

Kordiyerit esaslı silisyum karbür katkılı köpük filtrelerin karakterizasyonu ve bazı mekanik özelliklerinin belirlenmesi

Characterization and determination of certain mechanical properties of cordierite based silicon carbide added foam filters

ÖZET

Bu çalışmada kordiyerit esaslı silisyum karbür katkılı seramik köpük filtre malzemelerin üretimi, karakterizasyonu ve bazı mekanik özelliklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Magnezya, Kaolen, Kuvars ve SiC hammadde karışımlarından hazırlanan seramik solüsyonlar replikasyon yöntemiyle ve akabinde spray tekniği ile şekillendirilmiş ve 1350 °C'de 1 saat süre ile sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası elde edilen nihai ürünler fiziksel, mekanik testler ve XRD, SEM analizleri ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kordiyerit Köpük Filtre, Replikasyon Yöntemi, SiC

GİRİŞ

Gözenekli seramikler şekillerine göre iki genel kategoride sınıflandırılabilir. Bunlar bal peteği şekilli (honeycomb) seramikler ve köpük (foam) seramiklerdir. Köpük seramikler birbirleriyle temas halindeki açık boşlukların sürekli bir seramik bağ ile bağlanmasından oluşan üç boyutlu gözenekli malzemelerdir. Bal peteği şekilli seramikler ise presleme ya da ekstrüzyon yöntemiyle üretilen iki boyutlu gözenekli malzemelerdir. Köpük seramikler üretim yöntemlerine göre açık ya da kapalı gözenek yapılarında elde edilmektedir. Uygulama alanları da bu gözenek yapılarına bağlı olarak değişmektedir [1,2].

ABSTRACT

In this study, it was aimed at producing characterization and determination of certain mechanical properties of cordierite based silicon carbide added ceramic foam filter materials. Ceramic solutions prepared from mixtures of Magnesia, Kaolen, Quartz and SiC were shaped by replication technique and subsequently by spray technique and sinterized for one hour at 1350 °C. The end products obtained after sintering were characterized by physical and mechanical tests and XRD and SEM analyses.

Key Words: Cordierite Foam Filter, Replication Technique, SiC

PREAMBLE

Porous ceramics may be classified in two general categories depending on their shapes. These are honeycomb ceramics and foam ceramics. Foam ceramics are three dimensional porous materials formed by connection of open void in contact with each other by a continuous ceramic bond. Honeycomb formed ceramics, on the other hand, are two-dimensional porous materials produced by pressing or extrusion techniques. Foam ceramics are derived in open or closed porous structures based on the production technique. Fields of application vary depending on these pore configurations [1,2].

Tablo 1. Köpük seramiklerin uygulama alanları (2)

Açık Gözenekli	Kapalı Gözenekli
Sıvı Metal Filtreleri	Hafif sandviç panelleri
Gaz Filtreleri	Fırın yardımcı malzemeleri
Katalizör taşıyıcısı	Termal yalıtım malzemeleri
Gözenekli yanma hücreleri	Isıtıcı elemanlar
Kemik yerini alan malzemeler	Darbe absorblayıcıları
Kompozit matris yapıları olarak	

Avrupa'da, otomotiv endüstrisinde sıvı metal filtreleri olarak araç başına ortalama 4,5 filtre kullanılmaktadır. Bu oran Ferrari firmasında araç başına 70 filtreye kadar ulaşmaktadır. Demir metalinin filtrasyonunda 140 milyon filtre/yıl, alüminyum dökümde 20 milyon filtre /yıl ve çelik dökümde 2 milyon filtre/yıl olmak üzere filtre malzemesi olarak gözenekli seramiklerin kullanımı pazar payı yılda yüzde 3,5 oranında artarak devam etmektedir [3]. Ülkemizde de yabancı ve yerli

otomotiv endüstrisini besleyen yan sanayide döküm üretim tonajları her geçen yıl artmakta, buna paralel olarak sıvı metal filtre tüketimi de artmaktadır.

Köpük seramik üretim yöntemlerinin başlıcaları; polimer sünger metodu (replikasyon yöntemi), direk köpükleştirme ve karbon preformların CVD/CVI (Chemical Vapour Deposition/Chemical Vapour Infiltration) yöntemleriyle kaplanmasıdır [1,2]. Günümüzde köpük seramiklerin üretiminde en yaygın olarak kullanılan yöntem replikasyon prosesisidir. Proses akım şeması Şekil 1'de verildiği gibidir.

Köpük seramik malzeme üretiminde seramik malzemenin seçimi teknik ve ticari nedenlere dayanmaktadır. Kordiyerit, sahip olduğu düşük termal genişleme katsayısı, yeterli termal iletkenlik ve mükemmel termal sok dayanımından dolayı tercih edilmektedir. Düşük maliyetli olması, kolaylıkla elde edilebilmesi ve malzemeye dönüştürülebilmesi özellikle otomobil motorlarında katalizör destekleyici olarak kullanımında tatmin edici özellikler sağlamaktadır [4].

2.DENEYSEL CALIŞMALAR

2.1. Reçete Oluşturma

Kordiyerit esaslı köpük seramik filtre üretiminde iskelet yapıyı teşkil edecek polimer malzemesi olarak Arslan Sünger A.Ş.'den temin edilen 20 PPI (inch başına düşen por) gözenek yoğunluğundaki poliüretan süngerler kullanılmıştır. Seramik yapıyı teşkil edecek kordiyerit fazın eldesi için MgO kaynağı olarak Sinter Magnezya, Al₂O₃ kaynağı olarak Al₂O₃ ve SiO₂'yi aynı anda bileşiminde bulunduran Kaolen ve SiO₂ kaynağı olarak da Kuvars hammaddeleri kullanılmıştır. Hammaddeler 63 mikron altı inceliğe kadar seramik bilyalı değirmende öğütülerek kordiyeritin kimyasal formülündeki (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂) stokiometriye uygun olarak karıştırılmıştır. Ha-

Table 1. Fields of application of foam ceramics (2)

Open Pore	Closed Pore
Liquid metal filters	Light sandwich panels
Gas filters	Kiln auxiliary materials
Catalyst carriers	Thermal insulators
Porous combustion chambers	Heating elements
Bone replacements	Impact absorbers
As composite matrix structure	

In Europe, 4.5 filters are used per vehicle as liquid metal filters in the automotive industry. This ratio goes up to 70 filters per vehicle in the firm Ferrari. The use of porous ceramics as filter materials is growing at the rate of 3.5 percent a year in filtration of ferrous metals as 140 million filter/year and in aluminum casting, 20 million filters a year and in steel casting, 2 million filters/year [3]. In our country, too, the casting production tonnage in the suppliers

industry feeding the international and local automotive industry is increasing each year and the consumption of liquid metal filters is also growing in parallel with it.

The main production methods for foam ceramics are the polymer sponge method (replication method), direct foaming and coating of carbon preforms by CVD/CVI

(Chemical Vapour Deposition/Chemical Vapor Infiltration) techniques [1,2]. Presently, the most widely used technique in production of foam ceramics is the replication process. Process flowchart is as shown in Figure 1.

The selection of the ceramic material in production of foam ceramics is based on technical and commercial considerations. Cordiorite is preferred due to its low thermal expansion coefficient, its adequate thermal conductivity and perfect thermal shock strength. Its low cost, easy derivation and easy transformation into material brings satisfying characteristics in its use as catalyst supporter especially in automotive engines [4].

2. EXPERIMENTAL STUDIES

2.1. Formation of Recipe

As the polymer to constitute the frame in production of cordiorite based foam ceramic filters, polyurethane sponges with 20 PPI porosity obtained from Arslan Sünger A.Ş. were used. As source of MgO to derive the cordiorite base to constitute the ceramic configuration, sinter magnesia as source of Al₂O₃ Kaolen which accommodates Al₂O₃ and SiO₂ simultaneously in its composition and as SiO₂ source, quartz were used as raw materials. Such raw materials were ground in a mill with ceramic balls down to under 63 micron fineness and mixed with the stoichiometry in the chemical formula of cordiorite (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂). In all mix-

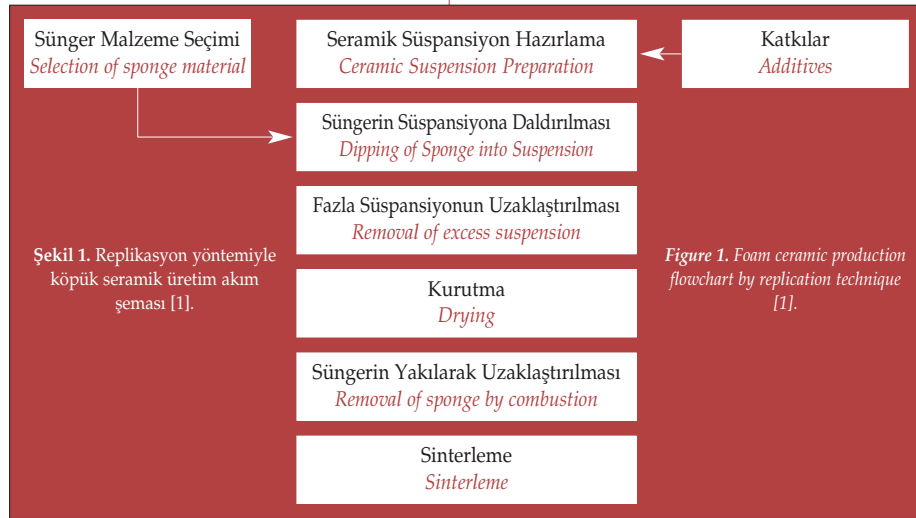


Figure 1. Foam ceramic production flowchart by replication technique [1].

zırlanan tüm karışımlarda $MgO:Al_2O_3:SiO_2$ mol oranları ağırlıkça 13,7:34,9:51,4 olacak şekilde ayarlanmıştır. Ayrıca nihai ürün özelliklerine etkisini incelemek amacıyla 10 mikron incelikte tane boyutuna sahip SiC ağırlıkça yüzde 10, 20, 30, 40, 50 şeklinde artan oranlarda kordiyerit karışımına ilave edilerek katkılı reçeteler oluşturulmuştur. Kullanılan hammadde kimyasal analizleri ile bu hammadde karışımlarından hazırlanan reçeteler Tablo 1 ve 2'de verilmiştir.

tures prepared, $MgO:Al_2O_3:SiO_2$ mole ratios were set for 13,7:34,9:51,4 by weight. Also, recipes with additives were formed adding SiC of 10 micron grain size to the cordiorite mixture in increasing ratios of 10, 20, 30, 40 and 50 percent by weight to examine their effect on the properties of the end product. The chemical analysis of used raw materials and recipes prepared from such raw material mixtures are given in Table 1 and 2.

Tablo 1. Hammaddelerin kimyasal analizi (2) (Ağırlıkça %)

Table 1. Chemical analysis of raw materials (By weight %)

Hammaddeler Raw materials	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	A.Z
Magnezya <i>Magnesia</i>	96,47	0,33	0,97	1,46	-	0,48	-	-	0,29
Kaolen <i>Kaolin</i>	0,28	36,83	48,34	0,08	0,04	0,70	1,86	0,04	12,14
Kuvars <i>Quartz</i>	-	-	99	-	-	-	-	-	-

Tablo 2. Kordiyerit köpük filtre üretimi için hazırlanan karışımlar.
Table 2. Mixtures prepared for production of cordiorite foam filter

Hammaddeler Raw materials	Karışım Oranları (Ağırlıkça %) Mix ratios (By weight %)					
	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
Kaolen <i>Kaolin</i>	82.91	74.62	66.33	58.04	49.75	41.46
Magnezya <i>Magnesia</i>	12.20	10.98	9.76	8.54	7.32	6.10
Kuvars <i>Quartz</i>	4.89	4.40	3.91	3.42	2.93	2.45
SiC	0	10	20	30	40	50

2.2. Şekillendirme

Literatürde seramik köpük filtre üretimiyle ilgili yapılmış çalışmalarda seramik çamur içerisindeki katı madde miktarının büyük önem arz ettiği deney sonuçlarından anlaşılmıştır. Kordiyerit ve SiC esaslı filtre malzemesi üretiminde seramik çamurdaki katı madde miktarı arttığında mukavemet değerlerinin önemli derecede arttığı görülmüştür [4,5]. Bu bulgulardan yola çıkarak replikasyon yöntemiyle polimer sünger yüzeyine kaplanacak en yüksek katı madde içerikli seramik solüsyon eldesi için Tablo 2'de verilen hammadde karışımları farklı katı/su oranlarında karıştırılarak sulu solüsyonlar haline getirilmiştir. C₀ kodlu reçetede hammaddelelerden en yüksek katı içerikli akışkan solüsyon yüzde 58 katı yüzde 42 su karışımında ve yüzde 0,6 oranında Darvan-821A dispersant ilavesi ile hazırlanmıştır. SiC katkısı yapılarak hazırlanan yüzde 58 katı içerikli solüsyonlarda artan SiC katkısıyla birlikte akışkanlığın arttığı gözlemlenmiştir. Akışkanlıktaki bu artışın, bu solüsyonlardan hazırlanan numunelerde kaplama kalınlığının azalmasına neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle SiC katkılı tüm solüsyonlarda kaplamanın gerçekleştirilebileceği en yüksek katı madde oranları belirlenerek solüsyonlar hazırlanmış ve daldırma yöntemi ile polimer sünger üzerine kaplama yapılarak filtre numuneleri elde edilmiştir. Kaplama kalınlığını arttırmak amacıyla aynı reçetelerden hazırlanan ilk kaplamaya göre daha akışkan solüsyonlarla spray tekniği ile ikinci kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Daldırma ve spray kaplama için belirlenen en yüksek katı içerikli solüsyonların yüzde katı oranları Tablo 3'de verilmiştir.

2.2. Shaping

It was established from test results that the quantity of solid matter in the ceramic clay was of great significance in studies made relating to ceramic foam filter production in literature. It was observed that in production of cordiorite and SiC based filter materials, strength increased significantly as the quantity of solid matter in ceramic clay increased [4,5]. Based on these findings, to derive a ceramic solution with highest solid matter content to be coated on the polymer sponge surface by replication technique, the raw material mixes given in Table 2 were mixed at different solid/water ratios and were turned into slurry solutions. The fluid solution of solid matter content out of the raw materials in the recipe coded C₀ was prepared 58 percent solidx42 percent water mix with addition of 0,6 percent Darvan-821A dispersant. It was observed that fluidity increased with increasing SiC content in solutions of 58 percent solid matter content prepared adding SiC. It was observed that this increase in fluidity caused a decrease in the thickness of coating in specimens prepared from these solutions. Therefore, solutions were prepared determining the highest solid matter ratios on which coating could be achieved in all solutions with SiC additive and filter specimens were obtained by coating on polymer sponge by the dipping technique. The second coating process was achieved by the spray technique in solutions which are more fluid compared to the first coating, prepared from the same recipes to increase the thickness of the coating. The percentage solid matter ratios of solutions with highest solid matter content determined for dipping and spray coating are given in Table 3.

Tablo 3. Daldırma ve spray kaplama solüsyonlarının % katı oranları.
Table 3. Percent solid matter ratios of dipped and spray coating solutions

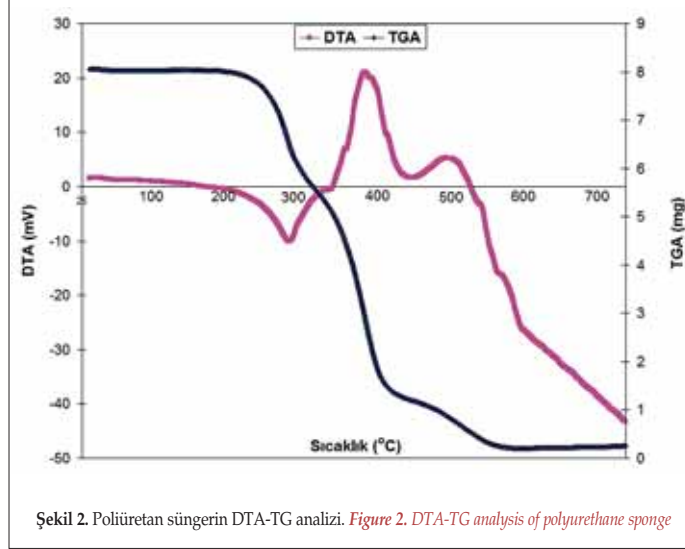
Solüsyon Solutions	Solüsyondaki % Katı Oranları % solid matter ratio in solution	
	1. Kaplama (Daldırma) 1. Coating (Dip)	2. Kaplama (Spray) 2. Coating (Spray)
C ₀	58.01	40.00
C ₁	62.25	42.50
C ₂	65.00	45.00
C ₃	66.41	47.50
C ₄	68.13	50.00
C ₅	71.52	52.50

2.1.3. Sinterleme

Sinterleme prosesinde poliüretan süngerin seramik yapıyı tahrip etmeden yapıdan uzaklaştırılması için uygulanacak ısıtma rejiminin belirlenmesinde Shimadzu marka DTG-60H model DTA cihazında yapılan DTA-TG analizindeki veriler dikkate alınmıştır (Şekil 2).

DTA analizinde reaksiyonların 220 °C'de başlayıp 600 °C'e kadar devam ettiği ve 400 °C civarında süngerin oksijen ile yanma reaksiyonu neticesinde en fazla ağırlık kaybının gerçekleştiği TGA analizi ile tespit edilmiştir. Bu verilerden polimer esaslı süngerin yapıyı tahrip etmeden uzaklaştırılması için söz konusu sıcaklıklarda yavaş ısıtma hızıyla ısıtılması gerektiği düşünülmüştür.

Sinterleme işlemleri seramik tüplü Protherm marka PTF 14 model fırında 1°C/dk ısıtma hızında 600 °C'ye kadar, 5°C/dk ısıtma hızında 1350 °C'ye kadar ısıtılarak ve bu sıcaklıkta 1 saat süre bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sonrası elde edilen nihai ürünler (Şekil 3) karakterizasyon testlerine tabi tutularak özellikleri karşılaştırmalı olarak irdelenmiştir.



Şekil 2. Poliüretan süngerin DTA-TG analizi. Figure 2. DTA-TG analysis of polyurethane sponge

2.1.3. Sintering

In determining the heating regime to be implemented to remove the polyurethane sponge from the structure without destroying the ceramic structure in the sintering process, the data in the DTA-TG analysis carried out in the Shimadzu brand DTG-60H model DTA device were taken into consideration (Figure 2).

It was determined that in DTA analysis, reactions started at 220 °C and continued until 600 °C and at about 400 °C, the highest loss of weight occurred due to the combustion reaction with oxygen, of

sponge by TGA analysis. From these data, it was concluded that to remove the polymer based sponge without destroying the structure, it should be heated at a slow heating rate at the said temperatures.

Sintering processes were carried out by heating in ceramic tube Protherm brand PTF 14 model kiln at 1°C/min. heating temperature up to 600 °C and at 5°C/min. heating rate up to 1350 °C and dwelling for one hour at this temperature. The end products obtained after sintering (Figure 3) were subjected to characterization tests and their properties were discussed comparatively.

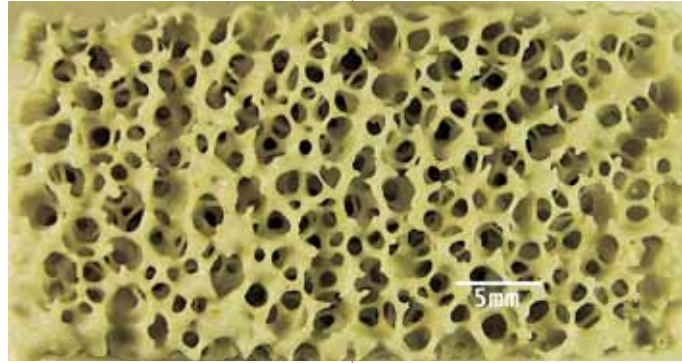


Figure 3. Post sintering look of C₀ cordierite based filter specimen

Şekil 3. C₀ kodlu kordiyerit esaslı filtre numunenin sinterleme sonrası görüntüsü.

2.1.4. Karakterizasyon

Kordiyerit esaslı köpük filtre numuneleri üzerinde küçülme, bulk ve gerçek yoğunluk, üç nokta eğme ve basma mukavemeti testleri, XRD ve SEM analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bütün fiziksel ve mekanik testlerde her seriye ait 5'er adet numune kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar 5 değer in ortalaması olarak standart sapmaları ile birlikte Tablo 4'de verilmiştir.

2.1.4. Characterization

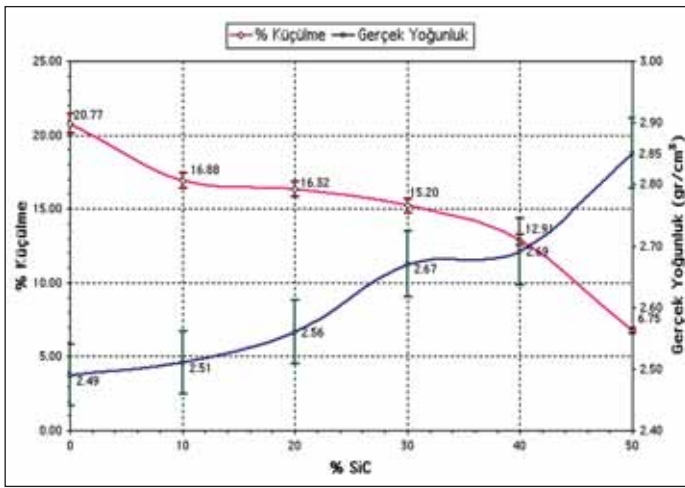
Reduction, bulk and actual density, three point bending and compression strength tests, XRD and SEM analysis and characterization studies were carried out on the cordierite based foam filter specimens. Five specimens from each series each were used for all physical and mechanical tests. Derived results are given in Table 4 as the average of 5 figures with standard deviations.

Tablo 4. Kordiyerit esaslı numunelerin karakterizasyon test sonuçları. Table 4. Characterization test results of cordierite based specimens.

Numune Specimen	Küçülme Shrinkage (%)	Yoğunluk Bulk Density (g/cm ³)	Gerçek Yoğunluk True Density (g/cm ³)	Eğme Mukavemeti Bending Strength (MPa)	Basma Mukavemeti Compression Strength (MPa)
C ₀	20.77 ± 0.60	0.47 ± 0.005	2.49 ± 0.28	0.40 ± 0.10	0.27 ± 0.06
C ₁	16.88 ± 0.53	0.48 ± 0.003	2.51 ± 0.14	0.61 ± 0.12	0.50 ± 0.09
C ₂	16.32 ± 0.96	0.42 ± 0.004	2.56 ± 0.38	0.44 ± 0.10	0.26 ± 0.09
C ₃	15.20 ± 1.06	0.44 ± 0.010	2.67 ± 1.10	0.43 ± 0.15	0.30 ± 0.12
C ₄	12.91 ± 1.10	0.42 ± 0.001	2.69 ± 0.15	0.40 ± 0.09	0.27 ± 0.09
C ₅	6.75 ± 0.33	0.41 ± 0.007	2.85 ± 0.24	0.62 ± 0.09	0.52 ± 0.10

Küçülme davranışlarının tespitinde 5cmx2,5cmx2cm ebatlarında hazırlanan numunelerde boyutsal değişimler sinterleme işlemi öncesi ve sonrası 0.001 mm hassasiyetli kumpas yardımı ile ölçülmüştür. Numunelerdeki yüzde(%) küçülmeler; $[(\text{ilk uzunluk} - \text{son uzunluk}) / \text{ilk uzunluk}] * 100$ formülüne göre hesaplanmıştır. Sinterleme işlemi sonrası elde edilen nihai numunelerin gerçek yoğunlukları (boşluksuz) TSE 4400 standardında belirtilen "Seramik malzemelerin piknometre ile gerçek yoğunluklarının tayini"ne göre yapılmıştır (Şekil 4).

Üç nokta eğme mukavemeti testi küçülme testi için hazırlanan 5 cm x 2,5 cm x 2 cm ebatlarındaki numuneler üzerinde çekme cihazında 3 nokta eğme düzeneği kurularak ve cihaz basma moduna getirilerek yapılmıştır (Şekil 5). Basma mukavemeti testi 2,5 cm x 2,5 cm x 2cm ebatlarında hazırlanan numuneler üzerinde çekme cihazında standart basma plakaları kullanılarak ve cihaz basma moduna getirilerek yapılmıştır.



Şekil 4. C₁ kodlu kordiyerit esaslı filtre numunenin sinterleme sonrası görüntüsü.

Figure 4. Percent reduction and actual densities of cordierite based foam filter specimens.

Kordiyerit esaslı köpük filtre üretiminde SiC katkısının numunelerin teknik özelliklerinin yanı sıra faz değişimine olan etkisini irdelemek amacıyla XRD analizi yapılmıştır (Şekil 6).

Kordiyerit esaslı köpük filtre üretiminde sinterleme prosesi sonrası malzemelerin mikroyapılarını incelemek amacıyla SEM analizleri yapılmıştır. C₁ kodlu yüzde 10 SiC katkılı kordiyerit numuneye ait SEM analiz görüntüsü Şekil 7'de verilmiştir.

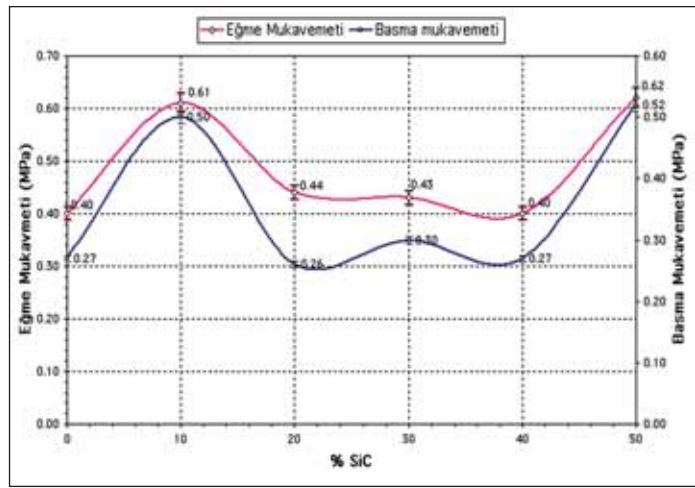
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Şekil 4'de verilen küçülme test sonuçlarında, silisyum karbür katkısız kordiyerit numunesinde kaolenin kristal suyunun uzaklaşması ve süngerin yanması neticesinde yüzde 20 mertebesinde ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bileşime artan oranlarda giren SiC ve buna bağlı olarak kaolen miktarının azalması ile bileşimdeki elementlerin farklı atomik difüzyon katsayıları, yüzey enerjisi ve tane boyutundan dolayı sinterleme kinetiğinin de değişmesine neden olmasıyla yüzde (%) küçülme oranlarında azalma meydana getirmiştir. Ayrıca XRD analiz sonuçlarında da bahsedildiği üzere SiC'ün normal hava ortamında sinterlenmesi neticesinde oluşan kristobalit fazının meydana getireceği hacimsel artışın da bu küçülme oranlarındaki azalmada etkin olduğu söylenebilir.

Numunelerin gerçek yoğunluk değerlerinin 2.49–2.85 gr/cm³ arasında değiştiği ve SiC katkısı ile gerçek yoğunluk değerlerindeki artışın SiC'ün kordiyerit fazına göre daha yük-

In determining reduction behavior, dimensional changes in specimens prepared in 5cmx2,5cmx2cm sizes were measured with the aid of 0.001 mm precision compass before and after sintering. Percent reductions in specimens were calculated based on the formula $[(\text{initial length} - \text{final length}) / \text{initial length}] * 100$. The actual densities (non-void) of end specimens derived after sintering were measured based on "Determination of actual densities of ceramic materials by piknometre" specified in standard TSE 4400 (Figure 4).

The three point bending strength test was carried out by establishing a three point bending mechanism on the tensile strength device on specimens of 5 cm x 2,5 cm x 2 cm prepared for the reduction test, bringing the device to the compression mode (Figure 5). The compressive strength test was carried out using standard compression plates on the tensile strength equipment on specimens prepared in size 2,5 cm x 2,5 cm x 2cm bringing the device to the compression mode.



Şekil 5. Kordiyerit esaslı köpük filtre numunelerin üç nokta eğme ve basma mukavemetleri.

Figure 5. Three point bending and compressive strengths of cordierite based foam filter specimens

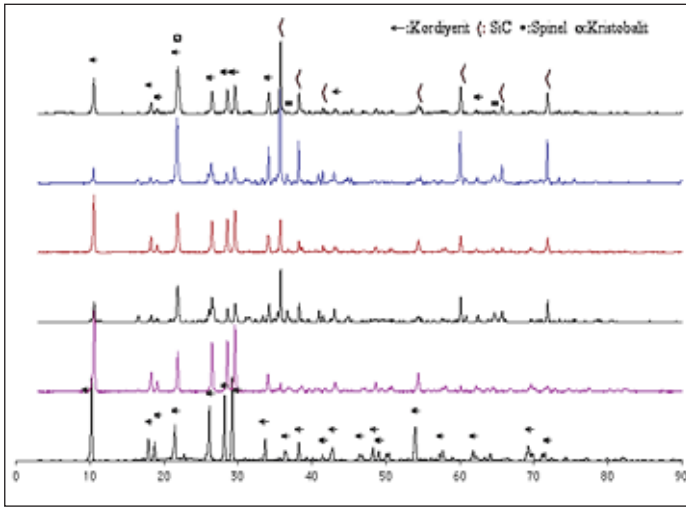
Beside the impact of SiC addition on the technical properties of specimens in production of cordierite based foam filters, XRD analysis was carried out to see the impact on phase change (Figure 6).

SEM analysis were carried out to observe the microstructures of materials after the sintering process in cordierite based foam filter production. The image of SEM analysis for 10 percent SiC added cordierite specimen coded C₁ is given in Figure 7.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In the results of the reduction test given in Figure 4, 20 percent weight loss has occurred on the cordierite specimen with no silicon carbide added as a result of the removal of the crystal water of kaolin and combustion of sponge. With SiC introduced in the compound in increasing ratios and relatedly the decrease in the quantity of kaolin due to different atomic diffusion coefficients, surface energy and grain size of the elements in the compound, sintering kinetics have changed, leading to a decrease in the percentage reduction ratios. Also, as mentioned in XRD analysis results, it can be said that the volumetric increase to be caused by the crystobalite phase occurring as a result of sinterization of SiC in normal atmosphere setting was effected in the decrease in these reduction rates.

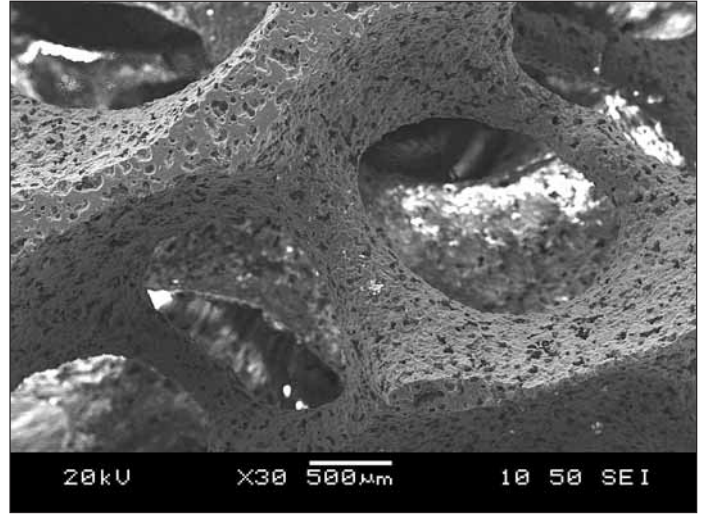
The actual densities of specimens varied between 2.49–2.85 gr/cm³ and it is believed that the increase in the actual densities with addition of SiC stems from the fact that SiC has a higher theoretical density compared to the cordierite phase. Also, it is possib-



Şekil 6. Kordiyerit esaslı ve SiC katkılı numunelerde XRD analiz sonuçları.

Figure 6. Results of XRD analysis on cordierite based and SiC added specimens

sek teorik yoğunluğa sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Ayrıca yoğunluk artışının da daha az boşluk oluşmasına neden olması ve bu durumda sinterleme işleminin boşluk azaltıcı bir etki yapmasından dolayı küçülme sonuçlarında gözlemlenen azalmada etkili olduğu düşünülmüştür. Şekil 5'de verilen üç nokta eğme mukavemeti test sonuçları irdelendiğinde, katkısız kordiyerit numunelerde 0.40 MPa olarak ölçülen mukavemet değeri yüzde 10 SiC katkısı ile 0.61 MPa'ya artmıştır. Bu katkı oranından itibaren SiC katkı oranı arttıkça mukavemet değerlerinin düştüğü ancak yine de katkısız kordiyerit numunelerinkinden yüksek olduğu görülmüştür. Yüzde 40 SiC katkısında katkısız kordiyerit numune ile aynı mukavemet değeri elde edilirken yüzde 50 SiC oranında ise yüzde 10 SiC katkı oranında elde edilen değer gibi yüksek mukavemet değeri elde edilmiştir. Basma mukavemeti test sonuçlarında ise, üç nokta eğme mukavemeti sonuçlarına benzer şekilde yüzde 10 ve 50 SiC katkı oranlarında en yüksek mukavemet değerleri elde edilmiştir. Ancak elde edilen değerler eğme mukavemeti değerlerinden düşük çıkmıştır. Elde edilen bu bulgular literatürde benzer konuda yapılmış bir çalışmada hazır kordiyerit tozu kullanılarak yüzde 50 katıyüzde 50 sıvı oranında hazırlanan seramik solüsyon ile kaplama sonrası sinterlenen örneklerin karakterizasyonu sonucu elde edilmiş bulgular ile karşılaştırılmıştır [4]. İlgili literatürde 21 kg/m³ (~20PPI) yoğunluktaki süngerden üretilen kordiyerit malzeme bulk yoğunluğu 0.29 g/cm³ ve basma mukavemeti 0.24 MPa olarak verilmiştir. Bu veriler makalede yapılan çalışmalarda elde edilen verilerle mukayese edildiğinde, yüzde 10 ve yüzde 50 SiC katkılı kordiyerit numunelerde basma mukavemeti ve bulk yoğunluk değerleri literatürdeki değerlerin yaklaşık 2 katı iken diğer numunelerde basma mukavemeti değerleri birbirine yakın fakat bulk yoğunluk değerleri literatürdeki değerden yine yüksek olduğu anlaşılmıştır. Bulk yoğunluk değerlerinin tüm serilerde literatürdekine kıyasla yüksek çıkması spray kaplama ile kaplama kalınlığının dolayısıyla birim hacimdeki seramik katı miktarının artmasından dolayıdır. Diğer taraftan literatürde dikkat çeken bir husus ise sünger yüzeyine kaplanan seramik solüsyon katı oranının yüzde 50 mertebesinde yüzde 55-60 ve 65 oranına kadar artırıldığında mukavemet değerlerinin 1,5 MPa seviyesine kadar arttığıdır. Dolayısıyla matris yapıdaki seramik kaplama malzemesinin kalınlığı ve miktarı yoğunluk ve mukavemet değerlerinde büyük önem arz etmektedir.



Şekil 7. Yüzde 10 SiC katkılı kordiyerit köpük filtre numunesinin mikroyapı görüntüsü. (Açık gözenekli hücre yapısı ile birlikte SiC'ün oksitlenmesinde açığa çıkan gaz kabarcıkların geride bıraktığı gözenekli yapı görüntüsü)

Figure 7. Micro-structural image of the cordierite foam filter specimen with 10 percent SiC added. (The porous structure image left behind by gas bubbles released in oxidation of SiC together with the open pore cell structure)

le that the increase in density has caused less voids to be formed and this was effective in the decrease observed in the reduction results as the sintering process has had a void decreasing effect. In discussion of the three point bending strength test results given in Figure 5, the strength measured as 0.24 MPa on the non-additive cordierite specimens has risen to 0.61 MPa addition of 10 percent SiC. Starting from this additive ratio, it was observed that strength fell as SiC addition ratio increased, yet strength was still higher than the non-additive cordierite specimens. While the same strength was derived as the non-additive cordierite specimen with 40 percent SiC addition; at 50 percent SiC addition, a high strength like the figure derived at 10 percent SiC addition ratio was derived. In the compressive strength test results, the highest strength was derived at 10 percent and 50 percent SiC addition ratios similar to the three point bending strength results. However, the obtained values were less than the bending strength figures. These findings were compared to the findings derived as a result of the characterization of specimens sintered after coating with a ceramic solution prepared at 50 percent solid matter – 50 percent liquid ratio using a readily available cordierite powder in a study carried out on a similar subject in literature [4]. In the applicable literature, the bulk density of cordierite material produced from sponge of 21 kg/m³ (~20PPI) was given as 0.29 g/cm³ and the compressive strength was given as 0.24 MPa in literature. Comparing this data to those derived in our study, the compressive strength and bulk density figures on 10 percent and 50 percent SiC added cordierite specimens were approximately twice the figures in literature; yet the compressive strengths in other samples were close to each other but the bulk density figures were found to be higher than those in literature. The fact that bulk density figures were higher than those in literature in all series is because of the increase in the thickness in coating by spray coating which caused an increase in the quantity of ceramic solid matter per unit volume. On the other hand, another point worthy of mentioning in literature is that strength values rose up to 1,5 MPa level when the solid matter ratio of the ceramic solution coated on the sponge surface was increased from 50 percent to 55-60 or 65 percent. Therefore, the thickness and quantity of the ceramic coating material in the matrix structure is of great significance in terms of density and strength values.

Şekil 6'da verilen XRD analizi sonuçlarında 1350 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile sinterlenen numunelerde katkısız kordiyerit esaslı numuneye ait XRD analizinde kordiyerit fazının tüm piklerinin oluştuğu ve beklendiği üzere faz dönüşümü tamamen sağlanmış kordiyerit malzeme üretiminin gerçekleştiği anlaşılmıştır. Yüzde 10 SiC katkısında SiC fazına ait karakteristik piklerin çoğu gözlemlenmemiştir. Yüzde 20 SiC katkısında ise SiC fazına ait tüm piklerin ortaya çıktığı ve bu katkı oranından sonra SiC'e ait pik şiddetlerinin katkı oranının artışı ile paralel olarak arttığı ve kordiyerit fazına ait karakteristik piklerin şiddetlerinde azalma olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca $2\theta=21.6^\circ$ 'de kordiyerit piki olarak işaretlenen pikin aynı zamanda kristobalit piki ile de çakışması ve artan SiC oranına bağlı olarak bu pik şiddetindeki artışın SiC'un oksitlenmesi ile meydana gelen kristobalit fazına ait olduğu anlaşılmıştır. Kristobalit fazının varlığı ile kordiyerit sitokiyometrisindeki gereken miktardan fazlaca SiO₂ olması da spinel fazı oluşumuna neden olmuştur.

Şekil 7'de verilen SEM analiz görüntüsü açık gözenekli hücre yapısından alınmıştır. Genel itibari ile seramik yapının camsı faz ile birlikte gözeneklerden oluştuğu anlaşılmıştır. Gözeneklerin SiC'ün normal hava ortamında sinterlenmesi neticesinde oksitlenme reaksiyonu neticesinde açığa çıkan CO'nun geride bıraktığı boşluklar olduğu düşünülmüştür. Söz konusu bu mikro gözeneklerin, bu tür gözenekli seramik malzemelerin katalitik kullanımlarında yüzey alanını arttırdığından dönüşüm verimini artırıcı etkisi olacağı düşünülmektedir.

4. SONUÇLAR

Kordiyerit esaslı seramik filtre üretimi ve karakterizasyonuna yönelik bu çalışmada SiC katkısının yüzde 10 oranında kullanıldığında, şekil bozuklukları ve boyut toleransından sapma gibi olumsuzluklara neden olabilecek küçülme oranında azalma sağladığı, yoğunluk ve mukavemet değerlerinde olumlu katkılar sağladığı ve kordiyerit faz yapısında önemli değişikliğe neden olmadığı anlaşılmıştır. Ekonomik açıdan değerlendirildiğinde kordiyerite göre daha avantaj sağlayan yüzde 10 ve yüzde 50 SiC katkılarında hemen hemen aynı performansta malzeme üretimine imkân veren yüzde 10 SiC katkısının daha avantajlı olacağı düşünülmüştür.

5. ÖNERİLER

Kordiyerit esaslı seramik filtre malzemesi üretiminde SiC katkısının ve spray tekniğinin yanı sıra şekillendirilmiş filtre numunelerinin bir ön sinterleme işlemi ile sünger malzemenin yapıdan uzaklaştırılarak elle tutulabilir yeterlikte mukavemete eriştiğinde yeniden kaplama işlemi uygulanarak malzeme özellikleri geliştirilebilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, 106M105 nolu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora tezinin bir bölümüdür.

It was established from the R&D analysis results given in Figure 6 that all peaks of the cordiorite phase occurred in the XRD analysis of the non-additive cordiorite based specimen among those sinterized for one hour at 1350 °C temperature and the production of cordiorite material, the phase transformation of which was fully achieved has taken place as expected. At 10 percent SiC additive level, most of the characteristic peaks of the SiC phase were not observed. At 20 percent SiC additive level, it was observed that all peaks of the SiC phase appeared and after this additive ratio, the peak intensities of SiC increased in parallel with the increase in the ratio of the additive and there was a reduction in the intensities of the characteristic peaks of the cordiorite phase. Also, depending on the fact that the peak designated as the cordiorite peak at $2\theta=21.6^\circ$ coincided with the crystobalite peak at the same time and the increasing SiC ratio, it was established that the increase in this peak intensity was attributable to the crystobalite phase occurring as a result of oxidization of SiC. The existence of the crystobalite phase and the quantity of SiO₂ in excess of the quantity required in cordiorite stoichiometry have caused the formation of the spinel phase. The SAM analysis image given in Figure 7 was taken from the open pore cell structure. In general, it was established that the ceramic structure was formed of pores together with the glassy phase. It is considered that the pores are voids left behind by CO released as a result of the oxidization reaction which took place as a result of sinterization of SiC under normal atmospheric conditions. It is believed that these micro pores will have an impact increasing the transformation productivity as they increase the surface area in the catalytic uses of such type of porous ceramic materials.

4. RESULTS

In this study on production and characterization of cordiorite based ceramic filters, it was established that when 10 % SiC additive was used, a decrease was achieved in the reduction ratio which may cause shape disorders and adversities like deviation from size tolerance, positive contributions were made in density and strength figures and no significant change occurred on the cordiorite phase structure. When evaluated economically, it is concluded that addition of 10 percent SiC which allows production of materials with almost the same performance would be more advantageous at the levels of 10 percent and 50 percent SiC addition levels affording greater advantage over cordiorite.

5. RECOMMENDATIONS

The recoating process may be implemented and the characteristics of materials may be increased when a concrete strength is achieved, removing the sponge by a pre-sinterization process on shaped filter specimens in addition to SiC addition and spray technique in production of cordiorite based ceramic filter materials.

THANKS

This study was supported by no. 106M105 TÜBİTAK project. It is a part of a Ph. D Thesis assigned by Dokuz Eylül University, Institute of natural sciences.

KAYNAKLAR/BIBLIOGRAPHY

- [1] Woyansky J. S., Scott C. E., Minnear W. P., "Processing of Porous Ceramics", American Ceramic Society Bulletin, Vol.71, No.11, 1992
- [2] Colombo P., "Ceramic Foams: Fabrication, Properties and Applications", Dipartimento Di Scienza Dei Materiali E Chimica Applicata, Universita Di Bologna, Viale Risorgimento 2, I-40136 Bologna, Italy
- [3] Jaunich H., Aneziris C.G., Hubalkova J., "Innovative Filter And Feeder Approaches For Advanced Metal Casting Technologies", Interceram Refractories Manual, 18-21, 2004
- [4] F.A. Costa Oliveira, S. Dias, M. F'atima Vaz, J. Cruz Fernandes, "Behaviour of Open-cell Cordierite Foams Under Compression", Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 179-186
- [5] Zhu X., Jiang D., Tan S., "The Control of Slurry in The Processing of Reticulated Porous Ceramics", Material Research Bulletin 37, 541-553, 2002.