

## Zirkon ve Kaolen Karışımından Zirkonya/Mullit Kompozit Sentezine Üleksitin Etkisi

Hediye AYDIN, Remzi GÖREN

Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme ve Seramik Mühendisliği Bölümü, Kütahya.  
E mail: hediyeaydin@dumlupinar.edu.tr, rgoren@dumlupinar.edu.tr

Geliş Tarihi:24.10.2012; Kabul Tarihi:11.11.2013

### Özet

**Anahtar kelimeler**  
Zirkonya/Mullit  
Kompozit; Üleksit;  
Reaksiyon Sinterleme

Bu çalışmada, zirkon, kaolen ve alumina kullanılarak hazırlanan karışıma ağırlıkça üleksit ilave edilerek zirkonya takviyeli mullit kompozit sentezlenmiştir. Üleksit takviyeli karışımlar 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenmiştir. Sinterlenen üründe faz, yoğunluk ve mikroyapı analizleri yapılmıştır. Üleksit katkısının hem sentez sıcaklığını düşürdüğü hem yoğun ürün elde etmede katkısı olduğu görülmüştür. Üleksit içermeyen karışımda zirkon 1550°C sıcaklığa kadar varlığını korurken, üleksit içeren kompozisyonda 1450°C sıcaklıkta zirkonun tamamen parçalanıp reaksiyona girdiği görülmüştür. Benzer şekilde, üleksit içeren karışımda 1450°C; üleksit içermeyen karışımda 1550°C sıcaklıkta ulaşılan yoğunluk değerinden daha yüksek yoğunluk değeri elde edilmiştir. Mikroyapı görüntülerinde zirkonya partiküllerin mullit matrisi içinde homojen dağıldığı görülmüştür.

## Influence of Ulexite on the Synthesis ZrO<sub>2</sub>/Mullite Composite from Zircon and Kaolin Mixture

### Abstract

**Keywords**  
Zirconia/Mullite  
Composite; Ulexite;  
Reaction Sintering

In this study, zirconia/mullite composite was synthesized by reaction sintering route from zircon, clay, alumina and ulexite mixtures. Mixtures were sintered at 1450, 1500 and 1550 °C for 5 hrs. On the sintered samples, the phase evolution, densification and microstructural investigations were examined. XRD analysis showed that zircon completely dissociated at 1450°C and appeared monoclinic and tetragonal zirconia phases together with mullite phase. According to the SEM images, microstructures consisted of a mullite matrix with homogeneously distributed zirconia grains. The presence of ulexite in the mixture leads to both decrease synthesis temperature and improve densification of composite.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1.Giriş

Mullit, düşük ısıl genleşme katsayısı, yüksek sıcaklıklarda kimyasal kararlılık ve mekaniksel dayanıklılığından dolayı özellikle yüksek sıcaklık (refrakter) uygulamaları için potansiyel matris malzeme olarak dikkat çekmektedir (Tokgöz, 2008). Bununla birlikte, mullitin oda sıcaklığındaki düşük tokluğu uygulama alanlarını sınırlandırmaktadır (Sainz, et al., 2000). Mullitin oda sıcaklığındaki tokluk ve mekanik özelliklerini artırmak amacıyla zirkonya partiküllerle takviye uygulamaları yaygındır (Wachtman, et all., 2009, Garrido et all., 2006, Tokgöz, 2008, Wachtman, 1996).

Kaolen ve alumina karışımından zirkonya takviyeli mullit kompozit sentezine yönelik yoğun çalışmalar yapılmıştır (Schneider, 2008, Caligiariis, et.all., 1999,

Chen, et all., 2004, Schneider, et.all., 1990, Conville, et.all., 1998).

Bu tür geleneksel hammadde karışımlarından mullit/zirkonya kompozit sentezinde en önemli sorun kullanılan kaynakların safsızlık içerikleridir. Safsızlıklar, sinterleme sürecine avantaj sağlasa da özellikle yüksek sıcaklık uygulamaları için ciddi bir dezavantajdır. Mullit ve zirkonya fazda çözünmeyen safsızlıklar tane sınırlarına yığılır ve özellikle sünme dayanımını olumsuz etkiler. Bununla beraber, geleneksel hammadde hammadde karışımlarından mullit/zirkonya üretiminin en önemli avantajı ucuz oluşu, oluşan sıvı fazlar nedeniyle daha yüksek yoğunluklara ulaşılabilmesi ve homojen ZrO<sub>2</sub> tane dağılımının elde edilmesi sayılabilir (Aydın, 2012).

## 2. Materyal ve Metod

Başlangıç hammaddeleri olarak kullanılan zirkon ( $ZrSiO_4$ , Johnsen Matthey, Sereltaş, İstanbul), kaolinit ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , Kütahya Porselen), alümina ( $Al_2O_3$ , BDH Limited Poole, Almanya) ve üleksit ( $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$ , Eti Maden, Türkiye) kullanılmıştır. Kompozit sentezinde kullanılan bu hammaddelerin (Spectro X-lab 2000 marka XRF cihazıyla belirlenen) kimyasal bileşimi Tablo 2.1'de verilmiştir. Tabloda %1'in altındaki safsızlıklar gösterilmemiştir.

**Tablo 1.** Başlangıç hammaddelerin kimyasal kompozisyonu (ağırlıkça %)

Bileşenler	Zirkon	Kaolen	Alumina	Üleksit <sup>(*)</sup>
SiO <sub>2</sub>	29.96	53.01	0.02	5.22
ZrO <sub>2</sub>	64.08	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	32.56	95.86	0.18
CaO	0.11	0.12	0.49	22.40
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	37.73
A.Z	0.35	11.63	2.90	37.88
Toplam	100	100	100	100

<sup>(\*)</sup>Eti Madenden alınmıştır.

Sinterlenmiş ürünlerin yoğunluk ölçümleri Arşimet yöntemiyle; faz analizleri Cu K<sub>α</sub> radyasyon ve Ni filtre kullanılan X-ray difraktometre cihazıyla (Rigaku, MiniFlex) ve mikroyapı analizleri ise Taramalı Elektron Mikroskopuyla (SEM, Jeol JSM 50-CF) yapılmıştır.

Zirkon, kaolin, alümina ve üleksit başlangıç malzemelerinden iki farklı karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar Tablo 2.2'de verilmiştir. Toz boyutunu küçültmek ve homojen karışım sağlamak amacıyla Retsch PM 200 marka/model gezegensel ( $ZrO_2$ ) değirmende dakikada 300 dönme hızıyla (1mm çaplı  $ZrO_2$  bilyalar kullanılarak) 6 saat yaş (etil alkol) öğütüldükten sonra etüvde (100°C) kurutulmuştur. Öğütme ortamı toz/alkol/bilye oranı 1/1.5/2.5 şeklinde belirlenmiştir.

**Tablo 2.** Karışımlar (ağırlıkça %)

Hammadde	ZMO	ZMU
Zirkon	30	40
Kaolen	25	10
Alümina	45	42

Üleksit - 8

Etüvden alınan karışımlar 125 µm elekten geçirilmiştir. Kuru karışım tozlar içinde ağırlıkça %3 PVA çözüldürülmüş su ile yaklaşık % 4 – 5 nemlendirilmiştir. Nemlendirilen karışımlar 500 µm elekten geçirilerek granül boyutlara irileştirilmiştir. Şekillendirme sürecinde tek eksenli çalışan Calver marka pres cihazı kullanılmıştır. Peletler 20 mm çapında hazırlanmıştır. Presleme işlemi 2 ton basınçta 15 saniye tutularak gerçekleştirilmiştir. Peletler 5°C/dakika ısıtma hızıyla 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıklara çıkılmış ve bu sıcaklıklarda 5 saat sinterlenmiştir.

## 3. Bulgular

### 3.1. Yoğunluk

ZMO ve ZMU olarak simgelenen karışımların 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerin yoğunluk değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Üleksit içermeyen/katkısız (ZMO) ve üleksit içeren/katkılı (ZMU) kompozisyonlarda, artan sıcaklıkla beraber pişme küçülmeleri ve yoğunluklar artmıştır. Katkısız örnekte 1550°C sıcaklıkta ulaşılan yoğunluk değerine, katkılı örnekte 1500°C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Yoğunluk değerine üleksit katkısının etkisi oldukça belirgin ve etkin olmuştur. Tablo 3.1'e bakıldığında 1500 ve 1550°C sıcaklıklarda oldukça yüksek yoğunluk değerleri elde edilmiştir.

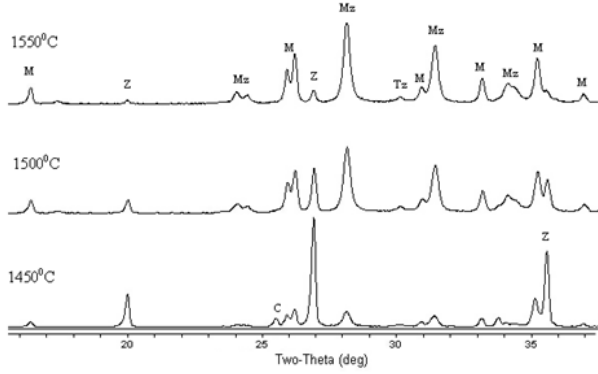
**Tablo 3.** Arşimet yoğunluklar ( $\rho$ , g/cm<sup>3</sup>)

	ZMO	ZMU
1450°C	2.17	3.04
1500°C	2.26	3.17
1550°C	3.11	3.27

### 3.2. X-Işınları Analizi

Üleksit içermeyen (ZMO) ve üleksit içeren (ZMU) örneklere ait XRD analizleri sırasıyla şekil 3.1 ve 3.2'de görülmektedir. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi, 1450°C sıcaklıkta sinterlenen katkısız karışım zirkon (pdf #06-0266), korundum (pdf #46-1212), monoklinik zirkonya (pdf #37-1484) ve mullitten (pdf #15-0776) oluşmaktadır. Başka bir deyişle 1450°C sıcaklıkta sinterlenen karışımda hala alümina ve zirkon görülmektedir. Bu, reaksiyonun

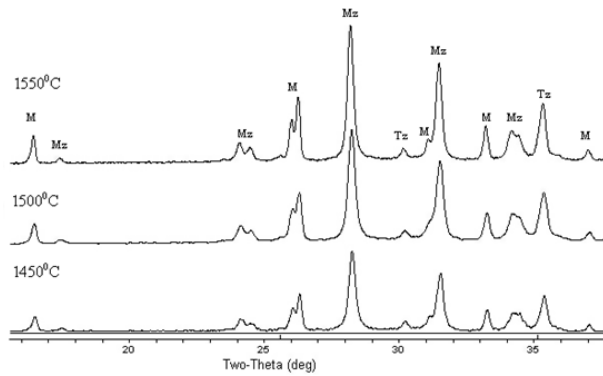
henüz tamamlanmadığını göstermektedir. 1500°C'de korundum tamamen kaybolmuş, zirkon bir miktar daha parçalanmış, tetragonal ve monoklinik zirkonya oluşmuştur. 1550 °C sıcaklıkta ise, zirkon büyük oranda parçalanmış olmakla beraber, hala mevcuttur.



M: Mullit, Z: Zirkon, Mz: Badeleyit, C: Korundum, Tz: Tetragonal Zirkonya

**Şekil 1.** Katkı içermeyen karışım (ZM0) için XRD paternleri

Şekil 3.2 üleksit içeren karışımın 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıklardaki XRD paternlerine aittir. Paternlerin hiçbirinde zirkon pikine rastlanmamıştır. Bu sonuçtan yola çıkıldığında üleksit ilavesinin zirkonun düşük sıcaklıklarda parçalanmasında etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Her üç paternde mullit (pdf #15-0776) ve zirkonya polimorflarından başka faz bulunmamaktadır.



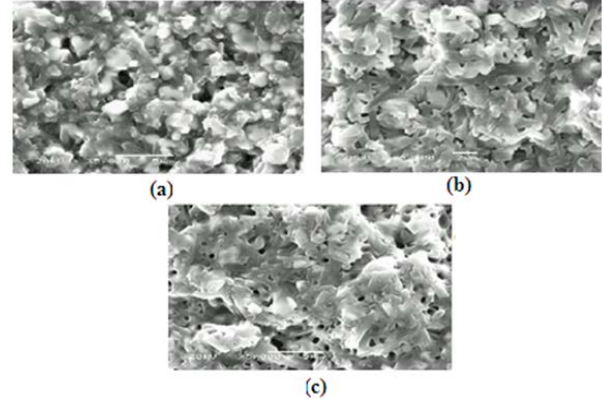
M: Mullit, Mz: Badeleyite, Tz: Tetragonal Zirkonya

**Şekil 3.2** % 8 üleksit içeren karışım (ZMU) için XRD paternleri

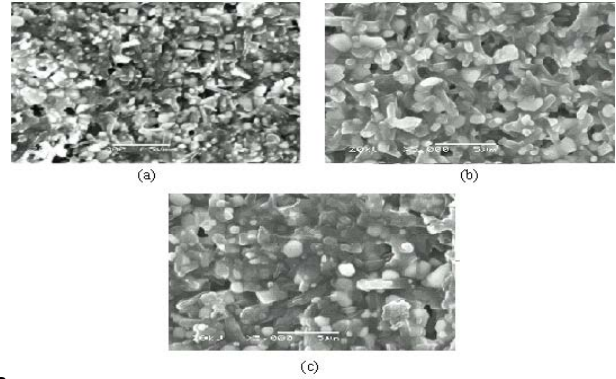
### 3.3. Mikroyapı Analizi

Şekil 3.3 ve 3.4'te sırasıyla 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıklarda sinterlenen ZM0 ve ZMU kodlu karışımlara ait kırılma yüzeylerinden alınan

mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Şekil 3.3'te görüldüğü gibi, ZM0 kodlu örneğin 1450°C sıcaklıktaki mikro yapısında önemli miktarda porozite gözlemlenmekteyken, sıcaklık artışına bağlı olarak porozitenin azaldığı görülmektedir.



**Şekil 3.3.** (a)1450, (b)1500 ve (c)1550°C sıcaklıkta sinterlenen katkı içermeyen karışıma (ZM0) ait mikroyapı görüntüleri



**Şekil 3.4.** (a)1450, (b)1500 ve (c)1550°C'de 5 saat sinterlenen üleksit içeren (ZMU) karışıma ait mikroyapı görüntüleri

1500 ve 1550°C sıcaklıklarda mullit kristallerin çubuksu yapıları daha belirgindir ve birbirlerinden net sınırlarla ayıramayacak biçimde yoğun bir matris olduğu görülmektedir. Şekil 3.4'te görüldüğü gibi, ZMU numaralı örnekte mullit taneleri net sınırlarla birbirinden ayrı görülmektedir. Mullit taneleri belirli bir yönde dizilmemiş, gelişigüzel yönlendirilmiştir.

## 4. Tartışma ve Sonuç

Mullit/zirkonya seramik kompoziti, zirkonya ve mullite nazaran daha ucuz hammaddeler olan alumina ( $Al_2O_3$ ), kaolen ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ), ve zirkon ( $ZrSiO_4$ ) kullanılarak reaksiyon sinterlemesi

yöntemi ile üretilmiştir. Geleneksel hammadde ve yöntemle  $ZrO_2$  takviyeli mullit seramik kompozit üretim sürecinde, üleksit katkısının önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Bu etki; hem reaksiyon sıcaklığının azaltılmasında, hem yüksek yoğun ürün elde edilmesinde açıkça görülmüştür.

### Kaynaklar

- Aydın, H., 2012 “ZTM (Zirkonya Parçacıklarla Takviye Edilmiş Mullit) Kompozit Malzemelerinin Mekanik Özelliklerine Başlangıç Hammaddelerinin ve Mikroyapının Etkisinin Araştırılması”, Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 120.
- Caligaris M., Quaranta N. ve Caligaris R., 1999. “Mullite synthesis from alkoxide-derived aluminosilicate powders”, *Interceram*, **48**, 301-304.
- Chen Y.F., Wang M.C. ve Hon M.H., 2004. “Kinetics of secondary mullite formation in kaolin- $Al_2O_3$  ceramics”, *Scripta Materialia*, **51**, 231-235.
- Conville C.J., Lee W.E. ve Sharp J.H., 1998. “Microstructural evolution in fired kaolinite”, *British Ceramic Transactions*, **97**, 162-168.
- Garrido, E.F. Aglietti, L. Martorello, M.A. Camerucci, A.L. Cavalieri, 2006. Hardness and fracture toughness of mullite-zirconia composites obtained by slip casting”, *Materials Science and Engineering A*, **419**, 290-296
- Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, 2008. “Structure and properties of mullite-A review”, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 329-344.
- Schneider H., Okada K. ve Pask J.A., 1990. “Mullite and mullite ceramics”, *John Wiley and Sons, New York, USA*.
- Sainz, M.A., Serrano, F.J., Amigo, J.M., Bastida, J and Caballero, A. 2000. XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, 403-412.
- Tokgöz, T., 2008, “Yönlendirilmiş Mullit/Zirkonya Kompozitlerine  $Y_2O_3$  İlavesinin Mekanik Özellikler Üzerindeki Etkisi”, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Wachtman, J. B., Cannon, W. R. and Mathewson, M. J., 2009. Mechanical properties of ceramics, *Wiley Press*, 172-215.
- Wachtman B., 1996. “Mechanical Properties of Ceramics”, *Wiley New York*, 161