

GELENEKSEL MULLİT/ZİRKONYA KOMPOZİT SENTEZİNE KOLEMANİT VE TİNKAL'İN ETKİSİ

Hediye AYDIN & Remzi GÖREN

Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kütahya, hediyeaydin@dumlupinar.edu.tr,
rgoren@dumlupinar.edu.tr

Geliş Tarihi:02.05.2013 Kabul Tarihi:24.07.2013

ÖZET

Yapılan çalışmada, mullit/ ZrO_2 kompozit zirkon, kaolinit ve alümina kullanılarak hazırlanan karışıma ağırlıkça sırasıyla % 7 kolemanit ve %7 tinkal ile ve edilerek reaksiyon sinterlemesi yoluyla elde edilmiştir. 1450, 1500 ve 1550⁰C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen mullit/ ZrO_2 kompozitlerine faz, yoğunluk ve mikroyapı analizleri yapılmıştır. Kolemanit ilavesinin hem sentez sıcaklığını düşürdüğü, hem yoğun ürün elde etmede katkısı olduğu görülmüştür. Ancak tinkal ilavesi kolemanitin sağladığı etkiyi gösterememiştir. XRD analizlerine göre, kolemanit içermeyen karışımda zirkon 1550⁰C sıcaklığa kadar varlığını korurken, kolemanit içeren kompozisyonda 1450⁰C sıcaklıkta zirkonun tamamen parçalanıp reaksiyona girdiği görülmüştür. Mikroyapı görüntülerinde genel olarak zirkonya partiküllerin mullit matrisinde homojen dağıldığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Mullit/Zirkonya Kompozit, Kolemanit, Tinkal, Reaksiyon Sinterleme

EFFECT OF COLEMANITE AND TINCAL IN TRADITIONAL MULLITE/ZIRCONIA COMPOSITE SYNTHESIS

Hediye AYDIN & Remzi GÖREN

Dumlupınar University, Engineering Faculty, Department of Material Science and Engineering, Kütahya, hediyeaydin@dumlupinar.edu.tr,
rgoren@dumlupinar.edu.tr

ABSTRACT

In this study, mullite/zirconia composites were obtained by reaction sintering from zircon, clay and alumina mixtures having colemanite and tinkal additions with several ratios (wt. %). The phase evolution, densification behavior and microstructural investigations of composites synthesized at 1450, 1500 and 1550⁰C for 5hrs were examined. The addition of colemanite leads to both decrease synthesis temperature and microstructural evolutions. However the addition of tinkal doesn't show similar effect provided by colemanite. According the XRD analysis showed that zircon completely dissociated at for all mixtures having colemanite, however minor amount of retained zircon and corundum in undoped samples processed at 1550⁰C. According to the SEM images, microstructures consisted of a mullite matrix with homogeneously is seen to be distributed zirconia grains.

KeyWords: Zirconia/Mullite Composite, Colemanite, Tincal, Reaction Sintering.

1.GİRİŞ

Mullit/zirkonya kompozit, yüksek sıcaklıklardaki üstün dayanımını, yüksek ısıl şok direnci, çok iyi mekanik, kimyasal direncinden dolayı cam ve alaşımları için kontakt malzemesi olarak, fırınlarda kromsuz astar malzemesi olarak, çelik ergitmede direk temas nozüllerinde, çimento ocakları ve akışkan yatak sistemlerinde, döküm filtrelerinde ve sürtünme astarlarında kullanılmaktadır (Neşet, 2008).Kaolinit ve alümina karışımından zirkonya/mullit kompozit sentezine yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Schneider, 2008, Caligariis, et.al., 1999, Chen, et al., 2004, Schneider, et.al., 1990, Conville, et.al., 1998). Zirkonun ZrO_2 ve SiO_2 şeklinde parçalanması ve in – situmullit/zirkonya sentezine ilişkin kimyasal reaksiyon aşağıdaki gibidir. Reaksiyon 3/2 Mullit esasına göre yazılmıştır.



Mullit - zirkonya karışımlarına göre, zirkon - alüminaveya zirkon – kaolen – alümina karışımlarından mullit/zirkonya kompozit sentezinin çeşitli avantajları vardır. Bu avantajlardan bazıları daha ucuz olması, endüstriyel/seri üretime uygun olması, oluşan sıvı fazlar nedeniyle daha yüksek yoğunluklara ulaşılabilmesi ve homojen ZrO_2 tane dağılımının elde edilmesi şeklinde sayılabilir. Bununla beraber, geleneksel hammaddelerden mullit/zirkonya kompozit sentezinde en önemli sorun, başlangıç hammaddelerden kaynaklanan safsızlıkların özellikle tane sınırlarında birikip yüksek sıcaklık (sünme) mukavemetine olumsuz etkilerdir. Olumsuz etkileri en aza indirmek için, başlangıç hammaddeleri olabildiğince az safsızlık içerenlerden seçilmektedir (Colm, 1983, Carter et al., 2007).

Bu çalışmada, zirkon, kaolinit ve alüminadan oluşan başlangıç karışımına belirli oranlarda kolemanit ve tinkal ilave edilerek Mullit/zirkonya kompozit üretimi amaçlanmıştır.

2. MATERYAL METOD

Başlangıç hammaddeleri olarak kullanılan zirkon ($ZrSiO_4$, Johnsen Matthey, Sereltaş, İstanbul), kaolen ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$, Imerys, Kütahya Porselen), alümina (Al_2O_3 , BDH Limited Poole, Almanya), kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}5H_2O$, Eti Maden, Türkiye) ve tinkal ($Na_2B_4O_7.10H_2O$, Eti Maden, Türkiye) firmalarından temin edilmiştir. Kompozit sentezinde kullanılan bu hammaddelerin (Spectro X-lab 2000 marka) XRF cihazıyla belirlenen kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir. Tabloda %1'in altındaki safsızlıklar gösterilmemiştir.

Çizelge 1. Başlangıç hammaddelerin kimyasal kompozisyonu (ağırlıkça %)

Bileşenler	Zirkon	Kaolen	Alümina	Kolemanit ^(*)	Tinkal ^(*)
SiO_2	29.96	53.01	0.02	5.54	2.01
ZrO_2	64.08	-	-	-	-
Al_2O_3	0.02	32.56	95.86	0.10	0.13
CaO	0.11	0.12	0.49	28.96	1.7
Na_2O	0.11	0.09	0.04	0.05	22.96
B_2O_3	-	-	-	35.69	55.29
A.Z (%)	0.35	11.63	2.90	24.52	15.73
Toplam	100	100	100	100	100

^(*) Eti Madenden alınmıştır.

Zirkon, kaolen, alümina, tinkal ve kolemanitten oluşan başlangıç malzemelerinden mullit/ zirkonya kompozit sentezi için üç farklı karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar Tablo 2'de verilmiştir. Toz boyutunu küçültmek ve homojen karışım sağlamak amacıyla kompozisyonlar Retsch PM 200 marka/model gezegenel değirmende dakikada 300 dönme hızıyla (1mm çaplı ZrO₂bilya ve ZrO₂ kap kullanılarak) 6 saat etil alkol ortamında öğütüldükten sonra etüvde (100°C) kurutulmuştur. Öğütme ortamı toz/alkol/bilye oranı 1/1,5/2,5 şeklinde belirlenmiştir.

Çizelge 2. Karışımlar (ağırlıkça %)

Hammadde	I	II	III
Zirkon	30	40	40
Kaolen	25	10	10
Alumina	45	43	43
Kolemanit	-	7	-
Tinkal	-	-	7

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 irileştirilmiş ve 20 mm çapında peletler halinde basılmıştır. Presleme işlemi 2 ton basınçta 15 saniye tutularak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan peletler 5°C/dakika ısıtma hızıyla 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıklara çıkılmış ve bu sıcaklıklarda 5 saat sinterlenmiştir. Sinterlenmiş ürünlerin yoğunlukları için Arşimet yöntemi, faz analizleri için Cu K_α radyasyon ve Ni filtre kullanılan X-ray difraktometre cihazı (Rigaku, MiniFlex) ve mikroyapı analizleri için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Jeol JSM 50-CF) kullanılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Yoğunluk

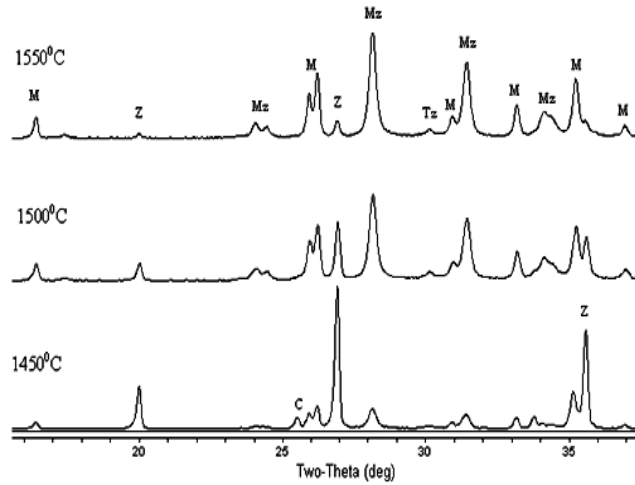
I,II ve III ile simgelenen karışımların 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerinden elde edilen yığınsal/bulkyoğunluklar Tablo 3'te verilmiştir. Tablo 3'ten de görüleceği gibi, katkısız (I), kolemanit katkılı (II) ve tinkal katkılı (III) kompozisyonlarda, artan sıcaklıkla beraber yoğunluk değerleri artmıştır. Katkısız örnekte 1550°C sıcaklıkta ulaşılan yoğunluk değerine, kolemanit katkılı örnekte 1450°C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Yoğunluk değerine kolemanit katkısının etkisi oldukça belirgin ve etkin olmuştur. Tinkal(III) içeren kompozisyonda yoğunluk değerlerindeki artış kolemanit katkılı (II) örnekle karşılaştırıldığında oldukça düşüktür.

Çizelge 3. Sinterlenen örneklerin Arşimet yoğunlukları (ρ, g/cm³)

	I	II	III
1450°C	2,17	3.13	2,07
1500°C	2,26	3.26	2,25
1550°C	3,11	3.39	2,77

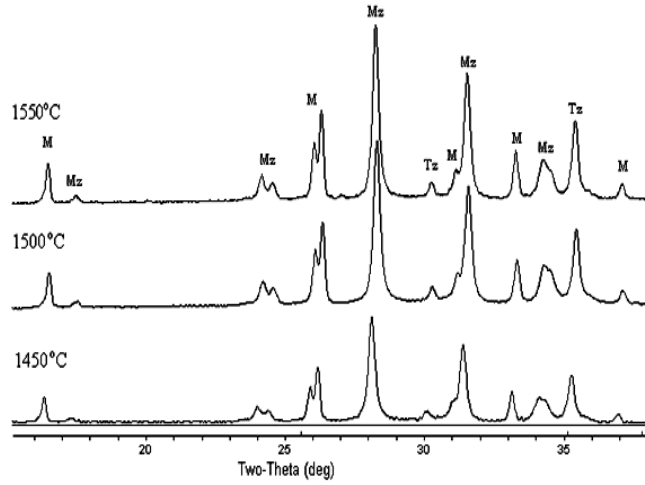
3.2. X-Işınları Analizi

Şekil 1, 2 ve 3 sırasıyla katkısız (I), kolemanit katkılı (II) ve tinkal katkılı örneklere (III) ait XRD analizlerini göstermektedir. Şekil 1'de görüldüğü gibi, 1450°C sıcaklıkta sinterlenen katkısız karışımın XRD paternleri zirkon (pdf #06-0266), korundum (pdf #46-1212), monoklinikzirkonya (pdf #37-1484) ve mullit (pdf #15-0776) toplamından oluşmaktadır. 1450°C sıcaklıkta sinterlenen bünyede hala mullit oluşumuna katılmamış alümina (korundum) ve parçalanmadan kalan önemli miktarda zirkon görülmektedir. Bu sıcaklık tetragonalzirkonyanın kararlı olduğu sıcaklık olmasına karşın, XRD paterninde tetragonalzirkonya fazına rastlanmamıştır. Muhtemelen sinterleme sıcaklığında parçalanma ürünü olarak açığa çıkan tetragonalzirkonya, oda sıcaklığında monoklinik faza dönüşmüştür. 1500°C sıcaklıkta korundum tamamen kaybolmuş, zirkon bir miktar daha parçalanmış, tetragonal ve monoklinikzirkonya oluşmuştur. 1550°C sıcaklıkta ise, zirkon büyük oranda parçalanmış olmakla beraber, hala mevcuttur.

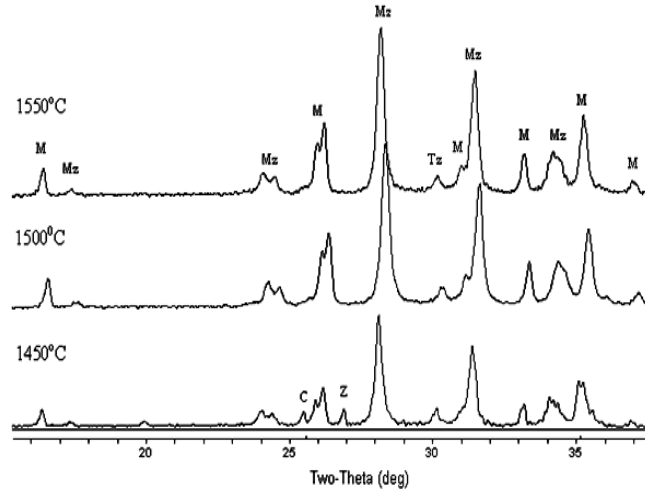


M: Mullit, Z: Zirkon, Mz: Badeleyit, C: Korundum, Tz: Tetragonal Zirkonya
Şekil 1. Katkı içermeyen karışım (I) için XRD paternleri

Şekil 2'de görülen XRD paternlerin hiçbirinde zirkon ve alümina fazları bulunmamaktadır. XRD analizleri, kolemanit katkısının zirkonun parçalanması ve mullit/zirkonya sentezine etkisini açıkça göstermektedir. Her üç paternde mullit (pdf #15-0776) ve zirkonyadan başka faz bulunmamaktadır. Tinkal içeren karışımın 1450°C sıcaklıkta sinterlenen örneğin XRD paterninde (Şekil 3) iz miktarda zirkon ve az miktarda korundum fazları görülmektedir. Bununla beraber 1500 ve 1550°C sıcaklıklarda korundum ve zirkon fazları kaybolmakta ve ürünler tamamen mullit/zirkonya fazlarından oluşmaktadır.



M: Mullit, Mz: Badeleyit, Tz: Tetragonal Zirkonya
Şekil 2. % 7 kolemanit içeren karışım (II) için XRD paternleri

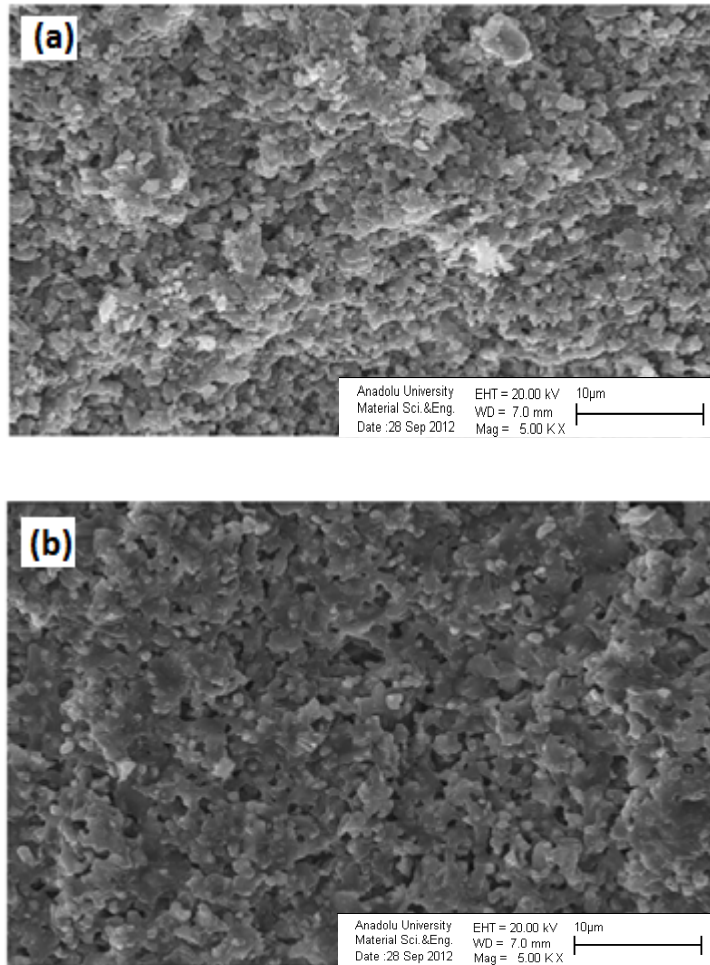


M: Mullit, Mz: Badeleyit, Tz: Tetragonal Zirkonya
Şekil 3. % 7 tinkal içeren karışım (III) için XRD paternleri

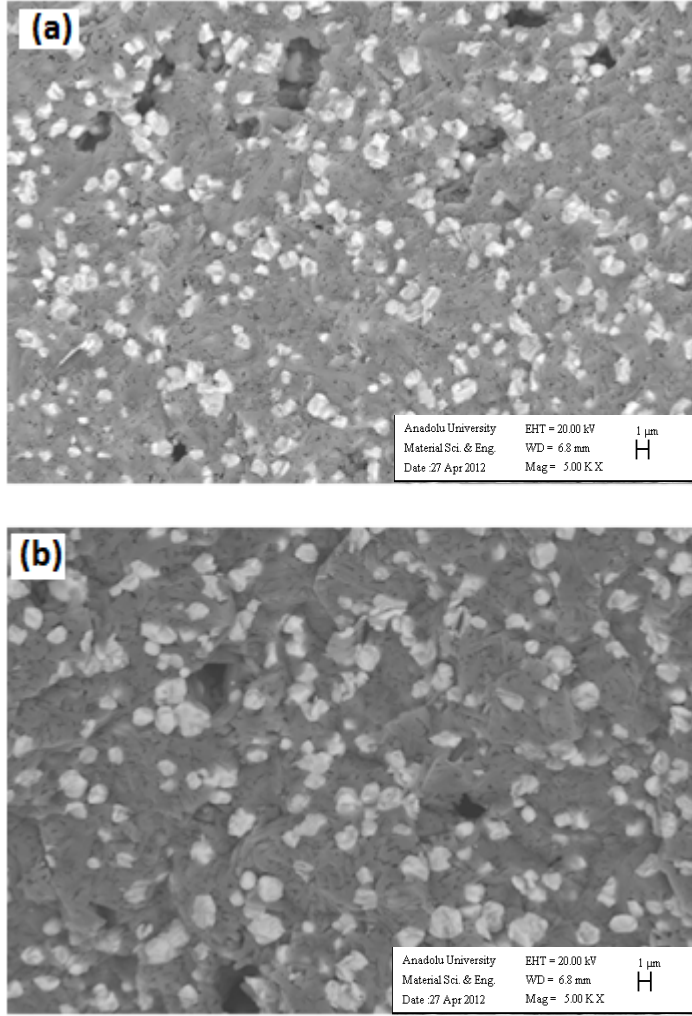
3.3. Mikroyapı Analizi

Şekil 4, 5 ve 6 sırasıyla 1500 ve 1550°C sıcaklıklarda sinterlenen I, II ve III karışımlara ait kırılma yüzeylerinden alınan mikroyapı görüntülerini vermektedir. Mikroyapı görüntülerinde beyaz taneler zirkonya,

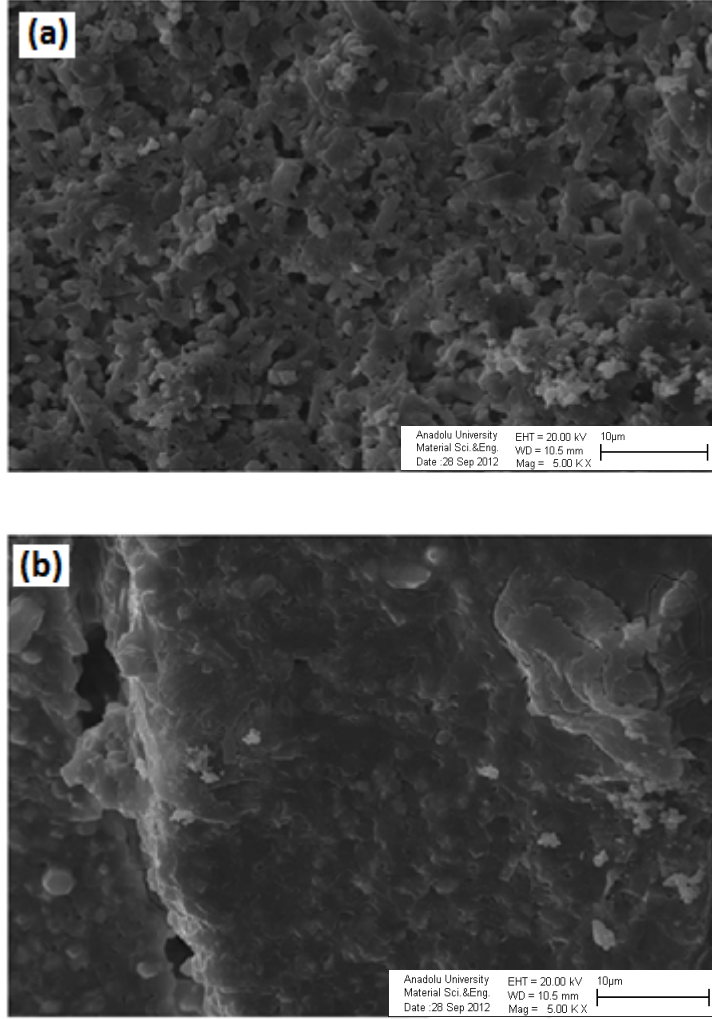
gri taneler mullit fazlarıdır. Şekil 4 ve 5'te görüldüğü gibi, 1500°C sıcaklıklarda sinterlenen örneklerde mullit ve zirkonya taneleri arasındaki etkileşim 1550°C sıcaklıkta sinterlenen örneklere nazaran daha azdır. 1500°C sıcaklıktaki mikroyapı görüntüleri incelendiğinde mullit matris gibi durmaktadır. ZrO_2 matris içerisinde dağılmış fazlar şeklindedir. ZrO_2 yoğun bir dağılım göstermektedir. Mullit taneleri ince, uzun, birbiriyle tamamen etkileşim halinde, gelişigüzel yönelmiş, fakat sürekli bir ağ şeklinde yer almaktadır. Bununla beraber, III numaralı (tinkal içeren) karışımın 1550°C sıcaklıktaki SEM görüntüsü, I ve II numaralı karışımların 1550°C sıcaklıktaki görüntülerinden oldukça farklıdır. Tinkal içeren örneklerin 1550°C sıcaklıkta sinterlenen örneğinde camsı faz belirgindir ve camsı faz nedeniyle malzeme oldukça yoğun bir kütle görüntüsü vermektedir. Bununla beraber, homojen dağılmamış, fakat oldukça iri (bölgesel) poroziteler mevcuttur.



Şekil 4. Katkı içermeyen (I) karışımın(a)1500 ve (b)1550°C sıcaklıkta sinterlenen örneklerine ait mikroyapı görüntüleri



Şekil 5. Kolemanit katkılı(II) karışımın (a)1500 ve (b)1550⁰C sıcaklıkta sinterlenen örneklerine ait mikroyapı görüntüleri



Şekil 6. Tinkal katkılı(II) karışımın (a)1500 ve (b)1550°C sıcaklıkta sinterlenen örneklerine ait mikroyapı görüntüleri

4. SONUÇLAR

Gerek yoğunluk gerek XRD ve SEM analizlerine göre, zirkon, kaolen ve alümina karışıma kolemanit ve tinkal ilave ederek, ilavesiz karışıma göredaha düşük sıcaklıkta hem yüksek yoğunluğa hem sadece mullit ve zirkonya fazlardan oluşan kompozit malzeme sentezlemek mümkündür. Yapılan çalışmaya dayalı olarak, aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Zirkon, kaolen ve alümina karışıma kolemanit ve tinkal ilave ederek düşük sıcaklıklarda mullit/zirkonya sentezlemek mümkündür. Fakat tinkalsinterleme sırasında açığa çıkan ve kalıcı özelliğe sahip sıvı fazlar nedeniyle hem yoğunluk hem mikro yapı bakımından olumsuzluklara sahiptir.
2. Kolemanit katkısı, 1450°C sıcaklıkta zirkonun tamamen parçalanmasını sağlamaktadır. Kolemanitin etkisi sadece zirkonun parçalanmasıyla sınırlı değildir.
3. Kolemanit, aynı zamanda mullit oluşumunu, yani alüminanın silikayla erken reaksiyonunu da sağlamaktadır.
4. Yapılan teorik hesaplara göre, çalışmada ulaşılan 3,39 g/cm³ yoğunluk değeri, kompozitin yaklaşık % 97 teorik yoğunlukta sentezlendiğini göstermektedir (Aydın H, 2013).
5. XRD analizlerinde monoklinikzirkonya fazın baskın olması, parçalanma ürünü tetragonal zirkonya tanelerin iri boyutlu olması ve/veya CaO, B₂O₃, Al₂O₃, Na₂O gibi safsızlıkların zirkonya bünye yerine muhtemelen mullit bünyede çözünmüş olmasından kaynaklanmaktadır. Safsızlıkların tetragonal fazda çözünmüş miktarı çok düşüktür ve bu düşük miktar kompozit bünyedeki tüm zirkon yayı tetragonal fazda kararlı kılmaya yetmemektedir.
6. Genel olarak tüm mikroyapı görüntülerinde, özellikle de kolemanit içeren karışımda zirkonya partikülleri mullit matris boyunca homojen olarak dağılmıştır. Bu başlangıç karışımın homojen olduğunu, reaksiyonların tüm sistem içinde homojen ve eş zamanlı gerçekleştiğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] H .Aydın, “Bor Mineralleri Katkili Mullit/Zirkonya Kompozit Üretimi”, Doktora tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2013).
- [2] H.,Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, “Structureandproperties of mullite-A review”, Journal of the European Ceramic Society 28, 329–344 (2008).
- [3] M.Caligariis, N. Quaranta ve R. Caligaris,“Mullitesynthesisfromalkoxide-derivedaluminosilicatepowders”, Interceram, 48, 301-304 (1999).
- [4] Y.F. Chen, M.C. Wang ve M.H. Hon,“Kinetics of secondary mullite formation in kaolin-Al₂O₃ceramics”, Scripta Materialia, 51, 231-235 (2004).
- [5] H. Schneider, K. Okada ve J.A.Pask, “Mullite and mulliteceramics”, John Wileyand Sons, New York, USA (1990).
- [6] C.J. Conville, W.E. Lee ve J.H. Sharp, “Microstructuralevolution in fired kaolinite”, British Ceramic Transactions, 97, 162-168 (1998).
- [7] C. Neşet, “Cam Fırınlara Yönelik Zirkonya Mullit Esaslı Dökülebilir Refrakter Betonların İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2008).

[8] Colm, Mc. I.J., "Ceramic Science for materials technologists", Leonard Hill, NY, (1983).

[9] C.B.Carter, ve M. G. Norton, "Ceramic Materials Science and Engineering", Springer, (2007).