

KATI HAL REAKSİYONLARI İLE DÜŞÜK SICAKLIKLARDA KORDİYERİT TOZ SENTEZİ

Remzi GÖREN, Cahit AYDIN, Hülya HEPCANLI

Dumlupınar Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Kütahya.

ÖZET

Bu çalışmada, stokiometrik bileşimi $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ olan kordiyeritin MgO stokimetreğinde yapılan değişim ve Bi_2O_3 katkılarıyla $1250^\circ C$ sıcaklıkta saf kordiyerit fazı elde edilmiştir. Çalışmalar XRD ve SEM analizleri ile desteklenmiştir. Kordiyerit fazların yanında ikincil fazlara rastlanmamıştır. Sentezde MgO stokiometrindeki değişime bağlı olmak üzere Bi_2O_3 oksidin önemli etkileri görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kordiyerit, XRD, SEM, Alan Şiddeti.

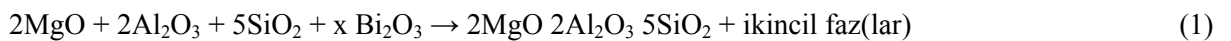
1. GİRİŞ

Kordiyerit seramikler ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) kristal seramik malzemeler içinde oldukça düşük ısıl genleşme katsayısı ve ısıl şoklara mükemmel dayanım özellikleriyle bilinmektedir. Bu özellikleri ile otomobil egzost sisteminde katalist metalikler için taşıyıcı altlıklar, entegre devre elektronikleri için altlıklar, orta sıcaklık ve oksit ortam uygulamaları için refrakter malzemeler olarak kullanılmaktadır [1-5]. Kordiyeritin sentezlenmesinde çeşitli süreçlerden yararlanılmaktadır. Bu süreçler arasında kordiyerit bileşimine uygun camın kristallendirilmesi, sol-jel teknikleri, stokiometriye uygun oksit ve geleneksel hammadde karışımların katı hal sentezi yaygındır [6]. Kordiyerit faz, katı hal reaksiyonlarıyla $1300 - 1400^\circ C$ sıcaklıklar arasında kolaylıkla sentezlenebilmektedir. Katı hal reaksiyonların daha ekonomik hale getirilmesi, sentez sıcaklığının düşürülmesiyle ilgilidir. Bu amaçla “sinterleme sırasında sıvı faz” oluşturan ilave kullanımı yaygındır [7].

Katı hal reaksiyonlarıyla kordiyerit sentezi, MgO, Al_2O_3 ve SiO_2 seramik tozlar arasında yüksek sıcaklıklarda doğrudan difüzyon reaksiyonlarıyla ve/veya Al_2O_3 ve MgO arası reaksiyonla oluşan spinel ($MgAl_2O_4$) fazın kristalin veya amorf silika (SiO_2) fazda çözünmesi reaksiyonlarını içermektedir. Bu çalışmada, Bi_2O_3 katkısı ile $1300^\circ C$ sıcaklığın altında tek faz kordiyerit sentezi hedeflenmiştir. Bi_2O_3 iki önemli nedenle tercih edilmiştir: (1) Bi_2O_3 kordiyerit stokiometrisindeki metal oksitlerden çok daha düşük ergime sıcaklığına sahiptir ve (2) Bi^{3+} kordiyerit stokiometrisindeki metal iyonlarından daha yüksek katyon çapına sahiptir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Ağırlıkça kordiyerit stokiometrisine uygun % 13,78 MgO, 34,87 Al_2O_3 ve 51,35 SiO_2 toz karışımına aşağıda verilen reaksiyon gereği “x” mol Bi_2O_3 ilave edilerek K1 ve K2 ile simgelenen iki ayrı bileşim hazırlanmıştır. 100 g kordiyerit karışımına Bi_2O_3 K1 için $x = 1,5$ mol (12 g) ve K2 için $x = 2$ mol (16 g) olarak ilave edilmiştir.



Çalışmada yüksek saflıkta seramik tozlar (Merck ürünü) kullanılmıştır. K1 ve K2 ile simgelenen toz karışımları, alumina bilyeli değirmenlerde 24 saat sulu ortamla karıştırılarak bileşim homojenliği sağlanmaya çalışılmıştır. Değirmenlerden alınan sulu karışımlar 105°C'deki etüvde kurutulmuş, elle tutulabilir mukavemette silindirik tabletler halinde preslenerek sinterleme için hazırlanmıştır.

Preslenen K1 ve K2 örnekleri 1300°C sıcaklıkta 24 saat sinterlenmiştir. Sinterlemenin ardından XRD (Rigaku Miniflex) analizleri yapılmış, kordiyerinin baskın piklerine rağmen ikincil pikler de oluşmaktadır. İkincil piklerin bileşimi dikkate alınarak "MgO" stokiometrisinde değişimler yapılmış ve deneysel süreçler tekrarlanmıştır.

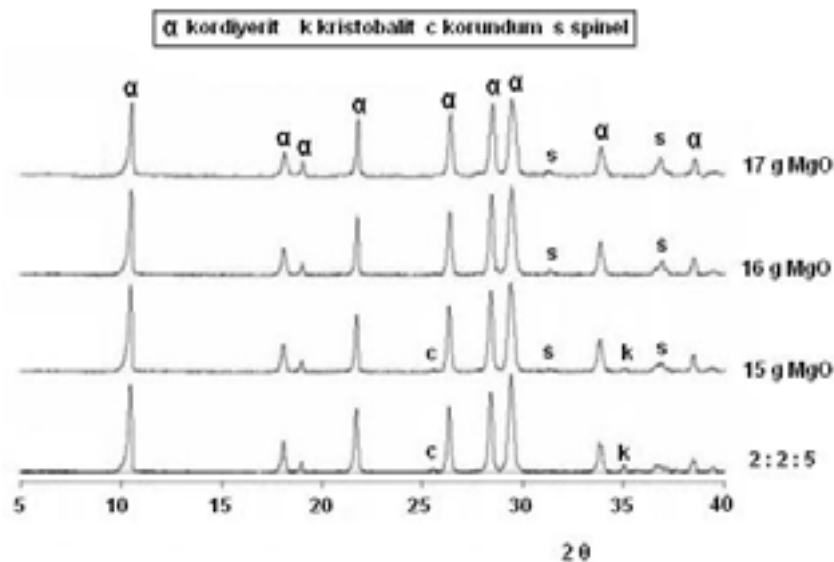
3. DENEYSEL SONUÇLAR

Stokiometrik kordiyerit bileşimine uygun MgO, Al₂O₃ ve SiO₂ içeren K1 ve K2 karışımların 1300°C sıcaklıklardaki XRD paternleri sırasıyla Şekil 1 ve 2'de 2:2:5 şeklinde verilmiştir. Şekil 1 ve 2'de 2:2:5'ten de görüleceği gibi, 1300°C sıcaklıkta baskın kordiyerit piklerin yanında korundum (Al₂O₃) ve kristobalit (SiO₂) pikleri de görülmüştür. Korundum ve kristobalit piklerini yok etmek için Al₂O₃, SiO₂ ve Bi₂O₃ miktarları sabit tutulara tercihlilik olarak MgO bileşiminde değişime gidilmiştir. Bu değişim iki nedene dayandırılmıştır:

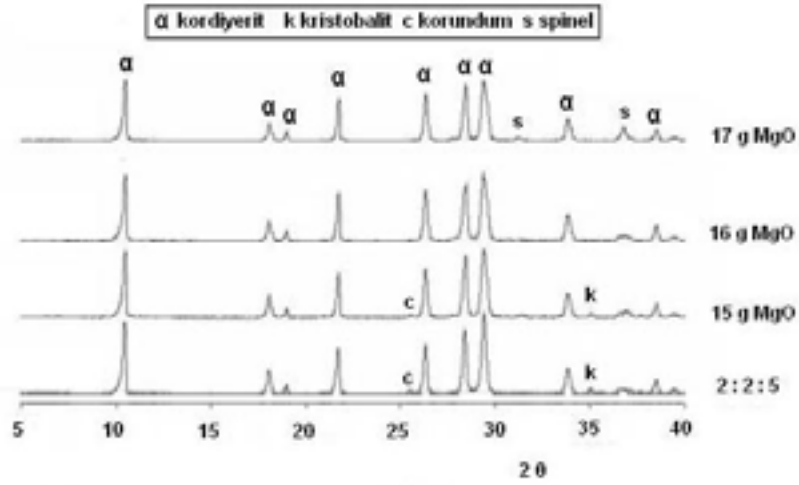
1. İkincil fazlar olarak korundum ve kristobalit fazların varlığı stokiometrideki MgO eksikliğinden kaynaklanmaktadır.

2. Kristobalit fazda çözünecek yeterli miktardaki spinel faz eksikliği stokiometrideki MgO eksikliğinden kaynaklanmaktadır.

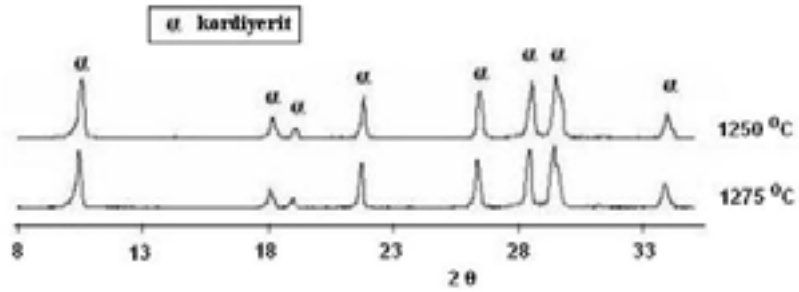
Şekil 2'den görüleceği gibi MgO miktarının 16 gr olduğu K2 bileşimle 1300°C sıcaklıkta tek faz kordiyerit elde edilmiştir. Tek faz kordiyeritin elde edildiği bileşim ağırlıkça % olarak 13,52 MgO, 29,50 Al₂O₃, 43,46 SiO₂ ve 13,52 Bi₂O₃ şeklinde hesaplanmış ve K3 ile simgelenmiştir. Bu son bileşim 1275 ve 1250°C sıcaklıkta 24 saat sinterlenmiş, elde edilen XRD paternleri Şekil 3'te verilmiştir. 1250°C sıcaklıkta sinterlenen örneğin SEM/EDS görüntüleri Şekil 4 ve 5'te verilmiştir.



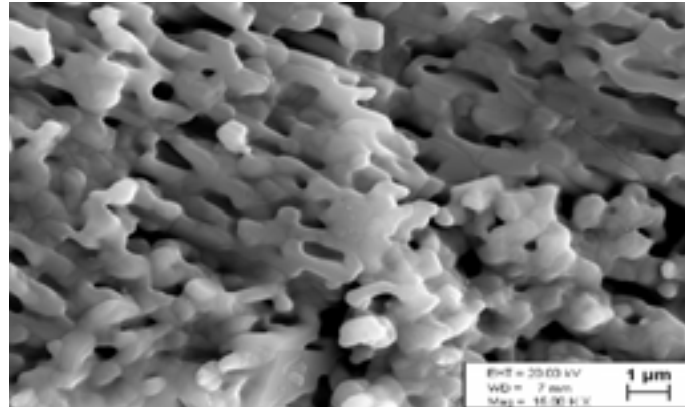
Şekil 1. 1300°C sıcaklıkta 24 saat sinterlenen K1 örneğin XRD paternleri



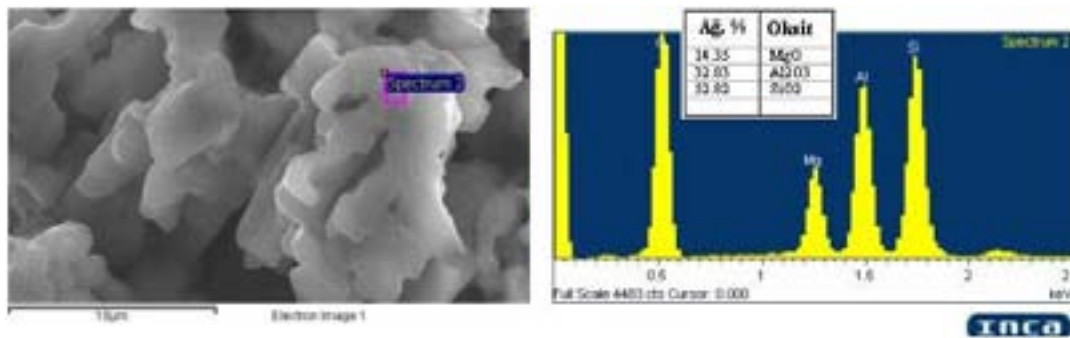
Şekil 2. 1300°C sıcaklıkta 24 saat sinterlenen K2 örneğin XRD paternleri



Şekil 3. 1275 ve 1250°C sıcaklıklarda 24 saat sinterlenen K3 örneğin XRD paternleri



Şekil 4. 1250°C sıcaklıklarda 24 saat sinterlenen K3 örneğin SEM görünümü



Şekil 5. 1250°C sıcaklıklarda 24 saat sinterlenen K3 örnekte EDS analizi

4. YORUM VE TARTIŞMA

Kordiyerit, MgO – Al₂O₃ – SiO₂ üç bileşenli sistemde (MAS) yer alan doğrudan ergimeyen (incongruent) üçlü bir bileşiktir. Bu bileşim “Forsterit – Spinel – Kordiyerit” Alkemeyd üçgeni içinde spinelin (birincil) kristallenme bölgesine düşmektedir. Bu üçgen için kritik sıcaklık (peritektik) 1370°C tır. Dört fazın dengede olduğu bu kritik sıcaklık, sentez sıcaklığımızın oldukça üzerinde bir sıcaklıktır.

Çizelge 1’de Mg²⁺, Al³⁺ ve Si⁴⁺ iyonların oksijenle koordinasyon sayılarına bağlı olarak iyonik yarıçaplar verilmiştir. Kordiyerit kristal yapısı oktahedral [VI, MgO₆] ve tetrahedral [IV, SiO₄, AlO₄] anyon gruplarından oluşmaktadır. Bi, +3 ve +5 değerliği ile tetrahedral bölgelerde bulunma olasılığı oldukça zayıf, bununla beraber özellikle +5 değerliğiyle [BiO₆] şeklinde Mg²⁺ iyonu gibi oktahedral bölgede bulunma olasılığı yüksektir.

Çizelge 1. Bileşimdeki katyonların oksijenle koordinasyon sayıları (KS) ve iyonik yarıçapları

	KS = 4	KS = 6	KS = 8
Mg ²⁺	0,57 Å	0,72 Å	-
Al ³⁺	0,39 Å	0,54 Å	-
Si ⁴⁺	0,26 Å	0,40 Å	-
Bi ³⁺	-	1,03 Å	1,17 Å
Bi ⁵⁺	-	0,76 Å	-

XRD ve SEM/EDS analizlerine bağlı olarak, Bi₂O₃ katkısı ile 1250°C gibi düşük sıcaklıkta kordiyerit sentezi için şu yorumlar yapılabilir:

1. Bi, +3 ve/veya +5 değerlikli bir iyon olarak MgO bünyede dop şeklinde çözünerek, aşağıda reaksiyonları verildiği gibi yüksek katyon boşluklarına neden olabilir. Katyon boşlukları hacim difüzyonunda etkin olarak, spinel oluşumunu düşük sıcaklıklara çekmiş olabilir.



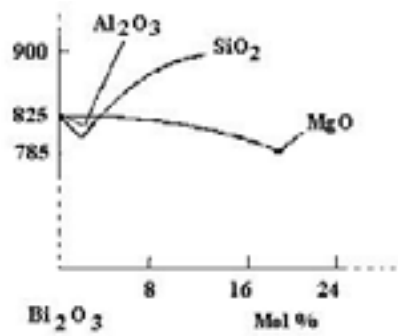
2. Çizelge 2’de verildiği gibi, bileşimde yer alan katyonların oksijenle koordinasyon sayıları altı olan

yarıçapları (r) ve değerliklerinden (z) hareketle alan şiddetleri ($\frac{z}{r^2}$) dikkate alındığında, Bi⁵⁺ iyonu Mg – O bağlarını zayıflatacak güçlü bir etkiye sahiptir.

Çizelge 2. Bileşimdeki katyonların alan şiddetleri

Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	Bi ³⁺	Bi ⁵⁺
3,86	10,29	25	2,83	8,66

3. Bi₂O₃ ≈ 800°C sıcaklıklarda sistemi oluşturan diğer oksitlerle düşük sıcaklıklarda ikili (Şekil 5) [8] ötektik sıvılar oluşturarak geçici sıvı faz yardımıyla sinterlemeye katkı sağlamış olabilirler.



Şekil 6. Bi₂O₃ ile MAS oksitlerin ötektik sıcaklıkları

4. Bi₂O₃ MAS sistemini oluşturan oksitlerle üçlü reaksiyonlar sonucu düşük sıcaklık ötektik sıvı fazı oluşturarak, bu sıvı fazdan kordiyerit kristalleri çökelmiş olabilir.

Bu yorumlar ve tartışmalar sonunda, kordiyerit yapıda Bi iyonların oktahedral bölgeye yerleştiği ve/veya kordiyerit yapının kanal boşluklarına (Ch0) yerleştiği şekilde iki latis/kristal bölge önerilebilir. K3 için ağırlıkça % oksit içeriklerin 18 mol oksijen cinsinden önerilen formülleri aşağıdaki gibi yazılabilir.



5. TEŞEKKÜR

XRD çalışmaları sırasındaki yardımlarından dolayı Sayın Bahri Yıldırım (Dumlupınar Üniversitesi), SEM/EDS çalışmaları sırasındaki yardımlarından dolayı Sayın Hilmi Yurdakul (Anadolu Üniversitesi) Beylere teşekkür ederiz.

6. KAYNAKLAR

1. Kobayashi, Y., Sumi, K., and Kato, E., *Preparation of dense cordierite ceramics from magnesium compounds and kaolinite without additives*, Ceramics International Vol. 26, pages 739-743, 2000.
2. Tulyaganov, D.U., Tukhtaev, M.E., Escalante, J.I., Ribeiro, M.J. ve Labrincha, J.A., *Processing of cordierite based ceramics from alkaline-earth-aluminosilicate glass, kaolin, alumina and magnesite*, Journal of the European Ceramic Society 22 ,1775-1782, 2002.
3. Kumar, S., Singh, K.K., ve Ramachadrarao, P., *Synthesis of cordierite from fly ash and its refractory properties*, Journal of materials Science Letters 19, 1263-1265, 2000.
4. Velasco, J.R.G., Ortiz, M.A.G. ve Ferret, R., *Synthesis of cordierite monolithic honeycomb by solid state reaction of precursor oxides*, Journal of materials Science 34 1999-2002, 1999.
5. Tamborenea, S., Mazzoni, A.D. ve Aglietti, E.F., *Mechanochemical activation of minerals on the cordierite synthesis*, Thermochemica Acta 411, 219-224, 2004.
6. Shi, Z.M., Liang, K.M. ve Gu, S.R., *Effects of CeO₂ on phase transformation towards cordierite in MgO-Al₂O₃-SiO₂ system*, Materials Letters 51, 68 – 72, 2001.
7. Malachevsky, M.T., Fiscina, J.E. ve Esparza, D.A., *Preparation of synthetic cordierite by solid-state reaction via bismuth oxide flux*, J. Am. Ceram. Soc., 84 [7], 1575-77, 2001.
8. Levin, E.M. ve Roth, R.S., *Polymorphism of Bi sesquioxide. I. Pure Bi₂O₃*, J.Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A. 68 [2] 197 – 206,1964.

