elde edildiği bir süreçtir. Kristalleşme, cam fazından bir veya daha fazla sayıda kristal fazın çekirdeklenip büyümesi olup, oluşan bu fazlar camın başlangıç stokiyometrisi ile aynı veya farklı fazlara sahip olabilirler [3]. Düzensiz yapıdan düzenli yapıya geçiş, sıvı fazdan veya amorf katıdan gerçekleşebilir [5].

Kristalleşme süreci iki basamaktan oluşmaktadır: Kararlı çekirdeklerin oluşumu ve oluşan bu çekirdeklerin büyüyerek kristali oluşturması, Şekil 2.4 [1,13]. Kristalleşme malzemede başladığı yere göre yüzey ve hacim kristalleşmesi olmak üzere ikiye ayrılır. Yüzey kristalleşmesi, sadece camın yüzeyinde çekirdeklenen fazların büyümesi sonucu oluşur. Bu durumda iç kısımlarda kristalleşme olmaz ve oluşan bu kristal fazlar genellikle cam yüzeyine diktir. Hacim kristalleşmesinde ise kristal büyümesi malzemenin içerisindeki çekirdeklenme merkezlerinden başlar ve bütün hacme yayılır. Hacim kristalleşmesinde, cam bir bütün olarak kristal forma dönüştüğünden, bu süreç cam-seramik üretiminde daha önemli bir yer tutmaktadır [3,4,12].

Yüzey kristalleşmesi, hacim kristalleşmesine göre çok daha hızlı olup, genelde kristalleşme olayı yüzeyden başlar. Camın yüzeyi ile iç bölgelerin bileşimleri arasındaki fark, yüzey bölgelerinde difüzyon aktivasyon enerjisinin düşük olması gibi etkenler yüzey kristalleşmesini hızlandırmaktadır [14].



## 2.4. Çekirdeklenme

Cam malzemelerde kristal büyümesi çekirdeklenme adı verilen bir süreçle başlar. Hacim kristalleşmesinde çekirdeklenmenin başladığı merkezler camı oluşturan bileşenlerden biri vasıtası ile oluyorsa bu duruma homojen çekirdeklenme, çekirdeklenmenin gerçekleştiği merkezler katkı maddeleri ile sağlanıyorsa bu duruma heterojen çekirdeklenme adı verilmektedir. [11,15].

### 2.4.1. Homojen Çekirdeklenme

Camlarda sıvı fazdan meydana gelecek kristalleşme, diğer malzemelerde olduğu gibi çekirdeklerin oluşumu ve oluşan bu çekirdeklerin büyümesi aşamalarından oluşmaktadır. Klasik çekirdeklenme-büyüme teorisinde olduğu gibi, homojen çekirdeklenmenin meydana gelebilmesi için bu çekirdeklerin belirli bir kritik boyuta ulaşmaları gerekmektedir. Bu kritik boyuta ulaşan çekirdekler kararlılık kazanırlar ve kristal büyümesi bu çekirdekler üzerine taşınım sonucu gerçekleşir. Eğer çekirdek kritik boyutun altında kalırsa embriyo olarak isimlendirilen kararsız durumlara tekrar çözünürler. Çekirdek küresel olarak kabul edildiğinde, embriyonun kararlı büyüyen çekirdeğe dönüştüğü kritik yarıçap değerinde serbest enerjideki artış maksimum değerini alır. Bu andan itibaren çekirdeğin büyümesi ile birlikte bu artış miktarı azalır. Kararlı büyüyen çekirdek için serbest enerji giderek azalır ve negatif bir değer alır [3].

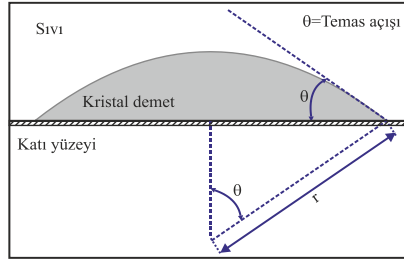
Çekirdek, çözültide çözülmüş duruma gelene kadar büyüme devam eder ve daha sonra çözültiden ayrılma başlar. Ayrılmadan sonra diğer çözünen moleküller kristalin yüzeyinde büyümeye başlarlar ve kristaldeki çözünen moleküller ile çözülmüş durumdaki moleküller arasındaki denge oluşuncaya kadar da büyümeye devam ederler [15].

### 2.4.2. Heterojen Çekirdeklenme

Heterojen çekirdeklenmede, çekirdeklenme olayı sisteme dışarıdan katılan katı cisimlerle sağlanır. Sisteme eklenen bu katı cisimler çekirdeklenme için gerekli enerji bariyerini düşürür. Ayrıca, yapı içerisinde safsızlıklar ve dislokasyon gibi örgü kusurları olduğunda da heterojen çekirdeklenme oluşabilir. Heterojen

çekirdeklenmenin oluşabilmesi için ana malzeme ile eklenecek katkı maddesinin uyumlu olması gerekmektedir. Soğumakta olan bir sıvıya oluşması istenen kristal formun atomik boşluk ve düzenlenimleri ile uyumlu çekirdeklendirici ilave edilirse, sıvı yabancı katkı maddesi üzerinden kristalleşebilir. Uyum olmadığı durumda malzemede kontrollü kristalleşme meydana gelmez [13,16].

Katı yüzey, çözünen moleküllerin birleşmesi için bir alt tabaka oluşturur. Bu alt tabakayı, camın konulduğu kabın duvarı ya da sıvı içerisinde dağılmış bir katı oluşturabilir. Çözünen moleküller oluşan bu alt tabaka yüzeyi ile karşılaşır ve bu yüzeye absorbe olurlar. Çözeltideki diğer kuvvetlerle karşılaşmadan bir süre bu yüzey üzerinde kalırlar. Çözünen moleküller, yüzeye dahil olma ve yüzeye yakın bölgelerde toplanma eğilimi gösterirler. Toplanmanın meydana geldiği yerler, çekirdeklerin oluştuğu yerlerdir ve bu andan itibaren homojen çekirdeklenme sırasında gerçekleşen olaylar meydana gelmektedir. Katı alt tabaka üzerinde çekirdek oluşumu Şekil 2.6' da gösterilmiştir [15].



**Şekil 2.6.** Katı alt tabaka üzerinde çekirdek oluşumu [4,17]

Heterojen çekirdeklenme olayı, konsantrasyonun doyma sınırına ulaştığı bir çözeltide kristallerin hızlı büyümelerinin nedenini de açıklamaktadır. Belirli bir hacimde çözünen molekül miktarının artması sonucu moleküllerin birbirleri ile karşılaşma olasılığı artar. Bu olasılığın artması sonucunda büyüme hızlanırken, çözeltinin ısıtılması molekül gruplarının birbirlerinden ayrılmalarına neden olacağından büyüme yavaşlar [15].

## 2.5. Camlarda Faz Ayrışması

Bazı cam yapıcı sistemlere uygulanan ısı işlemler kristal yapıda istenmeyen fazların ayrışmasına neden olabilir. Faz ayrışmalarından bazıları sıvı halde bazıları

ise katı halde gerçekleşir. Faz ayrışması likidüs adı verilen sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta oluşursa kararlı karışmazlık, likidüs sıcaklığının altında bir sıcaklıkta gerçekleşirse yarı kararlı karışmazlık veya cam içinde cam-faz ayrışması şeklinde meydana gelir. Kararlı karışmazlık durumunda yoğunluklarına göre sıralanmış iki sıvı faz oluşur. Likidüs sıcaklığının altında katı halde meydana gelen yarı kararlı faz ayrışmasında ise, cam içinde yine camsı yapıda olan iki veya daha fazla farklı bileşimli fazlar oluşur. Bu fazlardan birinde bileşenlerden birinin konsantrasyonu yüksek iken diğer fazda diğer bileşen konsantrasyonu yüksek olabilmektedir [3,15].

Cam-seramik malzemelerin üretiminde önemli rol oynayan cam içinde cam-faz ayrışması iki mekanizma ile meydana gelebilir:

- i- Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması
- ii- Spinodial faz ayrışması

Çekirdeklenme ve büyümeden önce amorf faz ayrışmasının meydana gelmesi durumunda camın kristalleşme kinetiğinde önemli değişimler görülebilir [3].

## 2.6. Cam-Seramiklerin Özellikleri

Cam-seramik malzemeler, kalıntı cam faz içinde homojen olarak dağılmış ince kristallerden oluşan gözeneksiz yapılar olarak düşünülebilir. Cam-seramikler kendiliğinden yönelmiş kristaller içerdiğinden, bir çok özellikleri tercihli yönden bağımsızdır [3,18,19].

Geleneksel seramiklerin aksine cam-seramikler, gözenek içermezler. Cam mikroyapısında gözenek bulunmaması, cam-seramiklerin karakteristik bir özelliğidir ve bu nedenle cam-seramiklerin mekanik kararlılığı normal seramiklere kıyasla çok daha iyidir [19,20].

Cam-seramiklerin elektriksel dirençleri, dielektrik sabitleri, termal genleşme katsayıları, optik özellikleri ve kimyasal kararlılıkları gibi özellikleri farklılıklar gösterebilir. Örneğin; 300 °C' deki elektriksel dirençleri  $10^6$  ve  $10^{12}$   $\Omega$ cm aralığında değişebilir. Ayrıca, negatif termal genleşme katsayısına sahip cam-seramikler olduğu gibi pozitif ve çok yüksek termal genleşme katsayısına sahip cam-seramik malzemeler de mevcuttur [1,3].

### 3. KORDİYERİT ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ )

Kordiyerit;  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  (MAS) üçlü sisteminde  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  ( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ) stokiometrik formülü ile ifade edilmektedir. Düşük termal genişleme katsayısı, yüksek termal şok dayanımı, düşük dielektrik sabiti, yüksek elektriksel direnci, yüksek kimyasal ve mekaniksel kararlılığı gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda büyük bir ilgi odağı haline gelmiştir [21-23].

Kordiyeritin ortorombik ve hekzagonal olmak üzere iki farklı kristal formu bulunmaktadır. Ortorombik kristal simetrlili kordiyerit, Fransız jeolog Pierre Louis Antoine Cordier (1777–1861) tarafından keşfedildiğinden, bu malzemelere bu bilim insanına atıfla cordierite (kordiyerit) adı verilmiştir. Hekzagonal kristal simetrlili kordiyerite ise Hindistan'da (India) rastlandığından, bu bölgeye atıfla indiyalit adı verilmiştir, Şekil 3.1. Doğada az bulunan bu minerallerden ortorombik yapılı olan kordiyerit, hekzagonal yapıdaki indiyalite göre daha yaygındır [24,25,34].

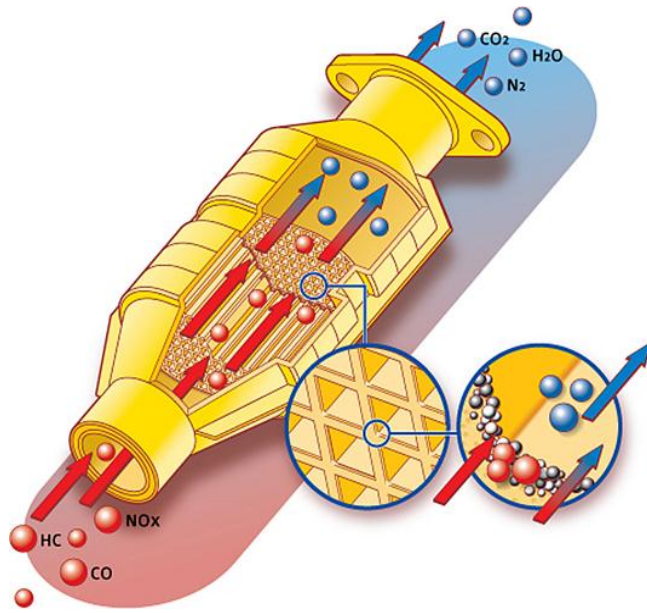


**Şekil 3.1.** Doğal kordiyerit kristalleri [26,27]

#### 3.1. Kordiyeritin Uygulama Alanları

Kordiyeritler, özellikle düşük ısıl genişleme özelliğinden kaynaklanan yüksek termal şok dayanımları nedeniyle cam-seramikler ve yüksek yoğun kristaller şeklinde, safsızlık içermeyen kristaller halinde oldukça yaygın uygulama alanlarına sahiptirler. Kimyasal tepkimelerin hızlarını artırdıkları ve tepkimeden sonrada değişmeden kaldıkları (katalist) için altlık malzemesi olarak, otomobillerde katalitik

konvertör altlıkları olarak kullanılmaktadırlar [28-30]. Katalitik konvertör altlıkları otomobillerin egzoz çıkış bölgesine yerleştirilen ve ince uzun gözeneklere sahip bir malzemedir, Şekil 3.2. Kordiyerit altlığı; egzoz gazların büyük bir kütle halinde çıkmasını engelleyerek, gazın yüksek yüzey alanlı değil parçalanarak çıkmasını sağlamaktadır. Kordiyerit altlıkların yüzeyleri oksidasyon reaksiyonları için katalist yüzeyi, platin veya paladyum gibi metallerle kaplanır. Tam yanmamış egzoz gazlarının, bu kaplama yüzeylerine çarpmaları sonucu oksitlenerek tam yanmaları sağlanmaktadır. Bu sayede, çevreye zararlı olan maddelerin yakılmadan dışarıya çıkmaları önemli bir ölçüde engellenmektedir [34].



**Şekil 3.2** Katalitik konvertör [35]

Katalitik konvertör altlıklarından en üst düzeyde yararlanabilmek için petek duvarı kalınlığını azaltarak birim yüzeye düşen hücre sayısını artırmak gerekmektedir. Bu nedenle altlık malzemelerde, yüksek ısıl şok dayanımının yanı sıra yüksek mekanik mukavemet özelliği de bulunmalıdır [36].

Karbonların tam yanmasını sağlayan uygulamaların dışında  $NO_x$ 'lerin seçici indirgenmesi, alkollerin seçici hidrojenleştirilmesi, buharlaşabilir organiklerin kontrolü gibi petrokimya ve diğer endüstriyel alanlarda da uygulamaları vardır. Seçici denilmesinin nedeni,  $NO_x$ 'lerin indirgen maddelerle katalitik indirgenme tepkimesini, indirgen maddelerle oksijenin tepkimesine göre daha çok tercih

etmesinden dolayıdır. Mikroelektronik altlıklar, güneş panelleri (solar cell) ve elektronik parçaların paketlenmesi veya özellikle alumina altlıklar yerine potansiyel aday malzemelerdir. IBM' in yarıiletkenler için kullandığı ilk seramik altlık malzeme kordiyerittir. Elektronik uygulamalarda kullanılacak olan altlık malzemenin küçük olması, yüksek yoğunluk ve yüksek hızda sinyal ilerlemesine imkan tanınması gerekir [37,31,33,34].

Kordiyeritlerin önemli uygulama alanlarından biri de fırınlardır. Yüksek ısı şok dayanımları nedeniyle yalıtkan ve (1250 °C' ye kadar) yansıtıcı (refrakter) olarak veya metal yüzeylerinde yansıtıcı kaplamalar olarak kullanılmaktadırlar. Kordiyeritler, gaz türbin motorları için endüstriyel ısı eşanjörleri ve elektriksel porselen ve seramik matris kompozitler gibi çok sayıda seramik ürünlerde ana faz olarak da kullanılmaktadırlar [32,38,39].

Kordiyerit, kimyasal etkilere karşı gösterdiği yüksek direnç nedeniyle korozif kimyasallara karşı tüpler şeklinde gözenekli altlık malzemeler olarak yüksek sıcaklık toz tutucu sıvı filtreleri olarak ta kullanılmaktadır [34,40].

Elektrikli fırınlarda ısıtıcı elemanların dizildiği yansıtıcı (refrakter) tuğla, çubuk, kaset, tabla, geleneksel seramik yaş ürünleri (tünel) fırınlara taşıyan araçlar, ürünlerin dizildiği destek çubuk ve ayakları, brülörlü fırınlarda brülör ucu ve brülör kontak izolatörü, buji, iç yanmalı motorlarda metal üstü yansıtıcı (refrakter) kaplama, buhar tüpleri, bobin makaraları, sigorta çekirdekleri gibi malzemeler kordiyeritten yapılmaktadır [41]. Kordiyeritin başlıca kullanım alanları ise aşağıda verilmektedir [41,42]:

- Ses yalıtım elemanları,
- Fırın yapı malzemeleri,
- Isı yalıtım malzemeleri,
- Motor pistonlarındaki gibi metal üstü kaplamalarda,
- Katı sıvı ayırma filtreleri,
- Termoelektrik dönüşüm malzemelerinde,
- Mikrodalga ısı ve elektromagnetik dalga absorplama elamanı olarak,
- Seramik ısı değıştircilerde,

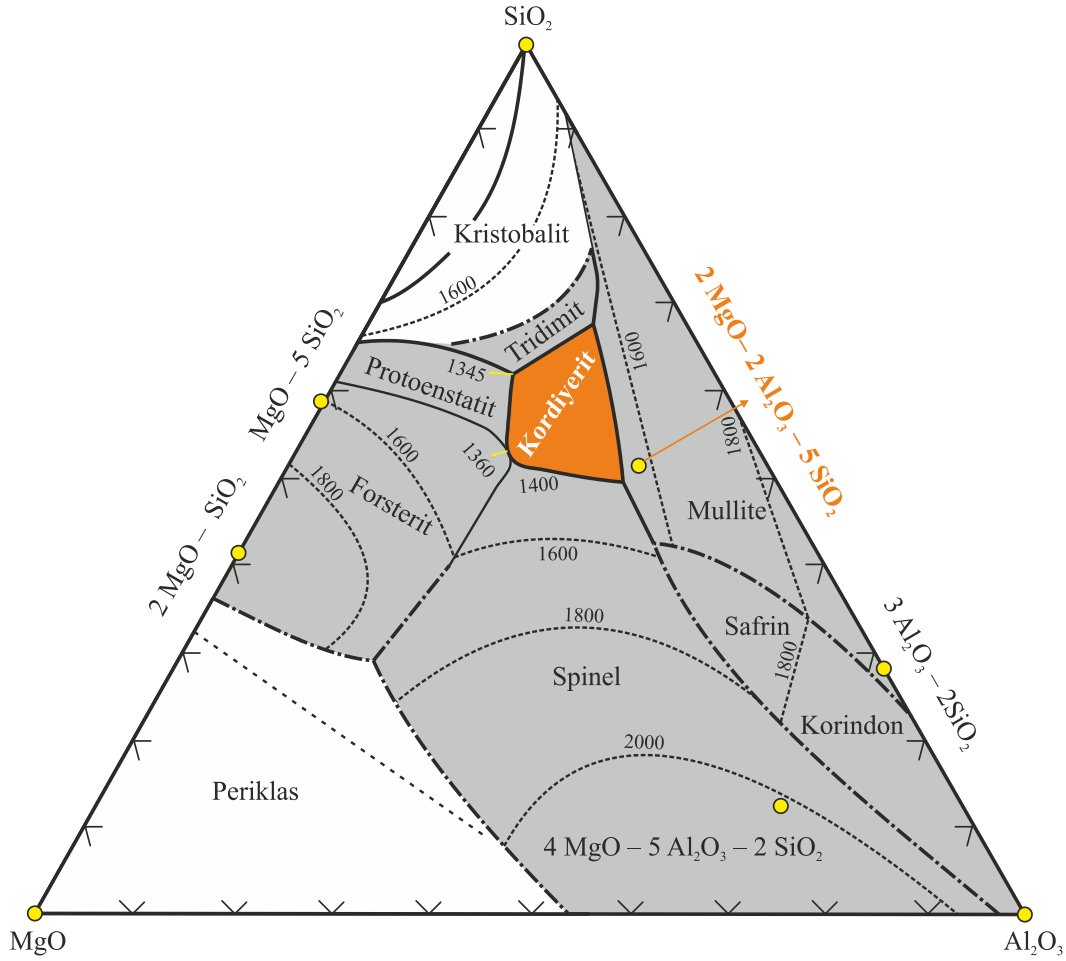
- Katalitik konvertör altlıklar,
- Yüksek ısıl şok direnç malzemesi,
- Çok katlı elektronik devre altlıkları,
- Fiber katkılı seramik kompozitlerde,
- Işınlara karşı hassas elektriksel yalıtım malzemesi üretiminde,
- Mullit-kordiyerit kompozit seramikleri olarak yarı iletken aygıtlar, [41]

### 3.2. MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (MAS) Sistemi

MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminde 2 MgO, 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 SiO<sub>2</sub>, (2:2:5) stokiometrik formülü ile verilen bir bileşiğin varlığı ilk kez 1918 yılında Rankin ve Mervin tarafından ortaya çıkarılmıştır. Doğada nadir bulunan bu bileşik, daha ziyade sentezlenerek elde edilebilmektedir. Kordiyerit stokiometrik olarak ağırlıkça %13.78 MgO, %34.86 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %51.36 SiO<sub>2</sub> (%8.31 Mg, %18.45 Al, %24.01 Si ve %49.23 O) içermektedir. Stokiyometriye uygun saf metal oksit-toz karışımlarından yüksek yoğunluklarda tek faz kordiyerit üretimi oldukça zor ve yüksek sıcaklıklarda sinterleme gerektiren bir süreçtir. Yüksek yoğunluklu kordiyerit üretimi için genellikle sinterleme yardımcılara (katkılara) ihtiyaç duyulmaktadır. Katkılarla MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sistemi içerisindeki kordiyerit fazının yoğunluğu ancak yaklaşık %98' lere kadar artırılabilir. Ancak, katkılama işlemi kordiyeritin en önemli özelliği olan düşük ısıl genleşme katsayısını yükseltmektedir. Tek faz kordiyerit üretimindeki zorluk, bileşenlerden özellikle MgO' in kimyasal reaksiyonlardaki düşük reaktivitesinden ve Şekil 3.3' de verilen MgO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (MAS) üçlü faz diyagramından da görüleceği gibi kordiyeritin birincil kristalleşme bölgesinin şekil ve konumundan kaynaklanmaktadır [34, 43]

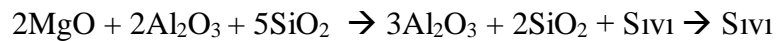
MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> üçlü denge diyagramı ilk olarak Rankin ve Mervin tarafından çizilmiştir [50]. Daha sonra Bowen ve Greig tarafından düzeltmeler yapılmıştır [51]. Kordiyeritin üçlü faz diyagramı ilgili birçok araştırma yapılmıştır, ancak ilk çizilen diyagram büyük ölçüde değişikliğe uğramamıştır. Foster ise, üçlü sistemde, üçlü bileşik olarak safirin bulunduğunu ortaya koymuştur [52]. Singer ve Cohn bu üçlü sistem üzerinde sistematik araştırmalar yaparken, kordiyeritin çok

düşük termal genleşme katsayısına ve yüksek termal şok dayanımına sahip olduğunu keşfetmişlerdir [53,34].



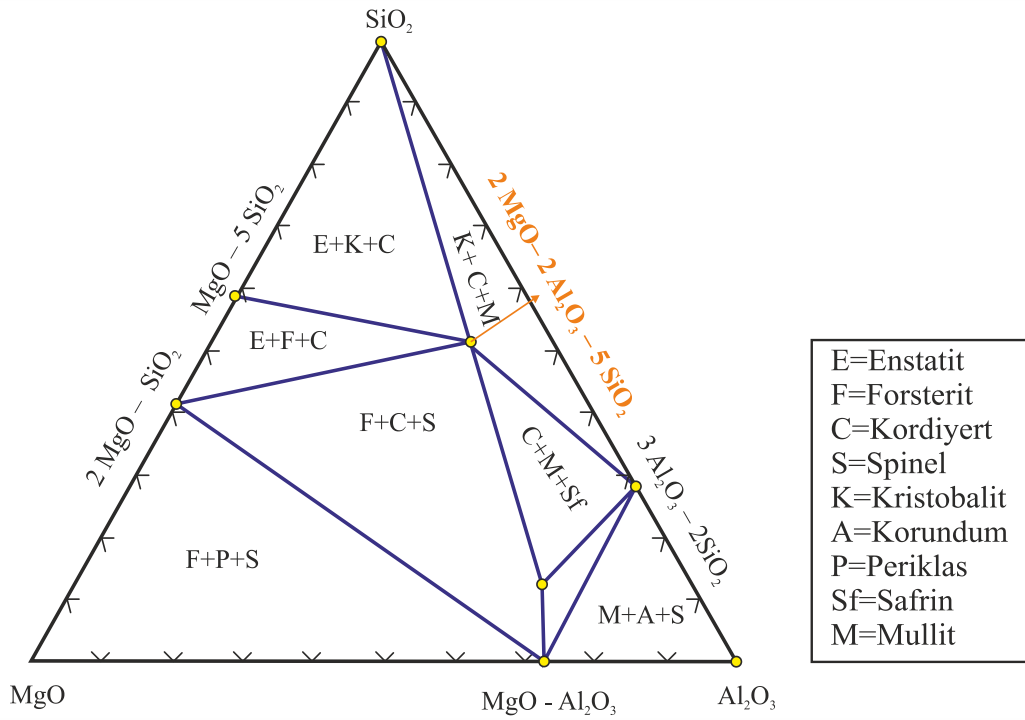
**Şekil 3.3.** Kordiyeritin MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> sistemindeki konumu [8,44-49]

Denge diyagramı sürekli ve kesik çizgilerle bölgelere ayrılmış ve her bir bölgeye faz isimleri yazılmıştır, Şekil 3.3. Bölgede yazılı isim, sıvıdan oluşacak ilk katı fazı yani birincil kristalleşme bölgelerini göstermektedir [54]. Kordiyeritin stokiyometrik formülü ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) denge diyagramında belirlendiğinde, bu noktanın kordiyeritin birincil kristalleşme bölgesinin dışında ve mullitin kristalleşme bölgesinin içerisinde kaldığı görülür. Bu durum, kordiyeritin anormal eriyen bir faz olduğunu göstermektedir [55]. Kordiyerit erimeden önce katı mullit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$ ) ve sıvı (Mg-Si içeren) şeklinde iki ayrı faza ayrışır[34];





Amorf formundaki kordiyerite ısı işlem uygulanmaya başlandığında 1345 °C’ de ilk sıvı fazın oluştuğu gözlenir. Bu, MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> üçlü faz diyagramında (Şekil 3.3) kordiyerit–tridimit–protoenstatit bölgeleri arasında kalan ötektik noktadaki erime olayıdır ve bu noktada kordiyerit fazı oluşur. Sıcaklık artırılmaya devam edilirse 1360 °C’ de kordiyerit–protoenstatit– forsterit bölgeleri arasındaki ötektik noktaya varılır ve kordiyerit fazı oluşmaya devam eder [55-58]. Kordiyerit, üçlü denge diyagramı üzerinde birincil faz olarak çok dar bir alan kaplamasına rağmen, bu alanın dışındaki diğer bölgelerde de kordiyerit oluşumuna rastlanabilir [9,34].



**Şekil 3.4.** MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> denge diyagramı bağ üçgenleri [59]

MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> elemanlarından oluşan üç bileşenli sistem ikili bileşikler olan mullit (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>), spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), forsterit (Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) ve enstatit (MgSiO<sub>3</sub>) ile üçlü bileşikler olan kordiyerit ve safrin olmak üzere 6 adet bileşik içermektedir.

MAS sistemi içinde kordiyeritin birinci kristalleşme bölgesi safrin, mullit, tridimit (kristobalit), forsterit ve enstatit komşu bölgelerine sınırdır. Kordiyeritin birinci kristalleşme bölgesi daha önce belirtildiği gibi (Şekil 3.3) 5 adet ötektik reaksiyon (noktası) ile çevrilidir. Bu ötektik reaksiyon noktaları Çizelge 3.1’ de gösterilmektedir. Bu ötektik noktaların en düşük sıcaklığı 1345 °C, en yüksek

sıcaklığı ise 1460 °C’ dir. Ötektik nokta sıcaklıkları arasındaki fark oldukça düşüktür (115°C). Bu bölge “kordiyerit + forsterit + enstatit”, “kordiyerit + kristobalit + enstatit”, “kordiyerit + kristobalit + mullit”, “kordiyerit + forsterit + spinel” ve “kordiyerit + safrin + mullit” kompozisyon üçgenleri, Şekil 3.4, ile olası üçlü kristal faz oluşumlarına sahiptir [34].

**Çizelge 3.1.** MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> üçlü sisteminde kordiyerit bölgesini saran ötektik noktalar [54]. T<sub>E</sub>(°C): Ötektik sıcaklık

Kristal Fazlar			Bileşim (%)			
			MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	T <sub>E</sub> (°C)
MgSiO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	20.3	18.2	61.5	1345
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	10.0	23.5	66.5	1425
Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	16.1	34.8	49.1	1460
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	25.7	22.8	51.5	1370
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	MgSiO <sub>3</sub>	Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	25.0	21.0	54.0	1360

Kordiyeritin MAS sistemindeki konumu nedeniyle oluşan üretim zorlukları özetlenecek olursa [41];

- i- Dar sinterleme sıcaklık aralığı ve çok sayıda ötektik noktaya yakınlık nedeniyle 1345 °C’ nin altında yüksek yoğunluklu kordiyerit üretimi oldukça zordur.
- ii- Çok sayıda kompozisyon üçgeni olması tek faz kordiyerit üretimini zorlaştırmaktadır.

Kordiyeritin dışındaki bu fazlar, genellikle kordiyeritin ısıl genleşme katsayısının artmasına neden olurlar. Yüksek yoğunluklu kordiyerit üretebilmek için ikincil fazlara neden olmayacak ve tane sınırlarında birikip camsı fazların oluşmasına neden olmayacak yeterlikte sıvı faz oluşturulmalıdır [34].

### 3.3. Kordiyeritin Sinterleme Davranışı

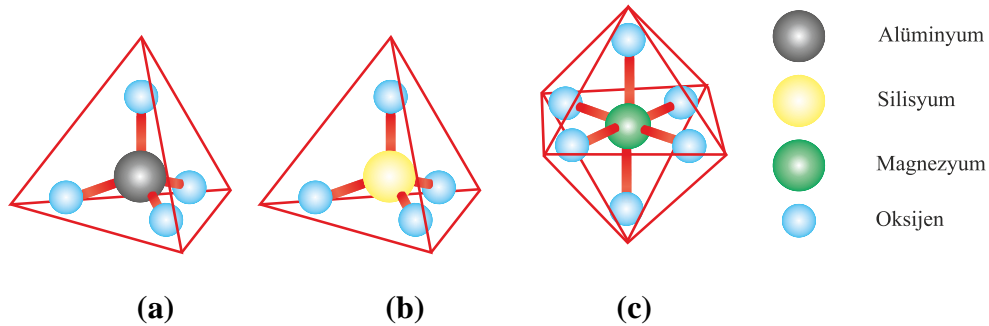
Kordiyerit kompozisyonunun 2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub> ve MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3SiO<sub>2</sub> formülleriyle gösterilen sınırlar arasında değişmekte olması ve ani oluşum eğilimi nedeniyle üretimini kontrol etmek zordur [60].

Kordiyerit seramikleri; sol-jel sentezi, katı-hal reaksiyonu, sıvı faz sinterleme ve cam-seramik yöntemiyle sentezlenebilir. Ancak, tüm bu yöntemlerin kullanımını sınırlandıran bazı olumsuzluklar bulunmaktadır [61]. Şekil 3.3’ de verilen faz diyagramından görüldüğü gibi birçok üçlü peritektik ve ötektik noktalara sahip olması, kordiyeritin sinterleme işleminin zor olmasının ana nedenidir. Özellikle sıvı faz sinterleme yönteminin kullanılması durumunda sinterleme sırasında çökme ve deformasyon gibi istenmeyen şekil bozukluklarından kaçınmak amacıyla sıvı fazın miktarının dikkatli şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Ancak, birbirlerine yakın sıcaklıklar olan ötektik ve peritektik noktalar kompozisyondan en küçük sapma durumunda dahi ani erimeye, sıvı faz miktarında artışa ve istenmeyen fazların oluşmasına yol açmaktadır [62]. Mullit, korundum, spinel, forsterit, enstatit ve kristobalit, kordiyerit sentezlenmesi sırasında ortaya çıkan kalıntı fazlardır [60,63].

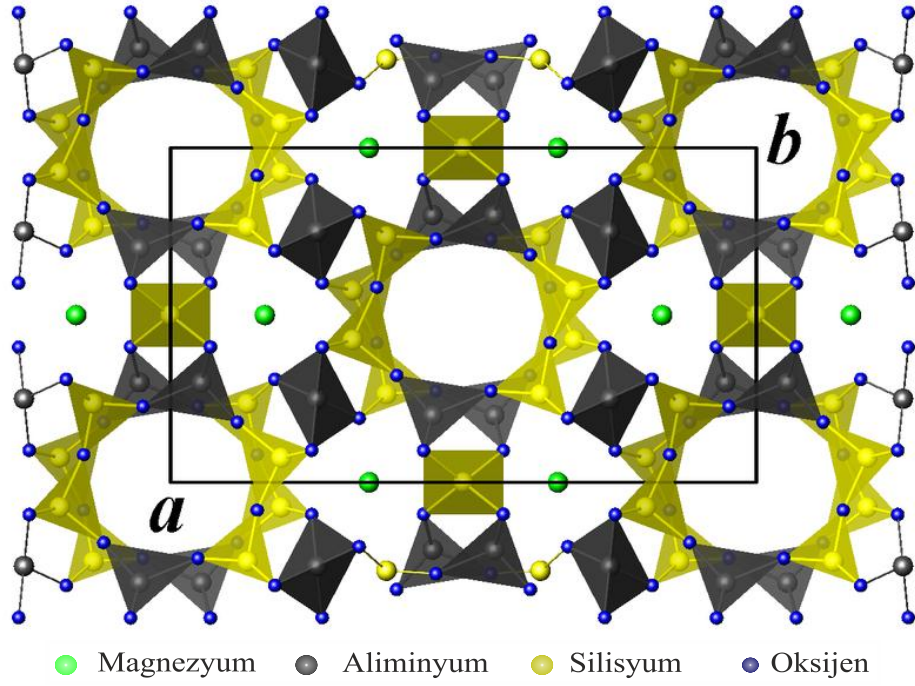
Ötektik ve peritektik noktaların birbirine yakınlığı kordiyerit miktarı yüksek olan karışımların sinterlenme aralığının dar olmasının nedenidir. Sinterlenme aralığı, kordiyerit–tridimit–protoenstatit bölgeleri arasında kalan ötektik noktası olan 1345 °C’ nin 25 °C civarı olarak kabul edilmektedir[63].

### 3.4. Kordiyeritin Kristal Yapısı

Kordiyerit yapısı, köşeleri paylaşılan tetrahedra ve oktahedralardan oluşur. Kordiyeritin yapısında  $AlO_4$ ,  $SiO_4$  tetrahedral tabakaları ve  $MgO_6$  oktahedra tabakaları ve  $(Si/Al)O_4$  karışımını içeren oktahedra tabakaları bulunmaktadır. Bu tabakalar Şekil 3.5’ de gösterilmiştir. Bu tür bir yapı *c*-eksenine paralel uzanan, yarıçapı 5.6 Å’ a ulaşan kanallar oluşturacak şekilde yapıda çok sayıda boşluk bırakır [64]. Kordiyeritin kristal yapısı Şekil 3.6’ da verilmektedir.

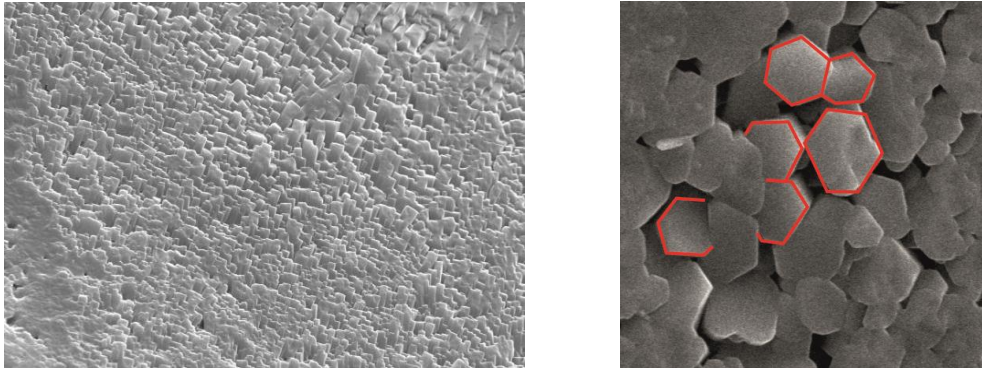


**Şekil 3.5.** Kordiyeritin kristal yapısında bulunan tabakalar: (a)  $AlO_4$  tetrahedrali (b)  $SiO_4$  tetrahedrali (c)  $MgO_6$  oktahedrali [65]



**Şekil 3.6.** Kordiyeritin kristal yapısı [66,67]

Bir halka silikat olan kordiyerit için iki tür halka tanımlanmaktadır. Bireysel her bir halkanın üstten görünümü hegzagonal şekle sahiptir. Hegzagonal halkaların üst üste dizilmesiyle oluşan kristal yapıda, üstten bakıldığında hegzagonal halka merkezleri ile sonsuz kanallar meydana gelmektedir, Şekil 3.6. Halkalardan biri sürekli ve yan yana halkalar şeklinde x ve y (yatay eksen) birbirlerine bağlı iken diğeri birbirinden bağımsız halkalar şeklindedir. Yan yana sürekli halkalar oktahedra ve tetrahedraların bir araya gelmesiyle oluşmuşken, bağımsız bireysel halkalar tamamen tetrahedralardan oluşmaktadır [34,68]. Bunlara ek olarak kordiyeritin elektron mikroskobu fotoğraflarına bakıldığında hegzagonal taneciklerin oluştuğu görülmektedir, Şekil 3.7.



**Şekil 3.7.** Kordiyerite ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları

Ortorombik yapıya sahip kordiyerit  $a=9.721 \text{ \AA}$ ,  $b=17.062$  ve  $c=9.339 \text{ \AA}$  birim hücre parametrelerine, hekzagonal yapıdaki kordiyerit ise  $a=b=9.782 \text{ \AA}$  ve  $c=9.315 \text{ \AA}$  birim hücre parametrelerine sahiptir [64].

### 3.5. Kordiyeritin Polimorfları

Kimyasal bileşimi  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  şeklinde verilen magnezyum-aluminyum-silikatın (MAS) kararlı iki yüksek sıcaklık  $\alpha$ - ve  $\beta$ -polimorfuna ilaveten düşük sıcaklık yarı kararlı formu  $\mu$ -kordiyerit olmak üzere üç farklı polimorfu vardır[41].

İndialit olarak isimlendirilen  $\alpha$ -kordiyerit, kordiyeritin doğal olarak oluşan yüksek sıcaklık formudur. Genellikle magmadan silikatların kristalleşmesi, metamorfik koşullar altında kristalleşme, sulu çözeltilerden çökme gibi aktiviteler sonucu oluşmaktadırlar.  $\alpha$ -kordiyerit oksitleri, katı-hal reaksiyon yöntemi ile  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  ile  $1460 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkları arasında bir ısıl işlem süreci ile sentezlenebilmektedirler[69].

Hekzagonal yapıya sahip indialitin,  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$  altındaki sıcaklıklarda ortorombik polimorfu  $\beta$ -kordiyerite dönüşür.  $\beta$ -kordiyerit,  $830 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklığın altında, camın hidro-ısıl reaksiyonu ile de sentezlenebilmektedir.  $\beta$ -kordiyerit düşük ısıl genişleme katsayısından dolayı yüksek ısıl şok dayanımı gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır [63,70].

**Çizelge 3.2** Kordiyeritin  $\alpha$ - ve  $\beta$ -kararlı poliformları [41].

$\alpha$ –Kordiyerit	$\beta$ -Kordiyerit
$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (hekzagonal)	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (ortorombik)
$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (indialit)	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (kordiyerit)
$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ( $\alpha$ )	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ( $\beta$ )
İndialit	Kordiyerit
Yüksek sıcaklık formu	Düşük sıcaklık formu
Hekzagonal	Ortorombik
Düzensiz Al,Si dağılımı	Düzenli Al,Si dağılımı
$\Delta=0$	$\Delta \geq 0$

Yarı-kararlı  $\mu$ -kordiyerit ise hekzagonal yapıdadır ve  $\beta$ -kuvars katı solüsyonu olarak da adlandırılmaktadır. Bu adlandırma,  $\beta$ -kuvars kristal yapısında bulunan  $\text{Si}^{+4}$

iyonlarının  $Al^{+3}$  iyonları ile yer değiştirmesi sonucu yük dengesinin bozulması ve dengenin yeniden kurulması amacıyla yapıya  $Mg^{+2}$  iyonu bağlanması nedeniyle verilmektedir. Genellikle camların kristalleşmesiyle elde edilen  $\mu$ -kordiyerit, difüzyon için yeterli zamana sahip olursa  $\alpha$  -kordiyerite dönüşür [63,69].

### 3.6. Düzensizlik (Distorsiyon) İndeksi Parametresi ( $\Delta$ )

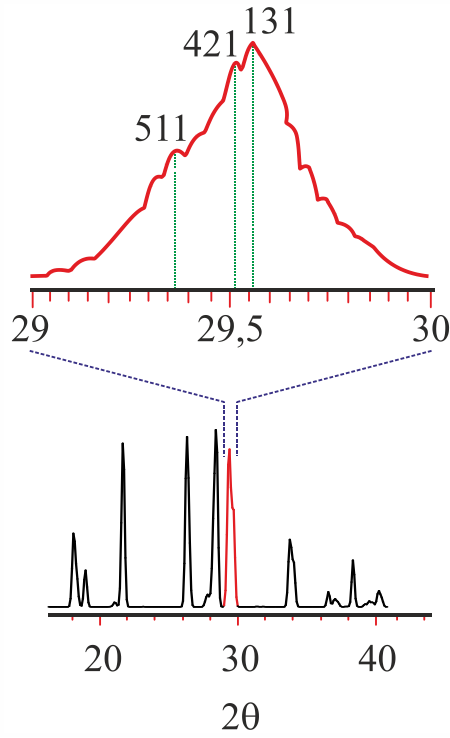
Distorsiyon indeksi parametresi ( $\Delta$ ), ilk kez Miyashiro (1957) tarafından ortaya atılmış bir parametre olup kordiyeritin hekzagonallikten sapma indeksi olarak tanımlanır [41].

Sıcaklığın polimorfik (çok formlu) dönüşümlere etkisi bilinmektedir. Kordiyeritte safsızlık içeriğine bağlı olarak, oktahedral ve tetrahedral yapılarda meydana gelen boyutsal ve stokiometri bozulmaları da yapısal dönüşümlere neden olmaktadır. Safsızlıklara veya sıcaklığa bağlı olarak tetrahedralardaki Al/Si:4/5 oransal değişimleri “düzenli-düzensiz” yapısal dönüşüm reaksiyonlarına yol açar. Kordiyeritin  $\alpha$ - ve  $\beta$ -kararlı formlarına ilişkin yapısal özellikleri Çizelge 3.2’ de verilmiştir. Hekzagonal ile ortorombik kordiyerit arasındaki yapısal ilişki günümüzde hala tartışılmaktadır. Ancak, simetrik olan hekzagonal kordiyerit (indialit), ortorombik kordiyeritin yüksek sıcaklık polimorfu olarak kabul edilmektedir [41].

Kordiyeritte düzenli ve/veya düzensiz dönüşüm şeklinde meydana gelen polimorfik dönüşümler,  $Si_5Al$  halkalar veya tüm tetrahedral düzenle ilgilidir. Doğada daha çok ortorombik simetrik (kordiyerit) yapılar yaygındır ve neredeyse mükemmel Al-Si düzenine sahiptirler [41].

Düzensizlik (distorsiyon) indeksi parametresi, kordiyeritin XRD deseninde  $2\theta=29^\circ-30^\circ$  aralığına bakılarak belirlenir. Hekzagonal yapıdaki  $\alpha$ -kordiyeritte bu aralıkta (211) düzlemine ait tek bir pik vardır. Ortorombik yapıdaki  $\beta$ -kordiyeritte ise  $2\theta=29^\circ-30^\circ$  aralığında (511), (421) ve (131) düzlemlerine ait 3 adet pik vardır (şekil 3.8.). Düzensizlik (distorsiyon) indeksi parametresi bu üç pike ait  $2\theta$  değerleri kullanılarak, Denklem 3.1’ deki formül yardımı ile hesaplanabilir [71-75].

$$\Delta = 2\theta_{(131)} - \frac{2\theta_{(511)} + 2\theta_{(421)}}{2} \quad (3.1)$$



**Şekil 3.8.** Düzensizlik (distorsiyon) indeksi parametresinin XRD deseninden belirlenmesi [32,34]

$\Delta = 0^\circ$  durumu sadece hekzagonal kordiyerit için geçerlidir. Ortorombik formdaki  $\beta$ -kordiyerit için ise  $\Delta \geq 0.25^\circ$  aralığında değer alır [34]. Ticari kordiyeritlerin distorsiyon indeksi değeri genellikle bu iki sınır değer arasında değişmektedir. Bu aralıkta değere sahip kordiyeritler orta hal kordiyeritler olarak tanımlanmaktadır [32,71-75].

### 3.7. Kordiyeritin Özellikleri

Mg-Al-Si (MAS) sisteminin elektrik direnci ve mekanik kararlılığı (mukavemeti), alkali metal iyonlarını içermediğinden dolayı oldukça yüksektir. Yüksek mekanik mukavemet,  $\alpha$ -kordiyerit fazının ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) varlığından kaynaklanmaktadır. MAS sisteminde kordiyerit fazının yanı sıra klinkenstatit ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ), kristobalit ( $\text{SiO}_2$ ), forsterit ( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ), mullit ( $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) ve spinel ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) fazları da görülebilmektedir. Cam-seramik tekniği ile hazırlanan sistemin cam karakteristiklerini düzenlemek için bazen az miktarda alkali ilavesi yapılır. Çekirdeklendirici olarak  $\text{TiO}_2$  (% 7-15),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (% 0.5-6) ve klinkenstatit fazının oluşumu için de genellikle  $\text{ZrO}_2$  kullanılır [1].

### 3.7.1. Mekanik Özellikleri

Seramik malzemelerin en büyük dezavantajı düşük mekanik özelliklere sahip olmalarıdır. Bu nedenle teknolojik kullanım alanları sınırlıdır. Kordiyerit her ne kadar diğer seramiklere kıyasla yüksek mekanik mukavemete sahip olsa da günümüzde yapılan pek çok çalışmada mullit, alümina, AlN, ThO<sub>2</sub>, zirkonya gibi katkıları kullanılarak kordiyerit seramiklerin mekanik özelliklerini geliştirilmeye çalışılmaktadır [76,77]. Kordiyerit seramiklerin mekanik özellikleri Çizelge 3.3' de verilmiştir.

**Çizelge 3.3.** Kordiyeritin mekanik özellikleri [78]

Özellik	Değer	Birim
Sertlik	7	Moh's
Basma dayanımı	350	MPa
Gerilme dayanımı	25.5	MPa
Elastik Modül	70	GPa
Bükülme	117	MPa
Poisson oranı	0.21	-

### 3.7.2. Elektriksel Özellikleri

Kordiyerit cam-seramikleri, düşük yoğunlukları, yüksek silika içeriğine sahip olmaları ve alkali metal içermediklerinden dolayı dielektrik sabiti düşüktür ( $\epsilon \approx 4-6$ ). Bu durum, kordiyeritin mikrodalga fırınlar gibi yüksek frekans değerlerinde çalışan sistemlerde kullanılması için avantaj sağlar [3].

Düşük dielektrik sabiti ve yüksek elektriksel direnci, kordiyeritin elektronik endüstrisinde önemli bir yere sahip olmasını sağlamaktadır. Yüksek ısı ve kimyasal kararlılığı ve çok düşük ısı genleşme katsayısına sahip olması ise teknolojik açıdan büyük avantajlar sağlamaktadır. Tüm bu özellikleriyle birlikte düşük üretim maliyetine sahip olması günümüzde kordiyerite olan ilginin artmasına sebep olmakta ve elektronik uygulamalarda alüminanın yerine altlık (substrate) olarak kullanılabilirliği araştırılmaktadır [79]. Kordiyeritin elektriksel özellikleri Çizelge 3.4' de verilmiştir.



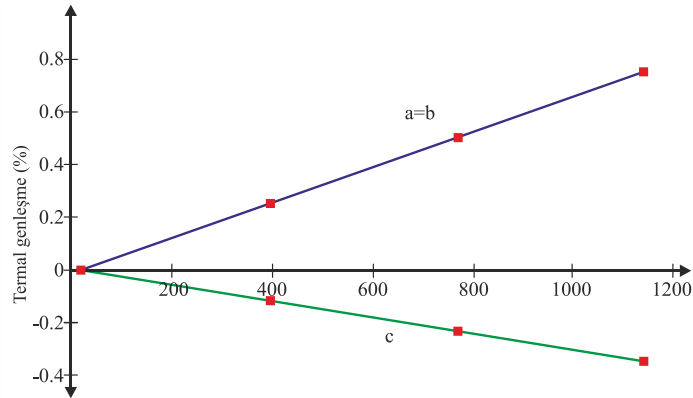
**Çizelge 3.4.** Kordiyeritin elektriksel özellikleri [78]

Özellik	Değer	Birim
Dielektrik sabiti (1 Mhz)	4.7	-
Dielektrik dayanımı	5.11	kV/mm
Elektriksel direnç	$10^{14}$	$\Omega$

### 3.7.3. Isıl Özellikleri

Seramik bir malzemeye çok hızlı ısıtma hızında ısı işlem yapıldığı zaman malzemenin dış yüzeyi ile iç kısmı arasında atomların titreşimlerdeki farktan dolayı yüzey ile iç kısım arasında büyük sıcaklık farklılıkları görülebilmektedir. Isıl şok (thermal shock) olarak bilinen bu durum malzemede çoğunlukla kırılma veya çatlama ile sonuçlanan gerilmelere neden olur [80].

Kordiyeritin en önemli özelliği, inorganik oksitler içinde en düşük ısı genleşme katsayısına sahip olmasıdır. Düşük ısı genleşme katsayısı ( $\alpha$ ) nedeniyle mükemmel ısı şok dayanımına sahiptir. Polikristal kordiyeritin ısı genleşme katsayısı ortalama  $1.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  civarındadır. Isıl genleşme katsayısı, safsızlık içeriklerine ve kordiyerit yoğunluğuna bağlı olmak üzere  $0.7\text{--}2.7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  şeklinde büyük bir aralıkta değişmektedir [34,81-83].

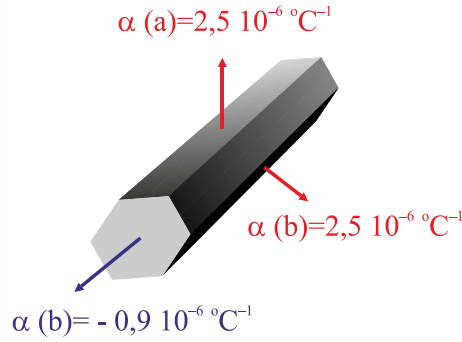


**Şekil 3.9** Hekzagonal kordiyerite'ye ait sıcaklık-ısı genleşme grafiği [85]

Kordiyerit, kristal yapısının bir karakteristiği olarak izotropik ısı genleşme değerlerine sahiptir. Hekzagonal kordiyerit,  $c$ -ekseni boyunca negatif genleşme ( $-0.9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ),  $a$  ve  $b$ -ekseni boyunca ise pozitif ( $2.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) değerine sahiptir.

Şekil 3.9’ da hekzagonal kordierite ait ısıl genişleme değerlerinin sıcaklığa bağlılığı verilmektedir [34,85].

Kordiyerite ısıl işlem uygulandığında kristal yapısı, ortorombikten hekzagonale dönüşür. Dönüşüm sırasında kordiyerit, *a*-ekseni boyunca uzama göstermesine rağmen, *c*-ekseni boyunca daralmaktadır. Bu nedenle, *a* ve *c*-eksenlerinin ısıl genişleme sabitleri birbirinden farklıdır. Isıl genişlemedeki bu anizotropi, kordiyeritin ısıl genişleme sabiti değerinin düşük olmasının sebebidir. Kordiyeritin ısıl genişleme anizotropisi Şekil 3.10’ da gösterilmiştir [63].



**Şekil 3.10.** Kordiyeritin ısıl genişleme anizotropisi [63,85]

Fiziksel ve kimyasal özellikleri geliştirmek için yapılan katkılar ve üretim sonucu oluşan ikincil fazlar, kordiyeritin ısıl genişleme katsayısını artırmaktadır. Kordiyeritin ısıl özellikleri ile ilgili değerler Çizelge 3.5’ de verilmiştir.

**Çizelge 3. 5.** Kordiyeritin ısıl özellikleri [78]

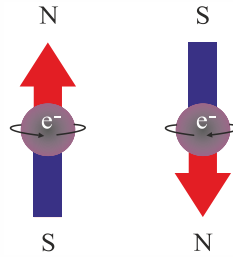
Isıl Özellikler	Değer
Maksimum kullanım sıcaklığı (°C)	1371
Termal şok dayanımı ( $\Delta T$ , °C)	500
Termal iletkenlik (W/mK, oda sıcaklığında)	3.0
Isıl genişleme katsayısı(mm/m °C) (25 – ±1000 °C)	1.7
Özgül ısı (cal/g °C, Oda sıcaklığında)	0.35

## 4. MANYETİZMA

### 4.1. Temel Parametreler

Manyetik alan, elektrik yüklerinin hareketi sonucunda ortaya çıkan fiziksel bir etkidir. Kendi çevresinde ve çekirdek çevresinde dönen elektronlar ve kendi çevresinde dönen protonlar çok küçük akımlar meydana getirirler. Bu akımlar bir manyetik dipol ( $\mu$ ) oluştururlar. Genellikle makroskobik sistemlerde atomların spinleri rastgele yöneldiklerinden dolayı oluşan bileşke dipol sıfırdır. Eğer sistemdeki atomlar, bir dış manyetik alana maruz kalırlarsa rastgele yönelen bu atomların spinleri belli bir düzene göre yönelirler ve bileşke dipol sıfırdan farklı bir değer kazanır. Bileşke dipol momentin sıfırdan farklı bir değere ulaştığı bu olaya “manyetizasyon” denir. Teorik olarak manyetik moment, aşağıda belirtilen üç temel nedenden kaynaklanır [86]:

1. Elektronların spin açısal momentumu; elektronun kendi ekseninde dönme (spin) hareketinden kaynaklanır, Şekil 4.1.
2. Elektronların yörünge açısal momentumu; atomun en dış yörünge elektronlarının çekirdek etrafındaki dolanmalarından kaynaklanır.
3. Uygulanan dış manyetik alanla beraber yörünge açısal momentumundaki değişimler.



**Şekil 4.1.** Elektronun kendi ekseninde dönmesi ile oluşan manyetik alan [87]

Manyetizma, maddelerin atom ve kristal yapılarına bağlı olup, her madde için büyüklüğü ve sıcaklığa bağımlılığı farklıdır. Maddelerin manyetik alan altındaki davranışları, manyetik alınganlık ( $\chi$ ) ile belirlenir. Manyetik alınganlık, manyetik momentin ( $M$ ), uygulanan manyetik alana ( $H$ ) oranı olup, boyutsuz bir büyüklüktür[88].

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (4.1)$$

Uygulanan manyetik alanın zamanla değiştiği durumlarda, denklem 4.1' den görüleceği üzere manyetik alınganlık ( $\chi$ ) değeri de zamanla değişecektir. Bu durumda ise manyetik alınganlık diferansiyel olarak ifade edilir [88]:

$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad (4.2)$$

## 4.2. Malzemelerin Manyetik Sınıflandırılması

Manyetizmanın temelinde, elektronların spin hareketleri ve birbirleriyle olan etkileşimleri yatmaktadır. Doğadaki bütün materyaller kendilerine özgü bir manyetik davranış sergilerler. Materyallerin sahip olduğu manyetik davranışı belirlemenin en iyi yolu, onların üzerine bir dış manyetik alan uygulamaktır [89]. Materyallerin manyetik alandaki davranışları, beş grupta sınıflandırılabilir;

- i- Diyamanyetizma
- ii- Paramanyetizma
- iii- Ferromanyetizma
- iv- Antiferromanyetizma
- v- Ferrimanyetizma

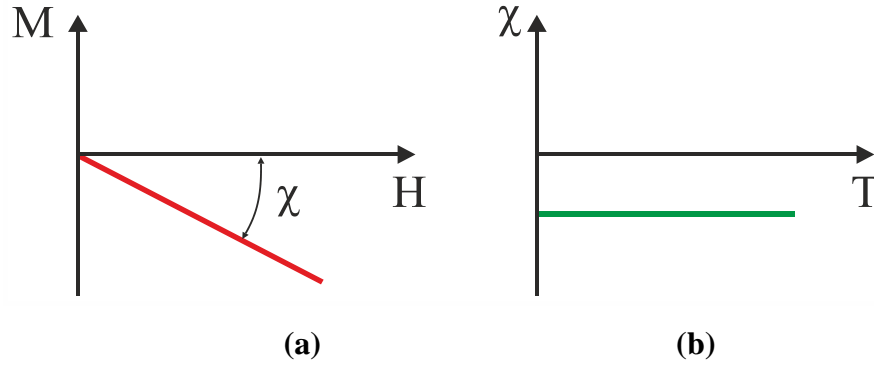
İlk iki gruptaki materyaller, bir dış manyetik alan uygulanmadığı sürece hiçbir manyetik düzenlenim veya etkileşim göstermezler. Son üç gruptaki materyaller ise, materyale özgü kritik geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda manyetik bir düzenlenim gösterirler [89].

### 4.2.1. Diyamanyetizma

Diyamanyetik malzemeler normal koşullarda net bir manyetik momente sahip olmayıp ancak bir dış manyetik alan uygulandığında bu manyetik alana zıt yönde bir manyetik moment kazanırlar. Diyamanyetik malzemeler, paramanyetik ve

ferromanyetik maddelere kıyasla daha küçük ve negatif bir manyetik alınganlığa sahiptirler. Manyetik alınganlık değerleri  $-10^{-5}$  ile  $-10^{-6}$  arasındadır[90].

Diyamanyetik malzemelerin son yörüngelerindeki elektron kabukları dolu olduğu için net spin manyetik momentleri sıfırdır. Bu durumda manyetizma sadece elektronların yörüngesel hareketlerinden kaynaklanmaktadır. Diyamanyetik malzemelerde normal konumda çekirdek etrafında zıt yönde ve aynı hızla dönen elektronlar birbirlerinin manyetik momentlerini yok ederler. Bir dış alan uygulandığında elektronlar bir manyetik kuvvet altında kalırlar. Bu kuvvet nedeniyle, elektronlara etki eden merkezci kuvvet artık aynı olmaz. Manyetik momenti, dış manyetik alana antiparalel olan elektronun hızı artarken, paralel olan elektronun hızı azalır. Bu durumda, elektronların manyetik momentleri birbirlerini yok etmez ve malzeme dış manyetik alana zıt yönde net bir manyetik moment gösterirler [90].



Şekil 4.2. Diyamanyetizmanın manyetizasyon eğrileri; (a)  $M-H$  (b)  $\chi-T$  eğrisi [91]

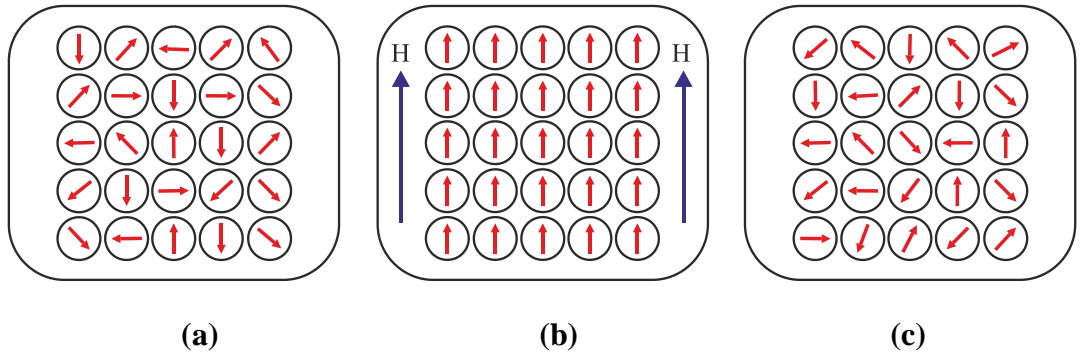
Diyamanyetizmaya ait  $M-H$  eğrisinin eğimi, manyetik alınganlığı ( $\chi$ ) verir. Diğer bir önemli nokta ise diyamanyetik malzemelerde manyetik alınganlık sıcaklıktan bağımsızdır [89].

#### 4.2.2. Paramanyetizma

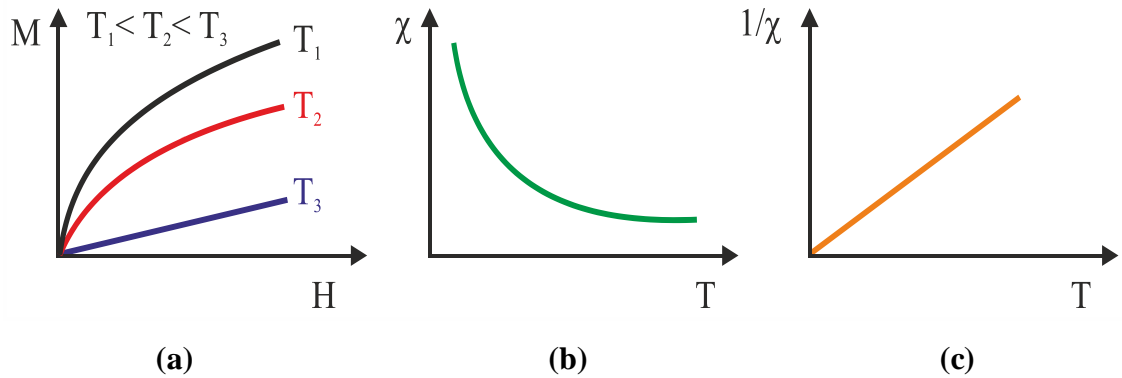
Paramanyetik malzemeler normal koşullarda net bir manyetik momente sahip olmayıp, ancak bir dış manyetik alan uygulanması durumunda, uygulanan manyetik alan ile aynı yönde bir manyetik moment kazanırlar. Manyetik alınganlık değerleri pozitif, ancak çok küçüktür ( $\approx 10^{-3} - 10^{-5}$ ).

Paramanyetik malzemelerde çiftlenmemiş elektronlar bulunur. Pauli dışarlama ilkesine göre, çiftlenmiş elektronlar zıt spinlere sahip olacakları için net

spin manyetik momentleri sıfır olur. Çiftlenmemiş elektronlar ise sıfırdan farklı bir manyetik momente sahiptirler. Bu durumda; paramanyetik malzemelerde elektronların yörüngesel hareketlerinden kaynaklanan manyetizasyona ek olarak, elektronların kendi eksenini etrafında dönmesi sonucu oluşan manyetizasyon da ektilidir. Dış manyetik alan olmadığı durumda manyetik momentler rastgele düzenlendiğinden dolayı net manyetik moment sıfır olur. Dış manyetik alan uygulandığında ise, manyetik moment uygulanan alanın şiddetine bağlı olarak, alan ile aynı yönde yönelirler ve net manyetik moment sıfırdan farklı bir değer alır. Dış manyetik alan kaldırıldığında ise manyetik momentler, tekrar net manyetik moment sıfır olacak şekilde rastgele yönelirler, Şekil 4.3 [90].



**Şekil 4.3.** Paramanyetik malzemede dış manyetik alana bağlı olarak spin yönelimleri: (a) Normal durum, (b) dış manyetik alan uygulandığında oluşacak durum ve (c) manyetik alan kaldırıldığında oluşacak durum



**Şekil 4.4.** Paramanyetik bir malzemede (a)  $M-H$  ( $T_1 < T_2 < T_3$ ), (b)  $\chi-T$  ve (c)  $1/\chi -T$  eğrileri [89,91,92]

Paramanyetik malzemelerde, manyetizasyonun, manyetik alanla doğru mutlak sıcaklıkla ise ters orantılı olduğu Pierre Curie tarafından bulunmuştur, Denklem 4.3. Curie yasası

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \quad (4.3)$$

ile ifade edilmektedir. Burada  $C$ , Curie sabitidir ve

$$C = \frac{N\mu_B^2}{H} \quad (4.4)$$

olarak ifade edilir.

Curie yasası manyetik momentlerin birbiriyle etkileşmediği durumlarda geçerlidir. Etkileşmelerin olması durumunda ise Curie-Weiss yasası devreye girer:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (4.5)$$

Burada  $\theta$  ; Weiss sabiti olarak isimlendirilir. Bu sabit sıfır, pozitif veya negatif değer alabilir. Curie-Weiss yasası manyetik momentlerin birbiriyle etkileşmediği  $\theta = 0$  durumunda Curie yasasına dönüşür. Weiss sabitinin pozitif olması durumunda malzeme, geçiş sıcaklığı olan Curie sıcaklığının altında ferromanyetik, negatif olması durumunda ise geçiş sıcaklığı olan Neel sıcaklığının altında antiferromanyetik faza geçiş yapar [90].

### 4.2.3. Ferromanyetizma

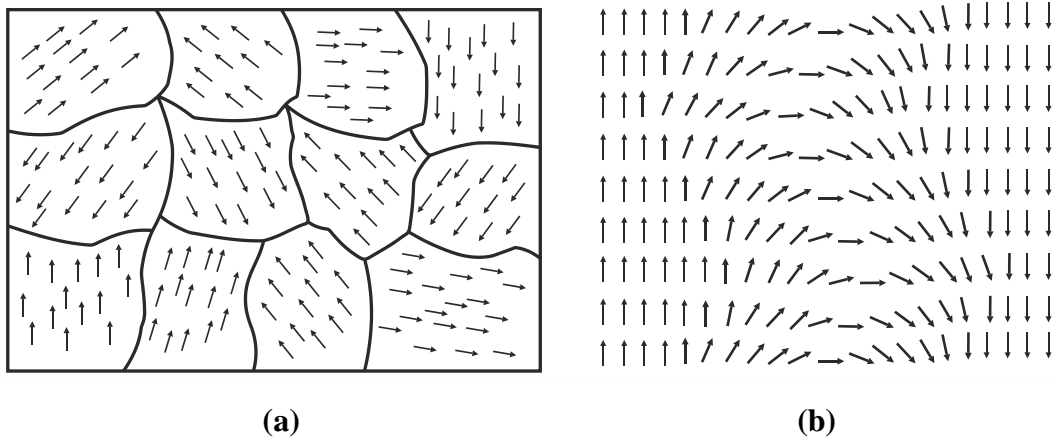
Ferromanyetik maddeler yüksek manyetik alınganlık ve manyetik geçirgenliğe sahip olan maddelerdir. Ferromanyetik fazda bulunan maddelerin (Curie sıcaklığının altında) manyetik alınganlıkları  $\approx 50 - 10^4$  civarındadır. Ferromanyetik maddelerin manyetik alınganlıkları Curie – Weiss yasası ile açıklanır;

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (4.6)$$

Denklem 4.6' da,  $T$  sıcaklığı,  $T_c$  Curie sıcaklığını,  $C$  ise Curie sabitini ifade etmektedir.

Ferromanyetik maddeler, zayıf bir manyetik alan içerisinde bile birbirine paralel olarak yönelmeye çalışan atomik manyetik momentlere sahiptirler. Bu manyetik momentler paralel yönelime geldikten sonra dış manyetik alan kaldırılrsa bile madde mıknatıslanmış olarak kalır, Şekil 4.5. Bu durum kalıcı manyetizasyon olarak isimlendirilmektedir.

Komşu iki atomun elektron yörüngelerinin çakışması durumunda elektronların spinlerinin aynı doğrultuda olması, toplam enerjinin daha düşük olmasını sağlar ve bu nedenle manyetik momentler aynı doğrultuda yönelme eğilimi gösterirler [86,93]. Bu olay değiş tokuş etkileşmesi olarak isimlendirilir. Değiş tokuş etkileşmesi sonucunda, ferromanyetik maddelerde manyetik momentlerin kısa mesafede de olsa aynı yöne yönelmesine neden olur. Aynı yöne yönelen bu manyetik momentlerin oluşturdukları gruplara domain ismi verilir. Her bir manyetik domain net bir manyetik spine sahip olsa da, madde içerisindeki domainler rastgele yöneldiğinden, Şekil 4.5.a, malzemenin net manyetizasyonu sıfırdır. Yönelimleri farklı olan bu manyetik domainleri birbirinden ayıran yüzeye ise domain duvarı ismi verilmektedir, Şekil 4.5.b [86].

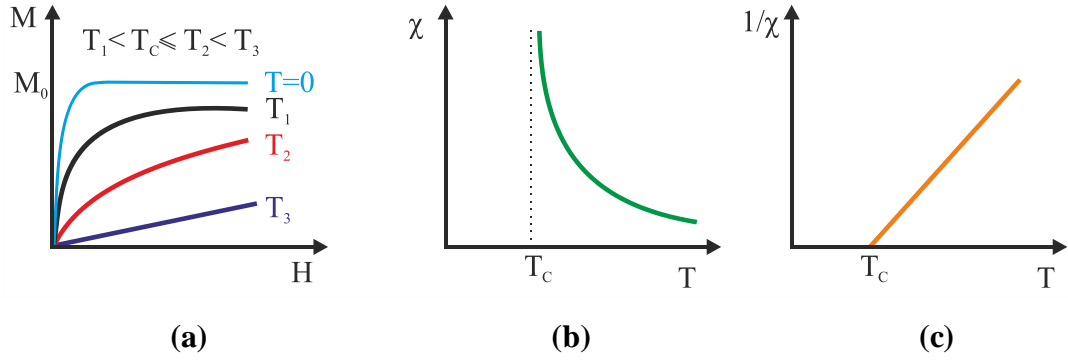


Şekil 4.5. (a) Domain yapısı ve (b) domain duvarı [94,95]

Ferromanyetik maddeler bir dış manyetik alana bırakıldığında domainler manyetik alanla aynı yönde yönelmeye ve domain duvarları yok olmaya başlar. Bu durumda dış manyetik alan kaldırılrsa da domainler eski durumuna dönemez ve

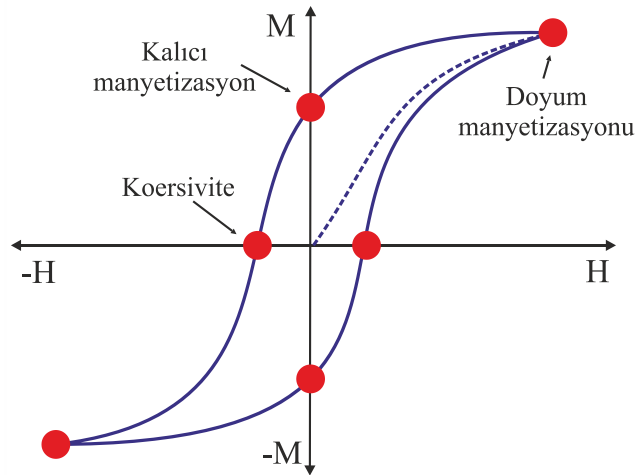


madde dış manyetik alanın yokluğunda bile bir net manyetizasyona sahip olur. Ferromanyetik maddelerde bu özellik ancak Curie sıcaklığı denilen geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda gözlenir. Şekil 4.6' da görüldüğü gibi, Curie sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda ise ferromanyetik maddeler paramanyetik faza geçiş yaparlar. Ferromanyetik maddelere ait manyetizasyon eğrileri Şekil 4.6' da verilmiştir.



**Şekil 4.6.** Bir ferromanyetik malzemenin manyetizasyon eğrileri: (a)  $M$ - $H$  eğrisi ( $T_1 < T_c < T_2 < T_3$ ), (b)  $\chi$  - $T$  eğrisi ve (c)  $1/\chi$  - $T$  eğrisi [89,91,96].

Ferromanyetik maddelerde, doyum manyetizasyonu, koersivite ve manyetik geçirgenlik ile ilgili bilgiler histeresiz eğrisinden elde edilebilir. Ferromanyetik maddelerde, uygulanan dış manyetik alan artırıldığında manyetik momentler alan ile aynı yönde yönelirler. Belirli bir değerden sonra dış manyetik alan artırılrsa bile maddenin manyetizasyonu artmaz. Bu kritik manyetizasyon değerine doyum manyetizasyonu ( $M_S$ ) denir. Daha sonra dış manyetik alan sıfıra getirildiğinde

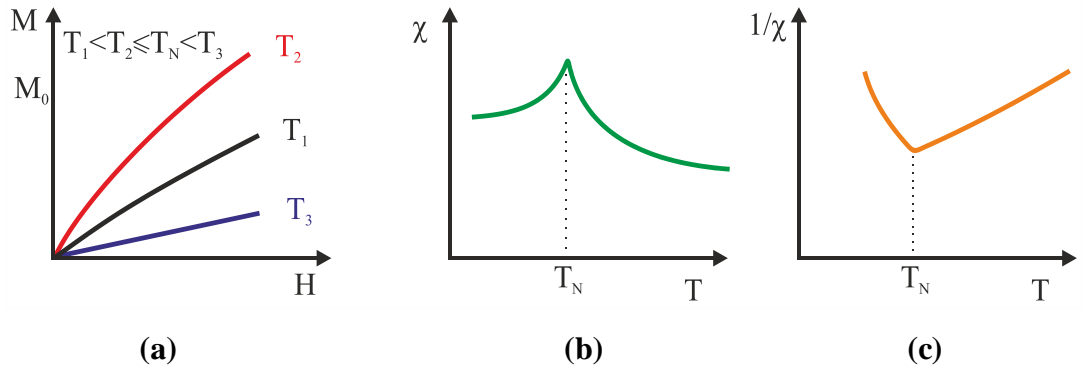


**Şekil 4.7.** Histeresiz eğrisi [97,98].

malzemenin net manyetizasyonu sıfır olmaz. Bu manyetizasyon değerine ise kalıcı manyetizasyon ( $M_R$ ) adı verilmektedir. Manyetik alan ters yönde artırıldığında ise belirli bir manyetik alan değerinde manyetizasyon sıfır değerini alır. Bu manyetik alan değerine ise koersivite ( $H_c$ ) denir, Şekil 4.7. Bu bilgilerinin dışında histeresiz eğrisinin alanı, malzemenin sert veya yumuşak manyetik materyal olduğu hakkında bilgi verir. Eğri içerisinde kalan alan fazla ise malzeme sert, alan az ise malzeme yumuşak manyetik materyaldir [97].

#### 4.2.4. Antiferromanyetizma

Antiferromanyetik maddeler, manyetik moment büyüklükleri birbirine eşit ve zıt yönlü olan iki örgüden oluşur. Dış manyetik alan uygulanmadığı durumda, net mıknatıslanma sıfırdır ve yalnızca dış manyetik alan altında artı ve küçük değerli bir manyetizasyon gözlenir [86]. Antiferromanyetik maddelere bir dış manyetik alan uygulandığı zaman alan ile zıt yönelimli olan manyetik momentler de manyetik alanın şiddetine bağlı olarak alan ile aynı yönde yönelirler. Bu durumda maddenin manyetizasyonunda artış görülür, Şekil 4.8.

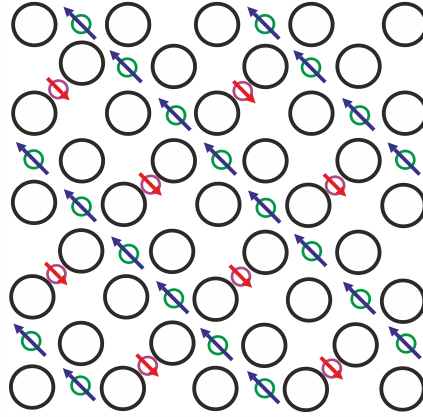


**Şekil 4.8.** Bir antiferromanyetik malzemenin manyetizasyon eğrileri: (a)  $M-H$  eğrisi ( $T_1 < T_2 \leq T_N < T_3$ ), (b)  $\chi - T$  eğrisi ve (c)  $1/\chi - T$  eğrisi [89, 91].

Sıcaklık azaldıkça, antiferromanyetik maddelerde manyetik alınganlık önce artar ve Neel sıcaklığında,  $T_N$ , manyetizasyon maksimum değerini alır.  $T_N$  sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda ise manyetik alınganlık yeniden azalır. Bu durumda malzeme  $T_N$  sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda paramanyetik fazda iken,  $T_N$  sıcaklığının altında antiferromanyetik fazdadır.

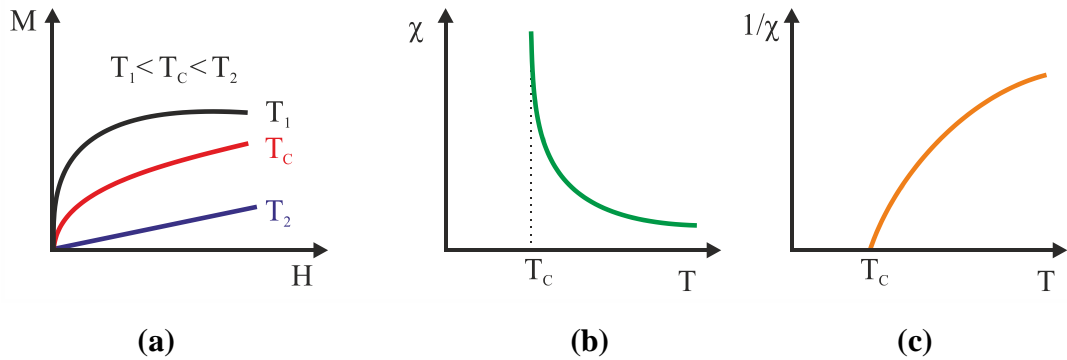
#### 4.2.5. Ferrimanyetizma

Oksitler gibi iyonik bileşiklerde kristal yapının bir sonucu olarak değişik manyetik düzenlenimler meydana gelebilmektedir. Bu manyetik düzenlenimlerden bir tanesi ferrimanyetizma olarak adlandırılır ve Şekil 4.9’ da gösterilmiştir [89].



Şekil 4.9. Ferrimanyetik maddelerde spin örgüsü [89]

Ferrimanyetik maddeler, manyetik momentleri zıt yönlü ve birbirlerine eşit olmayan iki alt örgüden oluşur. A ve B olarak isimlendirilen bu alt örgüler birbirlerinden oksijen anyonları ile ayrılırlar. Burada yapı içerisinde oksijen anyonlarından kaynaklanan bir değiş tokuş etkileşimi oluşur. Yapıdaki bu güçlü değiş tokuş etkileşimi, A ve B örgülerinin spinlerinin antiparalel düzenlenmesini sağlar[89].

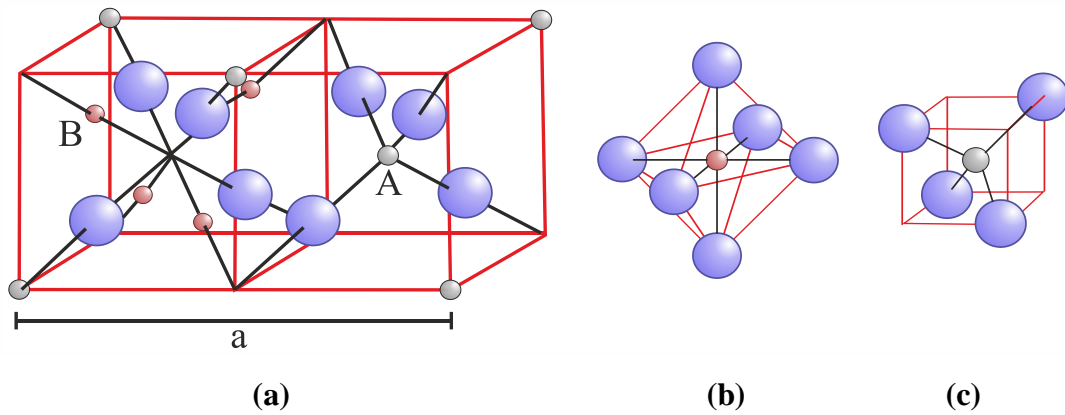


Şekil 4.10. Bir ferrimanyetik malzemenin manyetizasyon eğrileri: (a)  $M-H$  eğrisi ( $T_1 < T_c < T_2$ ), (b)  $\chi - T$  eğrisi ve (c)  $1/\chi - T$  eğrisi [94,99]

Ferrimanyetik maddeler, ferromanyetik maddelere göre farklı bir düzenlenim göstermelerine rağmen, ferromanyetik malzemelere benzer olarak Curie sıcaklığı, histeresiz ve kalıcı mıknatıslanma olaylarını sergilerler. Bu özelliklerine ek olarak ferrimanyetik malzemeler, yalıtkan oldukları için elektrik endüstrisinde yalıtım gerektiren durumlarda önemli bir yere sahiptirler [89].

#### 4.2.5.1. Spineller

Spineller olarak isimlendirilen sistemlerde ferrimanyetizma gözlenmektedir. Spinellerin genel formülü  $AB_2O_4$  şeklindedir. Burada, A tetrahedral yapıyı B ise oktahedral yapıyı temsil etmektedir. Spinel yapının içerisindeki bu alt örgüler birbirlerinden oksijen atomları ile ayrılırlar. En iyi bilinen doğal spinel yapılar  $MgAl_2O_4$  ve  $Fe_3O_4$  (manyetit)' dir[100].



**Şekil 4.11.** (a) Spinel yapıya ait birim hücre, (b) oktahedral yapı ve (c) tetrahedral yapı [100,101]

Antiparalel düzenlenime sahip olan bu tetrahedral A yapısı ile oktahedral B yapısındaki atomların türleri ve sayıları farklı olduğundan sahip olacakları manyetik moment değerleri de farklı olacaktır. Bu durumda net manyetizasyon değeri sıfırdan farklı bir değer almaktadır [100].

## 5. MATERYAL VE YÖNTEM

### 5.1. Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  (kordiyerit),  $(Mg_{1-x}Ni_x)_2Al_4Si_5O_{18}$  ( $x=0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) ve  $(Mg_{1-x}Fe_x)_2Al_4Si_5O_{18}$  ( $x=0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) bileşikleri, “Edmund Buehler” marka standart ark eritme sistemi (Arc Melter) kullanılarak eritilmiştir. Eritme işleminden önce %99.99 saflıktaki  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $NiO$  ve  $Fe_2O_3$  kimyasal oksit bileşikleri uygun stokiometrik oranda tartıldı ve mermer (agat) havanda homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan bileşikler, ark eritme esnasında saçılmaması ve vakum sistemine zarar vermemesi için preslenerek pelet haline getirildi. Hazırlanan peletler ark eritme fırının su soğutmalı bakır potasına yerleştirildi. Eritme işlemine başlamadan önce sistem, ilk olarak vakumlanıp daha sonra 700 mbar basınca gelince kadar argon gazı ile dolduruldu. Uygun deney şartları hazırlandıktan sonra plazma ortamı oluşturularak malzemeler akkor haline gelene kadar eritilmiştir. Eritme işlemi esnasında malzemeye,  $\approx 12\text{ V} - 24\text{ V}$  aralığında potansiyele sahip 75 A-150 A aralığında değişen akım uygulanmıştır. Numunelerin homojen olması için, malzeme döndürülerek eritme işlemi birkaç kez tekrarlanmıştır.

Cam (amorf) malzeme elde edebilmek için eriyik haldeki malzemenin ani bir biçimde soğutulması gerekmektedir. Ark eritme sistemindeki bakır potanın su soğutmalı olması, eriyik hale gelen malzemenin hızlı bir şekilde soğumasını sağlar. Bu da ark eritme sistemini cam (amorf) üretimini için uygun kılmaktadır.

### 5.2. Isıl İşlemler

Amorf (cam) halde bulunan numuneyi, cam-seramik forma dönüştürebilmek kontrollü bir ısıl işlem süreci gerekmektedir. Kordiyerit için uygun ısıl işlem sıcaklıkları literatürde bulunan  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  üçlü faz diyagramından belirlenmiştir. Elde edilen cam numuneler alümina botlar içerisine yerleştirilerek  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye  $10\text{ }^\circ\text{C/dakika}$  ısıtma hızında çıkarılmış, kristal yapının oluşması için 48 ve 72 saat beklendikten sonra yine aynı ısıtma hızında soğutulmuştur. Bu ısıl işlemler dijital kontrollü kül fırında gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle elde edilen cam-seramik numunelerin XRD, SEM,  $M-T$ ,  $M-H$ ,  $\varepsilon-f$  ve  $X_C-f$  analizleri gerçekleştirilmiştir.

### 5.3. X-Işını Kırınımı Analizleri (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD) analizi kristal yapıların incelenmesinde ve faz analizleri için kullanılmaktadır. XRD analizleri sadece kristal yapıların analizi için değil aynı zamanda üretilen malzemelerin amorf olup olmadıklarını belirlemek için de kullanılmaktadır. Bu yöntemin temeli Bragg yansımasına dayanır. Gönderilen X-ışını örnek üzerinden difraksiyona uğrattılır ve bir dedektör yardımıyla algılanan ışın bilgisayar programına aktarılarak yansıyan ışık şiddetine karşılık  $2\theta$  grafiği çizilir. Bu çalışmadaki X-ışını analizleri, ince toz haline getirilen örnekleri difraktometrenin  $\approx 1$  mm kalınlığındaki cam örnek tutucusuna yerleştirdikten sonra  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5405$  Å) radyasyonu kullanılarak “Rigaku RadBDMAX - II” bilgisayar kontrollü x-ışını difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Kristal yapı analizleri ise “Jade 6.0+Crystal Refinement” programında bulunan referans verilerle karşılaştırılarak yapılmıştır. Bütün ölçümler  $2\theta=2-80^\circ$  aralığında  $3^\circ/\text{dk}$  sabit hızda alınmıştır.

### 5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM)

Üretilen cam-seramik malzemelerde kristalleşme sürecinde meydana gelen mikroyapısal değişimleri ve mikron seviyesinde oluşabilecek olan yabancı fazların tayini için SEM-EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Elektron mikroskobu görüntüleri doğrudan örneklerin dış yüzeylerinden alınmıştır. Kordiyerit cam-seramikleri, elektriksel yalıtkan olduklarından dolayı, elektron demetleri ile aralarında iletim sağlanması için ortalama 15 nm kalınlığında Au-Pd ile kaplanmıştır. SEM analizleri için “Leo Evo-40xVP” model elektron mikroskobu kullanılmıştır. Maksimum hızlandırıcı voltaj 20 kV olarak alınmış ve değişik büyütme miktarları (5000X-20000X) kullanılmıştır.

### 5.5. Manyetizasyon Ölçümleri (*M-H*, *M-T*)

Üretilen malzemelerin manyetik alan altındaki davranışları “Quantum Design-9T PPMS” sisteminin VSM aparatı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm alınacak örneklerin kütleleri belirlenerek elde edilen manyetik moment değerleri emu/g cinsinden grafiğe aktarılmıştır. M-T ölçümleri 50 Oe’ lik sabit bir manyetik alan

altında alınmıştır. M-H ölçümleri ise -9T ile +9T aralığında değişen manyetik alan altında ve 5K, 30K, 77K ve 300K sabit sıcaklıkları için gerçekleştirilmiştir.

### **5.6. Dielektrik Sabiti ve Kapasitif Direnç Ölçümleri ( $\epsilon-f$ , $X_C-f$ )**

Dielektrik sabiti ve kapasitif direnç ölçümleri için ilk olarak toz halindeki numuneler 5 tonluk basınç altında, çapı 5 mm ve kalınlığı  $\approx 1,5$  mm olan silindirik peletler haline getirildi. Ölçümler “Agilent 4284a” cihazında, numuneleri iki bakır levha arasına sıkıştırılarak +1 V’ luk sabit gerilim altında 1 kHz’ den 1 MHz’e kadar değişen frekans aralığı için gerçekleştirilmiştir.

## 6. DENEYSEL SONUÇLAR

### 6.1. XRD Sonuçları

#### 6.1.1. $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ Numunesine Ait XRD Sonuçları

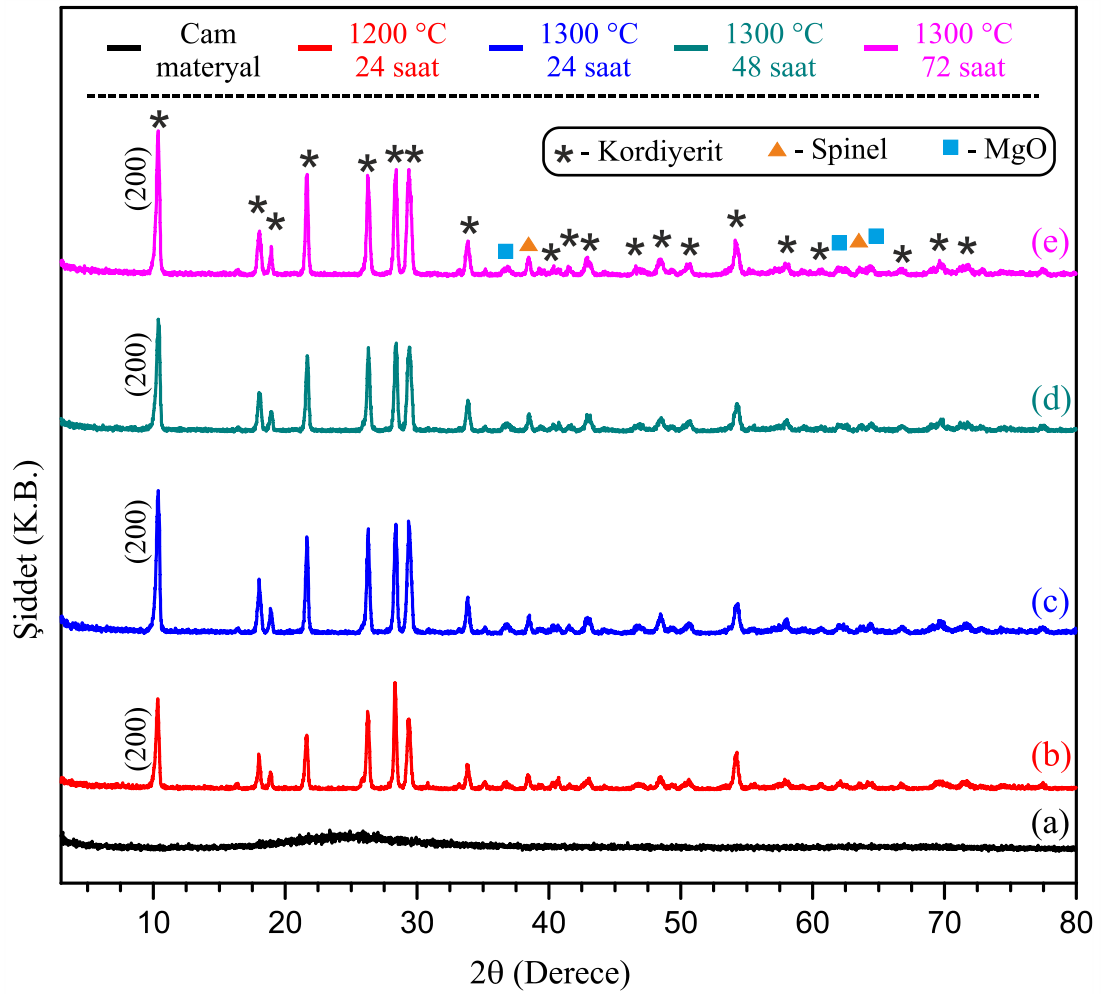
Ark eritme sisteminde üretilen cam formdaki  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  (kordiyerit) numunesine ait XRD grafiği Şekil 6.1.a' de verilmiştir.  $2\theta \approx 30^\circ$  civarında elde edilen geniş pik üretilen malzemenin tamamen cam olduğunu, dolayısıyla üç boyutta herhangi bir periyodik atomik düzenleniş olmadığını (long-range order) göstermektedir.

Üretilen numunelere  $1200^\circ C$ ' de 24 saat ısıtma işlemi uygulanması ile yapı içerisinde  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  (kordiyerit) fazı oluşmaya başlamıştır, Şekil 6.1.b. Üretilen numunede kordiyerit fazının dışında spinel ( $MgAl_2O_4$ ) ve MgO fazları da tespit edilmiştir.

Isıtma işlemi sıcaklığı  $1300^\circ C$ ' ye çıkarıldığında pik şiddetlerinin arttığı belirlenmiştir, Şekil 6.1.c. Özellikle, (200) düzlemine ait pik diğer piklere oranla daha fazla arttığı görülmüştür. Burada, oluşan  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  fazının (200) düzlemine paralel olarak büyüdüğünü düşünmekteyiz. Isıtma işlemi sıcaklığının artması ile kordiyerit fazının artmasına rağmen numunede, spinel  $MgAl_2O_4$  ve MgO fazları da tespit edilmiştir.

$1300^\circ C$ ' de 48 ve 72 saat ısıtma işlemi yapılmış örneklerin XRD piklerinde 24 saat ısıtma işlemi uygulanmış örneğin XRD piklerine göre önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir, Şekil 6.1.d ve e. Örneklerde ana faz olarak  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  fazı elde edilmesine rağmen, ısıtma işlemi süresinin uzatılması ile spinel ( $MgAl_2O_4$ ) ve MgO safsızlıklarının yok olmadığı gözlemlenmiştir. Bu durum cam-seramik  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  için doğal bir sonuçtur. Çünkü faz diyagramında  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  sisteminin dar ısıtma işlemi aralığı ve daha önemlisi bir çok ötektik (eutectic) noktaya yakınlığından dolayı saf kordiyerit elde etmek neredeyse imkansızdır. Katkılama ve/veya dopingler ile bile sistemdeki kordiyerit fazının yoğunluğu en fazla %98' e kadar artırılabilir[43].





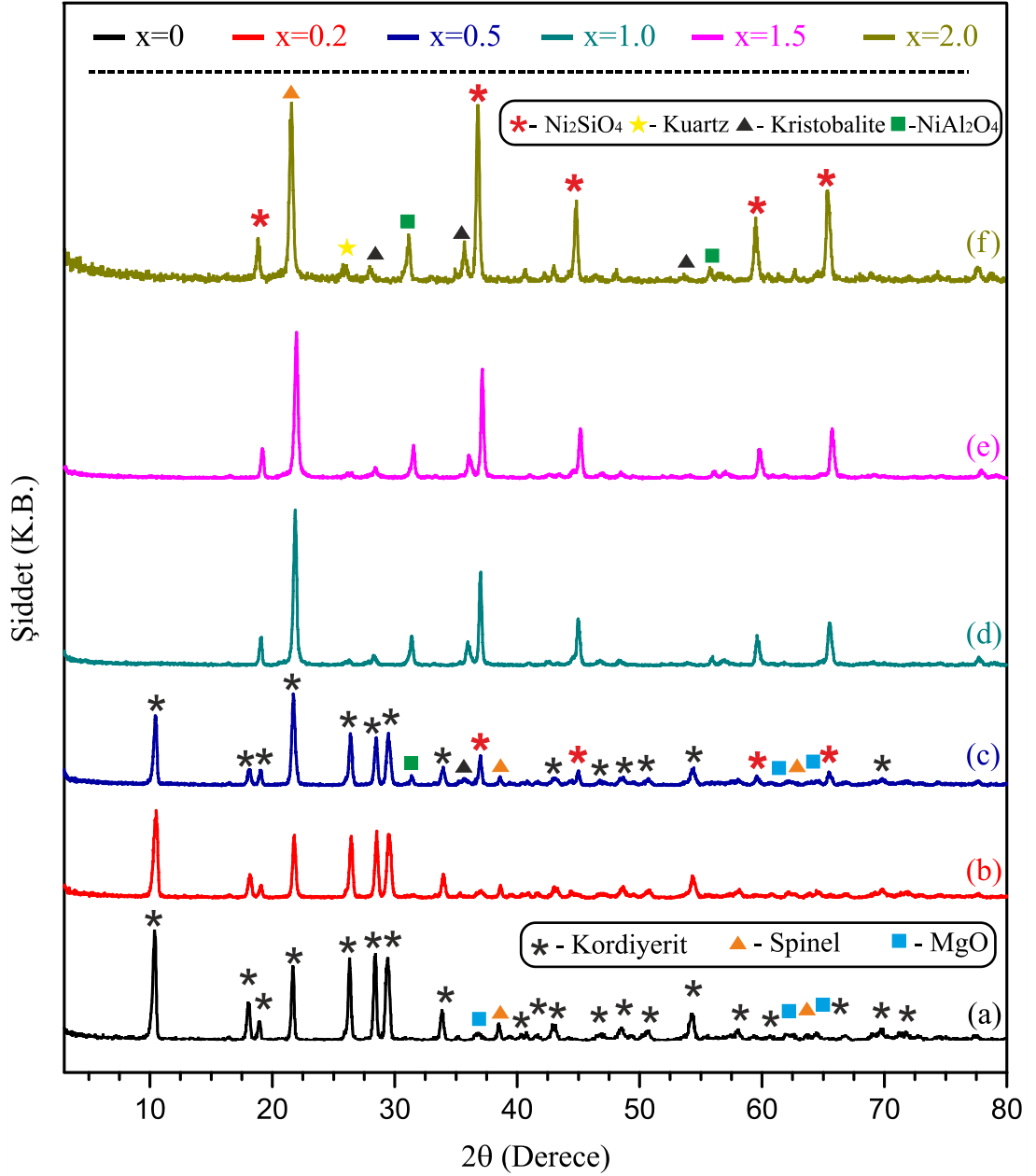
**Şekil 6.1.**  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  numunesine ait cam ve farklı sıcaklık ve sürede ısıl işlem görmüş numunelerin XRD grafikleri

### 6.1.2. $Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$ ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) Sistemine Ait XRD Sonuçları

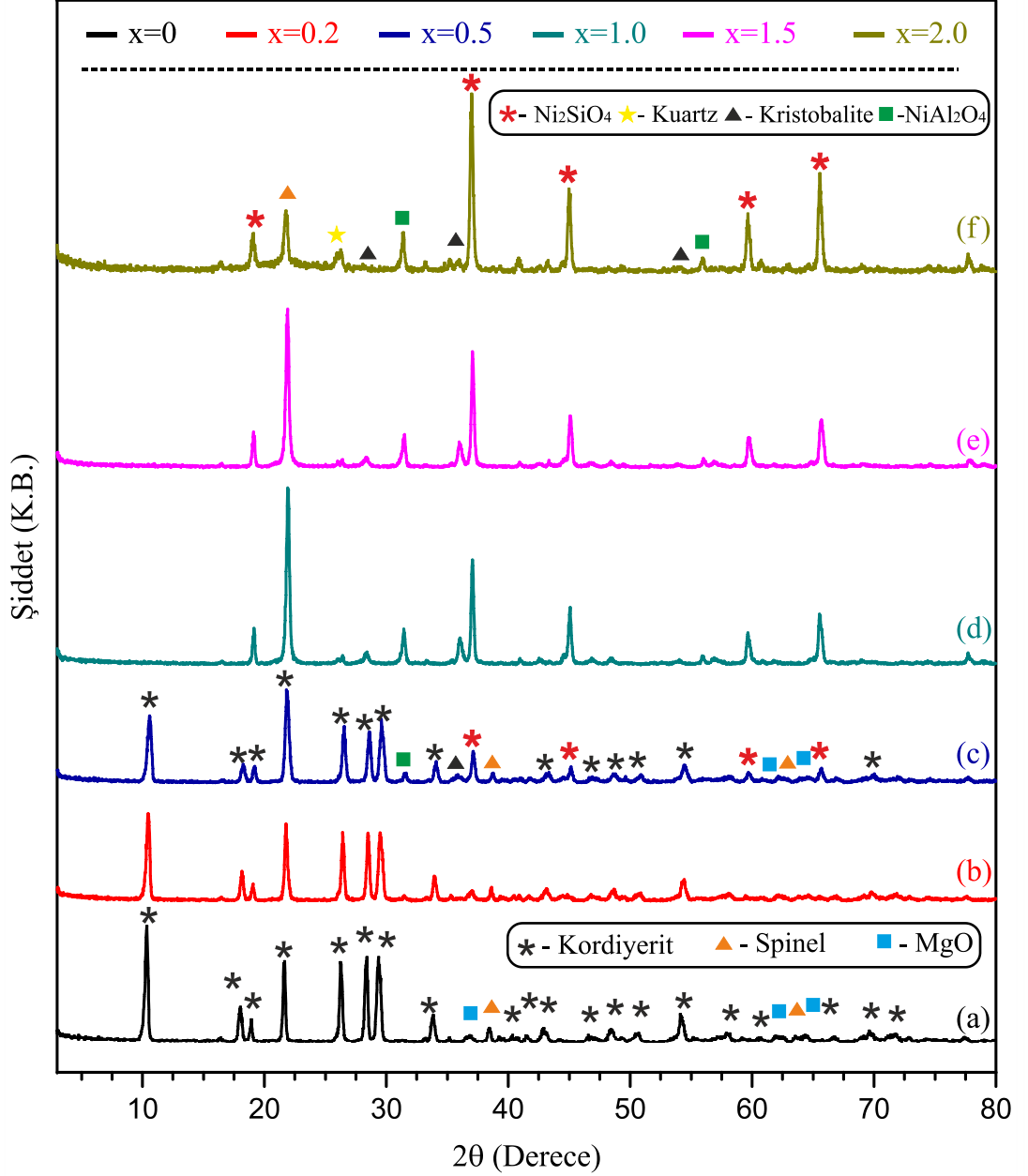
$Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$  sistemine ait  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 48 saat ve 72 saat ısıl işlem görmüş numunelere ait XRD grafikleri sırasıyla Şekil 6.2. ve Şekil 6.3.' de verilmiştir. Her iki ısıl işlem prosedürünün sonucunda numunelerdeki kristalleşme şeklinin ve meydana gelen faz geçişlerinin benzer nitelikte olduğu bulunmuştur.

$x=0.2$ -Ni katkılamasında ana faz olarak kordiyerit ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) elde edilmesine rağmen kordiyerit fazına ait piklerin şiddetlerinin düştüğü gözlenmiştir.  $x=0.5$ -Ni katkılması için kordiyerit fazına ait piklerin şiddetleri iyice düşmüş ve  $NiAl_2O_4$  (nikel alüminyum oksit),  $SiO_2$  (kristabolite),  $MgAl_2O_4$  (spinel),  $MgO$ ,  $Ni_2SiO_4$  (nikel slika) safsızlık fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir.  $x=1.0$ -Ni katkılamasında ise daha keskin bir faz geçişinin olduğu görülmüştür. Kordiyerit

fazına ait pikler kaybolmuş ve  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  (kristobalite), kuartz ( $\text{SiO}_2$ ) ve  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  safsızlık fazlarının arttığı bulunmuştur.  $x=1.5$ -Ni katkılması yapıldığında oluşan safsızlık piklerinin şiddetlerinin arttığı belirlenmiştir.  $x=2.0$ -Ni katkılması için elde edilen sonuçlar aşağıda geniş bir şekilde verilmiştir.



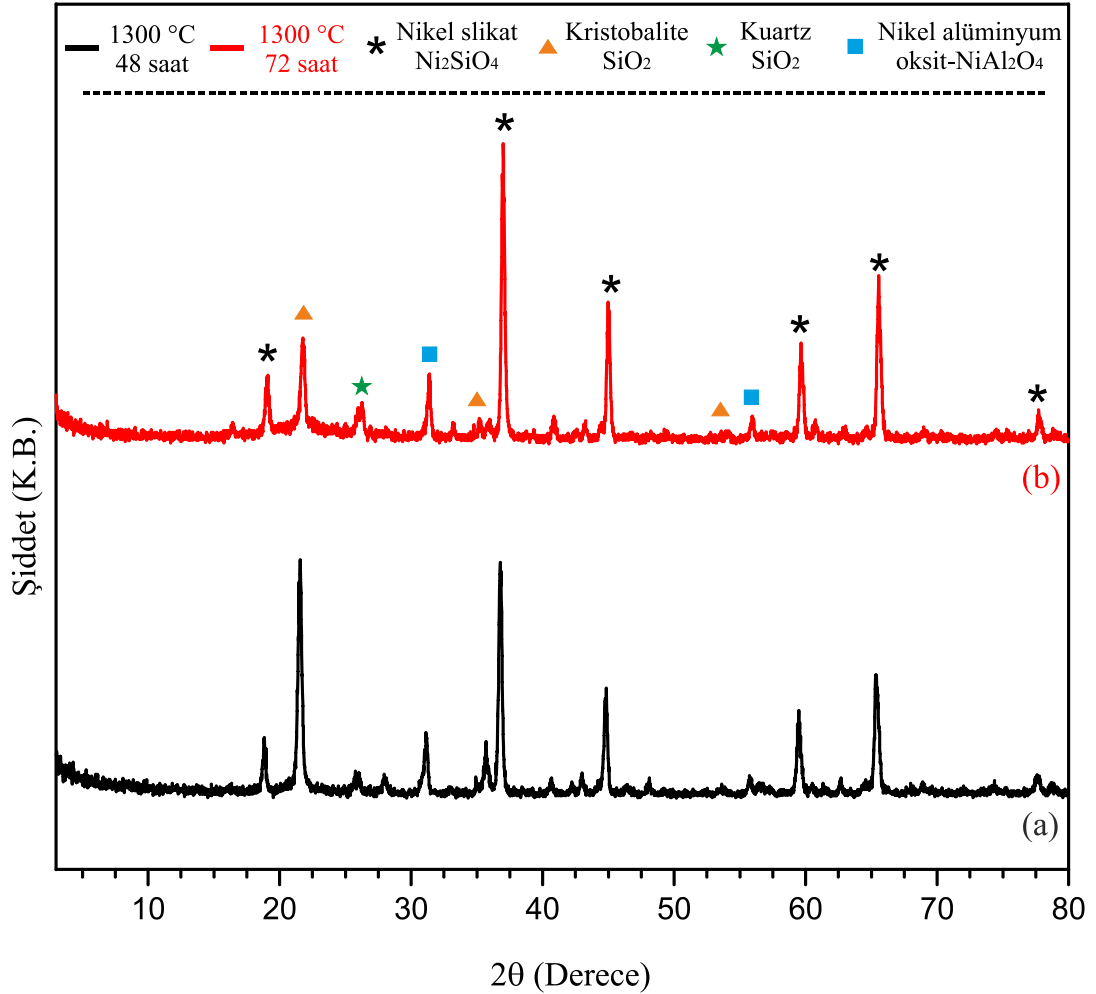
**Şekil 6.2.**  $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) sistemine ait  $1300^\circ\text{C}$ ' de 48 saat ısıtılmış numunelerin XRD grafikleri



**Şekil 6.3.**  $Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) sistemine ait  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 72 saat ısıl işlem görmüş numunelerin XRD grafikleri

$1300\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 48 ve 72 saat ısıl işlem uygulanan  $Ni_2Al_4Si_5O_{18}$  numunesine ait XRD grafikleri Şekil 6.4.' de verilmiştir.  $Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$  sisteme yapılan  $x=2.0$ -Ni katkılması durumunda Mg tamamen çıkarıldığı için kordiyerit fazının oluşması zaten beklenmemektedir. Bu katkılama seviyesinde, yapılan ısıl işlem ile kendine özgü (intrinsic) bir faz oluşmamıştır. Numune içerisinde  $Ni_2SiO_4$  (nikel slika),  $SiO_2$  (kristobalite), kuartz ( $SiO_2$ ) ve  $NiAl_2O_4$  (nikel alüminyum oksit) ikincil fazlarının yoğun bir şekilde oluştuğu belirlenmiştir.

48 saat ısıtma işlemi uygulanan numunedeki SiO<sub>2</sub> (kristobalite) fazına ait pikler 72 saat ısıtma işlemi uygulanan numuneye kıyasla daha şiddetlidir. 72 saat ısıtma işlemi görmüş numunede ise Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (nikel silikat) fazına ait piklerin şiddetlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum başlangıç numunesi olarak kullanılan SiO<sub>2</sub> ve NiO bileşiklerinin ısıtma işlemi süresinin artmasıyla beraber daha fazla oranda bileşik oluşturduklarını göstermektedir.



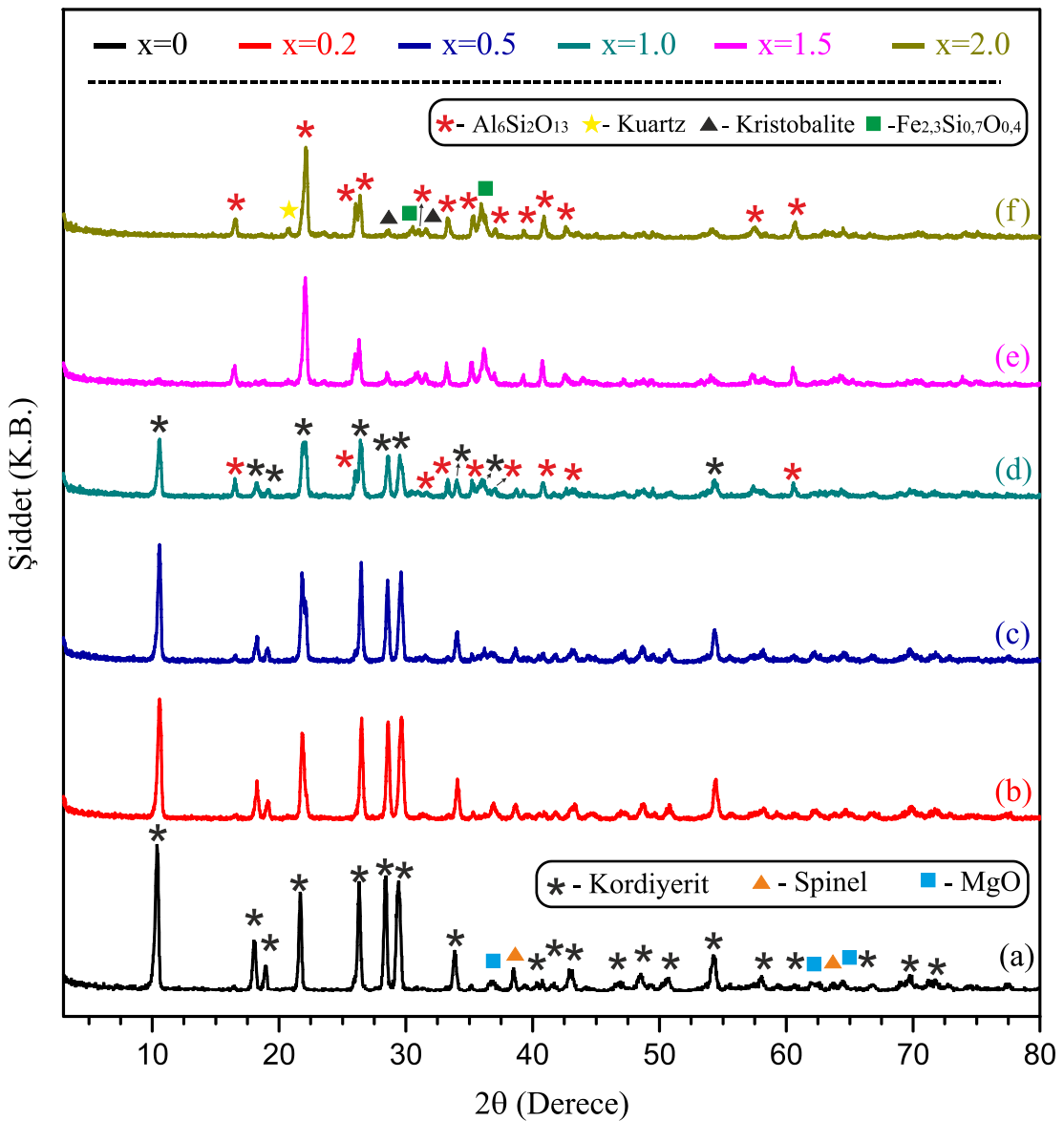
**Şekil 6.4.** Ni<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> numunesine ait 1300 °C’ de 48 saat ve 72 saat ısıtma işlemi görmüş numunelerin XRD grafikleri

### 6.1.3. Mg<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> (0.0 ≤ x ≤ 2.0) Sistemine Ait XRD Sonuçları

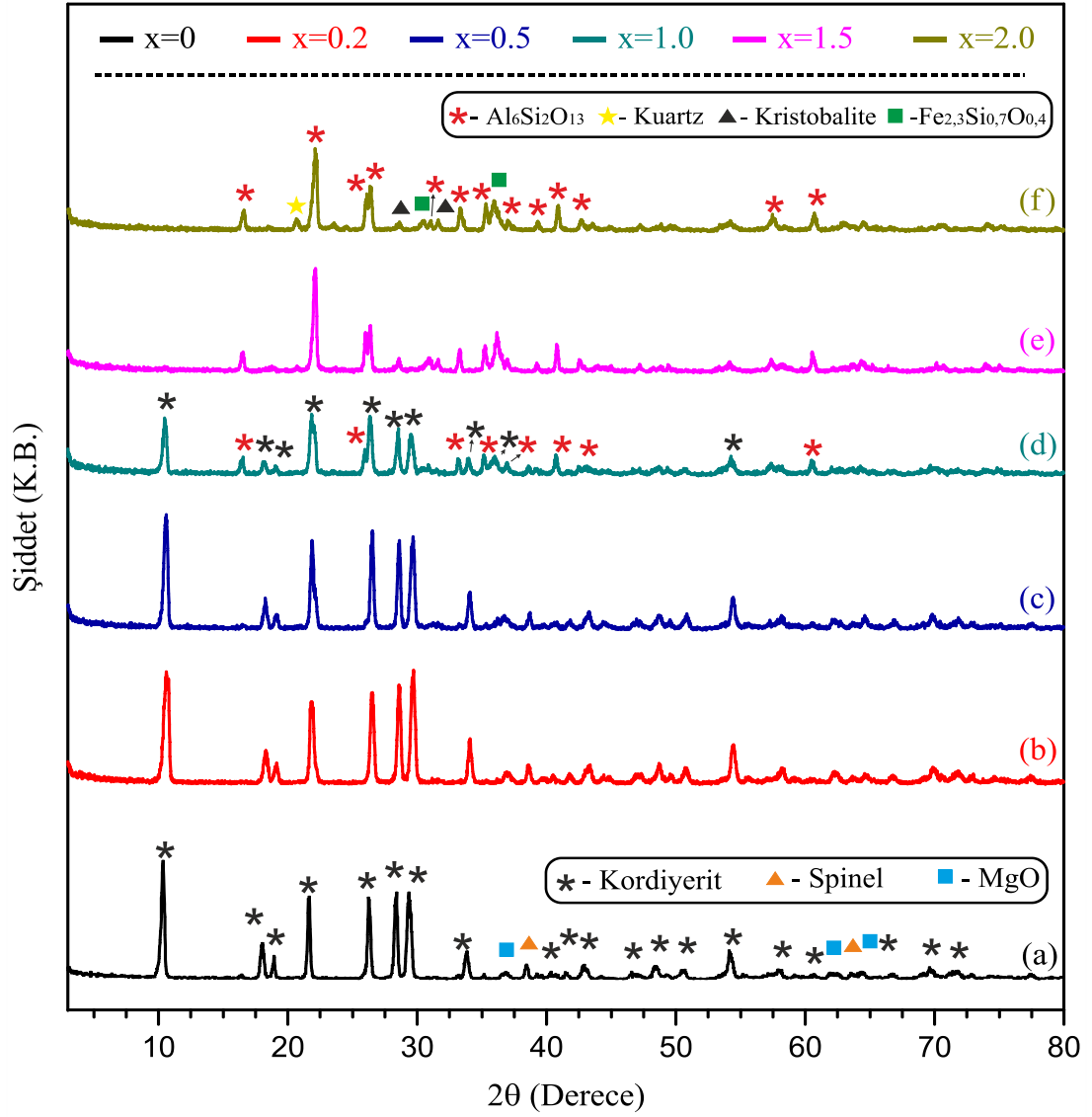
Mg<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> sistemine ait 1300 °C’ de 48 saat ve 72 saat ısıtma işlemi görmüş numunelere ait XRD grafikleri sırasıyla Şekil 6.5. ve Şekil 6.6’ da verilmiştir. Her iki ısıtma işlemi sürecinin katkılama miktarına bağlı olarak

numunelerdeki kristalleşme şeklinin ve numunelerde meydana gelen faz geçişlerinin benzer nitelikte olduğunu vurgulamak gerekmektedir.

$x=0.2$  ve  $x=0.5$ -Fe katkılı numunelerde sistemde Fe miktarının artmasıyla birlikte kordiyerit fazına ait olan piklerin şiddetinin azaldığı görülmüştür. Her iki numunede de  $MgAl_2O_4$  (spinel) ve  $MgO$  safsızlık fazlarının olduğu bulunmuştur.  $x=1.0$ -Fe katkılı numunede ise kordiyerit fazına ait piklerin şiddeti iyice azalmış ve önemli miktarda  $Al_6Si_2O_{13}$  (mullit) fazına pikler gözlenmeye başlanmıştır.  $x=1.5$ -Fe katkılmasında ise kordiyerit fazına ait pikler yok olmuş ve  $Al_6Si_2O_{13}$  (mullit),  $SiO_2$  (kuartz),  $SiO_2$  (kristobalit) ve  $Fe_{2.3}Si_{0.7}O_{0.4}$  fazlarının olduğu belirlenmiştir.

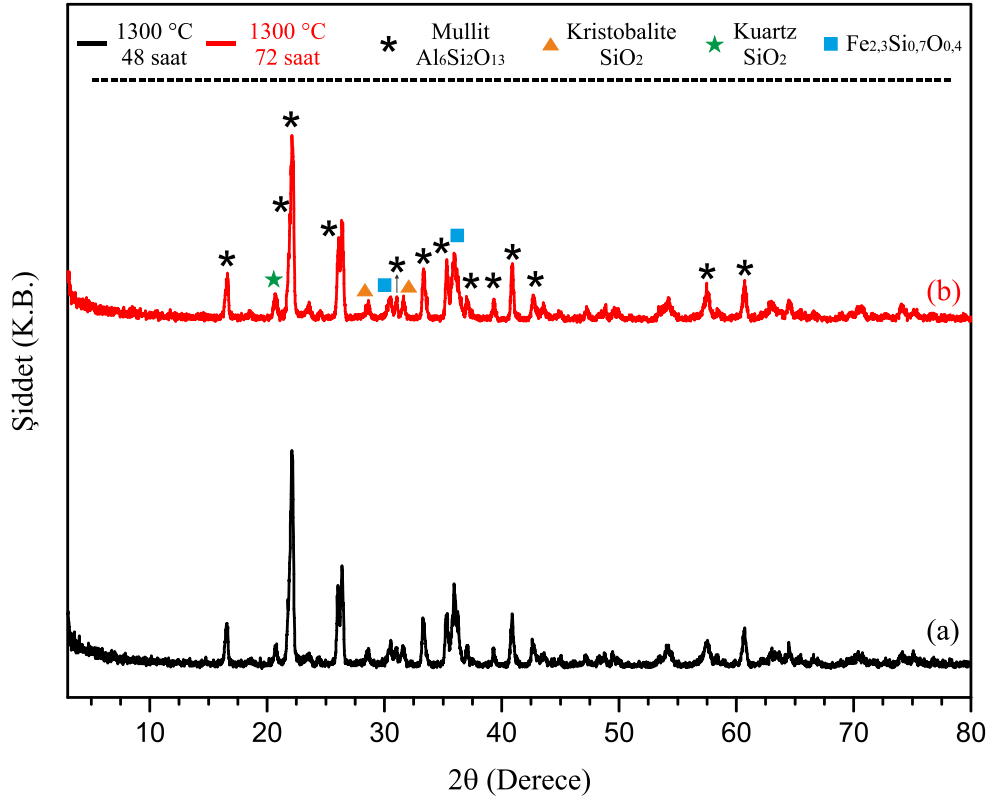


**Şekil 6.5.**  $Mg_{2-x}Fe_xAl_4Si_5O_{18}$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) sistemine ait  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 48 saat ısıtılmış numunelerin XRD grafikleri



**Şekil 6.6.**  $Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) sistemine ait  $1300^\circ C$ ' de 72 saat ısıl işlem görmüş numunelerin XRD grafikleri

$1300^\circ C$ ' de 48 ve 72 saat ısıl işlem uygulanan  $Fe_2Al_4Si_5O_{18}$  numunelerine ait XRD grafikleri Şekil 6.7.'de verilmiştir. Her iki numunede de baskın faz  $Al_6Si_2O_{13}$  (mullit) olarak elde edilmesine rağmen  $SiO_2$  (kuartz),  $SiO_2$  (kristobalit) ve  $Fe_{2,3}Si_{0,7}O_{0,4}$  fazlarına ait pikler de tespit edilmiştir. Ancak,  $Fe_2Al_4Si_5O_{18}$  fazına ait herhangi bir pik gözlemlenememiştir. Bu durum numunedeki demirin büyük bir çoğunluğunun numune içerisinde dağılmayıp kümeler halinde kaldığını göstermektedir.

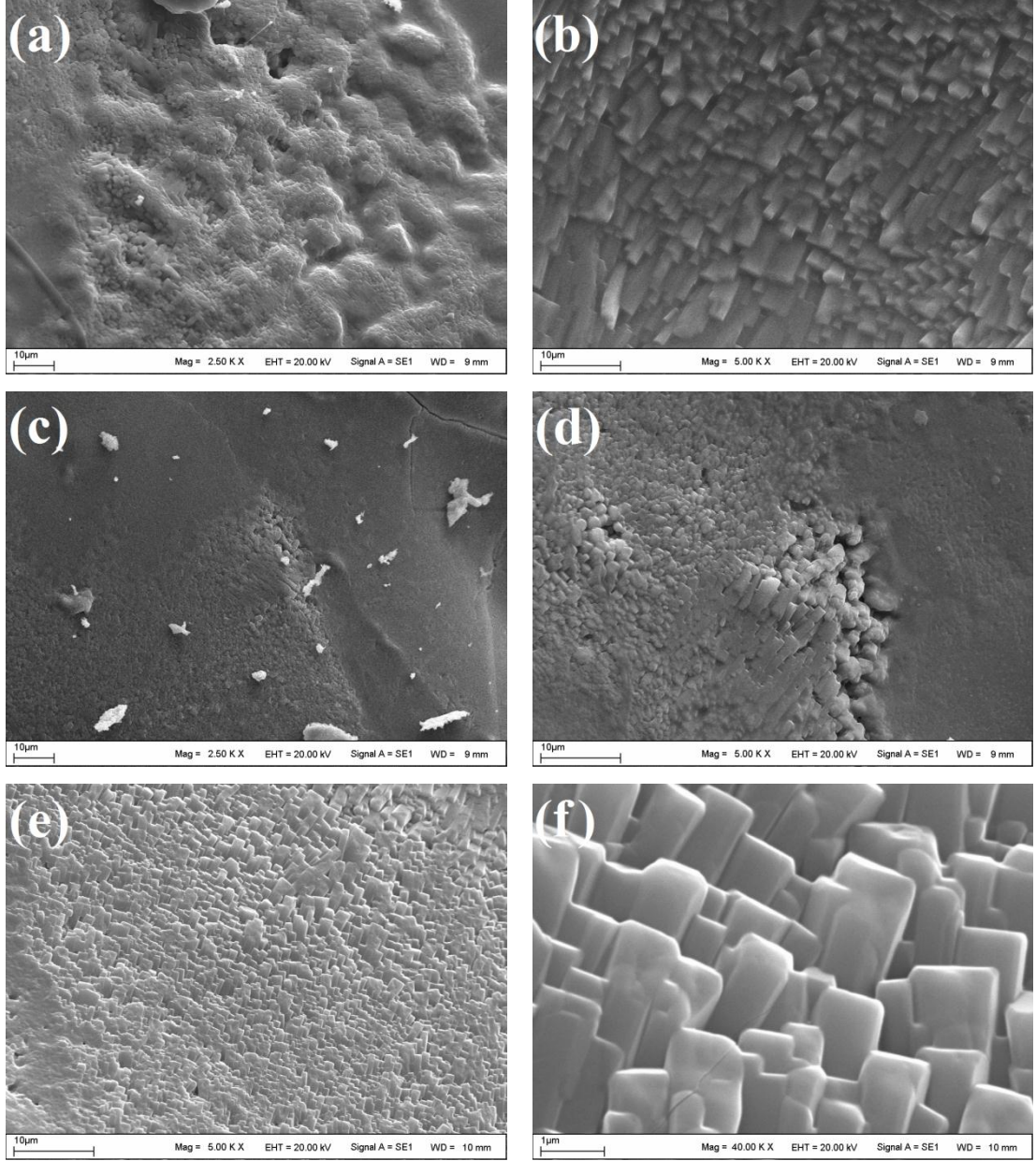


**Şekil 6.7.**  $Fe_2Al_4Si_5O_{18}$  numunesine ait  $1300\text{ }^{\circ}C$ ' de 48 saat ve 72 saat ısıt işlem görmüş numunelerin XRD grafikleri

## 6.2. SEM Sonuçları

### 6.2.1. $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ Numunesine Ait SEM Sonuçları

$1300\text{ }^{\circ}C$ ' de 24 saat, 48 saat ve 72 saat ısıt işlem uygulanan  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  numunelerine ait SEM fotoğrafları Şekil 6.8.' de verilmiştir. 24 saat ısıt işlem uygulanan numunelerin yüzeylerine bakıldığında kordiyerit fazının oluşmaya başladığı görülmektedir, Şekil 6.8. a. ve b. Ancak, numunenin yüzeyinde bazı bölgelerde farklı fazların olduğu tespit edilmiştir. Bazı bölgelerde ise cam-seramik malzemelerin genel karakteristiği olan gözenek ve tanecik içermeyen, düzgün homojen bir yüzey yapılanması olduğu tespit edilmiştir. 48 saatlik ısıt işlemde, Şekil 6.8.c ve d, numunede kordiyerit fazın varlığını gösteren kristallerin büyüdüğü gözlenmiştir. Isıt işlem süresi 72 saate çıkarıldığında hemen hemen yüzeye dik bar şeklindeki kristallerin oluştuğu görülmüştür, Şekil 6.8. e. ve f. EDX analizleri bu kristallerin  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  fazına sahip olduklarını göstermektedir.



**Şekil 6.8.** 1300 °C’ de (a) 24 saat (2500 büyütme), (b) 24 saat (5000 büyütme) (c) 48 saat (2500 büyütme), (d) 48 saat (5000 büyütme) (e) 72 saat (5000 büyütme), (f) 72 saat (40000 büyütme) ısııl işlem uygulanan  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  numunesine ait SEM fotoğrafları

Sistemde oluşan kordiyerit kristallerinin genel olarak belirli bir yönde büyüdükleri belirlenmiştir. Özellikle 72 saat ısııl işlem uygulanan numunelerde kordiyerit fazına ait bar şeklindeki taneciklerin diğer numunelere göre daha büyük oldukları, yüzeyde düzgün şekilde dağıldıkları ve daha düzgün bir yönelime sahip oldukları belirlenmiştir.

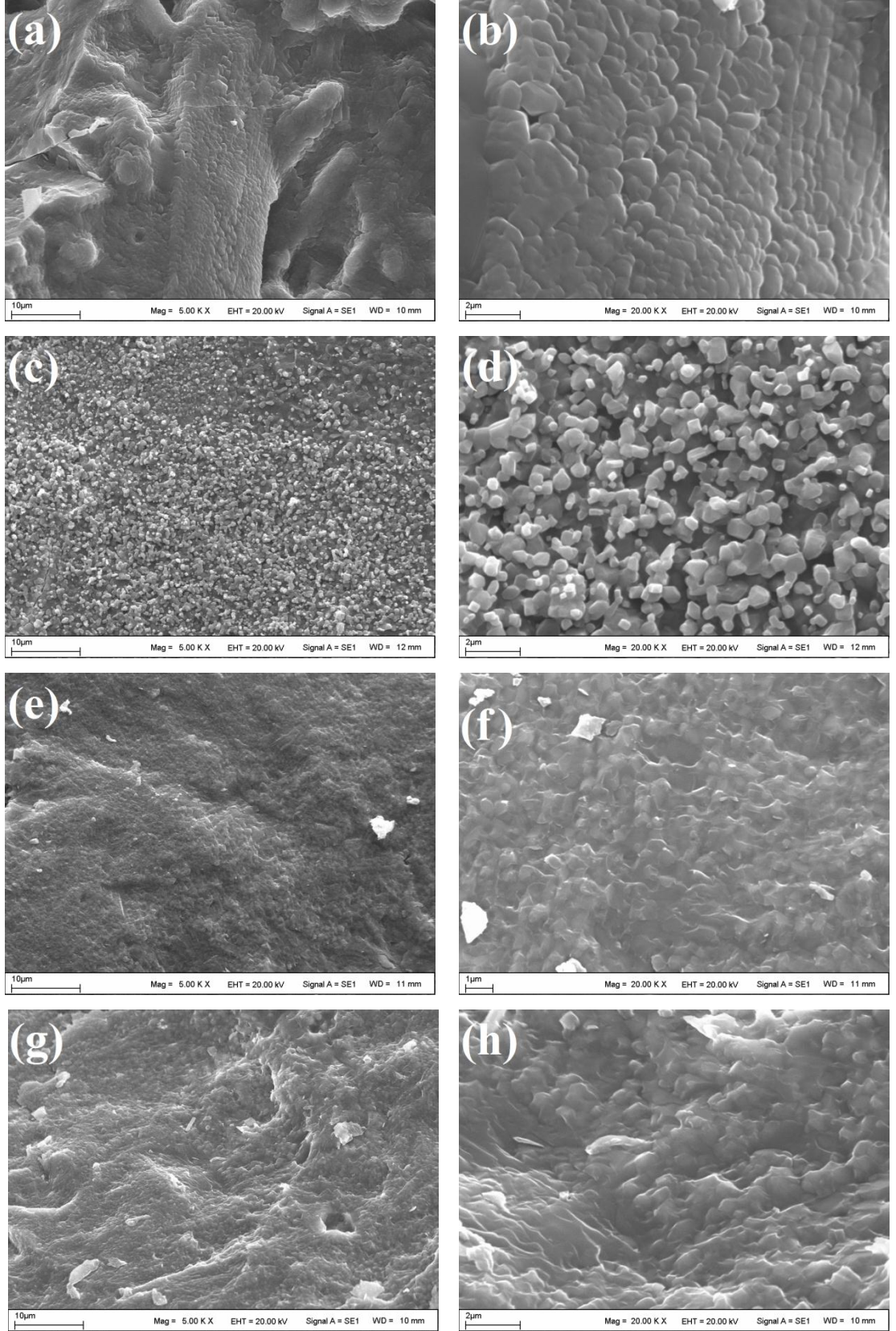


### 6.2.2. $Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$ ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) Sistemine Ait SEM Sonuçları

$Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$  ( $0.2 \leq x \leq 1.5$ ) sistemine ait 1300 °C' de 48 saat ısıtılma işlemi uygulanan numunelerin SEM fotoğrafları Şekil 6.9.' da, 72 saat ısıtılma işlemi uygulanan numunelere ait SEM fotoğrafları ise Şekil 6.10.' da verilmiştir.  $x=0.2$  katkı numunede sisteme yapılan Ni- katkılaması ile mikroyapının bozulduğu gözlenmiştir.  $x=0.2$ -Ni katkılaması için, Şekil 6.9.a ve b, kordiyerit fazına ait barların oluşmadığı görülmüştür. Şekil 6.9.c ve d' de görüldüğü gibi,  $x=0.5$ -Ni katkılaması durumunda mikroyapının tamamen değiştiği yüzey üzerinde 0.5 µm den daha küçük büyüklüğe sahip taneciklerin olduğu bulunmuştur. Katkılama seviyesi daha da artırıldığında ise ( $x=1.0$  ve 1.5) numunelerde kısmi erime bölgelerinin olduğu görülmüştür, Şekil 6.9.e-h.

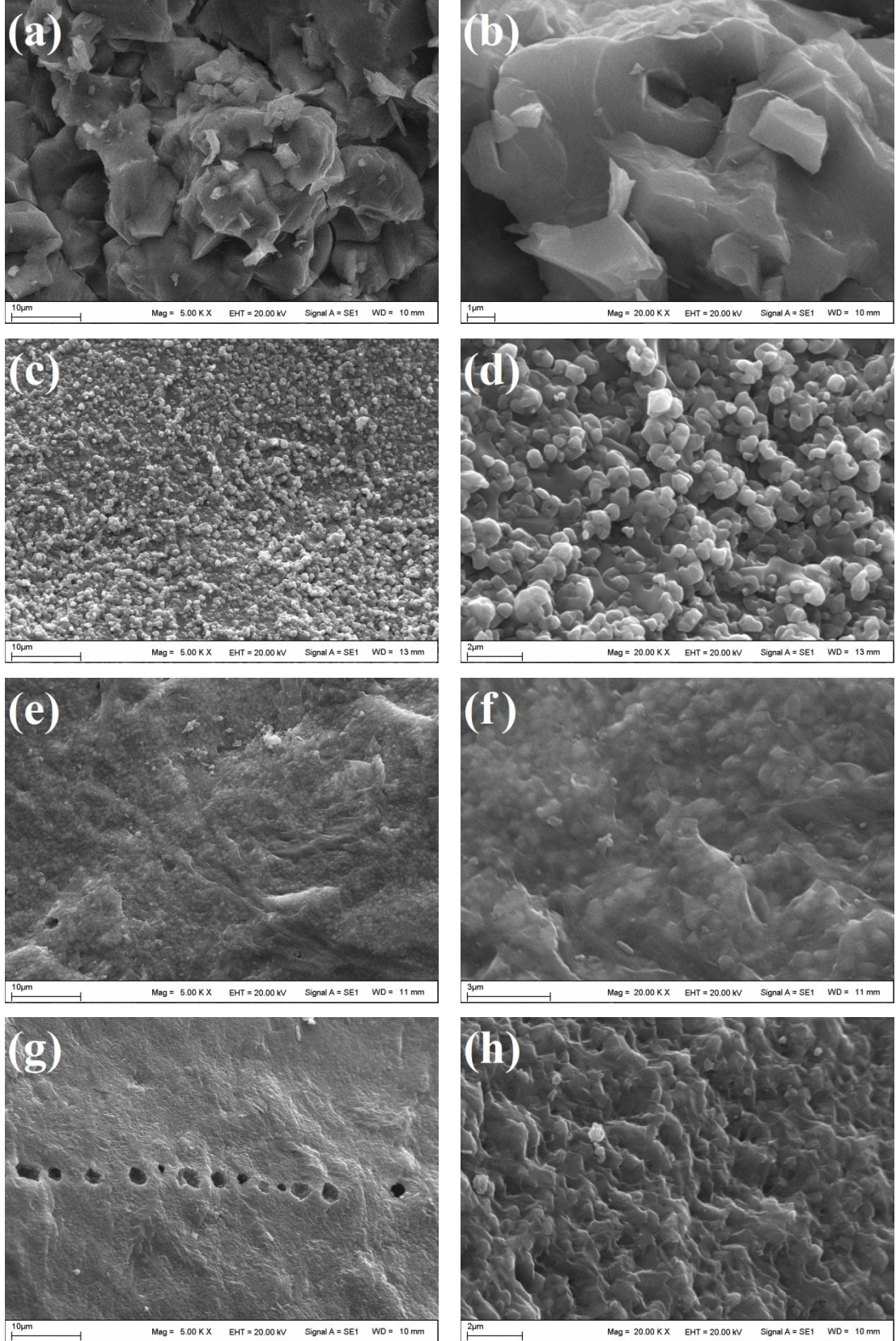
Isıl işlem süresinin 72 saate artırılmasıyla numunelerin 48 saat ısıtılma işlemi yapılmış numunelere göre daha farklı mikroyapı elde edilmiştir. En düşük katkılama seviyesi olan  $x=0.2$ -Ni katkılamasında, Şekil 6.10.a ve b, numunede herhangi bir şekilde kristallerin oluşmadığı görülmüştür.  $x=0.5$ -Ni katkılaması için ise 48 saat ısıtılma işlemi yapılmış numunede olduğu gibi yüzey üzerinde çeşitli kristallerin oluştuğu belirlenmiştir, Şekil 6.10.c ve d. Ancak,  $x=1.0$  ve  $x=1.5$  olan yüksek katkılama durumlarında, Şekil 6.10.e ve h, kordiyerit fazına ait herhangi bir kristale rastlanmamıştır. Mikroyapı tamamen bozulmuş ve numune yüzeyinde erimiş bölgeler elde edilmiştir.

Genel olarak, Ni- katkılaması sistemin mikroyapısını bozmuştur. Ni- katkılaması ile kordiyerit fazının ayrıştığı ve safsızlık/ikincil fazların olduğu bir yapı elde edilmiştir. Özellikle, yüksek katkı miktarlarında erime bölgelerinin olduğu belirlenmiştir.



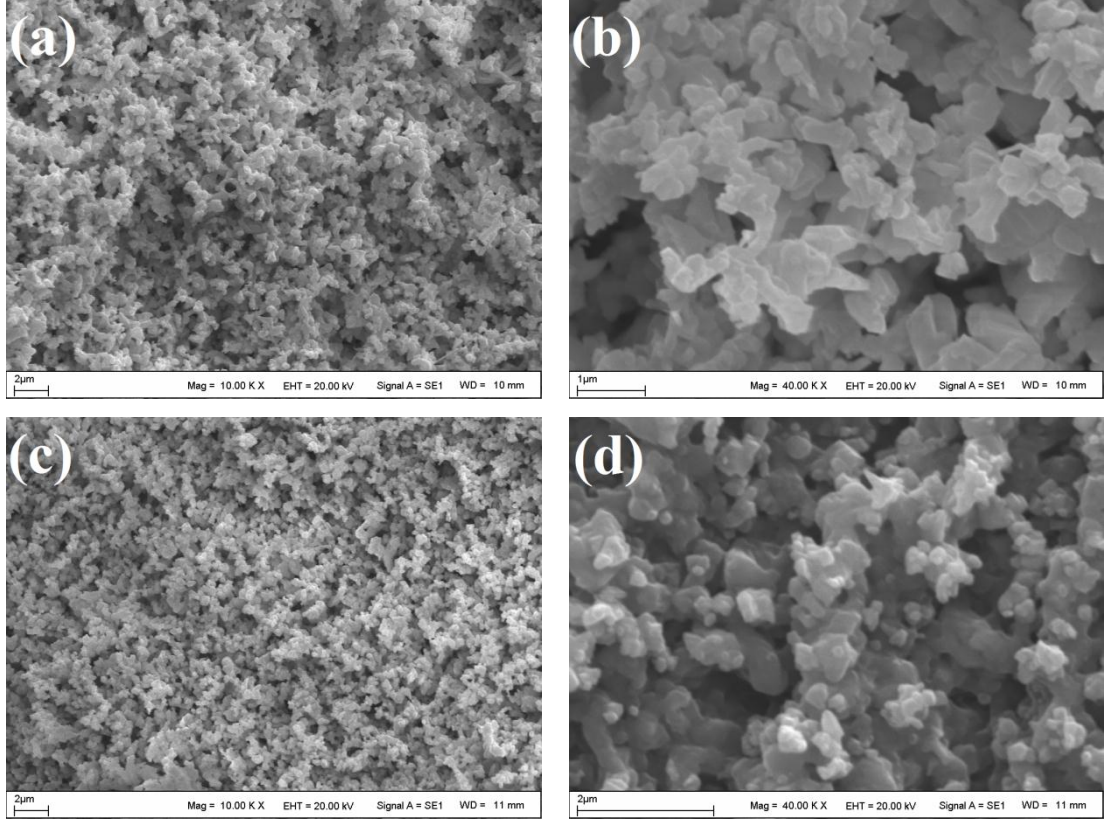
**Şekil 6.9.**  $Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$  sistemine ait 1300 °C' 48 saat ısıtma işlemi uygulanan (a)  $x=0.2$ , (b)  $x=0.2$  (c)  $x=0.5$ , (d)  $x=0.5$  (e)  $x=1.0$ , (f)  $x=1.0$ , (g)  $x=1.5$ , (h)  $x=1.5$ -Ni katkı numunelerin SEM fotoğrafları.





**Şekil 6.10.**  $Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$  sistemine ait  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 72 saat ısıl işlem uygulanan (a)  $x=0.2$ , (b)  $x=0.2$  (c)  $x=0.5$ , (d)  $x=0.5$  (e)  $x=1.0$ , (f)  $x=1.0$ , (g)  $x=1.5$ , (h)  $x=1.5$ -Ni katkılı numunelerin SEM fotoğrafları.

1300 °C’ de 48 saat ve 72 saat ısıl işlem uygulanan  $\text{Ni}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  numunelerinin farklı büyütmelerde alınan SEM fotoğrafları Şekil 6.11’ de verilmiştir. Mg-ihativa etmeyen numunelerde mikroyapının tamamen değiştiği görülmüştür.  $x=2.0$  Ni-katkılaması ile gözenekliliğin oldukça fazla olduğu belirlenmiştir. 0.2-0.5  $\mu\text{m}$  büyüklüğünde kristaller oluşmuştur. EDX analizlerinden bu kristallerin kompozisyonlarının  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  fazına ait olduğu belirlenmiştir.

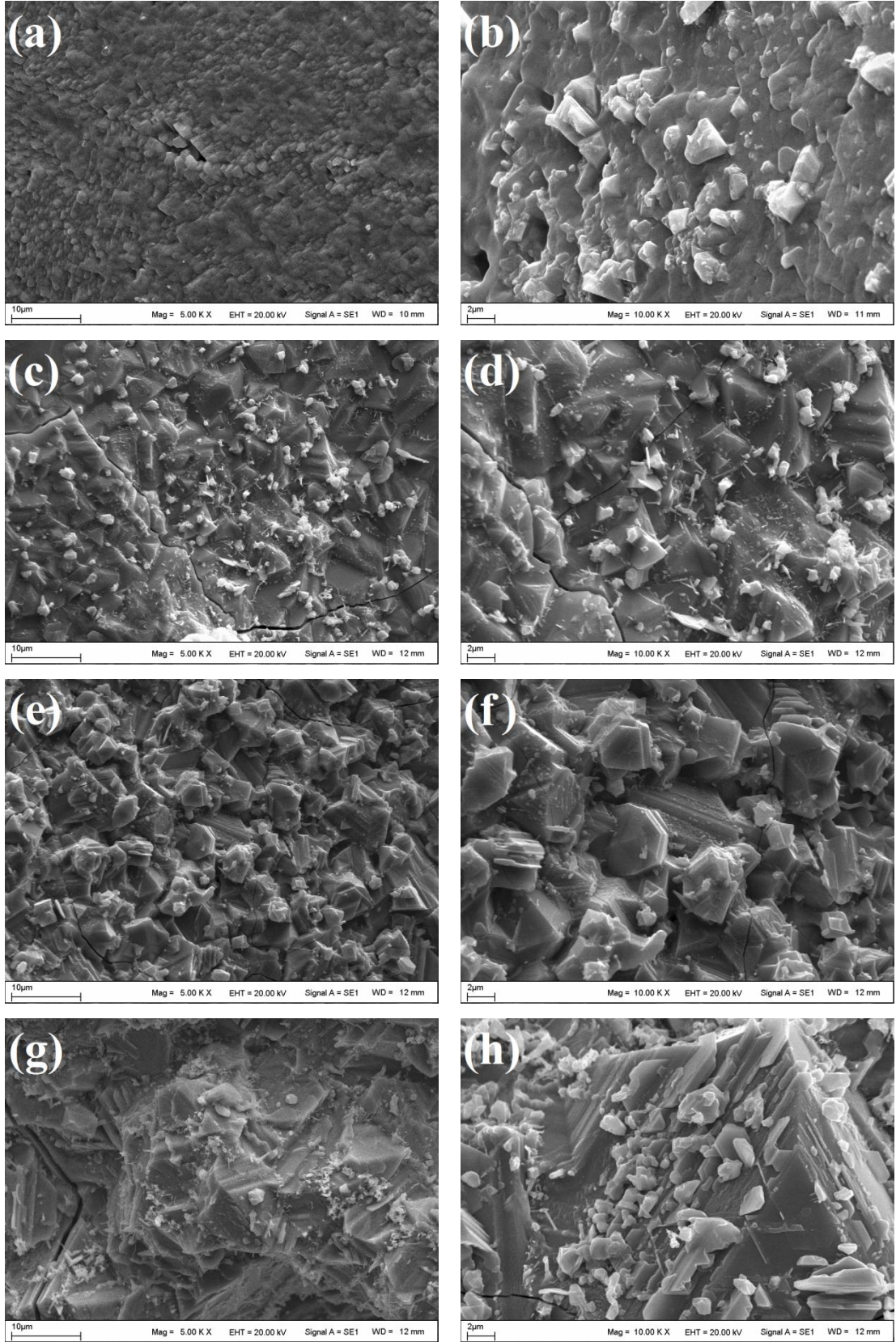


**Şekil 6.11.** 1300 °C’ de (a) 48 saat (10000 büyütme), (b) 48 saat (40000 büyütme) (c) 72 saat (10000 büyütme), (d) 72 saat (40000 büyütme) ısıl işlem uygulanan  $\text{Ni}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  numunelerine ait SEM fotoğrafları.

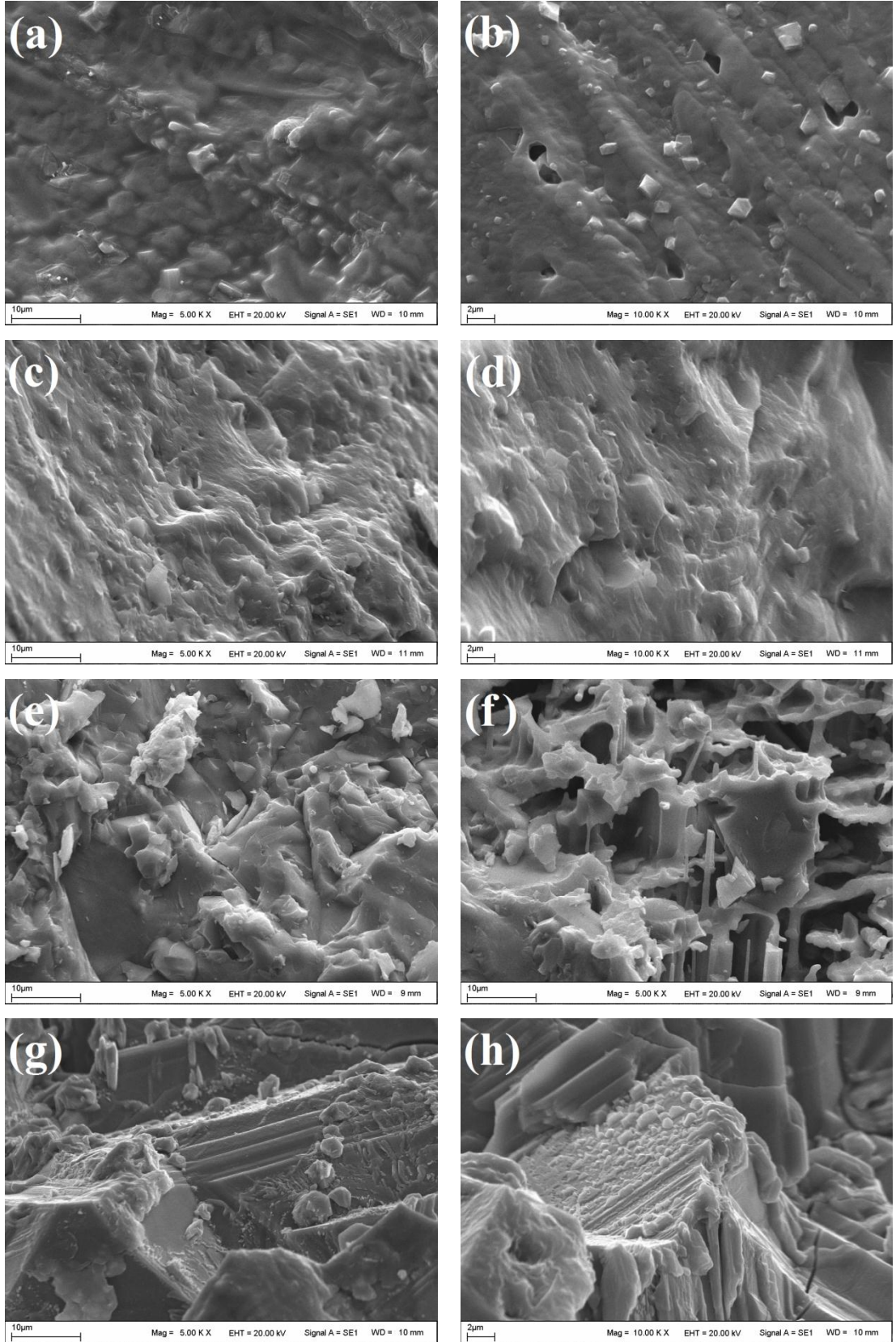
### 6.2.3. $\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) Sistemine Ait SEM Sonuçları

$\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  ( $0.2 \leq x \leq 1.5$ ) sistemine ait 1300 °C’ de 48 saat ısıl işlem uygulanan numunelerin SEM fotoğrafları Şekil 6.12’ de verilmiştir.  $x=0.2$ -Fe katkılamasında, Şekil 6.12.a ve b, katkısız  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  numunesine benzer olarak kordiyerit fazına ait taneciklerin (barların) oluşmaya başladığı gözlenmiştir.  $x=0.5$ -Fe katkılamasında ise, Şekil 6.12.c-d, mikroyapının değiştiği görülmüştür. Yüzeyin bazı





**Şekil 6.12.**  $Mg_{2-x}Fe_xAl_4Si_5O_{18}$  sistemine ait  $1300\text{ }^{\circ}C$ ' 48 saat ısıl işlem uygulanan (a)  $x=0.2$ , (b)  $x=0.2$ , (c)  $x=0.5$ , (d)  $x=0.5$  (e)  $x=1.0$ , (f)  $x=1.0$  (g)  $x=1.5$ , (h)  $x=1.5$ -Fe katkılı numunelerin SEM fotoğrafları



**Şekil 6.13.**  $Mg_{2-x}Fe_xAl_4Si_5O_{18}$  sistemine ait 1300 °C' 72 saat ısıl işlem uygulanan (a)  $x=0.2$ , (b)  $x=0.2$ , (c)  $x=0.5$ , (d)  $x=0.5$  (e)  $x=1.0$ , (f)  $x=1.0$  (g)  $x=1.5$ , (h)  $x=1.5$ -Fe katkılı numunelerin SEM fotoğrafları

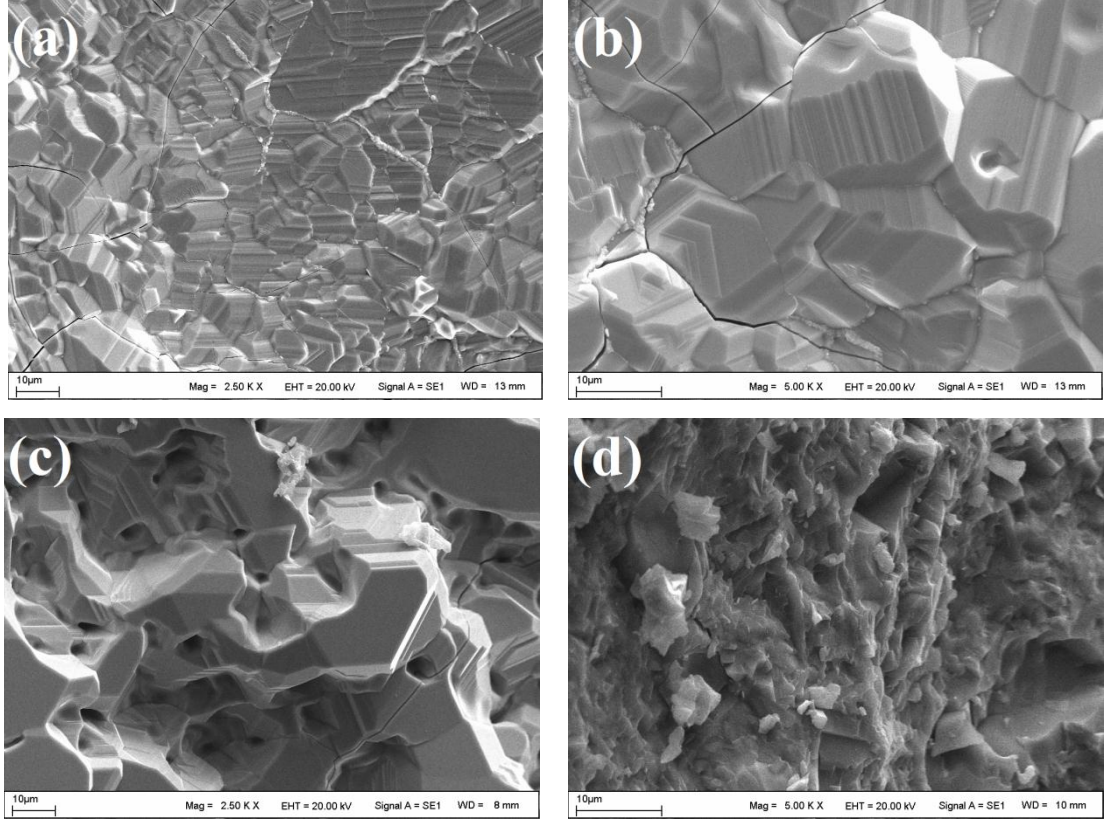


kısımlarında demirce zengin taneciklerin, bazı kısımlarında ise kordiyerit fazının olduğu yapılan EDX analizleri ile belirlenmiştir.  $x=1.0$ -Fe katkılıandığında, Şekil 6.12.e ve f, yüzeyin büyük bir kısmında yüksek oranda Fe içeren kristallerin oluştuğu belirlenmiştir.  $x=1.5$ -Fe katkılamaında, Şekil 6.12.g ve h, yüzey morfolojisinin tamamen bozulduğu, yüzeyde geniş plakaların ve plakalar üzerinde ise demirce zengin taneciklerin oluştuğu belirlenmiştir. Bu durum özellikle yüksek katkı seviyelerinde üretilen numunelerde demirin iç kısımlara dağılmadığını göstermektedir.

Isıl işlem süresinin 72 saate çıkartılmasıyla, Şekil 6.13, farklı mikroyapı elde edilmiştir. En düşük katkılama seviyesi olan  $x=0.2$ -Fe katkılamaında, Şekil 6.13.a ve b, numunede herhangi bar şeklinde kristallerin oluşmadığı görülmüştür. Yüzeyde erime olduğu tespit edilmiştir.  $x=0.5$ -Fe katkılamaı için ise yine yüzeyde erimenin olduğu ve kordiyerit tipi kristalleşmenin olmadığı görülmüştür, Şekil 6.13.c ve d. Ancak,  $x=1.0$  ve  $x=1.5$ -Fe katkılamaalarında, Şekil 6.13.e-h, mikroyapı tamamen deforme olmuş ve kordiyerit fazının ayrışması sonucu safsızlık/ikincil fazların olduğu bir mikroyapı elde edilmiştir. Numune yüzeyinde erimiş bölgeler elde edilmiştir.

Ni-katkılamaında olduğu gibi  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  sistemine Fe-katkılamaı yapıldığında da sistemin mikroyapısı deforme olmuştur. Yüzeyde erime olduğu belirlenmiştir. Fe-katkılamaı ile kordiyerit fazının ayrıştığı ve safsızlık/ikincil fazların olduğu bir yapı elde edilmiştir.

1300 °C' de 48 ve 72 saat ısıl işlem uygulanan  $Fe_2Al_4Si_5O_{18}$  numunelerinin farklı büyütmeleerde alınan SEM fotoğrafları Şekil 6.14.a-d' de verilmiştir. 48 saat ısıl işlem görmüş  $Fe_2Al_4Si_5O_{18}$  numunesinin yüzeyinde büyük taneciklerin oluştuğu gözlenmiştir. Bu tanecikler üzerinden yapılan EDX analizi sonucunda demir bakımından çok daha zengin olduğu ve çok az miktarda silisyum içerdiği tespit edildi. Demirin yapı içerisine homojen olarak dağılmadığı tespit edilmiştir. Bu durum XRD analizleri sonucunda yapılan faz analizlerinde de belirlenmişti. Bu sonuçlardan demirin büyük oranda numunenin yüzeyinde kaldığı ve XRD analizlerinden tespit edilen mullit ( $Al_6Si_2O_{13}$ ), kristobalit ( $SiO_2$ ), kuartz, ve  $Fe_{2.3}Si_{0.7}O_{0.4}$  fazlarının ise numunenin iç kısımlarında oluştuğu söylenebilir. Aynı zamanda numune yüzeyinde yer yer çatlakların olduğu da görülmüştür.



**Şekil 6.14.**  $Fe_2Al_4Si_5O_{18}$  numunesine ait  $1300\text{ }^{\circ}C$ ' de (a) 48 saat (2500 büyütme), (b) 48 saat (5000 büyütme), (c) 72 saat (2500 büyütme) ve (d) 72 saat (5000 büyütme) ısıl işlem uygulanan numunelerin SEM fotoğrafları

72 saat ısıl işlem görmüş numunede ise boşlukların olduğu bulunmuştur, Şekil 6.14.c. Hem 48 saat hem de 72 saat ısıl işlem yapılmış numunelerde meydana gelen çatlaklar ve boşlukları ısıl işlem süresince oluşan stres etkisinden oluşabileceği gibi çok sert olan bu numunelerin SEM analizi için uygun boyutlara getirilmesi işlemi sonucunda da oluşabileceğini düşünmekteyiz.

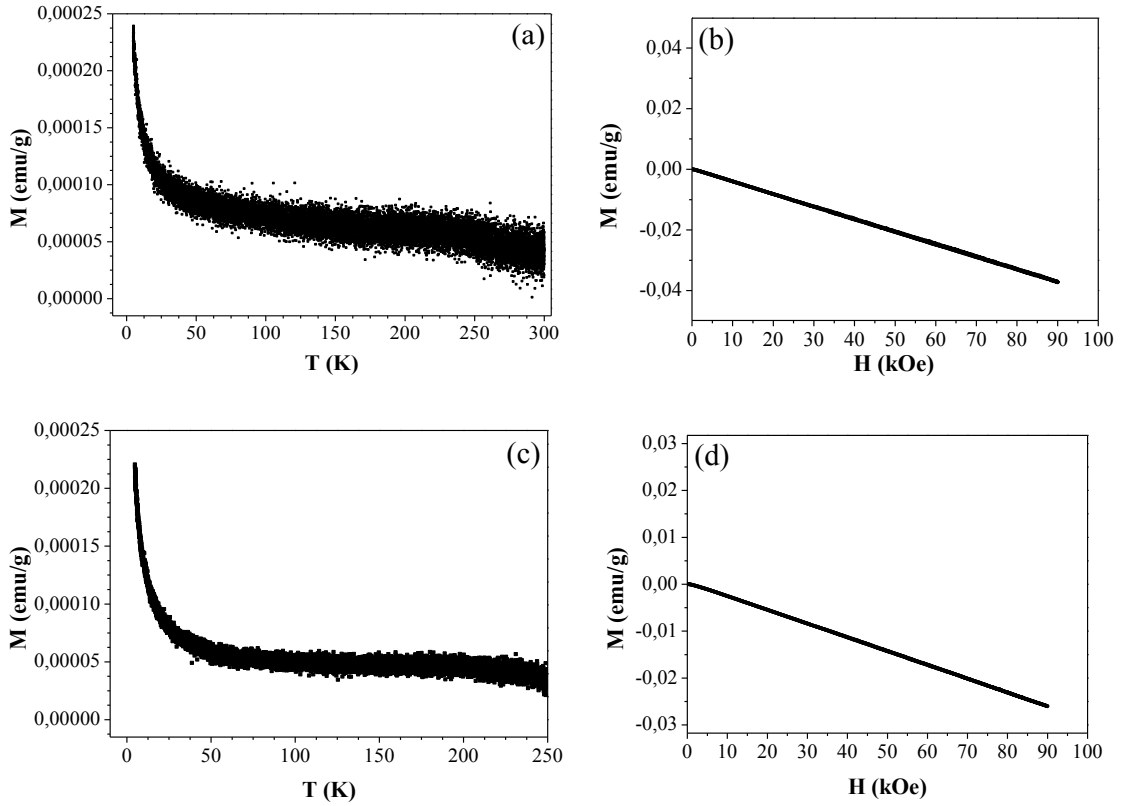
### 6.3. Manyetizasyon Sonuçları

#### 6.3.1. $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ Numunesine Ait Manyetizasyon Sonuçları

$1300\text{ }^{\circ}C$ ' de 48 saat ve 72 saat ısıl işlem uygulanan  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  numunesine ait M-T ve 300 K' de ölçülen M-H sonuçları Şekil 6.15.a-d' de verilmiştir.  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  numunesi oda sıcaklığında (300 K) beklendiği gibi diyamanyetik davranış sergilemiştir. Sıcaklığın düşmesiyle birlikte numunenin manyetizasyonunda

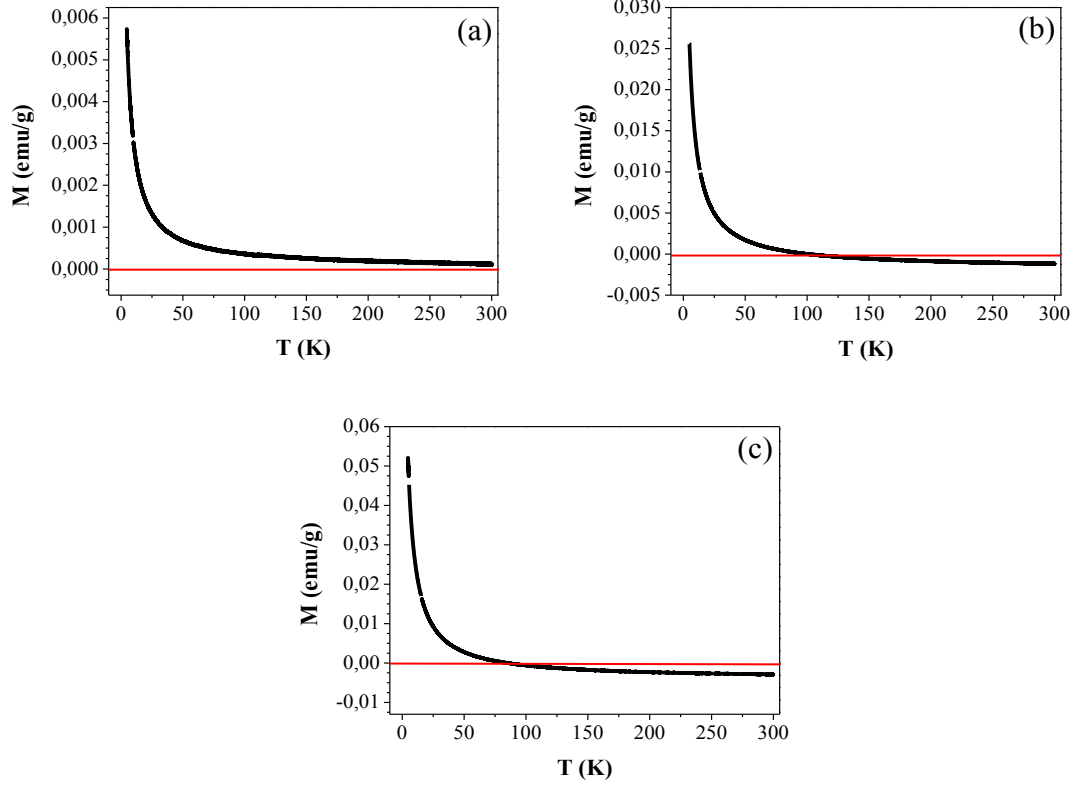


yavaşça artma olmaktadır. 25 K' nin altındaki sıcaklıklarda manyetik moment değerinde ani bir artış oluşmuştur.



**Şekil 6.15.** 1300 °C' de 48 saat ısıl işlem uygulanan  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  numunesinin (a) M-T (b) 300 K' de M-H , 72 saat ısıl işlem uygulanan  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  numunesinin (c) M-T (d) 300 K' de M-H eğrileri.

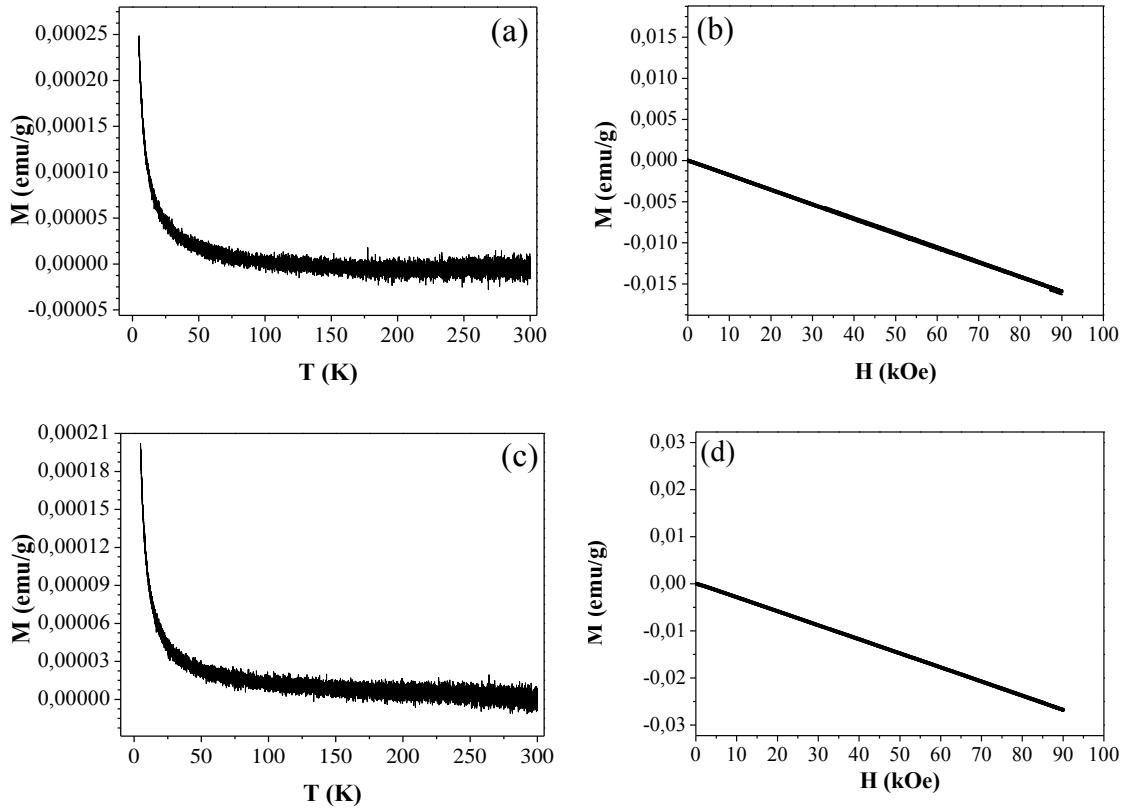
300 K' deki diyamanyetik davranış, 50 Oe lik sabit manyetik alan altında ölçülen M-T grafiğinde görülmemiştir. Bu nedenle, M-T ölçümü 1000, 5000 ve 10000 Oe sabit manyetik alan altında tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.16.a-c' de verilmiştir. Bu ölçümlerden, 1000 Oe manyetik alan değerinin diyamanyetik fazın tesbit edilebilmesi için yeterli olmadığı belirlenmiştir. Ancak, numuneye uygulanan manyetik alan değerinin 5000 ve 10000 Oe artmasıyla numunedeki diyamanyetik faz, dolayısıyla negatif manyetik moment değeri belirgin olarak görülmüştür.



**Şekil 6.16.** 1300 °C’ de 72 saat ısıl işlem uygulanan  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  numunesinin (a) 1000 Oe (b) 5000 Oe (c) 10000 Oe manyetik alan altında alınmış M-T eğrileri

Diyamanyetik malzemelerin manyetik moment değeri uygulanan alan ile ters yönde olup sıcaklıktan bağımsızdır. Diyamanyetik malzemelerde bütün elektronlar çiftlenmiş olduğundan manyetizasyon sadece elektronların yörüngesel hareketlerinden kaynaklanmaktadır. Paramanyetik malzemelerde ise çiftlenmemiş elektronlar bulunmaktadır. Bu nedenle diyamanyetik bir numunenin paramanyetik faza geçmesi mümkün değildir.  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  (kordiyerit) numunesinde elde ettiğimiz manyetik moment değerinin negatifden pozitive geçme durumu numune içerisinde birden fazla manyetik fazın olduğunu göstermektedir. Bu fazlardan bir tanesi  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  (kordiyerit) numunesinden kaynaklanan diyamanyetik fazdır. Diğer faz ise numune içerisinde bulunan safsızlıklardan kaynaklanır ki bu faz sıcaklığın düşmesiyle sistem içerisinde daha da baskın hale gelmiştir. Geçiş metalleri numune içerisinde az miktarda bulunduğu termal etkileşmeler gibi diğer fiziksel etkileşmelerin yok denecek kadar az olduğu çok düşük sıcaklıklarda birbirleriyle etkileşerek manyetik moment değerinde bir artışa neden olurlar.

Bilindiği gibi kordiyerit cam-seramiklerinin özellikleri içerdikleri MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (spinel) ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi safsızlık fazlarından etkilenmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda MgO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' ün bulk haldeyken diyamanyetik davranış sergiledikleri, nano-boyuttaki tozlar haline getirildiklerinde ise ferromanyetik sinyal verdikleri bulunmuştur [102,103]. Tez kapsamında ölçümü alınan numunelerin bulk olması bu ihtimali devre dışı bırakmıştır. Kordiyerit cam-seramiklerinin üretiminde yaygın olarak görülen [104] ve ayrıca tez kapsamında üretilen numunelerin EDX ve XRD analizleri sonucunda da belirlenen MgO ve MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (spinel) fazları, Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> (kordiyerit) numunesi ile aynı şartlarda üretilip ve aynı ısıl işlem programı uygulandıktan sonra, manyetizasyon ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.17.a-d' de verilmiştir. Bu sonuçlar hem MgO' in hem de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (spinel)' in Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> sistemi ile aynı manyetik karakteristiğe sahip olduklarını göstermiştir.

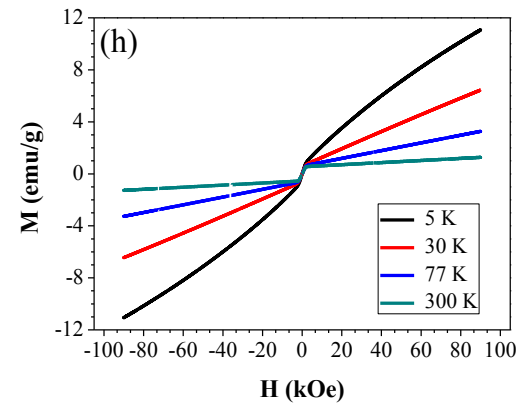
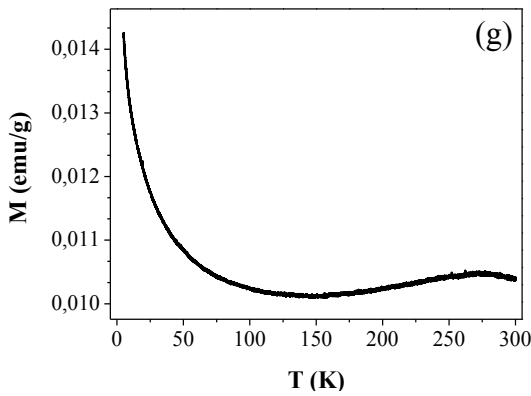
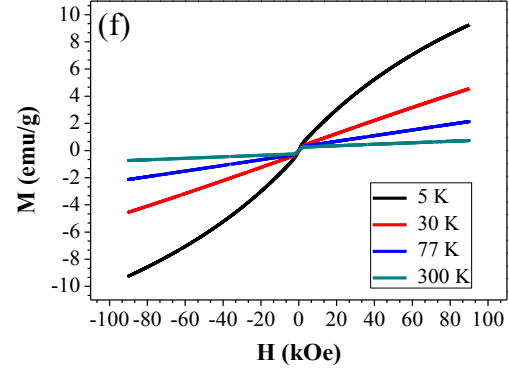
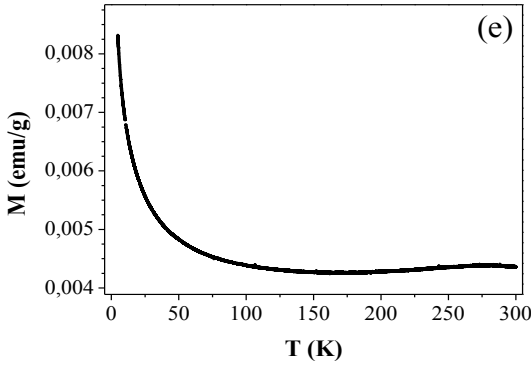
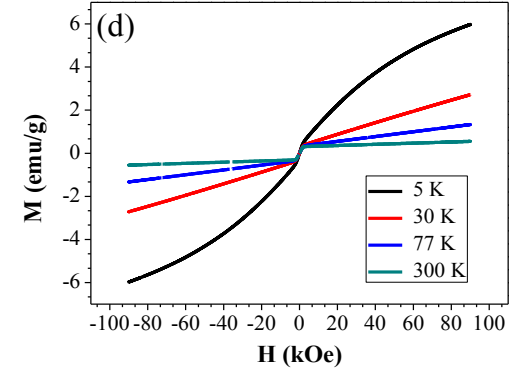
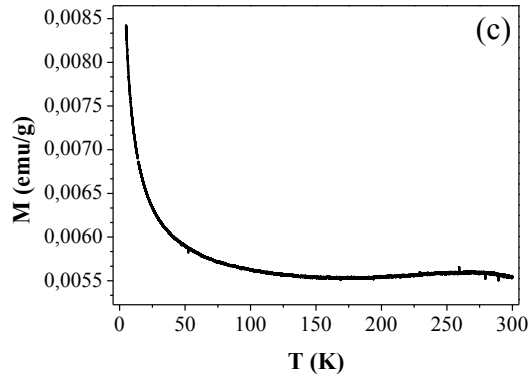
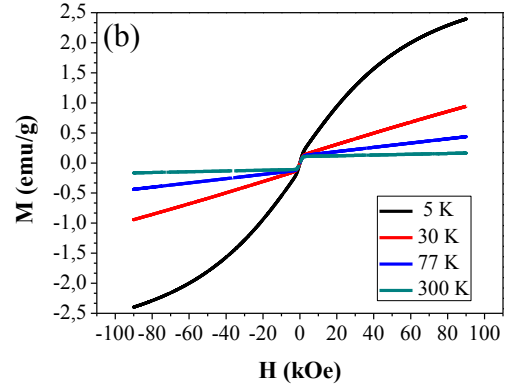
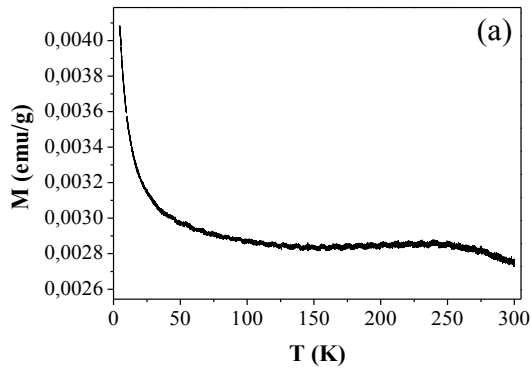


**Şekil 6.17.** 1300 °C' de 72 saat ısıl işlem uygulanan MgO numunesinin (a) M-T (b) 300 K' de M-H, 1300 °C' de 72 saat ısıl işlem uygulanan MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> numunesinin (c) M-T (d) 300 K' de M-H eğrileri.

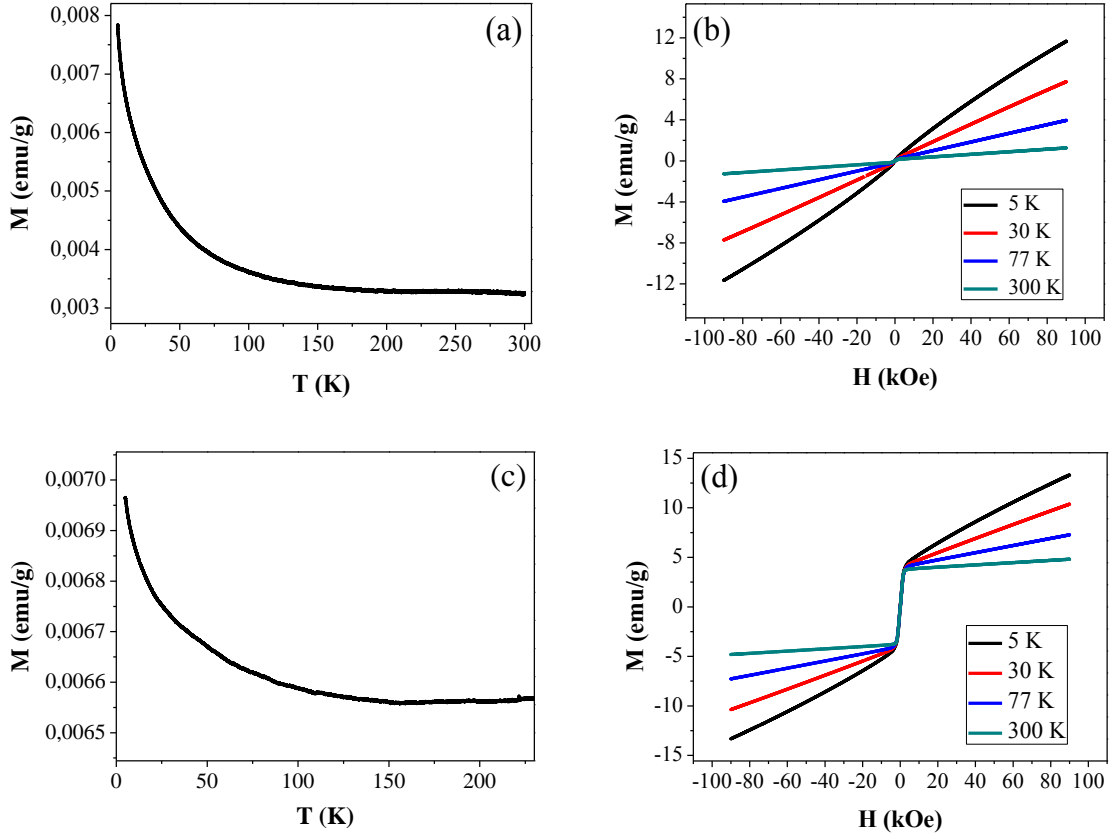
### 6.3.2. $Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$ ( $0.0 < x \leq 2.0$ ) Sistemine Ait Manyetizasyon Sonuçları

$Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$  sisteminde  $x=0.2, 0.5, 1.0$  ve  $1.5$  katkılamaları için  $1300$  °C’ de  $72$  saat ısıtım uygulanan numunelere ait manyetizasyon sonuçları (M-T ve M-H) Şekil 6.18.a-h’ de verilmiştir. Yüksek Curie sıcaklığına sahip olan nikel, beklendiği gibi  $300$  K ve daha düşük sıcaklıklarda ferromanyetik davranışını ana materyal olan  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  sistemine yansıtmıştır. Numunelerde nikel konsantrasyonunun artırılması ile açık bir şekilde manyetik moment değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Katkılamalarının tamamında  $50$  K’ de manyetik moment değerlerinde keskin bir artış olduğu bulunmuştur. M-H ölçümlerinden  $5$  K ile  $30$  K arasındaki manyetik moment farkı, oransal olarak numunedeki nikel oranı attıkça azalmaktadır. Düşük nikel konsantrasyonlu numunelerde nikel atomları arasındaki fiziksel uzaklık, yüksek nikel katkılı numunelere göre daha fazladır. Nikel atomları arasındaki mesafe uzak olduğunda, nikel atomlarının birbirleriyle manyetik etkileşimleri termal etkileşimler gibi diğer fiziksel olaylar tarafından perdelenir. Bu nedenle düşük nikel konsantrasyonlu numunelerde diğer fiziksel etkileşimlerin etkisinin yok denilecek kadar azaldığı çok düşük sıcaklıklarda numunenin manyetik moment değerinde ani bir artış oluşur.

$1300$  °C’ de  $48$  saat ve  $72$  saat ısıtım uygulanan  $Ni_2Al_4Si_5O_{18}$  ( $x=2.0$ ) numunesine ait manyetizasyon sonuçları Şekil 6.19.a.d’ de verilmiştir. M-H ve M-T ölçümleri beraber ele alındığında, numuneler  $300$  K ve daha düşük sıcaklıklarda benzer bir manyetik davranış sergilerken sıcaklığın düşmesiyle birlikte manyetik moment değerinin çok hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir. Özellikle,  $50$  K’ den daha düşük sıcaklıklarda manyetik moment değerinde keskin bir artış olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 6.18.** 1300 °C' de 72 saat ısıl işlem uygulanan  $Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$  numunesinin  $x=0.2$  katkılı (a) M-T (b) M-H eğrileri,  $x=0.5$  katkılı (c) M-T (d) M-H eğrileri,  $x=1.0$  katkılı (e) M-T (f) M-H eğrileri,  $x=1.5$  katkılı (g) M-T (h) M-H eğrileri



**Şekil 6.19.** 1300 °C' de 48 saat ısıtım uygulanan  $\text{Ni}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  numunesinin (a) M-T (b) M-H, 72 saat ısıtım uygulanan  $\text{Ni}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  numunesinin (c) M-T (d) M-H eğrileri

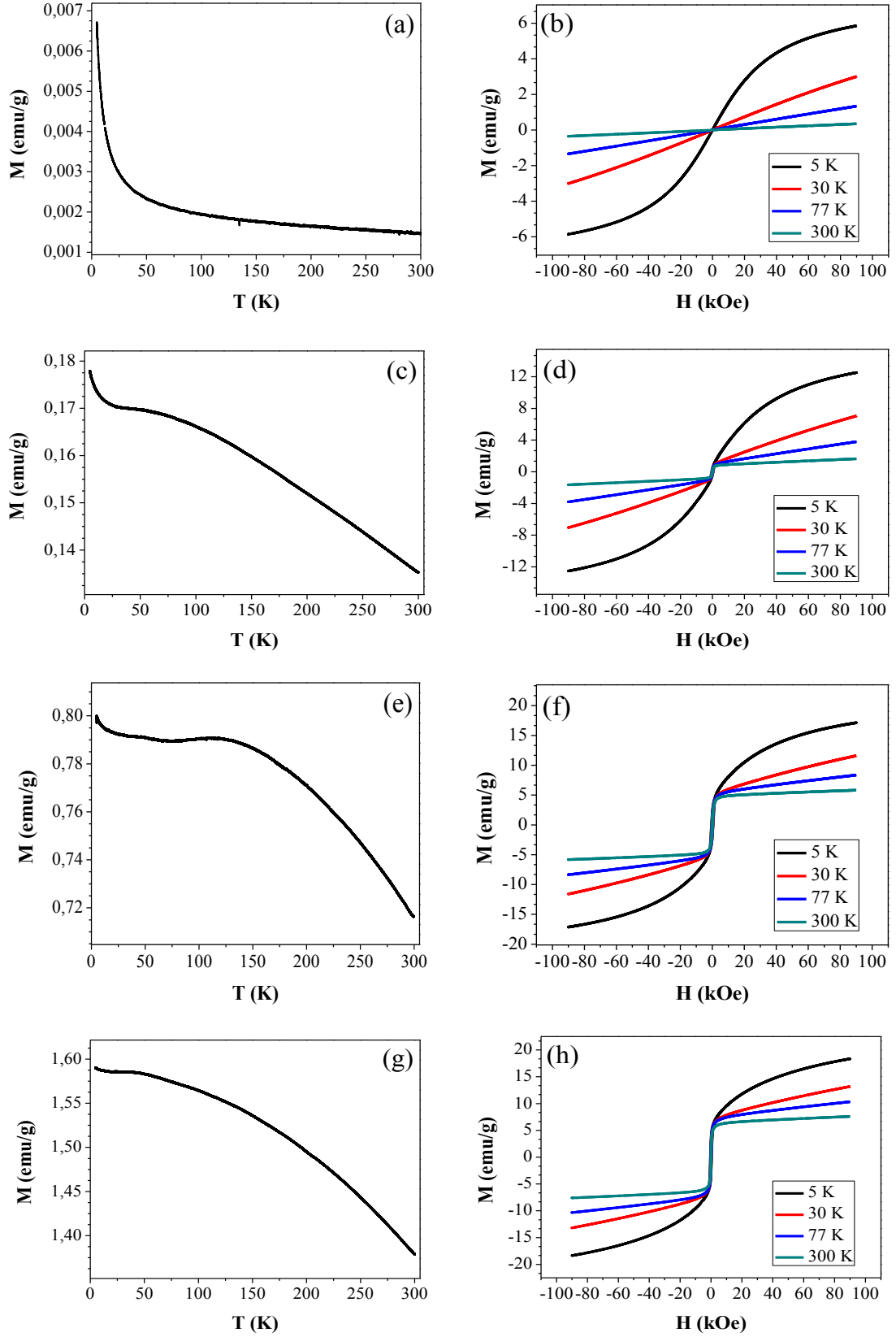
M-H ölçümlerinden numunelerin manyetik moment değerlerinin, ölçüm yapılan bütün sıcaklıklarda belirli bir manyetik alan değerine kadar aynı olduğu görülmüştür. Bu manyetik alan değerinin numunenin oda sıcaklığındaki doyuma ulaştığı alan değerine çok yakın olduğu belirlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda ise bu kritik manyetik alan değerinden sonra manyetik momentin lineer olarak arttığı ve 90 kOe' lik manyetik alan değerinde bile numune doyum manyetizasyonuna ulaşamadığı bulunmuştur. 72 saat ısıtım uygulanan numunede düşük manyetik alan değerlerinde 48 saat ısıtım uygulanan numuneye kıyasla daha yüksek manyetik moment değerleri elde edilmiştir. Bu farkın daha önce XRD sonuçlarından gözlemlenen ve ısıtım sıcaklığının artmasıyla sistemde artan  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  (nikel silikat) fazından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

### 6.3.3. $Mg_{2-x}Fe_xAl_4Si_5O_{18}$ ( $0 < x \leq 2.0$ ) Sistemine Ait Manyetizasyon Sonuçları

$Mg_{2-x}Fe_xAl_4Si_5O_{18}$  sisteminde  $x=0.2, 0.5, 1.0$  ve  $1.5$  katkılamaları için  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 72 saat ısıtım uygulanan numunelerine ait manyetizasyon (M-T ve M-H) sonuçları Şekil 6.20.a-h' de verilmiştir.  $x=2.0$  katkılaması için  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 48 ve 72 saat ısıtım uygulanan numunelerine ait manyetizasyon (M-T ve M-H) sonuçları ise Şekil 6.21.a-d' de verilmiştir. Gerek başlangıç materyali olarak kullanılan ve numunede homojen olarak dağılmadığı tespit edilen  $Fe_2O_3$  gerekse numune içerisindeki diğer demir içeren fazlar numunenin manyetik davranışını karmaşık hale getirmiştir. Demir içeren bileşikler genel olarak ferromanyetik olarak davranırsa da demirin farklı atomlarla yaptığı bileşikler farklı manyetik davranışlar sergileyebilmektedirler. Bu farklılık manyetik moment değerinde olabileceği gibi tamamen farklı bir manyetik davranış şeklinde de olabilmektedir. Ayrıca, numuneler birden fazla demir ihtiva eden fazlar içerdiğinde numunelerin genel manyetik davranışı bu fazların manyetik davranışlarının toplamı şeklinde olacaktır.

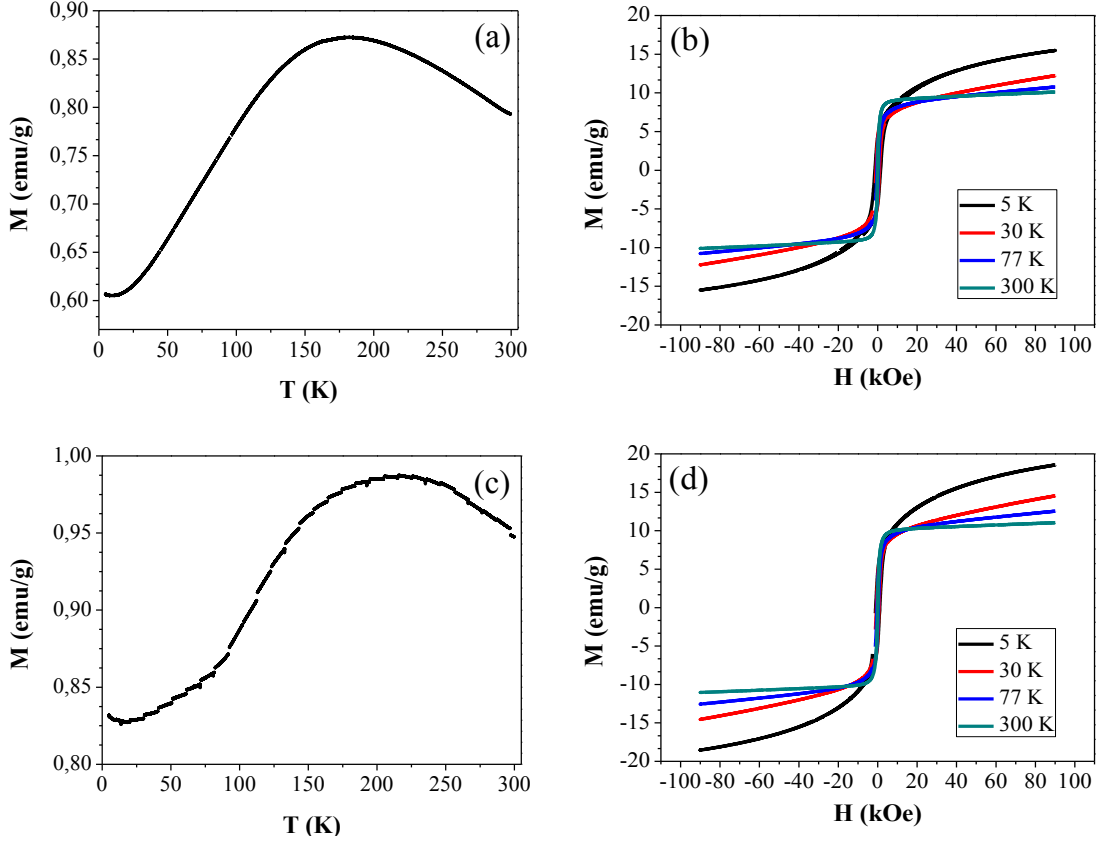
$x=0.2, 0.5, 1.0$  ve  $1.5$  Fe- katkılamaları için, demir beklendiği gibi manyetik moment değerlerinin artmasına ve numunelerin ferromanyetik davranış göstermesine neden olmuştur. Ancak,  $x=2.0$  numunesinin ise antiferromanyetik davranış sergilediği gözlenmiştir. Bu durumun numune içerisine dağılmayan  $Fe_2O_3$  (hematit) fazındaki olası yapısal değişiklikten kaynaklandığını düşünmekteyiz. Kübik yapıdaki hematit ( $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ ) ferromanyetik davranış sergilerken rombohedral yapıdaki hematit ( $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ ) antiferromanyetik davranış sergilemektedir [105,106].

$x=0.2, 0.5, 1.0$  ve  $1.5$  Fe- katkılamalarında hematitin kübik yapıda olduğu ve diğer demir içeren fazlarla beraber ferromanyetik davranış sergilediğini düşünmekteyiz.  $x=2.0$  Fe- katkılamasında ise numune içerisindeki magnezyumun tamamen çıkarılmasıyla numunedeki hematitin rombohedral yapıya dönüştüğü ve antiferromanyetik davranış sergilediğini düşünmekteyiz. Ayrıca,  $x=2.0$  Fe- katkılı numunede demirin büyük bir kısmı yüzeyde toplandığından dolayı ölçüm alınan bulk numunenin sadece yüzey kısmı demirce zengindir ve iç kısımlarında ise demir oranı oldukça azdır. Bu durumda ölçüm yapılan numunedeki demir miktarı katkılama miktarı ile orantılı olmayabilir. Yani manyetizasyon ölçümü için hazırlanan,  $x=1.5$  Fe- katkılı numune  $x=2.0$  Fe- katkılı numuneye göre daha fazla demir içeriyor olabilir. Bu durumda ise her ne kadar manyetik moment değerleri gram başına hesaplanırsa da  $x=2.0$  Fe- katkılı numunesindeki manyetik moment değeri  $x=1.5$  Fe- katkılı



**Şekil 6.20.** 1300 °C’ de 72 saat ısıl işlem uygulanan  $Mg_{2-x}Fe_xAl_4Si_5O_{18}$  numunesinin x=0.2 katkılı (a) M-T (b) M-H eğrileri, x=0.5 katkılı (c) M-T (d) M-H eğrileri, x=1.0 katkılı (e) M-T (f) M-H eğrileri, x=1.5 katkılı (g) M-T (h) M-H eğrileri





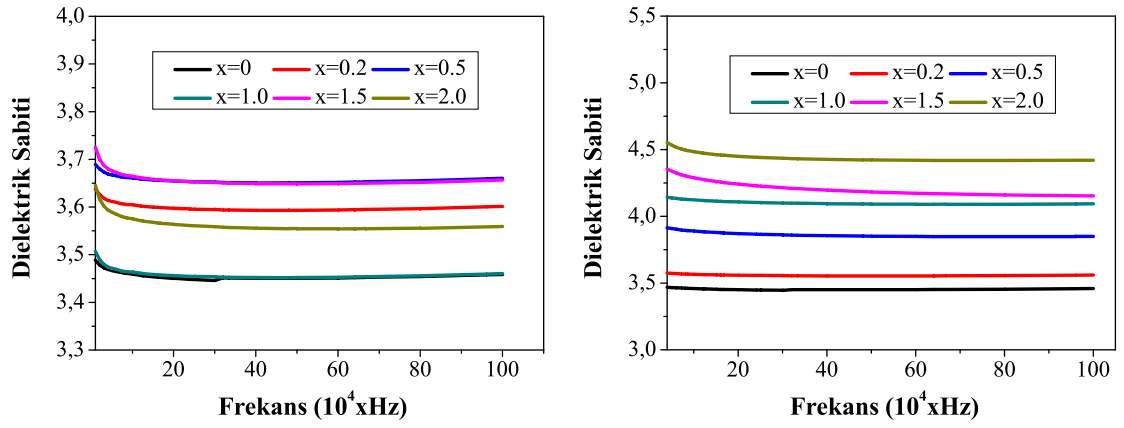
**Şekil 6.21.** 1300 °C’ de 48 saat ısıtma işlemi uygulanan  $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  numunesinin (a) M-T (b) M-H, 72 saat ısıtma işlemi uygulanan  $\text{Ni}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  numunesinin (c) M-T (d) M-H eğrileri

numunesine kıyasla daha düşük olabilir. Tez kapsamında üretilen tüm numuneler tek parça halinde üretilmiş, her bir analiz için uygun büyüklükte parçalara ayrılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle, heterojen olan numunelerde manyetik moment değeri ölçüm alınan numunenin içeriğine bağlı olarak değişebilmektedir.

$\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  sistemine benzer olarak  $\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  sisteminde de 5 K ile 30 K arasındaki manyetik moment değerindeki ani artış oranı, numunedeki demir oranı arttıkça azalmaktadır. Bu durum düşük demir içeren numunelerde birbirlerinden uzak olan demir atomları arasındaki manyetik etkileşimin diğer fiziksel olaylarla perdelenmesinden kaynaklanmaktadır. Çok düşük sıcaklıklarda diğer fiziksel etkilerin yok denecek kadar azalmasıyla manyetik moment değerlerinde ani bir artış gözlenmiştir. Numunedeki demir oranının artmasıyla demir atomları birbirlerine yaklaşacak ve bu nedenle manyetik etkileşimler diğer fiziksel etkilerden daha az etkilenecektir. Bu da manyetik moment değeri daha az miktarda değişmesine neden olacaktır.

#### 6.4. Dielektrik Sabiti Ölçüm Sonuçları

1300 °C' de 72 saat ısıtıl işlem uygulanan  $Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) ve  $Mg_{2-x}Fe_xAl_4Si_5O_{18}$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) cam-seramik numunelerine ait oda sıcaklığında, frekansa karşılık ölçülen bağıl dielektrik sabiti,  $\epsilon$ , sonuçları Şekil 6.22' de verilmiştir. Genel olarak artan frekans değerine karşılık dielektrik sabitinin sabit kaldığı gözlenmiştir. Demir katkılı numunelerde dielektrik sabiti beklendiği gibi demir oranı ile doğru orantılı olarak artmıştır. Nikel katkılı numunelerde de nikel katkılama numunelerin dielektrik sabitinin artmasına neden olmuştur. Ancak, bu artış nikel oranı ile doğru orantılı değildir.



Şekil 6.22. (a)  $Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) kompozisyonuna ait ve (b)  $Mg_{2-x}Fe_xAl_4Si_5O_{18}$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) kompozisyonuna ait dielektrik sabitinin frekansa bağıllığı

Oda sıcaklığında cam ve cam-saramiklerde dielektrik sabiti malzemenin yoğunluğu ile doğru orantılıdır. Ayrıca, dielektrik sabiti malzemenin stokiyometrisi ve ısıtıl işlem sıcaklığına bağlı olarak ta değişebilmektedir [107,108]. Dielektrik sabiti ölçülen bütün numunelere aynı sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulandığı için, katkılama ile dielektrik sabitindeki artış numunelerin stokiyometrisinin değişmesiyle numunelerin yoğunluklarında meydana gelecek artıştan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, demir katkılı malzemelerde demir katkısı ile numunelerin yoğunluğunun arttığı söylenebilir. Ancak, nikel katkılı numunelerde ise XRD ve SEM analizlerine belirlenen çok fazlı yapının numunenin yoğunluğunu düzensiz bir şekilde artırdığını ve buna bağlı olarak dielektrik sabitinin de düzensiz bir artış gösterdiği görülebilmektedir.

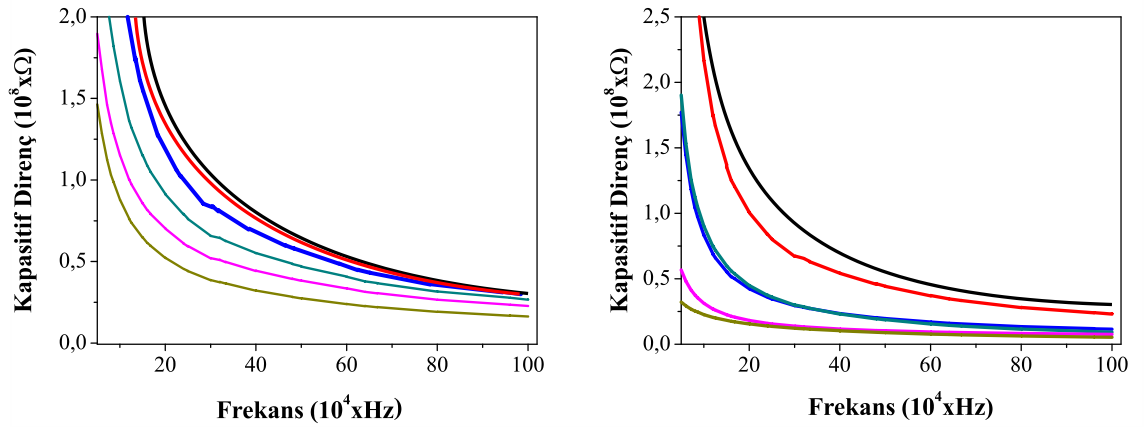
## 6.5. Kapasitif Direnç Ölçüm Sonuçları

Bir kondansatörün alternatif akıma (AC) karşı gösterdiği zorluğa kapasitif direnç adı verilmektedir. Kapasitif direnç aşağıdaki denklem ile verilmektedir

$$X_c = \frac{1}{2\pi fC} \quad (5.1)$$

Burada  $X_c$  kapasitif direnci,  $f$  frekansı ve  $C$  ise sığayı temsil etmektedir. Bu denklem kapasitif direncin, frekans ve sığa ile ters orantılı olduğunu göstermektedir.

1300 °C' de 72 saat ısıl işlem uygulanmış  $Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) ve  $Mg_{2-x}Fe_xAl_4Si_5O_{18}$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) cam-seramik numunelerine ait oda sıcaklığında, kapasitif direncin frekansa bağlılığı Şekil 6.23' de verilmiştir.



**Şekil 6.23.** (a)  $Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) kompozisyonuna ait ve (b)  $Mg_{2-x}Fe_xAl_4Si_5O_{18}$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) kompozisyonuna ait kapasitif direncin frekansa bağlılığı

Genel olarak nikel ve demir katkılmasının kapasitif direnç değerlerini düşürdüğü gözlenmiştir. Ayrıca beklendiği gibi bütün numunelerin kapasitif direnç değerleri, frekans değerinin artırılmasıyla parabolik olarak azalmıştır.

## 7. SONUÇ VE YORUM

Bu tez çalışmasında  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  (kordiyerit),  $Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) ve  $Mg_{2-x}Ni_xAl_4Si_5O_{18}$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) sistemleri ark-eritme (arc-melting) yöntemiyle üretilmiş daha sonra uygun ısıl işlemler ile kristalleşmeleri sağlanmıştır. Elde edilen cam-seramik numunelerin yapısal/mikroyapısal, manyetik ve dielektrik özellikleri incelenmiştir.

### 7.1. XRD Analizleri

Üretilen bütün numunelerde ana faz kordiyerit olmasa rağmen  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  cam-seramiklerin üretiminde yaygın olarak görülen  $MgAl_2O_4$  ve  $MgO$  fazlarının da olduğu gözlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığının artırılması ile (200) düzlemine ait pikin diğer piklere oranla daha fazla arttığı görülmüştür. Böylece,  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  fazının (200) düzlemine paralel olarak büyüdüğü düşünülmüştür. Fe ve Ni-katkılı numunelerde ise katkılama oranına bağlı olarak kristal yapıda önemli değişiklikler olduğu gözlenmiştir.  $x=1.0$  Fe-katkılı ve  $x=0.5$  Ni-katkılı numunelerde yapısal dönüşüm sürecinin başladığı daha net bir biçimde belirlenmiştir.

Bütün numunelerde gözlenen çok fazlı yapının oluşmasının;

- i)  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  sisteminin karmaşık birim hücre yapısına sahip olması,
- ii)  $MgO$ ' in düşük kimyasal reaktivitesi,
- iii)  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  sisteminin üçlü faz diyagramında birçok ötektik nokta tarafından çevrilmesi,

gibi nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

### 7.2. SEM Analizleri

SEM analizleri sonucunda XRD analizlerini doğrular nitelikte bulgular elde edilmiştir. Numunelerin yüzeylerinde birbirlerinden farklı fazların olduğu bulunmuştur.  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  numunesinde kordiyerit fazına ait taneciklerin hegzagonal barlar şeklinde olduğu gözlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığı ve süresinin artırılmasıyla bu kristallerin daha düzenli bir yönelime sahip oldukları görülmüştür.  $x=2.0$  Fe-katkılı numunelerde başlangıç malzemesi olarak kullanılan  $Fe_2O_3$ ' in çok

az bir kısmının numune içerisinde difüze olarak bileşik oluşturduğu ve büyük bir kısmının malzemenin yüzeyinde biriktiği gözlenmiştir.

Oluşan fazların EDX analizinin ayırma gücünden daha küçük mesafelerde gerek yüzeyde gerek de yüzeyin hemen altındaki bölgelerde büyük farklılıklar göstermesi, bu bölgelerden yapılan EDX analizlerinden tutarsız sonuçlar elde edilmesine neden olmuştur.

### 7.3. Manyetizasyon Analizleri

Cam-seramik  $Mg_2Al_2Si_5O_{18}$  sistemi oda sıcaklığında beklendiği gibi diyamanyetik davranış sergilemiştir. Sıcaklığın düşürülmesiyle uygulanan manyetik alana bağlı olarak 75-90 K civarında manyetik davranış negatif değerden pozitif değere dönüşmüştür. Sıcaklık 5 K' e düşürüldüğünde ise ferromanyetik ve/veya ferrimanyetik sinyal tespit edilmiştir.  $Mg_2Al_2Si_5O_{18}$  numunesi herhangi bir geçiş elementi içermediğinden bu sonuç beklenmedik bir durumdur. Bu nedenle bu sonucun numunedeki olası safsızlıklardan kaynaklandığı ihtimali üzerinde durulmuştur.  $MgO$  ve  $Al_2O_3$  gibi bazı diyamanyetik materyaller nano-boyuttaki tozlar haline getirildiklerinde düşük sıcaklıklarda ferromanyetik davranış sergiledikleri bilinmektedir. Ölçüm yapılan numunelerin bulk olması bu ihtimalide zayıflatmıştır. Üretilen Mg-kordiyerit içerisinde bulunduğu tespit edilen  $MgO$  ve  $MgAl_2O_4$  (spinel) örnekleri  $Mg_2Al_2Si_5O_{18}$  cam-seramiği ile aynı şartlarda üretilmiş ne manyetizasyon ölçümleri yapılmıştır. Sonuç olarak bu materyallerin  $Mg_2Al_2Si_5O_{18}$  cam-seramiği ile aynı manyetik karakteristiğe sahip oldukları belirlenmiştir.

$Mg_{2-x}Ni_xAl_2Si_5O_{18}$  ( $0.0 < x \leq 2.0$ ) cam-seramiklerinde ise beklendiği gibi nikel ferromanyetik karakteristiğini ana sisteme yansıtmıştır. Bu kompozisyondaki bütün numunelerin ferromanyetik davranış sergiledikleri ve manyetik moment değerinin artan nikel oranı ile birlikte arttığı görülmüştür.

$Mg_{2-x}Fe_xAl_2Si_5O_{18}$  ( $0.0 < x \leq 2.0$ ) cam-seramiklerinde ise birden fazla manyetik faz olması ve demirin farklı elementlerle yaptığı bileşiklerin farklı manyetik özellik sergilemesi numunelerin manyetik davranışını karmaşık hale getirmiştir. Genel olarak, numuneler farklı manyetik fazların toplamı şeklinde bir manyetik davranış sergilemiştir.  $x=0.2, 0.5, 1.0$  ve  $1.5$  Fe-katkılı numuneler ferromanyetik davranış sergilerken  $x=2.0$  katkılı numune antiferromanyetik davranış sergilemiştir. Bu

durumun  $Fe_2O_3$ ' deki olası yapısal geçişten kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü kübik yapıdaki hematit ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) ferromanyetik davranış sergilerken rombohedral yapıdaki hematit ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) antiferromanyetik davranış sergiler. Bu durumda numune içerisindeki magnezyumun tamamen çıkarılmasıyla  $Fe_2O_3$ ' ün kristal yapısının kübikten rombohedrale dönüştüğü söylenebilir.

#### 7.4. Dielektrik Sabiti ve Kapasitif Direnç Analizleri

$Mg_2Al_2Si_5O_{18}$  (kordiyerit) cam-seramikleri düşük dielektrik sabitine sahip olmalarından dolayı birçok uygulama alanına sahiptirler. Tez kapsamında yapılan dielektrik sabiti ölçümleri sonucunda, literatür ile uyumlu olarak  $Mg_2Al_2Si_5O_{18}$  (kordiyerit),  $Mg_{2-x}Ni_xAl_2Si_5O_{18}$  ( $0.0 < x \leq 2.0$ ) ve  $Mg_{2-x}Fe_xAl_2Si_5O_{18}$  ( $0.0 < x \leq 2.0$ ) cam-seramiklerinin düşük dielektrik sabitine sahip oldukları görülmüştür. Cam-seramik malzemelerde dielektrik sabiti malzemenin yoğunluğu ile doğru orantılıdır. Bu bağlamda, demir ve nikel katkılmasının cam-seramik kordiyerit sisteminin dielektrik sabitini bir miktar artırdığı belirlenmiştir. Fe-katkılı numunelerde dielektrik sabiti, beklendiği gibi artan demir oranıyla beraber artmıştır. Ancak Ni-katkılı numunelerde dielektrik sabitindeki artış düzensiz olarak gerçekleşmiştir. Bu durum numune içerisindeki çok fazlı yapıdan dolayı numunenin yoğunluğundaki rastgele değişikliklerden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, bütün numunelerde dielektrik sabitinin artan frekans karşılık değişmeden kaldığı gözlenmiştir. Bu sonuç cam-seramik kordiyerit sisteminin yüksek frekans değerine ihtiyaç duyulan uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir.

Kapasitif direnç frekans ve sığa ile ters orantılı olarak değişir. Bütün numunelerde bu bilgi ile uyumlu olarak frekans değerinin artırılmasıyla kapasitif direnç değerinin parabolik olarak azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca geçiş metalleri olan demir ve nikel katkılarını cam-seramik numunelerdeki kapasitif direnç değerlerinin düşmesine neden olmuştur.

## 8. KAYNAKLAR

- [1] P.W. Mc Millan, *Glass-Ceramics*, Second Edition, **Academic Press**, (1979)
- [2] W. Vogel, *Structure and Crystalization of Glasses*, **Pergamon Pres. Oxford** (1971)
- [3] V. Günay, *Cam-Seramikler Bilim ve Teknolojisi*, **TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü**, (2010)
- [4] A. Paul, *Chemistry of Glasses*, Second Edition, **Chapman and Hall**, (1990)
- [5] M. Yamane, Y. Asahara, *Glass Properties*, **Cambridge University Press**, (2000)
- [6] B. Yüksel, *%20–35–50 LAS<sub>4</sub> İçeren LS<sub>2</sub>. LAS<sub>4</sub> Camlarının Kontrollü Kristalizasyonu*, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, (2007)
- [7] W. Höland, V. Rheinberger, M. Schweiger, *Control of Nucleation Glass-Ceramic*, **The Royal Society**, (2003)
- [8] W. Höland, G. Beall, *Glass-Ceramic Technology*, **American Ceramic Society, USA**, (2002)
- [9] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, **John Wiley and Sons**, New York. (1976)
- [10] Ö. Kaygılı, *Radyasyonun Cam-Seramik Malzemelerin Kristalleşme ve Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, (2005)
- [11] V.H. Simmons, D.R. Uhlmann, G.H. Beall, *Advances in Ceramics Nucleation and Crystallization in Glasses*, **American Ceramic Society, USA**, (1982),
- [12] J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, Second Edition, **The Royal Society and Chemistry**, Cambridge, (2005)
- [13] M. Erol, *Glass-Ceramic and Sintered Materials Produced From Industrial Wastes*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, (2006)
- [14] C. Çekli, *Sodyum-Potasyum Mikası ve Florapatit İçeren İşlenebilir Cam-Seramiklerin Kristalizasyon Davranışları, İşlenebilirlik Özellikleri ve Biyoaktivite Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, (2005)
- [15] A. Seçkiner, *Değişen Oranlarda Potasyum Mikası ve Kordiyerit İçeren İşlenebilir Cam Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, (2006)
- [16] G.O. Jones, *Glass*, **Pitman Press**, London, (1956)
- [17] L.D. Pye, H.J. Stevens, W.C. LaCourse, *Introduction of Glass Science*, **Plenum Press**, New York, (1972)
- [18] M.W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, **Institute of Physics Publishing Ltd.**, Bristol and Philadelphia, (2003)
- [19] Ş. Yılmaz, O.T. Özkan, V. Günay, *Bazalt Cam ve Cam-Seramikleri*, II. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, (1994)
- [20] L.J. Golonka, *Technology and Applications of Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC) Based Sensors and Microsystems*, **B. Pol. Acad. Sci-Tech.** 54 (2), (2006)
- [21] E. Garcia, J.R. Gancedo, M. Gracia, *Effect of cycled combustion ageing on a cordierite burner plate*, **Mater. Charact.**, 61-11-1147-1156, (2010)
- [22] M.A. Villegas, J. Alarcon, *Crystallization and microstructural development of nickel-containing aluminosilicate glasses with cordierite stoichiometry*, **J. Non-Cryst. Solids**, 292,1, 70-79 (10), (2001).

- [23] R. Goren, H. Gocmez, C. Ozgur, *Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina*, **Ceram. Int.**, (2005)
- [24] A.E. Gunter, G.B. Skippen, G.Y. Chao, *Cell Dimensions, Mössbauer and infrared-absorbtion spectra of synthetic cordierite*, **Can. Mineral.**, 22, 447-452, (1984).
- [25] E.P. Meagher, G.V. Gibbs, *The polymorphism of cordierite: II. The crystal structure of Indialite*, **Can. Mineral.**, 15, 43-49, (1977).
- [26] <http://pinterest.com/pin/251286854180012130>
- [27] <http://www.cercagem.com/flex/iolite-cordierite-or-dichroite/495/1>
- [28] A. Yamuna, R. Johnson, Y.R. Mahajan, M. Lalithambika, *Kaolin-based cordierite for pollution control*, **J. Eur. Ceram. Soc.**, 24 (2004), 65-73,
- [29] S. Kurama, N. Ay, *Effect of grinding time and MgO source on cordierite formation*, **Am. Ceram. Soc. Bull.**, 81,(11), 58-61,(2002)
- [30] T.J. Clark, J. Reed, *A novel technique for producing a glass-ceramic bond in alumina abrasives*, **Am. Ceram. Soc. Bull.**, 65 (11), 1506-1512, (1986)
- [31] A. Miyake, *Effects of ionic size in the tetrahedral and octahedral sites on the thermal expansion of low-temperature cordierite*, **J. Am. Ceram. Soc.**,88 [2], 362-366, (2005)
- [32] M.K. Naskar, M. Chatterjee, *A novel process for the synthesis of cordierite ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) powders from rice husk ash and other sources of silica and their comparative study*, **J. Eur. Ceram. Soc.**, 24, 3499-3508, 2004
- [33] Z.M. Shi, F. Pan, D.Y. Liu, K.M. Liang, S.R. Gu, *Effect of  $Ce^{4+}$ -modified amorphous  $SiO_2$  on phase transformation towards  $\alpha$ -cordierite*, **Mater. Lett.**, 57, 409-413, 2002
- [34] C. Aydın,  *$Bi_2O_3$ 'ün kordiyerit sinterleme sıcaklığına etkisi ve tek faz kordiyerit üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, 2008
- [35] <http://www.tobecarbon.ro/images/catalizator/catalytic-converter.jpg>
- [36] Z.M. Shi, X. Bai, X.F. Wang,  *$Ce^{4+}$ -modified cordierite ceramics*, **Ceram Int.**, 32,6,723-726, 2006
- [37] J.R. Gonzalez-Velasco, M.A. Gutierrez-Ortiz, R. Ferret, A. Aranzabal, J.A. Botas, *Synthesis of cordierite monolithic honeycomb by solid state reaction of precursor oxides*, **J. Mater. Sci.**, 34,9, 1999-2002,
- [38] M.A. Camerucci, G. Urretavizcaya, A.L. Cavalieri, *Sintering of cordierite based materials*, **Ceram Int.**, 29, 159–168, 2003
- [39] E.M. Hamzawy, A.F. Ali, *Sol-gel preparation of boron- containing cordierite  $Mg_2(Al_{4-x}B_x)Si_5O_{18}$  and its crystallization*, **Mater. Charact.**, 57, 414–418, 2006
- [40] M.T. Malachevsky, J.E. Fiscina, D.A. Esparza, *Preparation of synthetic cordierite by solid-state reaction via bismuth oxide flux*, **J. Am. Ceram. Soc.**, 84,7,1575–1577, 2001
- [41] S. Yürüyen, *Talk-Kaolen-Alümina Seramik Sisteminde Kordiyerit oluşumuna mekanik aktivasyonun etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2011
- [42] [http://www.ferroc ceramic.com/Cordierite\\_table.htm](http://www.ferroc ceramic.com/Cordierite_table.htm)
- [43] S.J. Lee, S.J. Kriven, *Crystallization and Densification of Nano-Size Amorphous Cordierite Powder Prepared by a PVA Solution–Polymerization Route*, **J. Am. Ceram. Soc.**, 81,10, 2605–12, 1998
- [44] R. Todhunter, *Crystalline phase Development in cordierite glass-ceramics*, PhD Thesis, University of Warwick, 1984



- [45] Z.M. Shi, *Sintering Additives to Eliminate Interphases in Cordierite Ceramics*, **J. Am. Ceram. Soc.**, 88,5, 1297-1301, 2005
- [46] E. Erkmen, *Seramiklerin Faz Diyagramları*, **Anadolu Ün. Yayınları**, Eskişehir, 1996
- [47] J.M. Benito, X. Turrillas, G.J. Cuello, A.H. De Aza, S. De Aza, M.A. Rodríguez, *Cordierite synthesis. A time-resolved neutron diffraction study*, **J. Eur. Ceram. Soc.**, 32, 2, 371-379, 2012
- [48] R.B. Graf, F.M. Wahl, *Phase transformations in Slica-Alumina-Magnesia mixtures as examined by continuous, X-Ray Diffraction : II Spinel-Slica Compositions*, **Am. Mineral.**, 48, 1963
- [49] X. Wu, Z. Zhang, Y. Chen, T. Zhou, J. Fan, G. Piao, N. Kobayashi, S. Mori, Y. Itaya, *Main mineral melting behavior and mineral reaction mechanism at molecular level of blended coal ash under gasification condition*, **Fuel Process. Technol.**, 91, 11, 1591–1600, 2010
- [50] F.H. Norton, *Fine ceramics: Technology and applications*, **McGraw-Hill**, 1970
- [51] F.A. Hummel, H.W. Reid, *Thermal Expansion of Some Glasses in the System MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>*, **J. Am. Ceram. Soc.**, 34,10, 319-321, 1951
- [52] R.M. Smart, F.P. Glasser, *Phase relations of cordierite and sapphirine in the system MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>*, **J. Mater. Sci.**, 11, 1459-1464, 1976
- [53] R. Konz, *Cordierite – Kiln mullik. furniture for extreme applications*, **Refract. J.**, 10-12, 1983
- [54] [http://serc.carleton.edu/research\\_education/equilibria/ternary\\_diyagrams.html](http://serc.carleton.edu/research_education/equilibria/ternary_diyagrams.html)
- [55] C. Yaman, *Kordiyerit özelliklerine ve pişme aralığına silikanın etkisi*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 1988
- [56] H.A. Öcal, *Kordiyerit seramikleri araştırması*, MTA Genel Müdürlüğü MATDEHS Proje Çalışması, Ankara, 1985
- [57] A. Douy, *Synthesis of cordierite powder by spray-drying*, **J. Non-Cryst. Solids**, 147-148, 554-558, 1992
- [58] N.G. Fesligil, *Manufacture of low porosity synthetic cordierite for use as saggars in firing of tiles and porcelain*, ODTÜ, Yüksek Lisans Tezi, 1993
- [59] N. Obradovic, N. Dordevic, S. Filipovic, N. Nikolic, D. Kosanovic, M. Mitric, S. Markovic, V. Pavlovic, *Influence of mechanochemical activation on the sintering of cordierite ceramics in the presence of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a functional additive*, **Powder Technol.**, 218, 157 -161, 2012
- [60] D.U. Tulyaganov, M.E. Tukhtaev, J.I. Escalante, M.J. Ribeiro, J.A. Labrincha, *Processing of cordierite based ceramics from alkaline-earth-aluminosilicate glass, kaolin, alumina and magnesite*, **J. Eur. Ceram. Soc.**, 22,11, 1775–1782(8), 2002
- [61] M. Majumder, S. Mukhopadhyay, O. Parkash, D. Kumar, *Sintering and crystallisation behaviour of chemically prepared cordierite for application in electronic packaging*, **Ceram. Int.**, 30, 6, 1067–1070, 2004
- [62] H. Gökçe, *Doğal Hammaddelerden Sentetik Kordiyerit Seramiklerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2002
- [63] T. Arslan, *Kordiyerit ve anortit esaslı seramiklerin düşük sıcaklıklarda üretilmesi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü, 2011
- [64] S.S.V.S.S. Vepa, A.M. Umarji, *Effect of Substitution of Ca on Thermal*

- Expansion of Cordierite (Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)*, **J. Am. Ceram. Soc.**, 76,7, 1873–1876, 1993
- [65] <http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/204tetrahedral.html>
- [66] [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cordierite\\_structure.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cordierite_structure.png)
- [67] <http://nature.berkeley.edu/classes/eps2//wisc/Lect14.html>
- [68] C.A. Geiger, M. Grams, *Cordierite IV: structural heterogeneity and energetics of Mg-Fe solid solution*, **Contrib. Mineral. Petr.**, 145, 752-764, 2003
- [69] T. Ebadzadeh, W.E. Lee, *Processing–Microstructure–Property Relations in Mullite–Cordierite Composites*, **J. Eur. Ceram. Soc.**, 18, 7, 837–848, 1998
- [70] M.T. Malachevsky, J.E. Fiscina, D.A. Esparza, *Preparation of Synthetic Cordierite by solid-state reaction via bismuth oxide flux*, **J. Am. Ceram. Soc.**, 84, 7, 1575–1577, 2001
- [71] A. Punis, W.C.-K. Poon, E. Salje, *Structural states of Mg cordierite. IV. Raman spectroscopy and local order parameter behaviour*, **J. Phys.: Condens. Matter**, 2, 30, 6361-6372, 1990
- [72] A. Putnis, E. Salje, S.A.T. Redfern, C.A. Fyfe, H. Strobl, *Structural State of Mg-Cordierite I: Order Parameters from Synchrotron X-Ray and NMR Data*, **Phys. Chem. Miner.**, 14:446-454, 1987
- [73] P.W. Mirwald, *A high-pressure phase transition in cordierite*, **Am. Mineral.**, 67, 277-283, 1982
- [74] H.P. Zeck, *Symmetry, crystal structure, polymorphism, crystallographic orientation and axial ratio of cordierite (a literature review)*, **B. Geol. Soc. Denmark**, 22, 39-49, 1973
- [75] H.P. Zeck, *Measurement of the distorsiyon index (Delta) of cordierite*, **Am. Mineral.**, 54, 1728-1731, 1969
- [76] S. Mei, J. Yang, J.M.F. Ferreira, *The Densification and morphology of cordierite-based glass-ceramics*, **Mater. Lett.**, 47, 4-5, 205–211, 2001
- [77] Salwa A.M. Abdel-Hameed, I.M. Bakr, *Effect of alumina on ceramic properties of cordierite glass-ceramic from basalt rock*, **J. Eur. Ceram. Soc.**, 27, 2-3, 1893–1897, 2007
- [78] [http://www.ferroc ceramic.com/Cordierite\\_table.htm](http://www.ferroc ceramic.com/Cordierite_table.htm)
- [79] M.A. Camerucci, G. Urretavizcaya, M.S. Castro, A.L. Cavaliere, *Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials*, **J. Eur. Ceram. Soc.**, 21, 16, 2917–2923, 2001
- [80] O.C. Çelik, *Kordiyerit + Mullit, Kordiyerit + Anortit, Kordiyerit + Anortit + Mullit Kompozit Refrakterlerinin Mikroyapısal İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 2008
- [81] A.W.A. El-Shennawi, M.M. Morsi, S.A.M. Abdel-Hameed, *Effect of fluoride nucleating catalysts on crystallization of cordierite from modified basalt-based glasses*, **J. Eur. Ceram. Soc.**, 27, 2-3, 1829-1835, 2007
- [82] M.N. Sampathkumar, A.M. Umarji, B.K. Chandrasekhar, *Synthesis of α-cordierite (indialite) from flyash*, **Mater. Res. Bull.**, 30, 9, 1107-1114, 1995
- [83] A.M. Menchi, A.N. Scian, *Mechanism of cordierite formation obtained by the sol-gel technique*, **Mater. Lett.**, 59,21, 2664-2667, 2005
- [84] Y. He, W. Cheng, H. Cai, *Characterization alpha-cordierite glass-ceramics from fly ash*, **J. Hazard. Mater.**, 11;120(1-3):265-9, 2005
- [85] N. Khosrovani, A.W. Sleight, *Strong anisotropic thermal expansion in oxides*, **Int. J. Inorg. Mater.**, 1, 1, 3–10, 1999
- [86] B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Second

- Edition, **IEEE Press, 1972**
- [87] E.M. Purcell, *Electricity and magnetism*, **Mcgraw Hill Book Company**, Berkeley, 1985
- [88] J. David, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Second Edition, **Chapman & Hall/CRC Taylor & Francis**, USA, 1998
- [89] B.M. Moskowitz, *Hitchhiker's Guide to Magnetism*
- [90] E. Güngör, *Geçiş Metali Komplekslerinde Manyeto-Yapısal İlişki*, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, 2011
- [91] E.D.T.de Lacheisserie, D.Gignoux, M.Schlenker, *Magnetism Fundamentals*, **Springer Science and Business Media**, 2005
- [92] K.H.J. de Boer F.R. Buschow, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, **Kluwer Academic/Plenum Publishers**, New York, 2003
- [93] Z.L. Wang, *Characterization of Nanophase Materials*, **Wiley-Vch**, USA, 2000
- [94] J.A. Souza, R.F. Jardim, *Electrical transport in disordered and ordered magnetic domains under pressures and magnetic fields*, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 42, 3, 2009
- [95] [http://dpmc.unige.ch/gr\\_giamarchi/research.htm](http://dpmc.unige.ch/gr_giamarchi/research.htm)
- [96] C.M. Julien, A. Ait-Salah, A. Mauger, F. Gendron, *Magnetic properties of lithium intercalation compounds*, **International Journal of Ionics**, 12:21-32, 2006
- [97] <http://www.ndted.org/EducationResources/CommunityCollege/MagParticle/Physics/HysteresisLoop.htm>
- [98] S.E. Shirsath, *Preparation, characterization and investigations of electrical and magnetic properties of some ferrites*, Doctoral Thesis, Dr. Babasaheb Ambedkar Marathwada University, Aurangabads, 2010
- [99] S. Fa-Nian, F.A. Almeida Paz, P.I. Girginova, H.I.S. Nogueira, J. Rocha, V.S. Amaral, J. Klinowski, T. Trindade, *A novel cobalt(II)-molybdenum (V) phosphate organic-inorganic hybrid polymer*, **J. Solid State Chem.**, 179, 5, 1497-1505, 2006
- [100] R. Valenzuela, *Magnetic ceramics*, **Cambridge University Press**, 1994
- [101] [http://www.springerimages.com/Images/RSS/1-10.1007\\_s10854-009-9923-2-9](http://www.springerimages.com/Images/RSS/1-10.1007_s10854-009-9923-2-9)
- [102] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, C.N.R. Rao, *Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides*, **Phys. Rev. B**, 74, 161306(R), 2006
- [103] N. Kumar, D. Sanyal, A. Sundarasan, *Defect induced ferromagnetism in MgO nanoparticles studied by optical and positron annihilation spectroscopy*, **Chem. Phys. Lett.**, 477 (2009) 360-364, 2009
- [104] B. Tang, Y.W. Fang, S.R. Zhang, H.Y. Ning, C.Y. Jing, *Preparation and characterization of cordierite powders by water-based sol-gel method*, **Indian J. Eng. Mater. S.**, 18, 221-226, 2011
- [105] S. Akbar, S.R. Hasanain, N. Azmat, M. Nadeem, *Synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by new Sol-Gel method and their structural and magnetic characterizations*,
- [106] P.R. Elliston, G.J. Troup, *Some antiferromagnetic resonance measurements in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, **J. Phys. C: Solid State Phys.**, 2,1, 1968
- [107] J. Banjuraizah, H. Mohamad, Z.A. Ahmad, *Thermal expansion coefficient and dielectric properties of non-stoichiometric cordierite compositions with excess MgO mole ratio synthesized from mainly kaolin and talc by the glass*

- crystallization method*, **J. Alloy. Compd.**, 494, 256–260, 2010
- [108] J. Banjuraizah, H. Mohamad, Z.A. Ahmad, *Effect of impurities content from minerals on phase transformation, densification and crystallization of  $\alpha$ -cordierite glass-ceramic*, **J. Alloy. Compd.**, 509, 7645–7651, 2011

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad** : Gökhan KIRAT

**Doğum Yeri ve Tarihi** : Malatya/Merkez - 19/08/1988

**E-posta** : gokhankirat@gmail.com

**Lisans** : İnönü Üniversitesi Fizik Bölümü (2006-2011)

### KATILDIĞI BİLİMSEL TOPLANTILAR

1. International Spring School and Educational Courses (SSEC-2012), İstanbul, 2012
2. International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM-2012), İstanbul, 2012