

Yük. Müh./ M. Sc. Engineering Ozan Yazıcı, Doç. Dr./ Assoc. Prof. Dr. Suat Yılmaz (syilmaz@istanbul.edu.tr)
İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul
Istanbul University Faculty of Engineering Metallurgical and Materials Engineering Department, Istanbul

Sol-Jel Yöntemiyle Alümina / $MgAl_2O_4$ -Spinel tozu üretimi ve karakterizasyonu

ÖZET

Alümina / Magnezya-Alumina ($MgAl_2O_4$) spinel karışımı toz malzemeler, alümina zengin spinel malzemeler olarak sağladıkları yüksek kimyasal ve mekanik dayanım özellikleri ile ileri refrakter uygulamalarda tercih edilen ürünlerdir. Bu çalışmada; alümina / MA-spinel karışım tozları, sol-gel metodu ile sentezlenmeye çalışılmıştır. Böhmite sol, alüminyum izopropoksit ($Al(OC_3H_7)_3$) kaynağından elde edilmiştir. Magnezya (MgO) tozları böhmite sol içine katılarak mekanik karıştırıcıda 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Karışım daha sonra $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 8 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş numuneler, sırasıyla 550 , 800 , 1200 ve $1600\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutulmuştur. Son olarak XRD, SEM ve EDS analizleri uygulanarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Production and Characterization of Alumina / $MgAl_2O_4$ - Spinel by Sol-Gel Method

ABSTRACT

Alumina / Magnesia-Alumina ($MgAl_2O_4$) spinel mixture powder materials are products opted for in advanced refractory applications due to the high chemical and mechanical strength properties they provide as alumina rich spinel materials. Alumina / MA-spinel mixture powders were attempted to be synthesized by sol-gel method in this study. Boehmitic sol was derived from Aluminum isopropoxide ($Al(OC_3H_7)_3$). Magnesia (MgO) powders were added into the sol and mixed for two hours in a mechanical mixer. Then the mixture was dried for 8 hours at $120\text{ }^\circ\text{C}$. Dried samples were subjected to heat treatment at 550 , 800 , 1200 and $1600\text{ }^\circ\text{C}$ respectively. Finally, characterization studies were made using XRD, SEM and EDS analyses.

Key words: Sol-Gel, böhmistik sol, MgO, MgAl₂O₄-spinel.

1. GİRİŞ

Alümina ve (MgAl₂O₄) spinelin yüksek ergime sıcaklıkları, kimyasal ataklara karşı yüksek dirençleri ve çok iyi mekanik özelliklerinden dolayı refrakterlik ve yapısal uygulamaları bulunmaktadır [1-2].

Spineller kristalografik açıdan özel bir yapıyı temsil etmektedirler. Bazı oksitler (MgAl₂O₄) gibi spinel yapısında olup AB₂O₄ genel formülüyle gösterilirler. Burada A, +2 değerlikli metal iyonu, B ise +3 değerlikli metal iyonudur. Spinel yapı sekiz

alt hücreden oluşan bir birim hücreye sahiptir. Spinel hücresinde alt hücrelerin her biri bir MgO.Al₂O₃ molekülünden ibarettir. Spinel yapıda oksijen iyonları YMK kafesini oluştururlar ve toplam 32 tane oksijen iyonu bulunmaktadır. A ve B iyonları spinelin cinsine bağlı olarak dört yüzlü (tetrahedral) ve sekiz yüzlü (oktahedral) aralarında bulunurlar. Sekizyüzlü yerlerinin sadece yarısı, dört-yüzlü yerlerin ise 1/8'i işgal edilmiştir. Şekil 1'de verildiği gibi spinel yapısının birim hücresinde sekiz adet MgO.Al₂O₃ molekülü bulunur. Bu yapıda 8 Mg²⁺ iyonu, 8 dörtyüzlü yeri ve 16 Al³⁺ iyonu, 16 sekizyüzlü yeri işgal etmektedir. Magnezya-Alümina spinelinde Mg²⁺ iyonunun koordinasyon sayısı 4, Al³⁺ iyonunun koordinasyon sayısı ise 6'dır [3-6].

Şekil 2'deki MgO-Al₂O₃ ikili faz diagramında görüldüğü gibi MgAl₂O₄ spinelinin stokiometrik bileşimi, %28.2 MgO, %71.8 Al₂O₃'dir. Ergime sıcaklığı ise 2135 °C'dir. Şekil 2'de MgO - Al₂O₃ ikili faz diagramı görülmektedir. [6].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Böhmistik Çözeltinin (Sol) eldesi

Sol-gel yöntemiyle böhmistik solüsyonun hazırlanmasında, kaynak hammaddesi olarak, toz halindeki AIP (alüminyum izopropoksit (Al(OC₃H₇)₃) Aldrich, <ağ.% 98) kullanılmıştır. Bunun için 15:0.1 (saf su : alkoksit) mol oranına göre, 4 boyunlu 1000 ml hacmindeki reaktörde, manyetik karıştırıcı ısıtıcıyla 90 °C'ye ısıtılmış 270 ml saf su içinde 20.4g alüminyum izopropoksit 30 dak. süre ile karıştırılarak çözündürülmüştür. Meydana gelen reaksiyon aşağıdaki gibidir [3-4, 8]:



Key words: Sol-Gel, boehmitic sol, MgO, MgAl₂O₄-spinel.

1. INTRODUCTION

Alumina and (MgAl₂O₄) spinel have refractory and structural applications due to their high melting temperatures, their high strength against chemical attacks and very good mechanical properties [1, 2].

Crystallographically, spinels represent a special configuration. Certain oxides like (MgAl₂O₄) are in spinel configuration and are represented by the overall formula AB₂O₄. Here, A is a metal ion with +2 valence and B is a metal ion with +3 valence. Spinel has a

unit cell comprising eight sub-cells. Each sub-cell in the spinel cell is a MgO.Al₂O₃ molecule. Since each sub-unit has a MgO.Al₂O₃ molecule and each molecule has seven ions, then there will be 7x8=56 ions in each cell [4-6]. In spinel configuration, Oxygen ions form the YMK lattice with 32 Oxygen ions in total. Depending on the type of spinel, A and B ions are in the tetrahedral and octahedral interface. In the spinel configuration, there are 64 tetrahedral spaces and 32 octahedral spaces. Only

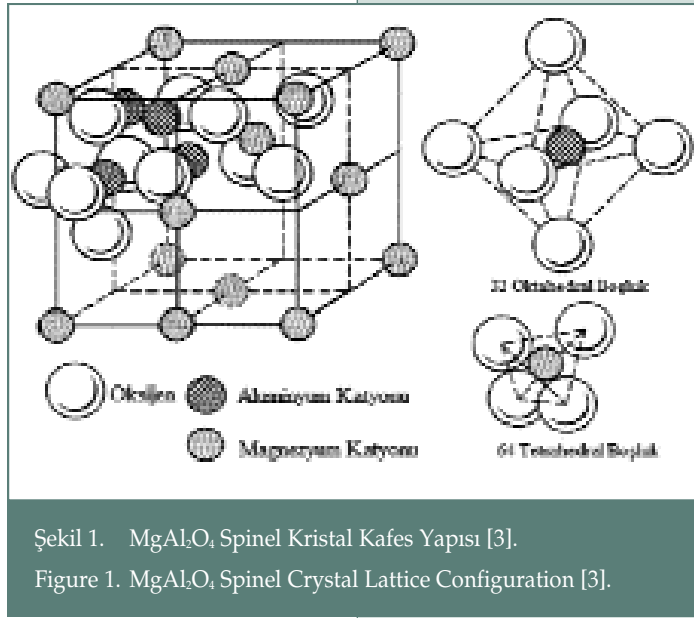
one half of the octahedral locations and 1/8 of the tetrahedral spaces are occupied [3-6]. As shown in Figure 1, there are eight MgO.Al₂O₃ molecules in the unit cell of the spinel configuration. In this configuration, 8 Mg²⁺ ions occupy 8 tetrahedral locations and 16 Al³⁺ ions occupy 16 octahedral locations. In the magnesia-alumina spinel, the coordination number of Mg²⁺ ion is 4 and the coordination number of Al³⁺ ion is 6 [3-5].

As shown in the MgO-Al₂O₃ dual phase diagram in Figure 2, the stoichiometric composition of MgAl₂O₄ spinel is 28.2 % MgO and 71.8 % Al₂O₃. The melting temperature is 2135 °C. The dual phase diagram of MgO - Al₂O₃ is shown in Figure 2 [6].

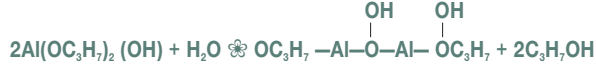
2. EXPERIMENTS

2.1 Preparation of boehmitic solution

In preparation of boehmitic solution by sol-gel method, powder form AIP (aluminum iso-propoxide (Al(OC₃H₇)₃) Aldrich, < 98 percent)) alc oxide was used as starting raw material. For this purpose, 20.4 g aluminum isopropoxide was dissolved mixing for 30 minutes in 270 ml distilled water heated to 90 °C by magnetic agitator in a 4-neck 1000 ml reactor based on 15:0,1 (distilled water: aluminum iso-propoxide (Al(OC₃H₇)₃) mole ratio. The derived reaction is as follows [3, 4, 8]:



Peptizleşmenin gerçekleşmesi için % 10'luk seyreltilen HCl (Merck, % 37) ilave edilmiş ve pH=2.3'e ayarlanmıştır. Ardından sol, 1 saat süre ile karıştırılmıştır [3-4]. Peptizasyon aşamasının kimyasal reaksiyonu şu şekilde gerçekleşmektedir:



Bu şekilde böhmitik (AlOOH) sol hazırlanmıştır.

2.2 Böhmik Sol - MgO Karışımının hazırlanması

Magnezya-Alümina spinel üretimi için böhmik sol içine serbest magnezya (MgO) tozu katılmasıyla hazırlanan sıvı-katı karışımı ile çalışmalar sürdürülmüştür. Deneyde kullanılan MgO tozu, Kütahya-Kümaş Manzyet A.Ş.'den temin edilen <63 mm tane iriliğindeki sinter MgO (KM special fine) ürünüdür.

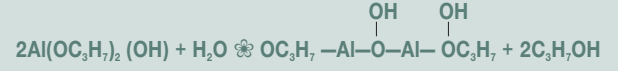
Stokiyometrik spinelin yapısı; %78 Al₂O₃ ve %28 MgO'dan oluşmaktadır. Bu yaklaşıma uygun olarak, böhmik sol içerisine, ~0.25 mol MgO tozu ilave edilerek 2 saat mekanik karıştırma gerçekleştirilmiştir. Bu karışım, jelleşmesi için etüvde 120 °C'de 8 saat bekletilmiş ve sonra 2 °C/dak ısıtma hızıyla Nabertherm markalı ısıtma kontrollü fırında 550 °C'ye ısıtılarak bu sıcaklıkta 3 saat tutulmuştur. En son olarak elde edilen numune dört parçaya ayrılarak Nabertherm markalı ısıtma kontrollü fırında 550, 800, 1200 ve 1600 °C sıcaklıklarda 1 saat ısıtma tabi tutulmuştur.

2.3 Karakterizasyon Çalışmaları

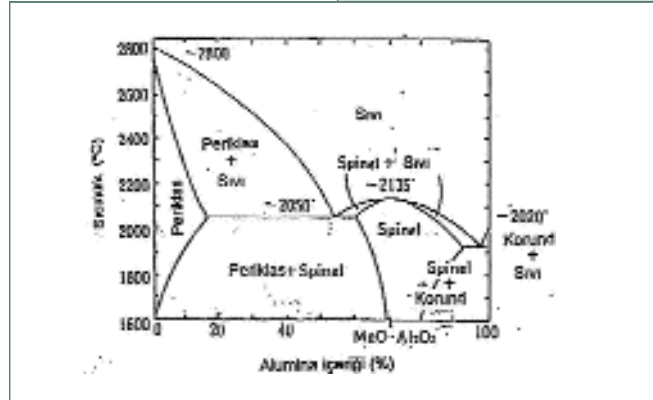
Sol-Jel yöntemiyle sentezlenmiş ve sırasıyla 550-800-1200 ve 1600 °C sıcaklıklarında ısıtma tabi tutulmuş numunelere uygulanan XRD analizleri, Cu - K α monokromatik ışınımı kullanılarak Rigaku D/Max - 2200 / PC marka cihazda gerçekleştirilmiştir (Şekil 3).

1600 °C'de ısıtma tabi tutulmuş toz numunesine taramalı elektron mikroskobu (SEM, Jeol 5600) ve elektron dağılımı spektroskopisi (EDS, I-XRF Systems model 550i) analizleri yapı-

To achieve peptizing HCl diluted to 10 percent (Merck, 37 percent) was added and pH was set to 2.3. Subsequently, sol was mixed for 1 hour [3, 4]. The chemical reaction of the peptization takes place as follows:

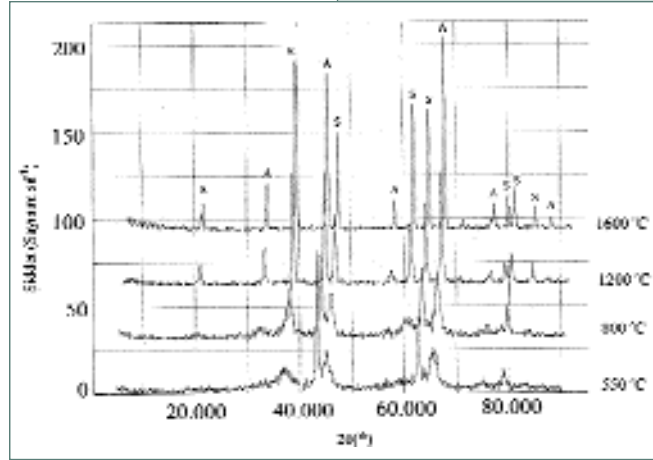


Hence, boehmite (AlOOH) sol was prepared.



Şekil 2. MgO - Al₂O₃ ikili denge diyagramı [5].

Figure 2. MgO - Al₂O₃ dual equilibrium diagram [5].



Şekil 3. 550, 800, 1200 ve 1600 °C de 1 saat beklemiş numunelerin XRD sonuçları. PDF-No. 88-8269 Alümina (A), PDF-No. 21-1152 MgAl₂O₄-Spinel (S)

Figure 3. XRD results of specimens dwelled for 1 hour at 550, 800, 1200 and 1600 °C PDF-No. 88-8269 Alumina (A), PDF-No. 21-1152 MgAl₂O₄-Spinel (S)

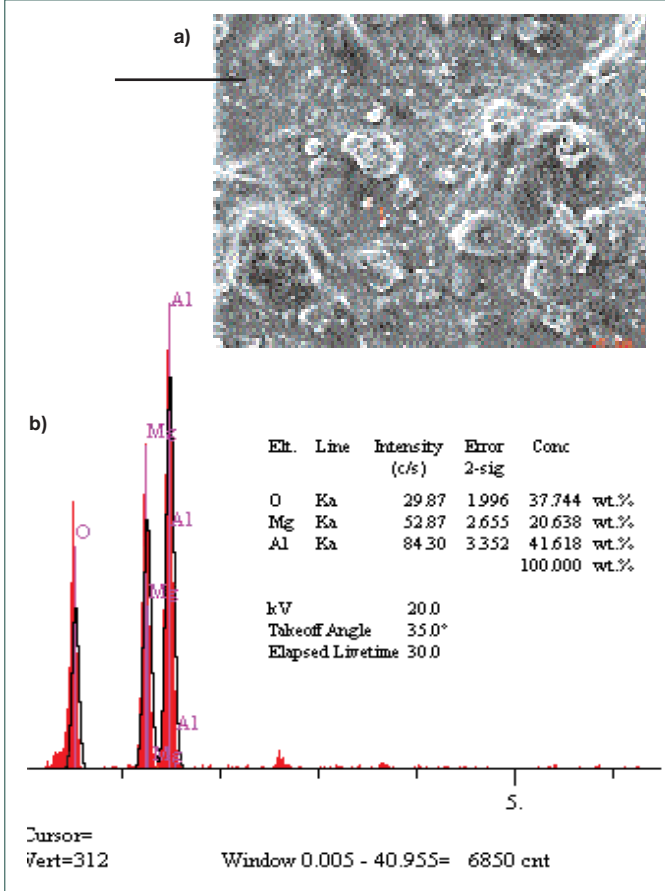
2.2 Preparation of Boehmitic Sol - MgO mixture

For producing Magnesia-Alumina spinel, studies were continued with the liquid-solid mixture prepared by adding free magnesia (MgO) salt in boehmite sol. The MgO powder used in the test is < 63 m grain size sinter MgO (KM special fine) obtained from Kütahya-Kümaş Manzyet A.Ş.

The configuration of stoichiometric spinel comprises 78 percent Al₂O₃ and 28 percent MgO. In line with this approach, ~0.25 mol MgO powder was added into boehmite sol and mixed mechanically for 2 hours. This mixture was dwelled for 8 hours at 120 °C in a drying oven for gelling and subsequently, was heated up to 550 °C in a Nabertherm brand heat controlled kiln at a rate of 2 °C/min. Finally, the obtained specimen was divided into four parts and subjected to heat treatment for one hour at 550, 800, 1200 and 1600 °C in a Nabertherm brand heat controlled kiln.

2.3 Characterization Works

The XRD analyses apply to specimens synthesized by Sol-Gel method and heat treated at 550-800-1200 and 1600 °C temperatures were carried out in a Rigaku D/Max - 2200 / PC brand device using Cu - K α monochromatic radiation. Scanned electron microscope (SEM, Jeol 5600) and EDS-electron dispersive spectroscopy, I-XRF Systems model 550i analyses were performed on the powder specimen heat treated at 1600 °C and micro structure analysis were carried out (Figure 4 and 5).



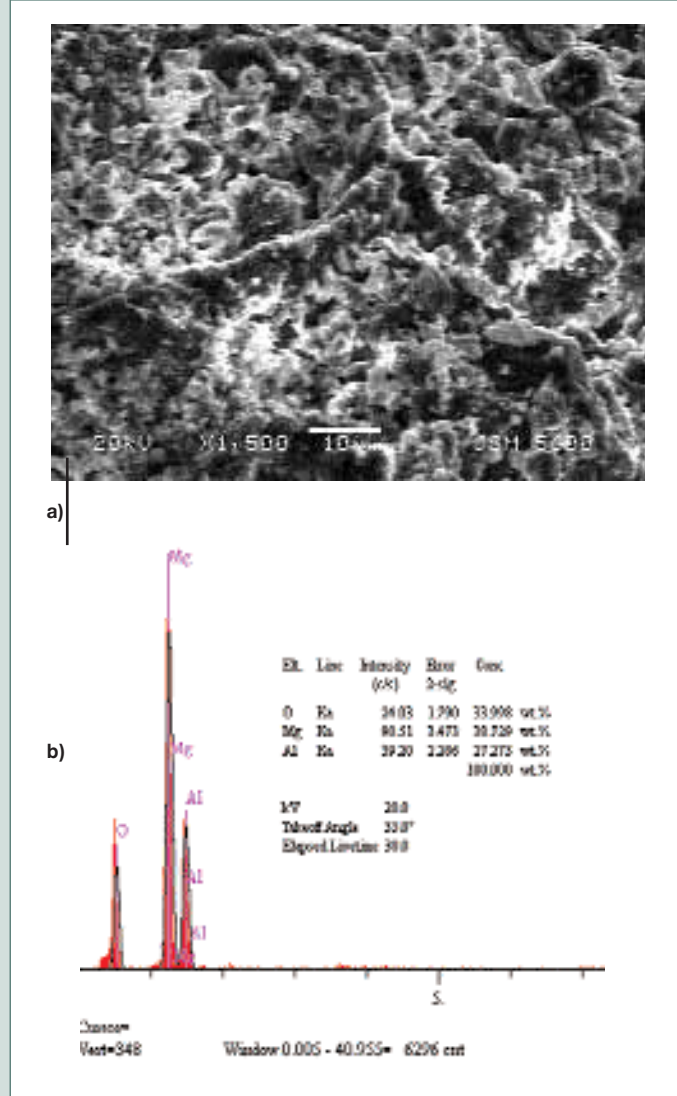
Şekil 4a ve b. 550 °C'de 3 saat ısıtılmış $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{MgAl}_2\text{O}_4$ -spinel karışımına ait SEM görüntüsü (1.500x) ve Spinel bölgesinden alınan EDS analizi.

Figure 4a and b. SEM image (1.500x) of $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{MgAl}_2\text{O}_4$ -spinel mixture heat treated for 3 hours at 550 °C and EDS analysis obtained from Spinel zone

arak mikro yapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4 ve 5).

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu için yapılan XRD analizi sonuçları, Şekil 3'te verilmiştir. Piklerin üst üste binerek görülmesinin engellenmemesi için şekle perspektif kazandırılmıştır. Sonuçlara bakıldığında her sıcaklıkta MgAl_2O_4 -spinelinin oluştuğu belirlenmiştir. Spinelin yanı sıra alüminanın da varlığı tespit edilmiştir. Literatürde de benzer bulgulara rastlanmıştır [9]. Artan sıcaklıklarda spinel piklerinin daha da belirginleştiği böylece ısıtılma sıcaklığı arttıkça MgAl_2O_4 spinel fazının güçlendiği görülmektedir. 550 °C'de gerek alümina gerekse MA-spinel pikleri, henüz kristal yapılar tam oluşmadığından ve sistemde amorf yapı bulunduğu için daha zayıftır. 1200 ve 1600 °C gibi yüksek sıcaklıklarda ise kristal yapılar, artık daha net bir şekilde görülebilmektedir. Isıtılma sıcaklığının artmasının α - Al_2O_3 ve MgAl_2O_4 -spinel kristal yapılarının daha iyi oluşmasına katkısı bulunmaktadır. Alümina ve Spinel, refrakter hammaddesi olarak kullanılan ürünlerdir. Refrakterler, yüksek sıcaklıklarda kullanıldığından hammaddenin kullanım sırasında nihai reaksi-



Şekil 5a ve b. 1600 °C'de 1 saat ısıtılmış $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{MgAl}_2\text{O}_4$ -spinel karışımına ait SEM görüntüsü (1.500x) ve Spinel bölgesinden alınan EDS analizi.

Figure 5a and b. SEM image (1.500x) of $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{MgAl}_2\text{O}_4$ -spinel mixture heat treated for 1 hour at 1600 °C and EDS analysis obtained from Spinel zone

3. RESULTS AND DISCUSSION

The results of the XRD analyses performed for characterization of derived products are given in Figure 3. A perspective was given to the figure so that peaks will not overlap, preventing visibility. From the results, it was determined that the MgAl_2O_4 -spinel was formed at every temperature. The presence of alumina was also detected in addition to spinel. There are similar findings in literature as well [9]. It is observed that at increasing temperatures, spinel peaks become more visible; hence, the MgAl_2O_4 spinel phase is strengthened as the heat treatment temperature increases. At 550 °C, both alumina and also MA-spinel peaks are weaker since crystal structures can not yet be fully formed and there are amorphous structures in the system. At higher temperatures like 1200 and 1600 °C, crystal structures become visible more clearly. Increase in the heat treatment temperature contributes to better formation of the α - Al_2O_3

yonlarını tamamlaması (in-situ reaksiyonlar) prosesin ekonomik olmasına katkı sağlar. Bu durumda; 550 °C'de elde edilen ürünün tercih edilmesi, refrakter bileşimine girdikten sonra kullanılacağı yüksek sıcaklıkta ilgili reaksiyonlarını tamamlayarak - 1200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda elde edilebilecek yapılara ulaşılacağı için- pratik uygulama açısından ekonomik bir çözüm olacaktır.

Çalışmadan elde edilen ürüne alümina zengin spinel (alumina rich spinel) denilebilir. Almasis'in AR90 kalitesindeki ticari ürünü, alumina zengin spinel hammaddesinin kodu olarak ifade edilmektedir.

550 ve 1600 °C'de ısıtılma işlem görmüş numunelerin SEM-EDS analizleri, Şekil 4 ve Şekil 5'te verilmiştir. Görüldüğü gibi her iki ısıtılma işlem sıcaklığı sonrasında spinel yapısının elde edilebildiği belirlenmiştir. EDS sonuçlarından da anlaşıldığı üzere 1600 °C'de, 550 °C'ye göre daha yüksek oranda spinel varlığı tespit edilmiştir.

4. SONUÇLAR

Refrakterlik açısından alümina-spinel ya da alümina zengin spinel hammaddesi önemli bir üründür. Sol-Jel tekniği kullanılarak yukarıda açıklandığı gibi alümina-spinel tozu elde edilebilmektedir. 1600 °C' deki ısıtılma işlem sonucu spinel fazı, 550 °C'de üretilmiş olana göre daha güçlüdür. ısıtılma işlem sıcaklığının artırılması, spinel fazın oluşumunu desteklemektedir. Ancak yüksek sıcaklıkların üretim maliyetlerini arttıracığı ve bu ürünün yüksek sıcaklıklarda kullanılacağı düşünüldüğünde 550 °C'deki üretimin daha ekonomik olacağı göz önüne alınmalıdır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK 106M318 projesi tarafından desteklenmiştir. Aynı zamanda çalışma, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne bağlı olarak tamamlanmış yüksek lisans tezinin bir bölümünü kapsamaktadır.

and MgAl₂O₄-spinel crystal structures. Alumina and spinel are products used as refractory raw materials. Since refractories are used at high temperatures, if the raw material has completed its in situ reactions during use, then the process becomes more economical. Therefore, if the product derived at 550 °C is chosen, then since it will complete the applicable reactions at the high temperature where it will be used after it is introduced into the refractory composition, reaching structures which may be derived at temperatures over 1200 °C, this will be an economical solution in terms of practical use.

The product derived from the study may be called alumina rich spinel. The commercial product of Almasis in AR90 quality is used as the code for alumina rich spinel raw material.

SEM-EDS analyses of specimens heat treated at 550 °C and 1600 °C are given in Figure 4 and Figure 5. As observed, it was determined that the spinel composition may be obtained after either heat treatment temperatures. As inferred from EDS results, the presence of spinel at a higher rate compared to 550 °C was determined at 1600 °C.

4. CONCLUSION

In terms of refractoriness, alumina-spinel or alumina rich spinel raw material is an important product. Alumina-spinel powder may be derived as explained above using the Sol-Gel technique. The spinel phase as a result of the heat treatment at 1600 °C is more powerful than that produced at 550 °C. Increasing the heat treatment temperature supports formation of the spinel phase. However, considering that increased temperature will boost production costs, it can be said that production at 550 °C will be more economical.

ACKNOWLEDGEMENT

This study was supported by TÜBİTAK 106M318 project. At the same time, the study is part of a Master's Thesis completed at Istanbul University Sciences Institute.

Kaynaklar /Bibliography

1. J. Parmentier, M.R. Plouet, S. Vilminot, *Mater. Res. Bull.*, 33(1998) 1717
2. T. Shiono, K. Shiono, K. Miyamoto, G. Pezotti, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 1
3. W.D. Kingery, H.K. Bowen. D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, 1976, ISBN 0-471-47860-1.
4. W.F. Smith, *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*, Literatür Yayıncılık, 2001, ISBN: 975 8431-03-X.
5. O. Yazıcı, *Sol-Jel Yöntemiyle Üretilmiş Spinel Katkılı Düşük Çimentolu Alüminalı Refrakterlerin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 2008.
6. G. Wulfsberg, *Inorganic Chemistry*, University Science Books, 2000
7. F. Ryskewitch, D. Richerdson, *Oxide ceramics*, Academic Press 1985
8. J.K. Krebs, *Luminescent Properties of Trivalent Ytterbium Ions in Sol-Gel Produced Alumina*, Ph.D. Thesis, The University of Georgia, 2000
9. F. Oksuzomer, S.N. Koc, I. Boz, M.A. Gurkaynak, *Key Eng Mat*, 264-268 (2004) 367-371