



B₂O₃'ün CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) Cam Seramik Sisteminin Mikroyapısal Özelliklerine Etkisi

Utku Kıvanç KURTKAPMAZ¹, H. Özkan TOPLAN¹ ve Nil TOPLAN¹

¹ Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 54187, Sakarya.

Sorumlu Yazar / Corresponding Author

Nil Toplan

toplan@sakarya.edu.tr

Makale Bilgisi / Article Info

Sunulma / Received : 08.06.2020

Düzeltilme / Revised : 09.07.2020

Kabul / Accepted : 19.08.2020

Destekleyen Kuruluş / Funding Agency

Sakarya Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar

Koordinatörlüğü (BAPK)

Proje No: 2017-50-01-052

Anahtar Kelimeler

CMAS,

Cam-Seramik,

Mikroyapısal Özellikler

Keywords

CMAS,

Glass-Ceramics,

Microstructural Properties

Özet

CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) esaslı malzemeler; yüksek refrakterlik, yüksek korozyon direnci, yüksek mekanik özelliklerinden dolayı endüstrinin birçok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu sistemdeki bazı camlar nükleer atık depolama gibi özel uygulamalara da sahiptir. CMAS esaslı seramik malzemeler farklı hammadde kaynaklarından (kalsit, feldispat, çimento, atık cam, uçucu kül vb.) üretildiği gibi saf oksitler kullanılarak da üretilmektedir.

Bu çalışmada; saf oksit ve doğal hammaddeler kullanılarak geleneksel cam üretim yöntemiyle stokiometrik olarak üretilen katkısız ve B₂O₃ katkılı CMAS cam seramiklerin karşılaştırmalı mikroyapısal özellikleri incelenmiştir.

The Effect of B₂O₃ on Microstructural Properties of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) Glass-Ceramics System

Abstract

CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) based materials; due to its high refractoriness, high corrosion resistance, and high mechanical properties, it is widely used in many fields of industry and some of the glasses in this system have special applications such as nuclear waste storage systems. CMAS based ceramic materials can be produced from different raw material sources (calcite, feldspar, cement, waste glass, fly ash, etc.) as well as using pure oxides.

In this study; the compositions prepared stoichiometrically from pure oxides and natural raw materials were produced by the conventional glass production method. Microstructural properties of CMAS glass ceramics with and without B₂O₃ additives were compared.

1. GİRİŞ

CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) sistemi temel silikat esaslı seramik/cam malzeme gruplarından birisi olup; amorf yapıdaki camların kontrollü kristalizasyonu sonucu diyopsit (CaMgSi₂O₆), anortit (CaAl₂Si₂O₈) ve kordiyerit (Mg₂Al₄Si₅O₁₈) ana fazlarından en az birisini içeren cam seramik sistemidir. Bu ana fazların oluşumuna etki eden çekirdekletiriciler dışında bünyede mevcut olan CaO, MgO, Al₂O₃ ve SiO₂'nin oranları da önem taşımaktadır. Kristalleşme miktarının daha fazla olması istendiği durumlarda SiO₂ miktarı düşürülmelidir. Partyka ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre diyopsit fazını oluşturmak için ise SiO₂ ve Al₂O₃ oranı 6.06 mertebesinde tutulması önerilmektedir [1]. Xiao ve arkadaşlarının [2] yaptığı araştırmalarda ise CaO/MgO oranının azalması ya da kristalleşme sıcaklığının artması ile diyopsit miktarında artış olduğu gözlemlenmiş, ve CaO/SiO₂ oranındaki artış ile anortit kristallerinin büyüme-lerinin engellendiğini ve diyopsit oluşumunun kolaylaştırdığını belirlemişlerdir. Keyvani ve arkadaşları [3] ise yaptıkları çalışmalarda SiO₂ oranını düşürerek Al₂O₃ oranını artırmışlar ve bu durum sonucunda diyopsit fazının hacim kristalizasyonunu artırdığını tespit etmişler. Ayrıca Al₂O₃ oranı ağırlık %14-18 aralığında olduğunda kristalleşme sıcaklığı düşerek daha ince mikroyapılar oluştuğu rapor edilmiştir [3].

CMAS esaslı malzemeler; yüksek refrakterlik, yüksek korozyon direnci, yüksek mekanik (sertlik, aşınma, ısıl şok) özelliklerinden dolayı endüstrinin birçok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu sistemdeki bazı camlar nükleer atıkların depolanması gibi özel uygulamalara da sahiptir. CMAS esaslı malzemeler farklı hammadde kaynaklarından (kalsit, feldspat, kaolen, atık cam, kırmızı çamur, yüksek fırın cürufu, kireç, çimento, kum, lityum porselen kil atığı, sarı fosfor cürufu, yer karosu parlatma atığı, olivin, perlit, magnezit tuğla, insani atıkların uçucu külleri, termik santral uçucu külleri vb.) üretilebildiği gibi; saf oksit seramikler (CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃) kullanılarak da üretilmektedir [4,5].

Bu çalışmada; saf oksit ve doğal hammaddeler kullanılarak geleneksel cam üretim yöntemiyle stokiometrik olarak üretilen katkısız ve B₂O₃ katkılı CMAS cam seramiklerin karşılaştırmalı olarak mikroyapısal özellikleri incelenmiştir.

2. YÖNTEM

Mevcut çalışmada CMAS cam seramiklerinin üretimi için saf oksitler (Zirkonya, Bizmut oksit ve Çinko oksit), atık malzeme (Manyezit atığı), doğal hammaddeler (Kaolen, Wollastonit) ve katkı malzemesi olarak saf Borik asit kullanılmıştır. Tablo 1'de atık malzemelerin ve doğal hammaddelerin bileşimleri verilmiştir. Borik asit katkılı (CMASB) ve katkısız CMASK bileşimleri Tablo 2'de verilmiştir. CMAS kodlu cam seramikleri üretmek için öncelikle hammaddeler hazırlanan reçeteler doğrultusunda hassas terazi ile tartılmıştır. Tartılan toz karışımları 250 dev/dk hızla 12 saat süreyle yaş ortamda bilyeli değirmende karıştırılarak homojen bir karışımın oluşması sağlanmıştır.

Karıştırma sonrası 24 saat süreyle etüvde kurutulularak döküm işlemine hazır hale getirilen tozlar; MSE marka asansörlü ısıl işlem fırınında 1400-1450°C aralığında 2,5 saat süreyle alümina potalar içerisinde ergitilerek grafit kalıba dökülmüştür. Kalsinasyon ve ergitme

sıcaklıkları bileşimler içindeki katkılara bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Üretilen camlar Retsch marka RS100 model halkalı değirmen ile <45 µm toz boyutuna inilmiştir.

Tablo 1. Kullanılan doğal hammadde ve atık malzemenin kimyasal analizleri

Ağ. %	Kaolen	Magnezit Atığı	Vallostonit
SiO ₂	52.12	15.56	52
Al ₂ O ₃	33.83	0.28	1
CaO	0.15	1.79	43.1
MgO	0.05	45	1
Na ₂ O+K ₂ O	0.14	-	0.4
Fe ₂ O ₃	-	3.36	0.25
Kızdırma	12.71	33.96	1.2
Kayıbı			

Tablo 2. Hazırlanan CMAS bileşimleri

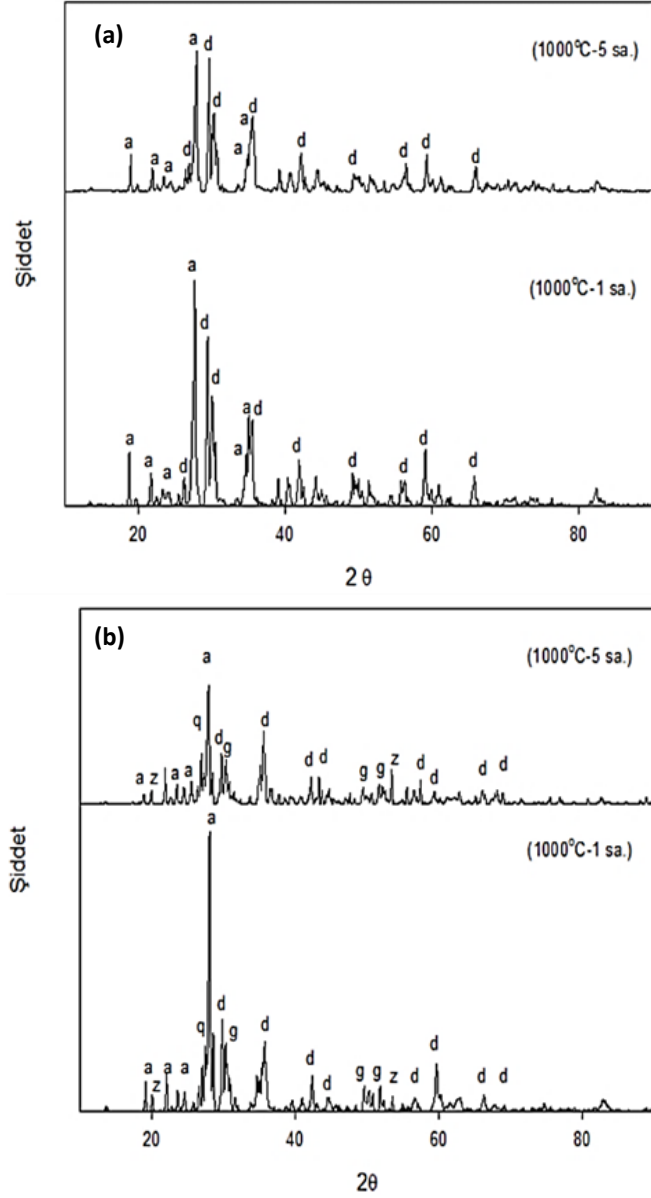
Hammaddeler (ağ. %)	CMAS-K	CMAS-B
Zirkonya	4.0	4.0
Bizmut Oksit	4.0	4.0
Kaolen	35.0	35.0
Manyezit Atığı	22.5	20.0
Çinko Oksit	2.0	2.0
Borik Asit	00	10.0
Wallostonit	32.5	30.0

Rigaku DMAX/2200 marka X-ray difraktometresinde (XRD) dalga boyu λ=1,54056 Angstrom olan CuK_α ışınımı kullanılarak tarama açısı (2θ) 0-90° arasında tarama hızı ise 2°/dk olacak şekilde 1000-1200°C'de sinterlenen numunelerin faz analizi gerçekleştirilmiştir. Mikroyapısal incelemeler JEOL 6060 LV marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. CMAS kodlu numuneler sinterlenme işleminden sonra deneysel yoğunluklarının tayini için Arşimet prensibi (ASTM C 693-93) kullanılmış, Leica marka mikrosertlik cihazı yardımıyla 50 g yük altında 30 sn bekleme süresinde sertlik değerleri ölçülmüştür.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Faz analizleri

CMASK ve CMASB kodlu cam seramik malzemelere yapılan X-ışını analizleri Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. 1000°C'de sinterlenen a. CMASK ve b. CMASB kodlu cam seramiklere ait XRD analizleri (a: anortit, d: diyopsit, z:ZrO₂)

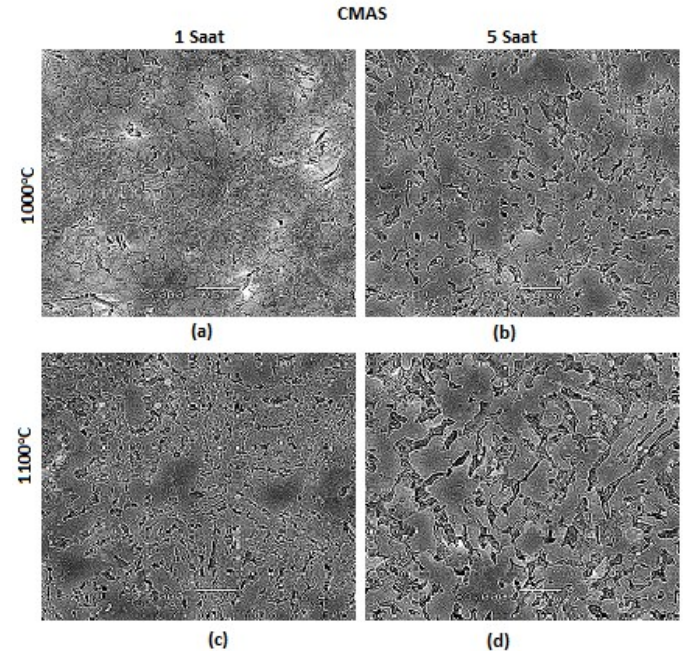
Yapılan analizler sonucunda yapıda diyopsit (CaMgSi₂O₆) ve anortit (CaAl₂Si₂O₈) fazlarının varlığı tespit edilmiş olup; literatür incelendiğinde CMAS cam-seramik sisteminde bulunması gereken iki ana fazın bunlar olduğu belirtilmektedir [6]. XRD çıktıları incelendiğinde en yüksek şiddetteki anortit pikinin 2θ=27° açısında, en yüksek diyopsit pikinin ise 2θ=29° açısında olduğu görülmektedir. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen numunelerin hepsinde anortit ve diyopsit sıcaklık ve süreye bağlı olarak şiddetleri değişmesine rağmen aynı 2θ açılarında tespit edilmiştir.

Rasteiro ve arkadaşları CMAS cam-seramik surların kristalin faz yapılarının incelenmesi üzerine yaptıkları çalışmada; anortit ve diyopsit fazlarının oluşumunun başlangıç ve bitiş sıcaklıklarını anortit fazı için 800°C, diyopsit fazı için 1050°C olarak tespit etmişlerdir. Küçük taneler halinde 800°C'de oluşan anortit fazı 900°C civarında da varlığını sürdürürken, 1050°C civarında diyopsit fazına dönüştüğü belirlenmiştir. Yapıdaki Al₂O₃ miktarı ağırlık %15'den %21'e çıkarıldığında anortitin 1100°C'de varlığını sürdürdüğü ve bileşime bağlı olarak bu sıcaklığının daha da yükseldiği durumlar da olabileceği belirtilmiştir [6].

3.2. Mikroyapı analizleri

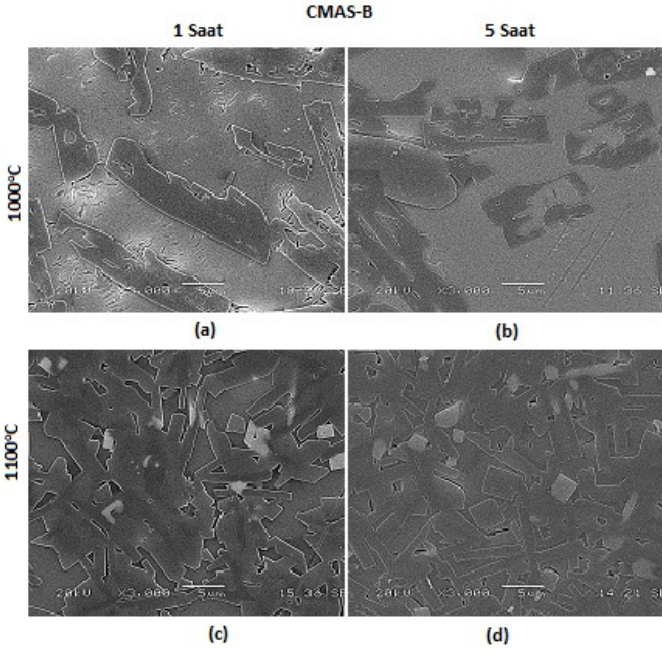
CMASK ve CMASB kodlu cam tozları hidrolik pres yardımıyla şekillendirildikten sonra (~138 MPa) 1000-1100°C'de 1-5 saat sinterlenmiştir. Üretimi gerçekleştirilen cam seramik malzemelerin zımparalama, parlatma ve dağlama işlemleri gerçekleştirildikten sonra 3000X büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 2 ve 3'de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde artan sıcaklık ve süreyle numunelerde tane büyümesi ve porozite miktarında artış olduğu görülmekte olup, sebebi ise faz dönüşümü esnasında kristalin fazların hacimce camsı yapıya göre daha az hacim kaplamasından kaynaklanmaktadır.

SEM görüntülerinde artan sıcaklıkla birlikte iki farklı faz yapısının oluşumu daha baskın görülmekte olup; yuvarlak ve çubuksu formdaki tanelerin diyopsit ve bu tanelerin çevresini bir harç gibi saran dağınık şekilli yapının ise anortit olduğu söylenebilir. He ve arkadaşları[7], Ti içeren yüksek fırın çürufu ve doğal hammaddelerden çekirdeklenirici olarak TiO₂, Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ katkısıyla yaptıkları çalışmada diopsit fazının çubuksu şekillinde olduklarını rapor etmişlerdir. Ayrıca, Gajek ve arkadaşları[8], porselen sıra ZrSiO₄ katkısının anortik fazına etkisini incelediklerinde anortit fazının koyu ve düzensiz olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 2. CMASK kodlu cam seramik numunelere ait mikroyapı analizi

Yang ve arkadaşlarının CMAS cam-seramik bileşimine ağırlık %6'ya kadar B₂O₃ ekledikleri çalışmalarında katkının artmasıyla ergimenin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği, mikroyapı incelemeleri sonucunda artan B₂O₃ katkısının anortit oluşumunu olumsuz biçimde etkilediğini rapor etmişlerdir [10].



Şekil 3. CMASB kodlu cam seramik numunelere ait mikroyapı analizi

Yapılan SEM analizi ile incelenen mikroyapıda kristallerin bileşiminin belirlenmesi adına 1050 °C'de 1 saat sinterlenmiş numuneye uygulanan genel ve noktasal EDS analizi Şekil 4'te verilmiştir. EDS analizleri incelendiğinde; 1 numaralı beyaz renkli tanenin çekirdekleyici olarak eklenen ZrO₂ olduğu tespit edilirken, 2 nolu gri görünümlü fazın diyopsit olduğu görülmektedir. 3 nolu siyah renkli bölge anortit fazı olup; EDS sonuçları incelendiğinde Mg içeriğinin düşük olduğu görülmektedir. Çizelgedeki sonuçlar incelendiğinde hâkim yapının diyopsit olduğu belirtilebilir. Anortit ve diyopsit fazlarının atom ağırlıklarına bakıldığında anortit fazının atom ağırlığı 138 g/mol iken, diyopsit fazının atom ağırlığı 302 g/mol'dür.

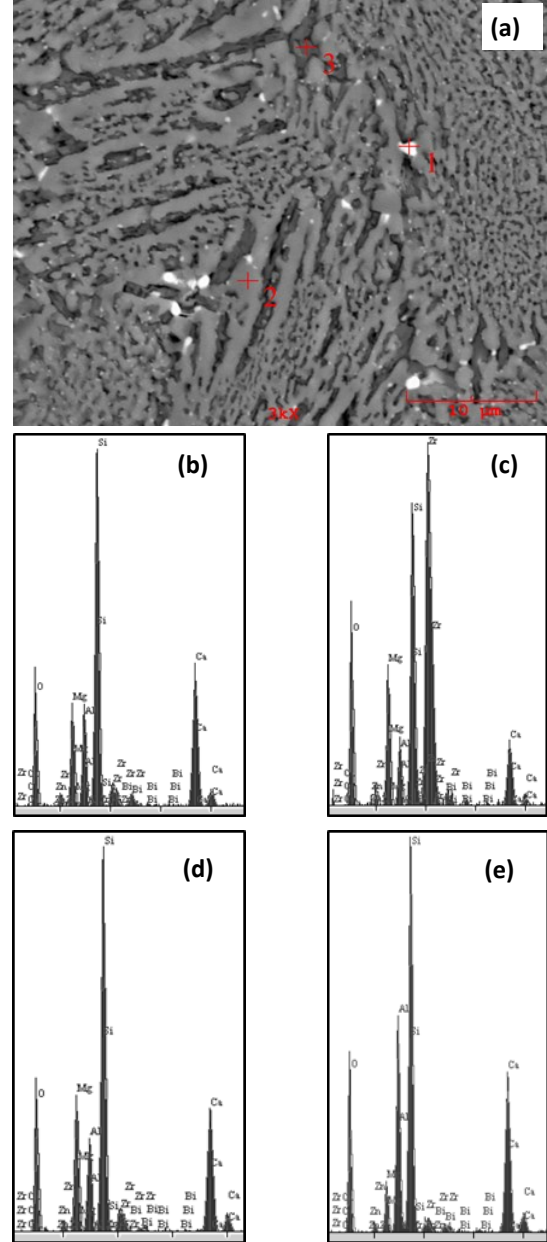
3.3. Diğer Özellikler

Şekil 5'te CMASK ve CMASB kodlu numunelerin sıcaklığa ve süreye bağlı bulk yoğunluk değişimleri görülmektedir. Her iki bileşim için de artan sıcaklık ve süreye bağlı olarak bulk yoğunluklarda azalma tespit edilmiştir. Bulk yoğunluğun artan sıcaklık ve süre ile birlikte düşmesinin sebebinin porozite miktarının artmasının neden olduğu düşünülmektedir. Yapıdaki porozite miktarının artması ise hacimce fazla yer kaplayan cam kütleinin, artan sıcaklıkla ve süre ile birlikte faz dönüşümleri esnasında dönüşüme uğrayan fazların hacimce küçülürken; oluşan boşlukların bileşim tarafından doldurulmamasıdır.

Tablo 3'de CMASK ve CMASB kodlu malzemelerin sıcaklık ve süreye bağlı olarak sıcaklık değişimleri verilmiştir. CMASK bileşimi için en yüksek sertlik değeri 1000°C 1saatlik sinterleme şartlarında 1091 HV_{0,05} olarak elde edilirken, CMASB bileşimi için ise en yüksek sertlik değeri 1018 HV_{0,05} olarak 1100°C 1 saatlik sinterleme süresinde elde edilmiştir.

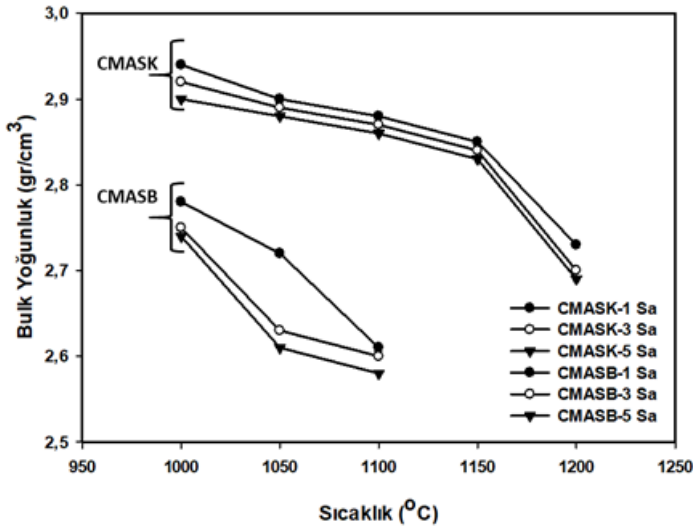
Wiesner ve arkadaşları [11] saf hammaddeler kullanarak ürettikleri CMAS camını öğüttükten sonra yüksek yoğunluk elde etmek için HIP yöntemi ile şekillendirdikleri camları 1,96 N, 2,94 N, 4,9 N ve 9,8 N yükler altında mikrosertlik testine tabi tutmuşlar ve sırasıyla 612, 628, 604 ve 612 Hv olarak sertlikleri belirlemişlerdir [10]. Xiao ve arkadaşlarının [2] yüksek fırın cürufu ve doğal hammadde karışı-

mından ürettikleri, CaO/MgO oranı 5, 9,5 ve 13 olan bileşimlere 760, 800 ve 840°C'lerde ısı işlemler uyguladıktan sonra sertlik ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir. CaO/MgO oranlarına bağlı olarak sıcaklık değişimiyle birlikte en yüksek sıcaklıkta üretilen numunelerin sertlik değerlerinin sırasıyla 952, 1088 ve 1235 Hv olduğunu tespit etmişlerdir [2].



Element	Bileşim Genel	Bileşim 1 Kodlu	Bileşim 2 Kodlu	Bileşim 3Kodlu
O	33,418	29,637	35,608	35,145
Mg	7,478	6,159	9,598	2,998
Al	7,507	2,717	7,212	13,479
Si	27,214	12,644	25,769	27,015
Ca	13,916	4,155	12,197	14,583
Zn	1,901	1,472	0,869	0,837
Zr	5,077	38,171	4,881	2,485
Bi	3,490	5,046	3,866	3,457

Şekil 4. CMASK kodlu 1050°C 1 saat sinterlenen numuneye ait a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-e. sırasıyla 1-3 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve f. Elementel analiz çizelgesi



Şekil 5. CMASK-K ve CMAS-B kodlu malzemelerin sıcaklık ve süreye bağlı bulk yoğunluk değişimleri

Tablo 3. CMASK ve CMASB bileşimlerinin sıcaklık ve süreye bağlı olarak sertlik değişimleri ($HV_{0,05}$)

Sıcaklık (°C)	Süre			
	1	3	5	
CMASK	1000	1091	968	950
	1050	834	854	946
	1100	878	998	850
	1200	813	810	903
CMASB	1000	780	1018	882
	1050	833	994	927
	1100	857	887	902

4. SONUÇLAR

Üretilen CMASK ve CMASB cam-seramiklerin XRD analizleri sonucunda yapıda baskın fazların anortit ($CaAl_2Si_2O_8$) ve diyopsit ($CaMgSi_2O_6$) olduğu tespit edilmiştir. Numunelere uygulanan sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte anortit fazının pik şiddetleri azalırken; diyopsit fazlarının pik şiddetlerinin artış eğiliminde olduğu görülmüştür.

CMAS cam-seramiklerine Arşimet yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen yoğunluk ölçümlerinde en yüksek yoğunluklara 1000°C 1 saat sonrasında ulaşılmıştır. Yapılan yoğunluk ölçümleri artan sıcaklık ve süreye bağlı olarak CMASK için 2,94-2,69 g/cm^3 ve CMASB için 2,78-2,58 g/cm^3 olarak tespit edilmiştir.

CMAS kodlu cam-seramiklerde mikrosertlik değerleri CMASK için 810-1091 $HV_{0,05}$, CMASB için 780-1018 $HV_{0,05}$ olarak tespit edilmiştir. CMAS cam-seramik numunelere ait mikroyapı görüntüleri karşılaştırmalı olarak incelendiğinde genel olarak yapıda siyah renkte görünen kısımların anortit fazı olduğu tespit edilirken; gri renkli tanelerin ise diyopsit olduğu anlaşılmıştır.

Bu çalışmada; $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ cam-seramik sistemine yapılan B_2O_3 katkısının bulk yoğunluğu ve sertlik değerlerinde azalmaya neden olmuştur.

KAYNAKÇA

- J. Partyka, Sitarz, M., Lesniak, M., Gasek, K., Jelen, P., "The effect of SiO_2/Al_2O_3 ratio on the structure and microstructure of glazes from $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO-Na_2O-K_2O$ system", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **134**, 621-630 (2015).
- H. Xiao, Cheng, Y., Yu, L., Liu, H., "A study on the preparation of CMAS glass-ceramics by in situ crystallization", *Material Science and Engineering : A*, **431** (1-2) 191-195 (2006).
- N. Keyvani, Marghussian, V., K., Rezaie, H., R., Kord, M., "Effect of Al_2O_3 Content on Crystallization Behavior, Microstructure, and Mechanical Properties of $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO$ Glass-Ceramics", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **8** (1) 203-213 (2011).
- Khater, G.A., Abdel-Motelib, A., El Manawi, A.W., Abu Safiah, M.O., "Glass-ceramics materials from basaltic Rocks and some industrial waste", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **358** (8) 1128-1134 (2012).
- S.A. Green J.G. Chase, X. Chen, M. Billingham, "Evaluating the augmented reality human - robot collaboration system", *International Journal Intelligent Systems Technologies & Applications*, **8** (1) 130-143 (2010).
- M.G. Rasteiro, Gassman, T., Santos, R., Antunes, E., "Crystalline phase characterization of glass-ceramic glazes", *Ceramics International*, **33** (3) 345-354 (2007).
- Z. Yang, Lin, Q., Lu, S., He, Y., Liao, G., "Effect of CaO/SiO_2 ratio on the preparation and crystallization of glass-ceramics from copper slag", *Ceramics International*, **40** (5) 7297-7305 (2014).
- D. He, Gao, C., Pan, j., Xu, A., "Preparation of glass-ceramics with diopside as the main crystalline phase from low and medium titanium-bearing blast furnace slag", *Ceramics International*, **44**, 1384-1393 (2018).
- H. Gajek, Partyka, J., Kmita, R. A., Gasek, K., "Development of anorthite based White porcelain glaze without $ZrSiO_4$ content", *Ceramics International*, **43** (2) 1703-1709 (2017).
- C.F. Yang, C.M. Cheng, "The influence of B_2O_3 on the sintering of $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ composite glass powder", *Ceramics International*, **25** (4) 383-387 (1999).
- V.L. Wiesner, N.P. Bansal, "Mechanical and thermal properties of calcium-magnesium aluminosilicate (CMAS) glass", *Journal of the European Ceramic Society*, **35** (10) 2907-2914 (2015).