

MICROSTRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF CLAYEY-CERAMIC MATERIALS WITH LIGHTWEIGHT MINERAL ADDITIVES

HAFİF MİNERAL KATKILI KİLLİ-SERAMİK MALZEMELERİN MİKROYAPI VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Serkan Dal^{a,*}, Mücahit Sütçü^b, Mustafa Sabri Gök^c, Osman Gençel^d

^aNevşehir Hacı Bektaş Veli University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, 50300 Nevşehir, Turkey

E-mail: serkandal@nevsehir.edu.tr

^bIzmir Kâtip Çelebi University, Department of Materials Science and Engineering, 35620 Izmir, Turkey,

E-mail: mucahit.sutcu@ikc.edu.tr

^cBartın University, Department of Mechanical Engineering, 74100 Bartın, Turkey.

E-mail: msabrigok@bartin.edu.tr

^dBartın University, Department of Civil Engineering, 74100 Bartın, Turkey. E-mail: ogencel@bartin.edu.tr

Özet

Düşük yoğunluğa sahip seramik bünyeler ısı, ses ve gürültü yalıtımı gibi uygulama alanlarında önemli bir yere sahiptir. Bunun yanında dayanıklı ve ucuz olması da üretici ve tüketiciler için aranan özelliklerdendir. Bu çalışmada düşük sıcaklık uygulamaları için yerel ve doğal bir mineral hammadde kaynağı olan mikro gözeneklere sahip diatomit ve Sivas-Yıldızeli yöresine ait vermikülit hammaddesinin bağlayıcı bir kil ile birlikte farklı oranlarda hafif izole seramik malzemelerin üretilmesini amaçlamaktadır. Bu amaçla öncelikle toz halindeki hammaddeler tane boyut dağılımı, kimyasal kompozisyonu (x-ray flüoresans, XRF), ısı davranışı (termal gravimetrik analiz, TGA), morfolojik yapısı (taramalı elektron mikroskopu, SEM) ve kristal faz yapısının (x-ışını kırınımı, XRD) tespiti için karakterize edilmiştir. Sonrasında belirli reçeteler hazırlanmış ve presleme yöntemi kullanılarak ham numuneler elde edilmiştir. 900, 1000 ve 1100°C sıcaklıklarında pişirilen numunelerin, yoğunluk ve gözenek oranları, boyutsal değişimleri, ısı iletkenlik katsayıları ve mikroyapısal özellikleri incelenerek karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda, %60 diatomit, %10 vermikülit ve %30 bağlayıcı kil içeren seramik numunelerin gözenek oranı %47'e kadar artarken, yoğunluk değerleri 1.3 g/cm³'e ve ısı iletkenlik katsayısı da 0.439 W/mK değerlerinde elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Diatomit, refrakter kil, vermikülit, gözeneklilik, pişirme, mikroyapı.

Abstract

Low density ceramic structures have an important place in application areas such as heat, noise and noise insulation. Besides, being durable and inexpensive is also a demand for producers and consumers. In this study, it is aimed to produce lightweight insulation ceramic materials from a binder clay containing diatomite and vermiculite raw materials in different proportions which is a local and natural mineral raw material source for low temperature applications. For this purpose, firstly, powdered raw materials is characterized for particle size distribution, chemical composition (x-ray fluorescence, XRF), thermal behavior (thermal gravimetric analysis, TGA), morphological structure

(scanning electron microscope, SEM) and crystal phase structure (x-ray diffraction, XRD). Specific prescriptions were then prepared and pellet samples were obtained using the pressing method. The bulk density and porosity, dimensional changes, thermal conductivity coefficients and microstructural properties of the samples fired at temperatures between 900, 1000 and 1100 °C were compared. As a result of the study, the porosity of the ceramic samples containing 60% diatomite, 10% vermiculite and 30% binder clay increased up to 47%, while the bulk density values were obtained at 1.3 g/cm³ and the thermal conductivity coefficient was at 0.439 W / mK.

Keywords: Diatomite, refractory clay, vermiculite, porosity, firing, microstructure.

1.Giriş

İzolasyon malzemelerinin kullanımı mevcut enerji verimliliği bakımından önem arz etmektedir. Daha az enerji sarfiyatı ile verimliliği artırmak birçok araştırmacının ilgi odağı olmaya devam etmektedir. Özellikle metalurji ve malzeme sanayinde yüksek enerji sarfiyatından dolayı yüksek ısı yalıtımı sağlayan izolasyon malzemelerinin geliştirilmesi önemlidir. Bu amaçla hafif ve gözenekli refrakter izolasyon malzemelerinin endüstriyel uygulamalarda ısı kullanımı kaçınılmazdır. Hafif refrakter izolasyon malzemeleri genel olarak 1200°C'den düşük ve yüksek çalışma sıcaklıklarında kullanımlarına göre iki grupta sınıflandırılabilirler [1-5]. İzolasyon malzemeleri genellikle yüksek gözenekliliğe sahip olup diğer refrakterlere göre daha düşük termal iletkenlik ve ısı kapasiteye sahiptir. Diatomit, genleştirilmiş vermikülit, perlit, kalsiyum silikat, alümina, kuvars, şamot ve kaolin gibi hammaddeler kullanılarak farklı türdeki izolasyon malzemeleri üretilmektedir [1-9].

Çok ince gözenekli yapıya sahip ve düşük yoğunluklu olan diatomit; Tatlı ve tuzlu sularda yaşayan tek hücreli su bitkilerinden oluşan diatomların fosilleşmiş iskelet kalıntılarını içeren birikmiş, silisli tortul bir kayaç olup kolay ufalanan çok ince taneli yapıya sahiptir [4-5,10-11]. Genel olarak boya ve polimerlerde fonksiyonel dolgu maddesi olarak, ısı ve kimyasal etkilere karşı dayanıklı

olduğundan ateşe dayanıklı çimentoda ve yalıtım malzemelerinde kullanılır [4-5,12-13].

Vermikülit, mika değişimi ile oluşan ve pul şeklinde ortaya çıkan, hidratlanmış magnezyum alüminyum-demir silikat olarak bilinmektedir. 900 ° C veya daha yüksek bir sıcaklığa kadar ısıtılarak yapı içerisindeki suyu serbest bırakılır ve çok hafif gözenekli malzeme elde edilir. Elde edilen genişletilmiş vermikülit iyi ses ve ısı yalıtımı özellikleri sergiler[14].

Bu çalışmada, genellikle 1100°C'den düşük sıcaklıklarda ısı izolasyonu için kullanılabilecek bağlayıcı refrakter kili, diatomit ve vermikülit esaslı hafif refrakter kompozisyonları çalışılmıştır. Kullanılan hammaddelerden diatomit ve vermikülit, yerel bir hammadde kaynağı olup bu çalışmada hafif refrakter kompozisyonlarında denenmiştir. Hazırlanan karışımlar, üç farklı sıcaklıkta (900°C, 1000°C, 1100°C) üretilerek pişme sıcaklığı ve karışım oranlarının malzeme özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Hammadde olarak, geliştirilmiş vermikülit (Yıldızeli, Sivas, Türkiye), diatomit/Kizelguhr (Çankırı, Türkiye), ve bağlayıcı kil hammaddeleri kullanılmış ve hammaddeler izole refrakter tuğla üreticisi Selko Ateş Tuğla A.Ş. (Bartın, Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Şekil 1'de bu hammaddeler görülmektedir.



Şekil.1 Kullanılan hammaddeler: (a) diatomit (Kizelguhr), (b) genişletilmiş vermikülit, (c) bağlayıcı refrakter kil.

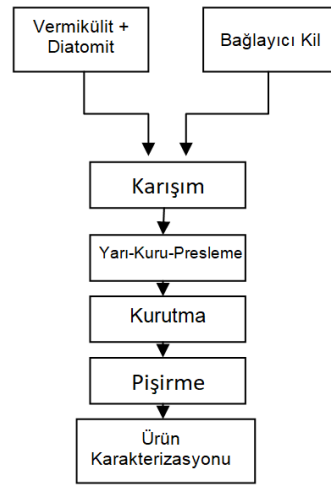
Genleştirilmiş vermikülit hammaddesi ön işlemlerden (öğütme ve eleme) geçirilerek farklı kompozisyonlarda karışımlar hazırlanmıştır. Tüm hammaddelerin fiziksel, kimyasal ve ısı analizleri karakterize edildikten sonra Tablo 1'de gösterilen reçeteye göre deneysel numuneler elde edilmiştir.

Tablo.1 Deneysel numuneler için hazırlanan karışımların kompozisyonu.

Numune kodu	Vermikülit, %	Diatomit, %	Bağlayıcı Kil %
VD1	0	70	30
VD2	10	60	30
VD3	20	50	30
VD4	30	40	30
VD5	40	30	30
VD6	50	20	30

VD7	60	10	30
VD8	70	0	30

Öncelikle hammaddeler kuru karıştırma yöntemiyle homojen olarak karıştırılmış, % 2 ila 8 arasında karışımlara sprey su püskürtülerek nemlendirilmiştir. Nemli toz karışımları tekrar porselen havanda karıştırılarak, presleme yöntemiyle tek eksenli hidrolik preste 25 mm çapındaki metal kalıp kullanılarak 50 MPa basınç altında şekillendirilmiştir. Sonrasında elde edilen numuneler 40°C'de 12 saat ve sonra 105°C'de 2 saat süreyle kurutma fırınında kurutma işlemine tabi tutularak numunelerdeki nem uzaklaştırılmıştır. Kurutulan numuneler 900, 1000 ve 1100°C sıcaklık aralıklarında 600°C'ye kadar 1°C/dk hızla, sonra istenen sıcaklığa kadar 5°C/dk hızla 2 saat süreyle laboratuvar tipi yüksek sıcaklık fırınında (Protherm PLF1200/15, Türkiye) sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.



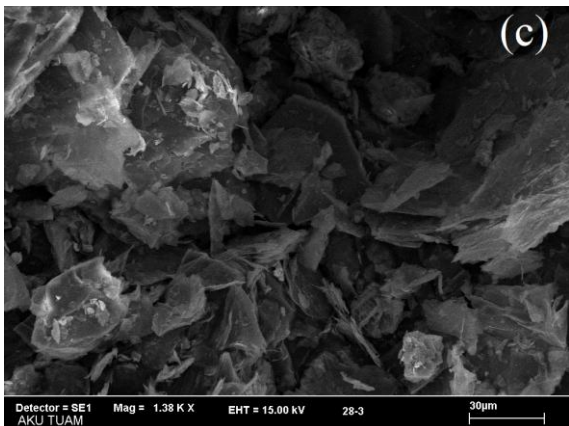
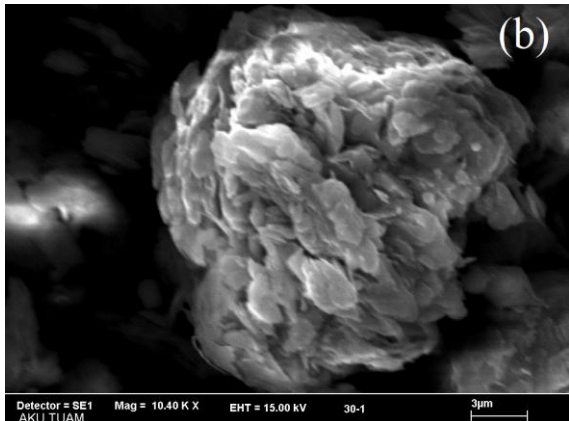
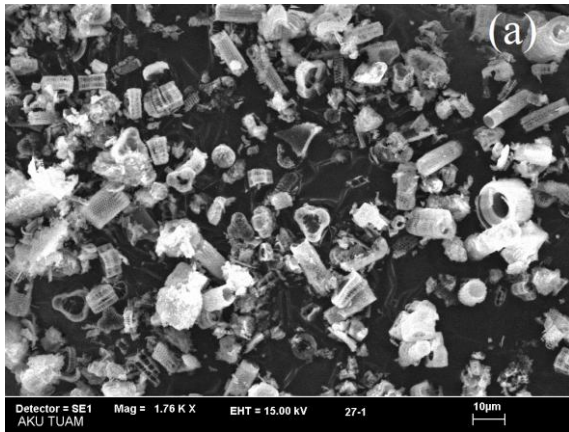
Şekil 2. Deneysel akış şeması.

Nihai olarak elde edilen numunelerin, kütle yoğunluğu, gözenek oranı, boyutsal değişimi, ısı iletkenlik katsayısı ve mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. Yoğunluk ve gözenek miktarı ASTM C20 standardına göre ölçülmüştür [15]. Isıl iletkenlik değerleri C-Therm marka TCi model ısı iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Ürünlerin mikroyapısal analizleri taramalı elektron mikroskobu (LEO 1430 VP) ile incelenmiştir.

3. Deneysel Sonuçlar

3.1 Hammaddelerin Karakterizasyonu

Hammaddelerin tane boyut dağılımı, partikül morfolojisi, mineral faz içeriği, kimyasal kompozisyonu ve ısı davranış özellikleri için karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Vermikülit, diatomit ve bağlayıcı kil hammaddelerinin partikül morfolojileri Şekil 3'teki SEM görüntüleri ile gösterilmektedir.



Şekil 3. a: Diatomit, b: bağlayıcı kil ve c: öğütülmüş vermiculit hammaddelerinin SEM görüntüsü.

Şekil 3(a)'da gösterildiği gibi, diatomit partikülleri mikronaltı gözeneklere sahip silindirik ve tüp formunda farklı morfolojik şekillere sahip olduğu görülmektedir. Şekil 3(b)'de ise kil partiküllerinin 10 µm'dan küçük ince taneli topaklar halinde olduğu; Şekil 3.c'de vermiculit tozlarının 100 µm'den küçük yapraklı formda yassı partiküllerden oluştuğu görülmektedir.

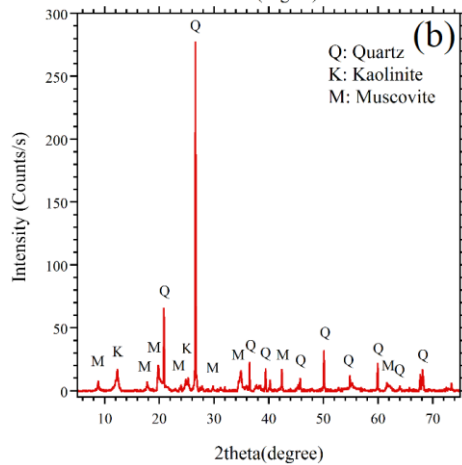
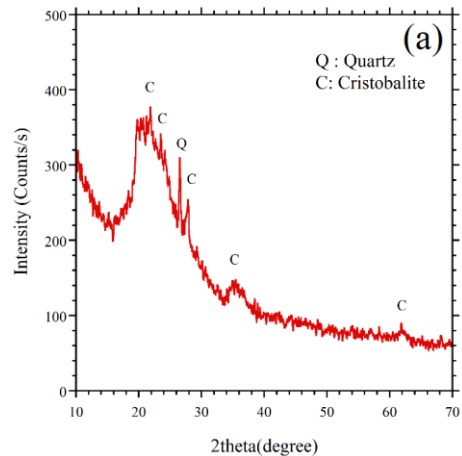
Tablo 2'de XRF analizleri gösterilen hammaddelerin kimyasal kompozisyonları incelendiğinde; Diatomit hammaddesinin yaklaşık %10 kızdırma kaybına sahip olduğu ve geriye kalan %75'inin SiO₂ içerdiği görülmektedir. Diatomit ayrıca kayda değer miktarda alüminum oksitinin yanı sıra az miktarda diğer oksitleri de içermektedir. Bağlayıcı kil hammaddesi ise büyük oranda SiO₂ ve Al₂O₃'ün yanı sıra demir oksit ve potasyum oksit içermektedir. Vermiculitin ise yüksek

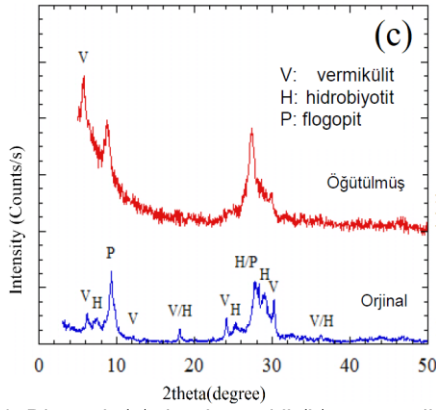
SiO₂, Al₂O₃, MgO, FeO, alkali ve su içerikli bir bileşime sahip olduğu görülmektedir

Tablo 2. Kullanılan hammaddelerin kimyasal kompozisyonu (ağ.%).

Oksitler	Bağlayıcı kil	Diatomit	Genleştirilmiş vermiculit
Al ₂ O ₃	22.8	8.37	17.7
SiO ₂	57.5	75.1	36.9
FeO ve Fe ₂ O ₃	4.75	1.93	11.2
MgO	0.98	0.55	16.4
CaO	0.35	2.35	3.54
K ₂ O	2.6	0.58	2.64
Na ₂ O	0.16	0.03	0.15
TiO ₂	0.9	0.32	2.18
Kızdırma kaybı (LOI)	10.0	10.5	9.2

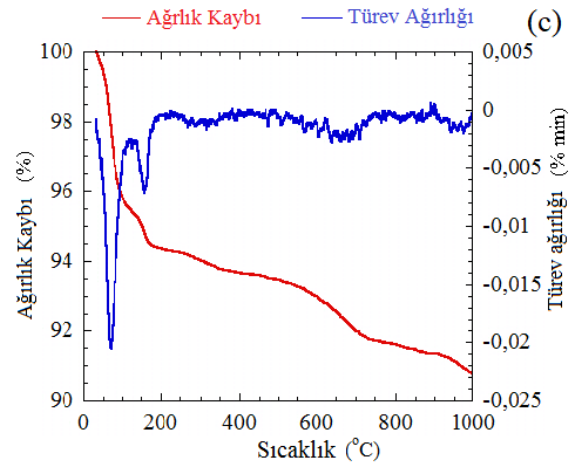
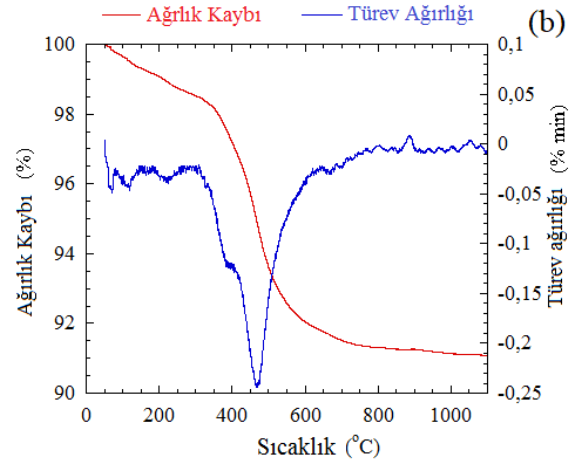
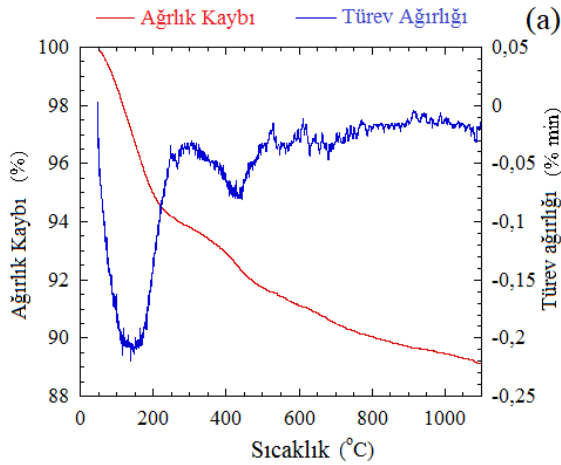
Hammaddelerin mineralojik faz analizi sırasıyla Şekil.4 a, b ve c'de gösterilmektedir. Diatomit hammaddesinin XRD paterninde 15°-40° derece aralığındaki geniş tümsek eğri amorf bir yapının (opal silika: SiO₂·nH₂O) ve ayrıca kuvars ve kristobalit gibi kristal fazların varlığını göstermektedir. Bağlayıcı olarak kullanılan kilin mineral faz içeriği ise yüksek miktarda kuvars ile kaolin ve muskovit gibi kil minerallerinden oluşmaktadır. Vermiculit hammaddesi ise vermiculit, hidrobiyotit ve flogopit kristal fazlarını içermektedir.





Şekil 4. Diatomit (a), bağlayıcı kil (b) ve vermiculit (c) hammaddelerinin XRD analizi.

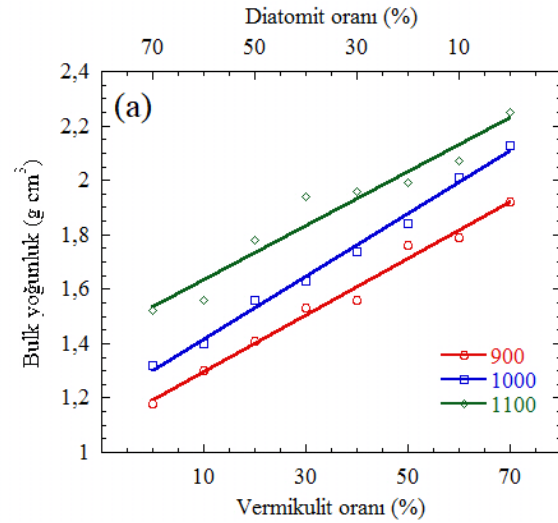
Diatomit, bağlayıcı kil ve vermiculit hammaddelerinin termogravimetrik analizi Şekil 5'te gösterilmektedir. Diatomit hammaddesinin TG analizine göre toplam ağırlık kaybı 1100°C'ye kadar %11 civarındadır. İlk olarak 50-200°C aralığında yaklaşık %6 ağırlık kaybı meydana gelirken, daha sonra 300-500°C aralığında yaklaşık %2 civarında bir kütle kaybı olduğu görülmüş, bunun da organik maddelerin yanmasıyla ve kimyasal suyun uzaklaşmasıyla ilgili olabileceği düşünülmektedir. Bağlayıcı kil ise 1100°C'ye kadar toplamda yaklaşık olarak %9 oranında ağırlık kaybına uğramıştır. Kilin 300-600°C aralığında önemli miktarda ağırlık kaybına uğradığı görülmektedir. Bunun nedeni, kil minerallerinin kimyasal bağlı suyunun uzaklaştırılmasından ve kristal yapının bozunmasından dolayıdır. Vermiculitin TGA analizine göre, toplam olarak yaklaşık %9 oranında ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Bu kaybın yarısı 50-200°C aralığında gerçekleşmiş olup, fiziksel olarak absorplanan suyun uzaklaşmasından dolayı olduğu söylenebilir. Diğer kayıplar (300 ve 700°C civarı) kimyasal suyun uzaklaşmasıyla olmuştur. 900°C'de ise ekzotermik bir reaksiyon olduğu görülmekte olup faz dönüşümü gerçekleşmesi muhtemeldir.

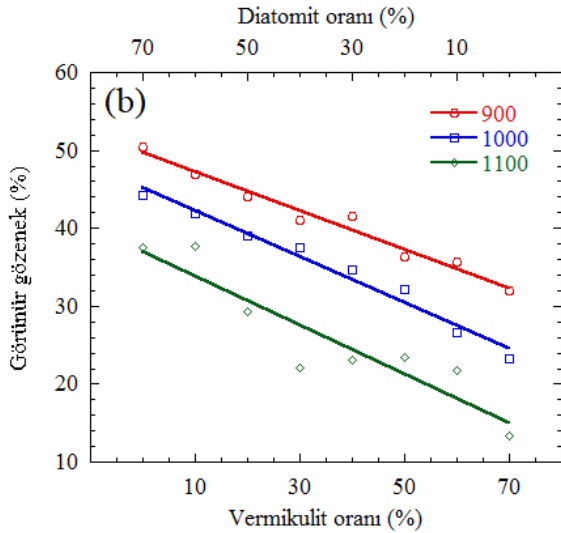


Şekil 5. Diatomit (a) ve refrakter kil (b) vermiculit (c) hammaddelerinin TGA eğrileri.

3.2 Pişmiş Numunelerin Karakterizasyonu

900, 1000 ve 1100°C'de sinterlenerek üretilen numunelerin bulk yoğunluk, gözenek oranı, özgül ağırlık, kızdırma kaybı gibi fiziksel özellikleri ile ısı iletim katsayısı ve mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. Şekil 6'da sinterlenen numunelerin diatomit ve vermiculit oranına ve sıcaklığa bağlı olarak bulk yoğunluk ve gözenek oranlarının değişimi gösterilmektedir.

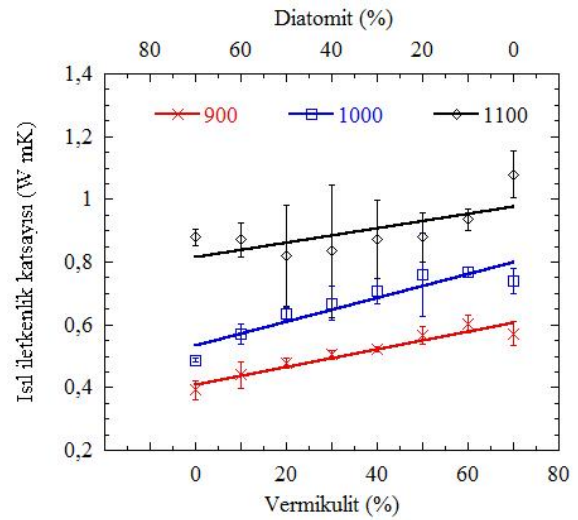




Şekil 6. Diatomit, vermikülit, ve %30 bağlayıcı kil karışımlarından üretilen numunelerin diatomit ve vermikülit oranına ve sıcaklığa bağlı olarak bulk yoğunluk (a) ve gözenek (b) oranlarının değişimi.

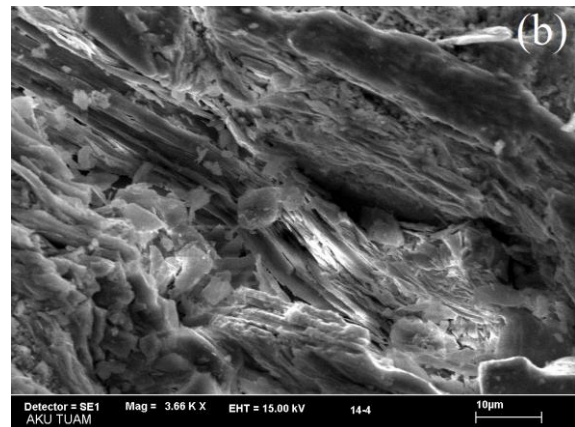
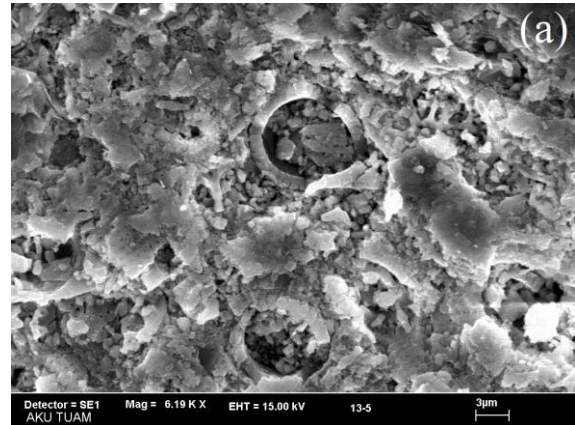
900 °C sıcaklıkta pişirilen numunelerin vermikülit oranının %0'dan %70'lere çıkması, numunelerin bulk yoğunluklarını 1.18 gr/cm³ den 1.79 gr/cm³ e artırırken, 1000 °C sıcaklıkta 1.32 gr/cm³ den 2,13 gr/cm³ e ve 1100 °C sıcaklıkta 1.52 gr/cm³ den 2.25 gr/cm³ e yükselttiği görülmektedir. Ayrıca tüm sıcaklıklarda ölçülen görünür gözenek oranlarına bakıldığında yoğunluk oranlarının arttıkça görünür gözenek oranlarının azaldığı görülmektedir. Ayrıca 1100 °C sıcaklıklarda pişirilen numunelerin diğer sıcaklıklarda pişirilen numunelere göre en yoğun yani en az poroziteye sahip oldukları görülmektedir.

Diatomit vermikülit ve bağlayıcı kil karışımları ile üretilen numunelerin, modifiye edilmiş transient düzlem kaynağı yöntemiyle çalışan C-Therm TCi Thermal Conductivity Analyzer cihazı ile oda sıcaklığında ölçülen ısı iletim katsayıları Şekil 7'de gösterilmiştir. Karışımlarında diatomit miktarındaki artışın vermikülit artışına göre görünür porozite değerlerini daha çok arttırdığı ve buna bağlı olarak ısı iletim değerlerini vermikülite nazaran daha çok azalttığı görülmektedir. En düşük ısı iletim katsayıları 900°C'de elde edildiği görülmektedir. Bu sıcaklıkta %60 diatomit, %10 vermikülit ve %30 bağlayıcı kil karışımının iletkenlik katsayısı 0.439 W/mK olarak ölçülmüştür.



Şekil 7. Diatomit, vermikülit, ve %30 bağlayıcı kil karışımlarından üretilen numunelerin diatomit ve vermikülit oranına ve sıcaklığa bağlı olarak ölçülen ısı iletim katsayıları.

900°C'de üretilen Diatomit/vermikülit ve %30 bağlayıcı kil karışımlarından iki farklı kompozisyona sahip numunelerin SEM görüntüleri Şekil 8'de görüldüğü gibi karşılaştırıldığında %60 diatomit oranına sahip yapının daha poroz olduğu görülürken, %60 vermikülit oranına sahip yapının lamelli ve nispeten daha yoğun bir yapı sergilediği görülmektedir. Bunun diatomit hammaddesinin öğütülmüş vermikülit hammaddesine oranla daha gözenekli bir yapıya sahip olmasından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 8. Diatomit ve refrakter kil karışımlarından 900°C'de üretilen iki farklı kompozisyona sahip numunelerin SEM görüntüleri (a:%10 vermikülit + %60 diatomit+%30 bağlayıcı refrakter kil, b: %60 vermikülit + %10 diatomit+%30 bağlayıcı kil).

4. Sonuçlar ve Tartışma

Yapılan bu çalışmada diatomit, vermikülit ve bağlayıcı kil hammaddeleri kullanılarak farklı oranlarda karışımlar hazırlanmış, hazırlanan karışımlar yarı-kuru presleme yöntemiyle şekillendirilerek 900, 1000 ve 1100°C aralığında yüksek sıcaklık fırınında sinterlenmiştir. Üretilen numunelerin, yoğunluk ve gözenek oranları, boyutsal değişimleri, ısı iletkenlik katsayıları ve mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar şu şekilde sıralanabilir;

- 900°C sıcaklıkta pişirilen numunelerin vermikülit oranının %0'dan %70'lere çıkması, numunelerin bulk yoğunluklarını 1.18 gr/cm³'den 1.79 gr/cm³'e artırırken, 1000 °C sıcaklıkta 1.32 gr/cm³'den 2,13 gr/cm³'e ve 1100 °C sıcaklıkta 1.52 gr/cm³'den 2.25 gr/cm³'e yükselttiği görülmektedir.
- Diatomit miktarındaki artışın vermikülit artışına göre görünür porozite değerlerini daha çok arttırdığı ve buna bağlı olarak ısı iletim değerlerini vermikülite nazaran daha çok azalttığı görülmektedir.
- En düşük ısı iletkenlik değerlerinin 900°C'de elde edildiği görülmektedir. Bu sıcaklıkta %60 diatomit, %10 vermikülit ve %30 bağlayıcı kil karışımının iletkenlik katsayısı 0.439 W/mK olarak ölçülmüştür.

Teşekkür

Yazarlar, gerçekleştirilen bu çalışmaya destek veren Selko Ateş Tuğla A.Ş. (Bartın, Türkiye)'e teşekkür eder.

Kaynaklar

- [1] Sütçü M., Akkurt S., Bayram A., Uluca U.(2012). Production of anorthite refractory insulating firebrick from mixtures of clay and recycled paper waste with sawdust addition. *Ceramics International*, 38(2): 1033-1041.
- [2] Sütçü M., Akkurt S.(2009), The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity. *Ceramics International*, 35 2625–2631.
- [3] I. D. Kashcheev, A. G. Popov, S. E. Ivanov(2009), Improving the Thermal Insulation of High-

Temperature Furnaces by the Use of Diatomite, *Refractories and Industrial Ceramics*, 50(2):98-100.

[4] S. Benayachea, S. Alleg, A.Mebreka, J. J.Suñol, "Thermal and microstructural properties of paraffin/diatomite composite", *Vacuum* 157 (2018) 136–144.

[5] W. Wu, Z. Chen, "Modified-diatomite reinforced rubbers", *Materials Letters* 209 (2017) 159–162

[6]. Bentli İ.(2010). Diatomit katkılı hafif yapı tuğlası üretimi. *Kil Bilimi ve Teknolojisi Dergisi*, 1(4): 251 - 257

[7]. Belyakov A. V. ve Ivanov S. E. (2008). Advantage of heat insulation made of materials with natural porosity. *Refractories and Industrial Ceramics*, 49 (4): 300-303

[8] Onche, E. O., Ugeheke, B. I., Lawal, S. A., & Dickson, U. M. (2007). Effect of rice husk and diatomite on the insulating properties of kaolin-clay firebricks. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*, 11(6), 81-90.

[9] Remiznikova, V. I., Fakhruddinova, V. K., & Spirina, O. V. (2010). New composition for fabricating diatomaceous heat-insulating brick. *Glass and Ceramics*, 67(3), 93-94.

[10] Al-Wakeel M. I. (2009), Characterization and process development of the Nile diatomaceous sediment, *Int. J. Miner. Process.* 92:128–136.

[11] Ünal O., Uygunoğlu T., Yıldız A. (2007), Investigation of properties of low-strength lightweight concrete for thermal insulation, *Building and Environment* 42:584–590.

[12] Değirmenci N., Yılmaz A. (2009), Use of diatomite as partial replacement for Portland cement in cement mortars, *Construction and Building Materials*, 23: 284–288.

[13] Ivanov, S. É., & Belyakov, A. V. (2008). Diatomite and its applications. *Glass and Ceramics*, 65(1), 48-51.

[14] K. H. Moa, H. J. Lee, M. Y. J. Liu, T. Ling, "Incorporation of expanded vermiculite lightweight aggregate in cement mortar", *Construction and Building Materials* 179 (2018) 302–306.

[15] ASTM C 20-00(2010). Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water.