



ZİRKON, KAOLİNİT, GİBSİT ve KOLEMANİT KARIŞIMINDAN MULLİT-ZİRKONYA KOMPOZİTİN SENTEZİ

R.GÖREN* & H.AYDIN*

Özet

Bu çalışmada, zirkon, gibsit, kaolinit ve kolemanit hammaddelerinin belirli orandaki karışımından reaksiyon sinterlemesi yolu ile mullit-zirkonya kompoziti sentezlenmiştir. Karışım, ağırlıkça 25% zirkon, 25% kaolinit, 40% gibsit ve 10% kolemanitten meydana gelmiştir. XRD analizlerine göre, 1450°C'de mullit ve monoklinik zirkonya ana piklerin yanında az miktarda parçalanmayan zirkon ve kalsiyum silikat piklerine ait izlere rastlanmıştır. Zirkon 1500°C'de tamamen parçalanmıştır. 1550°C'de 12 saat sinterlenen karışımla, 1500°C'de sinterlenen karışımın XRD paternleri karşılaştırıldığında mullit ve monoklinik zirkonyanın ana piklerine ait şiddetlerindeki az bir farkla benzerlik görülmüştür.

1. Giriş

Mullit; birçok yapısal uygulamalar için potansiyel malzeme yapan düşük termal genleşme ve dielektrik sabiti, yüksek ergime noktası, yüksek kimyasal ve sürünme dayanımı gibi birçok üstün özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, oda sıcaklığındaki düşük mekanik özellikleri mullitin uygulama alanlarını sınırlandırmaktadır [1].

Kaolinit, doğada yaygın ve kolay bulunması nedeniyle mullit üretiminde kullanılan en önemli başlangıç hammaddelerinden biridir. Kaolinit ısıtıldığında, ardıl reaksiyonlarla mullite dönüşmektedir. Bu reaksiyonlara göre kaolinit; (1) ~550°C sıcaklıklarda dehidratasyon sonrası metakaolene dönüşmekte; (2) ~980°C'de, metakaolen parçalanarak "spinel" ($Al_4Si_3O_{12}$) ve SiO_2 açığa çıkmakta ve (3) 1100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda spinel fazdan mullit oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıkta $ZrSiO_4$ parçalanarak ZrO_2 ve amorf SiO_2 oluşmaktadır. Oluşan amorf SiO_2 mullit oluşturmak üzere ortamdaki Al_2O_3 ile reaksiyona girmektedir [2]. Amorf SiO_2 karışımdaki safsızlıklarla birlikte 1000°C'den daha yüksek sıcaklıkta mullit oluşumuna eşlik etmek için camı faza ve kristobalite dönüşmektedir [3]. Alumina ve zirkonun reaksiyon sinterlemesi, zirkonya-mullit fazları içeren oksit/oksit kompozitlerin üretimi için kolay ve ucuz bir süreçtir.

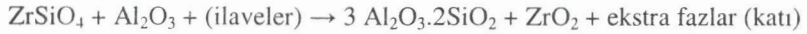
Mullit-zirkonya kompozitlerin oda sıcaklığındaki mekaniksel özelliklerinin iyileştirilmesi [4,5] ve yüksek sıcaklık uygulamalarındaki oksidasyon kararlılığından

dolayı [6] artan bir ilgiye sahiptir. Tablo 1'de zirkonya-mullit kompozitlerin üretimi üzerinde yapılan çalışmalar özetlenmektedir.

Tablo 1: Zirkonya-mullit kompozit üretim çalışmaları.

Hammaddeler	Sinter Sıcaklığı, °C	Ürün	Referans
Zirkon/ α -Al ₂ O ₃	1620 ⁰ C	Mullit-ZrO ₂ kompozit	6
Zirkon/ Al ₂ O ₃	1620 ⁰ C	Mullit-ZrO ₂ kompozit	7
α -Al ₂ O ₃ , Al(OH) ₃ , Al(NO ₃) ₃ , zirkon	1600 ⁰ C	Mullit-ZrO ₂ kompozit, Al ₂ O ₃	8
Sillimanit, MgO, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ .	1500-1600 ⁰ C	Mullit-ZrO ₂ kompozit	9

Hammadde karışımları arasında reaksiyon sinterlemesi sırasında, artan sıcaklıkla alumina hızla zirkonla reaksiyona girmekte, altta verilen reaksiyona benzer şekilde mullit ve zirkonya fazları oluşturmaktadır[7].



CaO, MgO, TiO₂, CeO₂ v.b. gibi ilaveler, mullit-zirkonya kompozitin üretimini hızlandırmak ve daha düşük sıcaklığa çekmek için, üst sıcaklığın altında geçici bir sıvı fazın gelişimi için kullanılmıştır. Dolayısıyla kolemanit, CaO ve B₂O₃ kaynağı olarak geçici sıvı faz geliştirmek ve zirkonun bozunma sıcaklığını düşürmek için ilave edilmiştir. Kaolinit ve zirkon karışımındaki mullit için gerekenden fazla SiO₂ miktarını dengelemek için gibsit kullanılmıştır.

2. MATERYAL METOD

Başlangıç hammaddeleri olarak kullanılan zirkon (ZrSiO₄, Kütahya Porselen, Türkiye), kaolinit (Al₂Si₂O₅(OH)₄, Kütahya Porselen), gibsit (Al(OH)₃, Merck, Almanya) ve kolemanit (Ca₂B₆O₁₁5H₂O, ticari saflığa sahip, Eti Maden, Türkiye) temin edilmiştir. Tablo 2, başlangıç hammaddelerin kimyasal kompozisyonunu göstermektedir. Ağırlıkça 25% zirkon, 25% kaolinit, 40% gibsit ve 10% kolemanit tartılıp karıştırılmıştır. Karışım, 72 saat 10 mm çaplı Al₂O₃ bilya kullanılarak yaş öğütülmüştür. Öğütülmüş karışımın tane boyut dağılımı Malvern Instrument, Mastersizer 2000 ver. 3.0f kullanarak ölçülmüş, ortalama parçacık boyutu 2.82 μ m elde edilmiştir. Karışımın kimyasal analizi XRF ile yapılmıştır. XRF (Spectro X-lab 2000, Almanya) ile saptanan kimyasal bileşime göre, karışım ana bileşenler olarak (ağırlıkça %) 23.96 SiO₂, 38.25 Al₂O₃, 14.77 ZrO₂, 2.8 CaO ve 18.06 ateş kaybından oluşmaktadır.

Sinterleme öncesi yaş kompaktlar 1.5 cm çapında, ve ~0.5 cm kalınlıkta peletler şeklinde preslenerek hazırlanmıştır. Yaş peletler, 5⁰C/dk. ısıtma hızı ile 1250, 1400, 1450, 1500 ve 1550⁰C'ye çıkılıp bu sıcaklıklarda 12 saat sinterlenmiştir. Oluşan fazlar Ni filtreli Cu K _{α} radyasyonu kullanarak X-ray difraktometre (Rigaku,

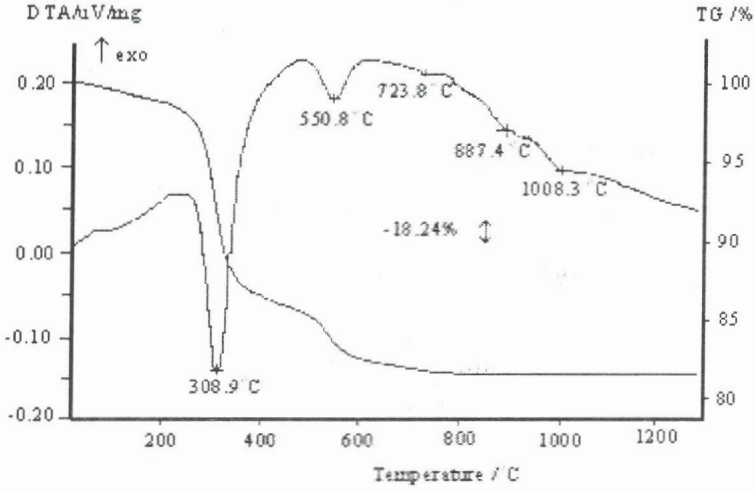
MiniFlex) ile analiz edilmiştir. Karışımın ısıl davranışı $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$. ısıtma hızı ile 1300°C 'ye kadar Diferansiyel Termal Analiz (DTA; Linseis, Termowaage L81 cihazı) ile karakterize edilmiştir. Sinterlenen karışımın yoğunlukları su taşıma metoduyla ölçülmüş, sonuçlar Tablo 3'de verilmiştir. 1550°C 'de 12 saat sinterlenen karışımın mikroyapı karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM, Jeol JSM 50-CF) ile (Şekil 4) gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2. Başlangıç hammaddelerin kimyasal kompozisyonu (Ağr. %).

Bileşenler	Zirkon	Kaolinit	Gibsit	Kolemanit
SiO ₂	32.75	48.80	1.23	5.54
ZrO ₂	64.70	-	-	-
Al ₂ O ₃	0.92	35.50	64.87	0.10
CaO	0.13	0.12	0.04	27.08
MgO	0.04	0.35	0.02	2.12
B ₂ O ₃	-	-	-	41.95
Fe ₂ O ₃	0.13	0.77	0.01	0.02
K ₂ O	0.20	1.84	0.02	-
Na ₂ O	0.21	-	0.04	0.01
TiO ₂	0.17	0.05	0.01	-
A.K.	0.71	12.45	33.76	23.90

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Şekil 1'de, bilyalı değirmende 72 saat öğütülmüş karışımın TG/DTA eğrisi görülmektedir. 25 ile 1300°C sıcaklık aralığında iki adet güçlü endotermik pik gözlemlenmektedir. Aynı sıcaklık aralığında belirgin bir egzotermik pike rastlanmamaktadır. $\sim 250\text{-}400^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında endotermik reaksiyonlar sonucu karışım ağırlıkça $\sim 15\%$ oranında kristal suyunu kaybetmiştir. $\sim 310^{\circ}\text{C}$ 'deki pik kolemanit ve gibsit'in dehidratasyonu şeklinde yorumlanabilir. $\sim 550^{\circ}\text{C}$ 'deki pik kaolinitin metakaolene dönüşümüne bağlı olarak su kaybı ve aynı zamanda $\alpha \rightarrow \beta$ -quartz dönüşümü ile ilişkilidir.



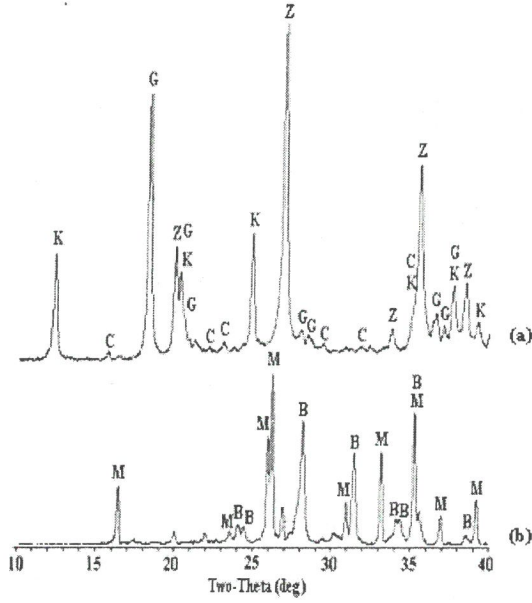
Şekil 1. Karışımın TG/DTA eğrisi

Şekil 2 ve 3, çalışmalara ait XRD analizlerini göstermektedir. Şekil 2a'da görüleceği gibi karışım, zirkon (PDF #06-0266), kaolinit (PDF #14-0164), gibsit (PDF #33-0018) ve kolemanitten (PDF #33-0267) oluşmaktadır. 1250°C'de, kaolinit ve kolemanit tamamen kaybolmuş, bunların yerine mullit (PDF #15-0776), monoklinik zirkonya (PDF #37-1484), eser miktarlarda anortit (PDF #41-1486) ve tridimit (PDF #18-1170) fazları oluşmuştur (Şekil 2b). 1450°C'de, eser miktardaki zirkon pikleri (Şekil 3a) zirkonun parçalanma reaksiyonunun henüz tamamlanmadığını göstermektedir. 1500 ve 1550°C'de, (Şekil 3b ve c), sinterlenmiş karışım mullit, monoklinik ve tetragonal zirkonya (PDF #17-0923) kristallerinden oluşmaktadır.

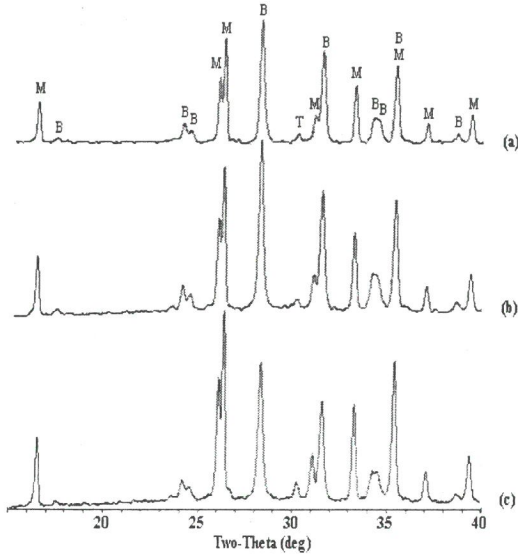
Shi-ke Zhao ve arkadaşlarına göre [7], zirkonun parçalanması 1350°C'de başlamakta ve amorf SiO₂ oluşmaktadır. Amorf SiO₂ artan sıcaklıkla yumuşamakta, sonra α-Al₂O₃ aglomeratları içine girmekte ve amorf aluminasilikat fazı oluşturmak üzere çözünmektedir. Mullitin çekirdeklenmesi amorf faz içindeki alumina konsantrasyonunun kritik çekirdeklenme konsantrasyonunu aştığında veya sıvı yapının mullitle doyduğunda gerçekleşmektedir.

Şekil 2b'ye göre, monoklinik ZrO₂ pikleri 1250°C'de açığa çıkmaktadır ve bu da zirkonun 1250°C'den daha düşük sıcaklıkta ayrışmaya başladığını göstermektedir. Kristalin SiO₂'ye ait hiçbir pikin görülmesi, 1250°C'deki çok az miktardaki amorfliğin amorf SiO₂'dan kaynaklandığını göstermektedir. Benzer çeşitli çalışmalarla karşılaştırıldığında açıkça görülmektedir ki kolemanit muhtemelen zirkon parçalanmasını hızlandırmaktadır[2,7,8,11,12].

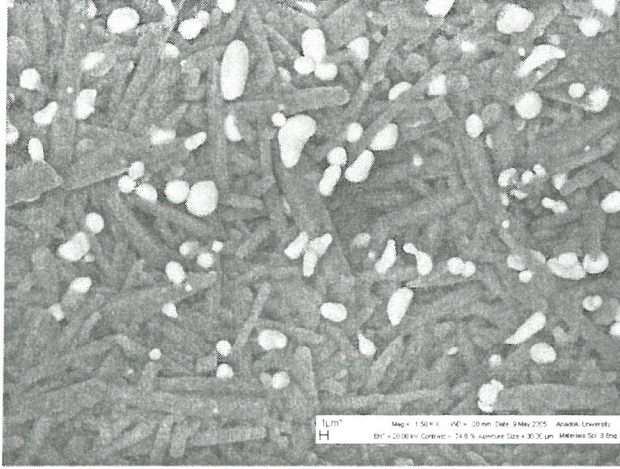
Şekil 4'de 12 saat 1550°C'de sinterlenen karışımın mikroyapısı incelendiğinde uzun, lifsi yapıda mullit, beyaz, yuvarlak yapıda zirkonya taneleri gözlenmektedir.



Şekil 2. Karışımın X-ray difraksiyon paternleri (a) sinterlenmemiş ve (b) 12 saat 1250°C'de sinterlenmiş. (K: Kaolinit, Z: Zirkon, C: Kolemanit, B: Monoklinik zirkonya, T: Tetragonal zirkonya ve M: Mullit).



Şekil 3. (a) 1450°C, (b) 1500°C ve (c) 1550°C'de 12 saat sinterlenen karışımların X-ray difraksiyon paternleri.



Şekil 4. 1550⁰C'de 12 saat sinterlenen karışımın mikroyapı görüntüsü

Tablo 3. Mullit-Zirkonya kompozitlerin yoğunlukları.

	1450 ⁰ C	1500 ⁰ C	1550 ⁰ C
ρ , gr/cm ³	3.12	3.16	3.20

3. SONUÇLAR

Zirkon, kaolinit, gipsit ve kolemanit karışımı ile 1500⁰C sıcaklıkta mullit-zirkonya kompoziti sentezlenmiştir. 1500⁰C'de başlangıç hammaddelerine ait hiçbir pike rastlanmamıştır. B₂O₃ ve CaO zirkonun parçalanma sıcaklığını düşürmektedir. Makalede referansları verilen (Tablo 1) mullit-zirkonya üretimi çalışmaları ile karşılaştırıldığında, çalışmamızda düşük sıcaklıklarda mullit-zirkonya kompoziti sentezlenmiştir.

4. TEŞEKKÜR

Deneysel çalışmalar esnasında yardımları için Bahri YILDIRIM'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] 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. Vol. 20. 403-412.
- [2] Ebadzadeh, T. 2000. Reaction sintering of multicomponent mixtures for producing ceramics containing zirconia. Journal of the European Ceramic Society. Vol. 20. 725-729.
- [3] Chen, C.Y., Lan, G.S. and Tuan, W.H. 2000. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. Journal of the European Ceramic Society. Vol. 20. 2529-2525.
- [4] Oliveira, F.A.C., Franco, J.A., Fernandes, J.C. and Dias, D. 2002. Newly developed cordierite-zircon composites. British Ceramic Transactions. Vol. 1001. No.1.14-21.
- [5] Cai, S., Yuan, Q., Meng, J., Yang, Z and Chen, Y. 2001. Low-temperature ageing of zirconia-toughened mullite composites. Vol.21. 2911-2915.
- [6] Park, S., Saruhan, B and Scheneider, H. 2000. Mullite/zirconia laminate composites for high temperature application.. Vol.20. 2463-2468.
- [7] Zhao, S., Huang, Y., Wang, C., Huang, X. and Guo, J. 2003. Mullite formation from reaction sintering of $ZrSiO_4/\alpha-Al_2O_3$ mixtures. Vol. 57. 1716-1722.
- [8] Ebadzadeh, T. and Ghasemi, E. 2000. Influence of starting materials on the reaction sintering of mullite-ZrO₂ composites. A283. 289-297 .
- [9] Haldar., M.K., Banerjee, G., 2003. Properties of zirconia-mullite composites prepared from beach sand sillimanite. Materials Letters, 57, 3513-3520.

- [10] Yaroshenko, V. and Wilkinson, D.S. 2001. Sintering and microstructure modification of mullite/zirconia composites derived from silica-coated alumina powders. Journal of the American Ceramic Society. Vol. 84. No.4. 450-458.
- [11] Garrido, L.B. and Aglietti, E.F. 2001. Zircon based ceramics by colloidal processing. Ceramics International. Vol. 27. 491-499.
- [12] Khor, K.A. Yu, L.G, Li, Y., Dong, Z.L. and Munir, Z.A. 2003. Spark plasma reaction sintering of ZrO₂-mullite composition from plasma spheroidized zircon/alumina powders. Materials Science and Engineering A339. 286-296.

SYNTHESIS OF MULLITE-ZIRCONIA COMPOSITE FROM ZIRCON, KAOLINITE, GIBBSITE AND COLEMANITE MIXTURES

R.GÖREN* & H.AYDIN*

Abstract. In the present study, mullite-zirconia composite was synthesized by reaction sintering a mixture of zircon, kaolinite, gibbsite and colemanite raw materials. The mixture consisted of 25 wt.% zircon, 25 wt.% kaolinite, 40 wt.% gibbsite and 10 wt.% colemanite. The XRD analysis of the mixture sintered at 1450°C showed the mullite and monoclinic zirconia as the major phases along with zircon and calcium silicate as secondary phases with their trace amount, whereas zircon phase disappeared completely at 1500°C. With the difference in the intensity of mullite and monoclinic zirconia, the mixture sintered at 1550°C exhibit analogous XRD pattern compared with the mixture sintered at 1500°C for 12 h.

Keywords: Zircon, Kaolinite, Gibbsite, Colemanite, Reaction Sintering.

*Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Seramik Müh. Bölümü, Kütahya, Türkiye. remzi_tr1968@hotmail.com

*Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Seramik Müh. Bölümü, Kütahya, Türkiye. hediyeaydin@hotmail.com