

Çeşitli Katkı İlavelerinin Zirkonya ile Toklaştırılmış Mullitin Sinterlenme Davranışlarına Etkisi

Hediye AYDIN^{*1}, Remzi GÖREN¹

^{1*}Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 43100, Kütahya.
^{*}(hediye.aydin@dpu.edu.tr)

Özet – Çok fazlı seramik malzemeler uzun zamandır kullanıldığı halde, günümüzde sahip olduğu üstün özellikleri ve davranışları bakımından üreticilerin tasarım yeteneğini geliştirmesinden dolayı kompozit malzemeler önemli endüstriyel ve teknolojik role sahiptir. Yapılan çalışmanın amacı farklı katkıları içeren başlangıç kompozisyonunun mullit-zirkonya kompozitlerin mikroyapı, yoğunluk ve mineralojik özelliklerine etkisini incelemektir. Zirkonya ile toklaştırılmış mullit kompozitler ağırlıkça %10 oranında YSZ (Yttria ile stabilize olmuş Zirkonya) ve kolemanit içerikli karışımların 1450-1600 °C sıcaklıkta 5 saat sinterlenmesiyle hazırlanmıştır. X-ray difraksiyon analizi ile sentezlenen kompozitlerin faz kompozisyonları mullitin ana faz; t-ZrO₂ ve m-ZrO₂ fazının ise farklı katkı içeriğinin bir fonksiyonu olarak geliştiğini göstermiştir. Kompozitlerin yığınsal yoğunluğu artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak 3.11-3.74 g/cm³ aralığında artmıştır. Mullit tanenin morfolojisi homojen olarak dağılmış zirkonya taneleriyle birlikte uzamış eş eksenli taneler olarak görülmüştür.

Anahtar Kelimeler – Zirkonya/mullit kompozit, ZrO₂ (Zirkonya), YSZ (Yttria ile Kararlı Hale Getirilmiş Zirkonya), Kolemanit.

Effect of Different Additives on the Sintering Behaviors of Zirconia Toughened Mullite

Abstract – Although multi-phase ceramic materials were always used for ages, today composite materials have an important industrial and technological role, because they enlarge the design capability of the manufacturer in properties and behaviors. The objective of the present work is to study the influence of the starting composition with different additives in the microstructure, density and mineralogical properties of mullite-zirconia composites. Zirconia toughening of mullite composites were prepared by adding 10 wt. % YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) and colemanite contents in the mullite and sintering at 1450-1600 °C for 5h. The phase composition of mixtures examined by X-ray diffraction analysis showed that mullite was the major phase combined with developed t-ZrO₂ and m-ZrO₂ phase as a function of different additive content. Density of composites increase when sintering temperature were increased ranging from 3.11 to 3.74 g.cm⁻³. The morphology of mullite grain was showed elongated grains with homogeneously distributed zirconia grains.

Keywords – Zirconia/mullite composite, Reaction Sintering, YSZ (Yttria Stabilized Zirconia), Colemanite.

I. GİRİŞ

Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ sisteminden elde edilen seramik malzemeler yüksek refrakterlik, kimyasal direnç ve üstün termo mekaniksel dayanım özelliklerinden dolayı çelik ve cam endüstrisi gibi yapısal uygulamalarda geniş ölçüde kullanılmaktadır [1]. Zirkonya ile toklaştırılmış mullit (ZTM) kompozitler üstün optik, mekanik ve termal özellikleriyle teknolojik uygulamalar için tercih edilen malzemeler arasındadır. Zirkonya ile toklaştırılmış mullit kompozitler (ZTM) için sol-jel, katı hal sinterleme, termal plazma ergime gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır [2-6]. Endüstriyel uygulamalar için daha yüksek yoğunluklu ürün elde etmek için mikroyapı kontrolü ile ZTM ürünler genellikle kimyasal reaksiyon yöntemi kullanılmaktadır. Özellikle zirkonya, mullitin katı solüsyonlar içinde

sinterleşme oranını arttırmaktadır ve ikinci faz olarak tane büyümesini engelleyici ve toklaştırma ajanı olarak rol oynamaktadır [7]. Yapılan çalışmada zirkonya ile toklaştırılmış mullit (ZTM) kompozit malzemesi reaksiyon sinterleme yöntemiyle 1450°C-1600°C sıcaklıklar arasında alümina (Al₂O₃), kaolinit (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O) ve zirkon (ZrSiO₄) esas karışımına kolemanit (Ca₂B₆O₁₁ 5H₂O), yttria ile kararlı hale getirilmiş zirkonya (YSZ) gibi katkıları ilave edilerek elde edilmiştir. Yapılan çalışmanın amacı; çeşitli sıcaklık koşulları altında süreç katkılarının kristalizasyon, yoğunlaşma ve mullit/zirkonya kompozitinde zirkonya ve mullitin mikro yapısına etkilerini incelemektir.

II. MATERYAL VE METOT

Başlangıç malzemeleri olarak zirkon (Johnsen Matthey, Sereltaş, İstanbul), alümina (BDH Limited Poole, Almanya), kaolinit (Kütahya Porselen, Kütahya), kolemanit (Eti Maden, Türkiye) ve 3 mol% YSZ [Y_2O_3/ZrO_2], (Inframat Advanced Materials) kullanılmıştır. Tablo 2, Spectro X-lab 2000 marka XRF cihazı ile gerçekleştirilen başlangıç hammaddelerin

kimyasal kompozisyonunu göstermektedir. Aşağıda verilen (eşitlik 2.1) sentez reaksiyonu için üç ayrı kompozisyon üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bununla beraber, kompozisyonların hazırlanmasında ağırlıkça miktarlar kullanılmıştır. Hazırlanan karışımların oranı tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan kompozisyonlar (ağırlıkça %)

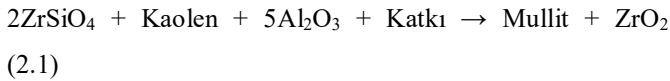
HAMMADDE	ZTM ₀	ZTM _K	ZTM _Z
Zirkon	30	20	20
Kaolinit	25	25	25
Alümina	45	45	45
Kolemanit	-	10	-
YSZ	-	-	10
Toplam	100	100	100

Tablo 2. Başlangıç hammaddelerin kimyasal kompozisyonu (ağırlıkça %)

BİLEŞENLER	ZİRKON	KAOLİNİT	ALÜMİNA	KOLEMANİT	YSZ
SiO ₂	29.96	53.01	0.02	5.54	≤0.1
ZrO ₂	64.08	-	-	-	99.9
Al ₂ O ₃	0.02	32.56	95.86	0.10	-
CaO	0.11	0.12	0.49	28.96	-
B ₂ O ₃	-	-	-	35.69	-
MgO	0.03	0.04	0.02	1.80	-
Fe ₂ O ₃	0.07	1.16	0.04	0.05	-
K ₂ O	0.04	0.13	0.01	0.02	-
Na ₂ O	0.11	0.09	0.04	0.05	-
TiO ₂	0.22	0.30	0.01	-	-
MnO	-	-	-	0.01	-
SrO	0.07	-	-	0.85	-
HfO ₂	1.10	-	-	-	-
P ₂ O ₅	1.15	-	-	-	-
SO ₃	0.03	0.94	-	0.25	-
A.Z	0.35	11.63	2.90	24.52	-
Toplam	100	100	100	100	100

(*) Eti Madenden alınmıştır.

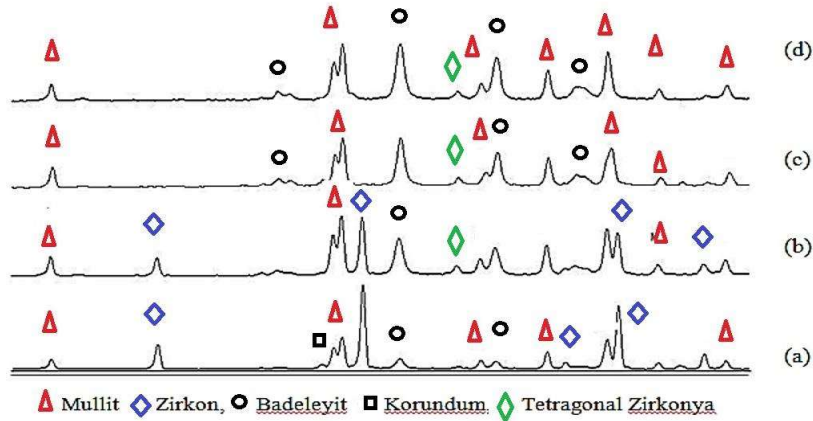
Hazırlanan üç ayrı karışımdan reaksiyon sinterleme yöntemi ile eşitlik 2.1’de verilen son kompozisyon elde edilmiştir. Stokiyometrik olarak hazırlanan karışımlar 300 rpm/dk. hızda 4 saat boyunca gezegensel değirmen ile öğütülmüştür.



Öğütülen karışımlar 100 °C’lik etüvde kurutulduktan sonra 125 µm’luk elekten geçirilmiştir. Mineralojik analizler için hazırlanan karışımlardan 20 mm çaptaki çelik bir kalıpta 3

ton basınçta tek eksenli preste pelet şeklinde numuneler elde edilmiştir. Numuneler 1450, 1500, 1550 ve 1600 °C’de 5 °C/dk. ısıtma hızında belirtilen sıcaklıklarda 5 saat sinterlenmiştir. Sinterlenen pelet şekilli ürünler 63 µm altına öğütüldükten sonra, (Ni filtre, Cu K_α radyasyon) X-ray difraktometre (Rigaku, MiniFlex) ile faz analizlerine tabii tutulmuştur. Faz analizlerinin yanı sıra, sinterlenen numunelerin yoğunlukları arşimet yöntemi ile; mikroyapı analizleri ise JEOL-JSM 5600LV marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

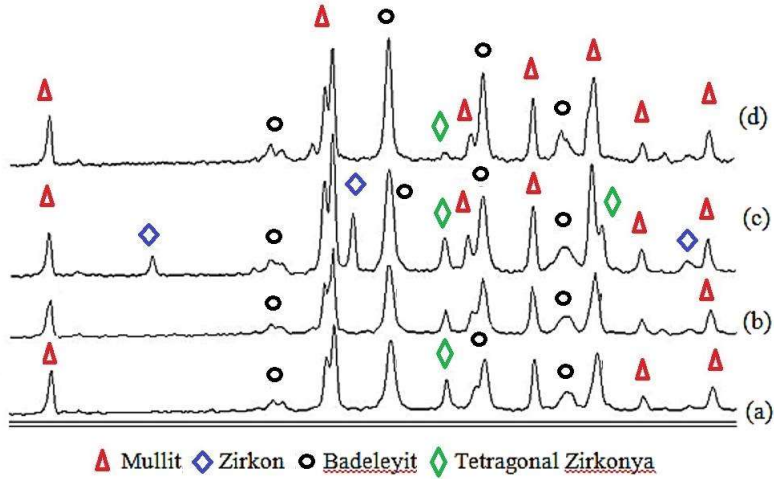
III. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 1. (a) 1450 °C, (b) 1500 °C, (c) 1550 °C ve (d) 1600 °C'de 5 saat sinterlenen katkı içermeyen karışımların (ZTM₀) X-ray difraktogramları.

Katkı içermeyen (ZTM₀), kolemanit içerikli (ZTM_K) ve yitriya ile kararlı hale getirilmiş zirkonya (YSZ) içeren (ZTM_Z) örnekler için XRD analizleri sırasıyla Şekil 1, Şekil 2 ve Şekil 3'te görülmektedir. Şekil 1a'da görüldüğü gibi, 1450 °C'de 5 saat boyunca sinterlenen ZTM karışımının X-ray difraksiyon paternleri zirkon (PDF #06-0266), korundum (PDF #46-1212), monoklinik zirkonya (PDF #37-1484) ve mullitten (PDF #15-0776) oluşmaktadır. Şekil 1b'de 1500°C'de korundum (PDF #46-1212) tamamen kaybolmuş ve zirkon bir miktar

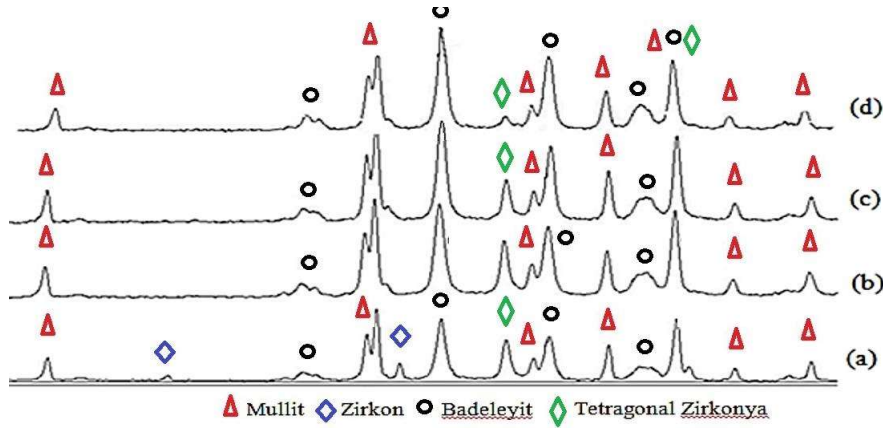
parçalanmıştır, yerine tetragonal zirkonya (PDF #50-1089) ve monoklinik zirkonya oluşmuştur. 1550 ve 1600 °C'ye kadar artan sıcaklıklarda, zirkon tamamen parçalanmıştır. Sinter ürünün fazları monoklinik zirkonya, mullit ve tetragonal zirkonya kristalin fazlarıdır. Artan sıcaklığa bağlı olarak karışımın XRD paternlerinde mullit ve zirkonyaya ait piklerin şiddetindeki artış göze çarpmaktadır.



Şekil 2. (a) 1450 °C, (b) 1500 °C, (c) 1550 °C ve (d) 1600 °C'de 5 saat sinterlenen kolemanit içeren karışımların (ZTM_K) X-ray difraktogramları.

Şekil 2'de görüldüğü gibi 1450-1600 °C sıcaklık aralığında 5 saat boyunca sinterlenen ZTM_K kodlu karışımın X-ray difraksiyon paternleri incelendiğinde kolemanit ilavesinin zirkonun düşük sıcaklıklarda parçalanmasını sağladığı görülmektedir. ZTM kodlu karışımın 1450 ve 1500 °C'deki sinterlenmiş örneklerinde zirkona ait piklere rastlanırken, ZTM_K kodlu karışımın aynı sıcaklıktaki sinterlenmiş örneklerinde zirkon pikleri kaybolmuştur.

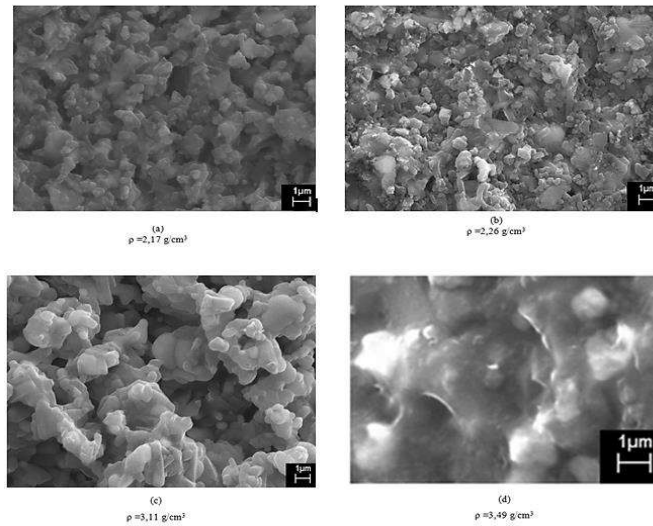
1550 °C'de sinterlenen karışıma ait X-ray difraksiyon paternine bakıldığında kolemanitin etkisiyle oluşan sıvı fazdan tekrar zirkonun oluştuğu görülmektedir. Bu sıcaklıkta aynı zamanda mullit, monoklinik zirkonya ve tetragonal zirkonyaya ait piklerin şiddetinde olan artış göze çarpmaktadır. 1600 °C'de ise tetragonal zirkonya bir miktar çözünürken, zirkon tamamen parçalanmıştır.



Şekil 3. (a) 1450 °C, (b) 1500 °C, (c) 1550 °C ve (d) 1600 °C'de 5 saat sinterlenen YSZ içeren karışımların (ZTMz) X-ray difraktogramları.

Şekil 3'te YSZ içeren karışımın 1500, 1550 ve 1600 °C'deki X-ray difraksiyon paternleri verilmiştir. YSZ ilaveli karışımda 1450°C'de çok az miktarda da olsa çözünmemiş zirkon sıcaklığın yükselmesiyle birlikte tamamen çözünerek reaksiyona girmiştir. YSZ ilaveli karışıma ait X-ray difraksiyon paterninde ZTM_k kodlu karışımın 1450-1550 °C aralığında çekilmiş X-ray difraksiyon paternleriyle karşılaştırıldığında tetragonal zirkonyaya ait piklerin şiddeti daha yüksektir. Bunun sebebi olarak kolemanit içeren karışımdaki safsızlıkların

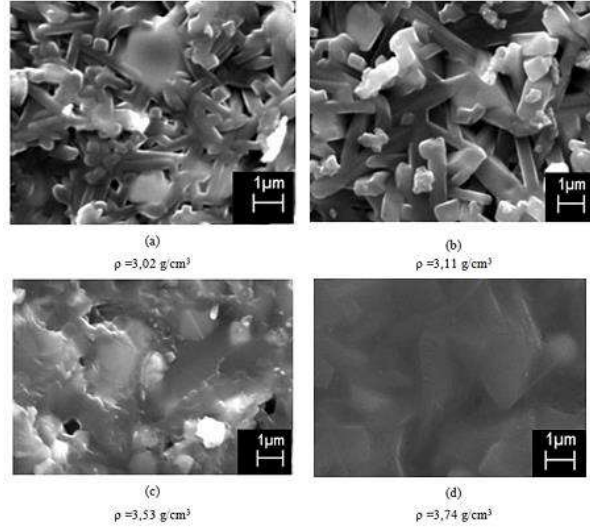
tetragonal fazda çözünmüş miktarı çok düşük olması ve bu düşük miktarın da kompozit bünyedeki zirkonyanın tamamını tetragonal fazda kararlı kılmaya yetememesi olarak düşünülmüştür [8]. Ancak 1600 °C'deki t-ZrO₂'ya ait pikin şiddetindeki azalmanın sebebini yüksek oranda zirkonya içeren karışımlarda söz konusu polimorfün konsantrasyonunun 1400-1550 °C'de yüksek olduğu şeklinde açıklayan yapılmış çalışmalar vardır. Tam aksine daha yüksek sıcaklıklarda m-ZrO₂ daha fazla gelişmektedir [9].



Şekil 4. (a)1450, (b)1500, (c)1550 ve (d)1600 °C'de 5 saat sinterlenen ZTM₀ kodlu karışıma ait mikroyapı görüntüleri

Şekil 4'te 1450-1600 °C sıcaklık aralığında 5 saat sinterlenen ZTM₀ kodlu kompozisyona ait kırılma yüzeylerinden alınan mikroyapı görüntüleri verilmiştir. 1450 ve 1500 °C'deki örneğin mikroyapısında oldukça

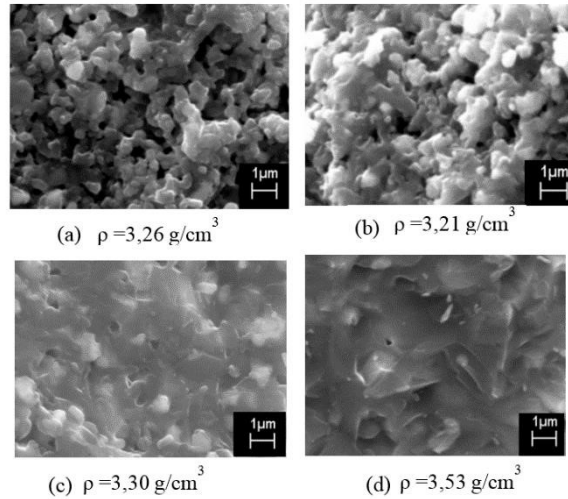
yoğun bir porozite gözlemlenmekteyken, sıcaklık artışına bağlı olarak daha yoğun ancak malzemede arzu edilmeyen camsı bir yapı görülmektedir.



Şekil 5. (a)1450, (b)1500, (c)1550 ve (d)1600 °C'de 5 saat sinterlenen ZTM_K kodlu karışıma ait mikroyapı görüntüleri

ZTM₀ ve ZTM_K kodlu kompozisyonlara ait mikroyapı görüntüleri (Şekil 4 ve Şekil 5) ile karşılaştırıldığında mullit kristallerini tüm sıcaklıklarda belirgin bir şekilde gözlemleyemezken kolemanit ilavesiyle birlikte taneler arası etkileşim ve yoğunluk artışına bağlı olarak söz konusu kristaller ZTM_K kodlu kompozisyonda 1450 ve

1500 °C sıcaklıkta homojen olarak dağılmış zirkonya taneleriyle birlikte uzamış eş eksenli taneler olarak gözlemlenebilmektedir [10]. Aynı zamanda özellikle 1600 °C sıcaklıkta sinterlenmiş ZTM_K kodlu kompozisyonuna ait mikroyapı görüntüsünde mullit taneleri sürekli bir ağ şeklinde yer almaktadır.



Şekil 6. (a)1450, (b)1500, (c)1550 ve (d)1600 °C'de 5 saat sinterlenen ZTM_Z kodlu karışıma ait mikroyapı görüntüleri

Şekil 6'da da görüldüğü gibi tüm numuneler, daha düşük sinterleme sıcaklığında (1450-1500 °C) yüksek gözeneklilik gösterirken ve sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte yoğun mikro yapıya sahiptirler. Katkı içermeyen ve kolemanit katkılı kompozitin mikroyapı görüntüleriyle paralel olarak YSZ katkılı kompozitin 1550 ve 1600 °C'de sinterlenen örneklerinde de mullit uzamış ve matris fazı olarak hareket ederken, zirkonya mullit

matris içerisinde dağılmış fazlar şeklinde görülmüştür [10]. Genel olarak tüm mikroyapı görüntülerinde zirkonya ve mullit taneleri sıcaklık arttıkça irileşmektedir. Söz konusu en fazla tane kabalaşması kolemanit içeren kompozisyonda (Şekil 5), buna karşılık en düşük tane kabalaşması ise YSZ (Şekil 6) katkılı kompozisyonlarda görülmüştür. Gözeneklilik ise sıcaklık artışıyla birlikte azalmakta, buna bağlı olarak yoğunluk artmaktadır. Hazırlanan üç ayrı

kompozisyonun 1450, 1500, 1550 ve 1600 °C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenmiş örnekleri için bağıl yoğunluk değerleri

tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Hazırlanan kompozitlerin sıcaklığa bağlı Arşimet yoğunlukları

	ZTM ₀	ZTM _K	ZTM _Z
1450 °C	2.17	3.02	3.26
1500 °C	2.26	3.11	3.21
1550 °C	3.11	3.53	3.30
1600 °C	3.49	3.74	3.53

Hiçbir katkı içermeyen (ZTM₀ kodlu karışım) kompozisyonun sinterlenmiş örneklerine ait teorik yoğunluk değerlerine bakıldığında 1450 °C ile 1500 °C arasında yaklaşık % 3'lük bir artış söz konusudur. Söz konusu katkısız numunenin 1600 °C'de ise en yüksek sahip olabileceği yığımsal yoğunluk değeri ise 3,49 g/cm³'tür. Kolemanit ve yitriya ile kararlı hale getirilmiş zirkonya (YSZ) içeren ZTM_K ve ZTM_Z kodlu kompozisyonların yoğunluk değerleri benzer şekilde artan sıcaklıkla birlikte

lineer olarak artmaktadır. Söz konusu yoğunluk farklılıkları hiçbir katkı içermeyen örneğin 1550°C sıcaklığa kadar sinterlenen örneklerinde zirkon fazına ait piklerin varlığından (Şekil 1) ve katkılı örneklerde ise sinterleme sırasında oluşan geçici sıvı fazların mullit ve zirkon fazlarını birbirine daha da yaklaştırmış olmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 5-6).

IV. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada, zirkon, kaolinit ve alüminadan oluşan başlangıç kompozisyonuna ağırlıkça % 10 oranında kolemanit (Ca₂B₆O₁₁ 5H₂O) ve yitriya ile kararlı hale getirilmiş zirkonya (YSZ) gibi katkılar ilave edilmiş ve reaksiyon sinterlemesi sonucu oluşan ürünlerin yoğunluk, faz ve mikroyapı analizleri yapılmıştır. Çalışmalar sonunda, kullanılan katkılarla, düşük sıcaklıkta ve yüksek yoğunlukta zirkon fazı içermeyen, sadece mullit ve zirkonya fazlardan oluşan kompozit malzeme sentezlenmiştir. Ortaya çıkan sonuçlar artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte çalışmada t-ZrO₂'ya ait piklerin şiddetinde azalma gerçekleştiğini göstermiştir. Bunun sebebi olarak; doğal başlangıç hammadde kullanımının beraberinde söz konusu hammaddelerde bulunan safsızlıkların yüksek olasılıkla ilk oluşan mullit fazda çözünmeleri ve bu yüzden, sinterlenmiş ürünlerde kararlı veya yarı kararlı zirkonya fazların miktarı çok düşük olduğunu söylemek mümkündür. Yığımsal yoğunluk değerleri tablosundan da görüleceği gibi (tablo 3), çalışmamızda en yüksek 2.17 ve en düşük 3.74 g/cm³ yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Genel olarak tüm mikroyapı görüntülerinde zirkonya ve mullit taneleri sıcaklık arttıkça irileşmektedir. Söz konusu tane kabalaşması katkılı kompozisyonlarda görülmüştür. Gözeneklilik ise kullanılan katkılar ve sıcaklık artışıyla birlikte azalmış, buna bağlı olarak söz konusu kompozit malzemelerin yığımsal yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir.

KAYNAKÇA

[1] N.M., Rendtorff, G. Suarez, Y. Sakka and E.F. Aglietti, "Dense mullite zirconia composites obtained from the reaction sintering of milled stoichiometric alumina zircon mixtures by SPS," Ceramic International, Vol. 40, pp.

4461-4470, April 2014.
DOI: [10.1016/j.ceramint.2013.08.119](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.119)

[2] N.M., Rendtorff, L., Garrido, E., Aglietti, "Mullite-zirconia-zircon composites: properties and thermal shock resistance," Ceram. Int. Vol. 35. pp. 779-786, March 2009. DOI: [10.1016/j.ceramint.2008.02.015](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.02.015)

[3] N.M., Rendtorff, L.B., Garrido, E.F., Aglietti, "Zirconia toughening of mullite-zirconia-zircon composites obtained by direct sintering," Ceram. Int. Vol. 36. pp. 781-788, March 2010. DOI: [10.1016/j.ceramint.2009.11.010](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.11.010)

[4] P.M., Suoto, R.R., Menezes, "Effect of Y₂O₃ additive on conventional and microwave sintering of mullite", Ceram. Int. Vol. 37. pp. 241-247, January 2011. DOI: [10.1016/j.ceramint.2010.08.043](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.08.043)

[5] S., Bhattacharjee, S.K., Singh, R.K., Galgali, "Preparation of zirconia toughened mullite by thermal plasma", Mater. Lett. Vol. 43. pp. 77-80, March 2000. DOI: [10.1016/S0167-577X\(99\)00234-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00234-7)

[6] S., Maitra, A., Rahaman, A., Sarkar, A., Tarafdar. 2006. "Zirconia-mullite materials prepared from semi-colloidal route derived precursors", Ceram. Int. Vol. 32, pp. 201-206, December 2006. DOI: [10.1016/j.ceramint.2005.02.007](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.02.007)

[7] S., Prusty, D.K., Mishra, B.K., Mohapatra, S.K., Singh, "Correlation between properties of zirconia mullite and Y₂O₃ stabilised zirconia mullite derived by various processing techniques", Advances in Applied Ceramics.

Vol. 110. pp. 360-366, November 2013. DOI:
[10.1179/1743676111Y.0000000022](https://doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000022)

[8] H., Aydın, “Bor mineralleri katkılı mullit/zirkonya kompozit üretimi,” Doktora Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı*, 112s, Şubat 2013.

[9] K., Hemra and P., Aungkavattana. “Effect of zirconia content on mechanical and thermal properties of mullite–zirconia composite,” *Advances in Applied Ceramics*. Vol. 113 (6). pp. 323-327, April 2014. DOI:
[10.1179/1743676114Y.0000000164](https://doi.org/10.1179/1743676114Y.0000000164)

[10] Kumar P, Nath M.A, et al., (2015) Synthesis and characterization of mullite–zirconia composites by reaction sintering of zircon flour and sillimanite beach sand, *Bull. Mater. Sci.*, 38 [6]: 1539–1544.