

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KAOLEN SİSTEMİNDE MULLİT OLUŞUMUNA  
MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Malzeme Mühendisi Seval KOÇ**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. H. Özkan TOPLAN**

**Haziran 2011**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KAOLEN SİSTEMİNDE MULLİT OLUŞUMUNA  
MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Malzeme Mühendisi Seval KOÇ**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.**

**Bu tez 28 / 06 /2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.**

**Doç. Dr. H. Özkan**  
**TOPLAN**  
.....  
**Jüri Başkanı**

**Doç. Dr. Kenan**  
**YILDIZ**  
.....  
**Üye**

**Yrd. Doç. Dr. Ahmet**  
**ATASOY**  
.....  
**Üye**

## ÖNSÖZ

Bu çalışma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. H. Özkan TOPLAN' a,

Tezimin tamamlanması aşamasında önemli öneriler ve katkılarda bulunan değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Kenan YILDIZ ve Doç. Dr. Nil TOPLAN' a,

Laboratuar çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Nuray KARAKUŞ başta olmak üzere Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlilerine,

Manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili arkadaşlarıma,

Bütün eğitim ve öğretim hayatım boyunca maddi, manevi hiçbir konuda beni yalnız bırakmayan; sevgilerini ve güvenlerini her zaman hissettiğim aileme teşekkürü bir borç bilirim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2.	
MULLİT.....	3
2.1. Giriş.....	3
2.2. Mullitin Kristal Yapısı.....	5
2.3. Mullitin Yapısal Özellikleri.....	7
2.3.1. Elastik Modül.....	7
2.3.2. Tokluk.....	7
2.3.3. Isı kapasitesi.....	8
2.3.4. Termal genişleme.....	8
2.3.5. Termal iletkenlik.....	9
2.3.6. Elektriksel özellikler.....	10
2.3.7. Yüksek sıcaklıklarda mekaniksel dayanım ve kırılma tokluğu.....	10
2.3.8. Kaolin seramiklerinden mullit oluşumu.....	12
2.3.9. Mullitin kullanım alanları.....	14

## BÖLÜM 3.

KAOLEN.....	16
3.1. Kaolenin Minerolajik Oluşumu.....	18
3.2. Kaolenin Yapısı.....	19
3.3. Kaolenin Fiziksel Özellikleri.....	20
3.4. Kaolenin Termal Bozunması.....	22
3.5. Kaolenin Endüstride Kullanım Alanları.....	23
3.6. Kaolen Safsızlaştırma Yöntemleri.....	24
3.7. Dünyada ve Türkiye’de Kaolen Rezervleri.....	25

## BÖLÜM 4.

MEKANİK AKTİVASYON.....	28
4.1. Giriş.....	28
4.2. Mekanik Aktivasyon.....	30
4.3. Mekanik Aktivasyon İçin Kullanılan Ekipmanlar.....	30
4.4. Mekanik Aktivasyonla Minerallerin Artan Çözünmesi.....	32
4.4.1 Minerallerin kristal yüzey yapıları ve artan çözünme bölgeleri.....	33
4.4.2. Depolanmış enerji ve amorfleşme enerjisi.....	34

## BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37
5.1. Deney Programı.....	37
5.2. Deney Numunelerinin Hazırlanması.....	38
5.2.1. Mekanik aktivasyon.....	38
5.3. X- Işımları Difraksiyon Analizi (XRD).....	39
5.3.1. Amorfleşme derecesi hesaplanması.....	41
5.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Kinetik Çalışması.....	41
5.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	43
5.6. Sinterleme.....	43

BÖLÜM 6.	
DENEYSEL SONUÇLAR.....	45
6.1. Aktive Edilmemiş ve Aktive Edilmiş Kaolenin Karakterizasyonu..	45
6.1.1. SEM ve Tane Boyut analizleri.....	45
6.1.2. XRD analizleri.....	48
6.1.3. DTA analizleri.....	49
6.2. Kaolenden Mullit Fazının Kristallenme Kinetiği.....	51
6.3. Farklı Sıcaklıklarda Sinterlenen Kaolende Mullit Oluşumu.....	55
6.4. Sinterlenen Kaolenin Sinterlenme Sıcaklıklarındaki Karşılaştırmalı Analizi.....	55
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	60
7.1. Sonuçlar.....	60
7.2. Öneriler.....	62
KAYNAKLAR.....	63
EKLER.....	
ÖZGEÇMİŞ.....	67

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

DTA	: Diferansiyel termal analiz
SEM	: Taramalı elektron mikroskop
XRD	: X- ışınları difraktometresi
ASTM	: Amerikan standart
$\Delta G_d$	: Molar Gibbs serbest enerji değişimi
$\Delta H_d$	: Molar entalpi değişimi
$\Delta S_d$	: Molar entropi değişimi
T	: Sıcaklık
WC	: Tungsten karbür
I	: X- ışını şiddeti
$2\theta$	: Bragg açısı
%A	: Yapısal bozulma (amorflaşma) derecesi
$B_0$	: Mekanik aktive edilmemiş mineralin background değeri
$I_0$	: Mekanik aktive edilmemiş mineralin difraksiyon pik alanı
$B_x$	: Mekanik aktive edilmiş mineralin background değeri
$I_x$	: Mekanik aktive edilmiş mineralin difraksiyon pik alanı
$\beta$	: Isıtma hızı
E	: Aktivasyon enerjisi
R	: Gaz sabiti
$\lambda$	: Dalga boyu
K	: Kaolen
$\alpha$	: Kristallenme oranı

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	$Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ Mullit .....	5
Şekil 2.2.	Mullitin kristal yapısı.....	6
Şekil 2.3.	$Al_2O_3$ içeriklerine göre 1300°C’ de ve oda sıcaklığında mullitin kırılma tokluğu. ....	11
Şekil 2.4.	Farklı kimyasal kompozisyonlara sahip mullitin eğilme dayanımı.....	11
Şekil 3.1.	Kaolin birimlerinin birim tabakası.....	20
Şekil 4.1.	Çarpışan taneler için Magma- plazma Modeli .....	29
Şekil 4.2.	Küresel modelle şematik olarak gerçekleştirilmiş farklı kademeleri ( ↓- katının latisine penetrasyon, ↑- latis distorsiyonu oluşarak fazın bozunması).....	29
Şekil 4.3.	Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1 sıkıştırma, R2- kesme, R3- çarpma, R4- çarpışma.....	31
Şekil 4.4.	Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri, A- Bilyalı değirmen, B- Gezegenel değirmen, D- Karıştırmalı Bilyalı değirmen, E- Mil değirmen ve F- Haddeli değirmen.....	32
Şekil 4.5.	Mineral yüzeylerinin Teras- Basamak- Köşe yapısının şematik gösterimi.....	33
Şekil 4.6.	Basamak uçlarında gerçekleşen çözünme çözünme olan uç bölge (a), basamak sayısının artması (b) ve yeni basamakların oluşumu (c).....	34
Şekil 5.1.	Deneysel Çalışmaların Akış Diyagramı.....	37
Şekil 5.2.	Mekanik aktivasyon için kullanılan gezegenel değirmen.....	39
Şekil 6.1.	Aktive edilmemiş kaolenin SEM görüntüsü.....	45
Şekil 6.2.	1 saat süreyle aktive edilmiş kaolenin .....	46
Şekil 6.3.	2 saat süreyle aktive edilmiş kaolenin SEM görüntüsü.....	47



Şekil 6.4.	Aktive edilmemiş kaolenin tane boyutu analizi.....	47
Şekil 6.5.	1 saat Aktive edilmiş kaolenin tane boyutu analizi.....	48
Şekil 6.6.	2 saat Aktive edilmiş kaolenin tane boyutu analizi.....	48
Şekil 6.7.	Aktive edilmemiş, 1 ve 2 saat süreyle aktive edilmiş kaolenin karşılaştırmalı XRD sonuçları.....	49
Şekil 6.8.	Aktive edilmemiş, 1 ve 2 saat aktive edilmiş kaolenin DTA analizleri.....	50
Şekil 6.9.	Aktive edilmemiş kaolenin farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri.....	52
Şekil 6.10.	1 saat aktive edilmiş kaolenin farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri .....	53
Şekil 6.11.	Aktive edilmemiş ve 1saat aktive edilmiş kaolende mullit oluşu için dönüşüm ile aktivasyon enerjisinin değişimi.....	54
Şekil 6.12.	Referans olarak seçilen Mullit tozu (M) tozu ile 900°C' de 1 saat sinterlenmiş aktive edilmemiş ve 1 saat aktive edilmiş kaolen tozların karşılaştırmalı XRD paternleri.....	56
Şekil 6.13.	Referans olarak seçilen Mullit tozu (M) tozu ile 1000°C' de 1 saat sinterlenmiş aktive edilmemiş ve 1 saat aktive edilmiş kaolen tozların karşılaştırmalı XRD paternleri.....	56
Şekil 6.14.	Referans olarak seçilen Mullit tozu (M) tozu ile 1100°C' de 1 saat sinterlenmiş aktive edilmemiş ve 1 saat aktive edilmiş kaolen tozların karşılaştırmalı XRD paternleri.....	57
Şekil 6.15.	Referans olarak seçilen Mullit tozu (M) tozu ile 1200°C' de 1 saat sinterlenmiş aktive edilmemiş ve 1 saat aktive edilmiş kaolen tozların karşılaştırmalı XRD paternleri.....	57
Şekil 6.16.	Referans olarak seçilen Mullit tozu (M) tozu ile 1250°C' de 1 saat sinterlenmiş aktive edilmemiş ve 1 saat aktive edilmiş kaolen tozların karşılaştırmalı XRD paternleri.....	58
Şekil 6.17.	Referans olarak seçilen Mullit tozu (M) tozu ile 1300°C' de 1 saat sinterlenmiş aktive edilmemiş ve 1 saat aktive edilmiş kaolen tozların karşılaştırmalı XRD paternleri. ....	58

Şekil 6.18. Referans olarak seçilen Mullit tozu (M) tozu ile 1350°C’ de 1 saat sinterlenmiş aktive edilmemiş ve 1 saat aktive edilmiş kaolen tozların karşılaştırmalı XRD paternleri..... 59

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Mullitin bazı fiziksel özellikleri .....	4
Tablo 3.1.	Killerin sınıflandırılması .....	17
Tablo 3.2.	Dünya kaolen rezervi .....	26
Tablo 3.3.	Türkiye Kaolen rezervi.....	27
Tablo 5.1.	Çalışmada kullanılan kaolenin kimyasal analizi.....	38
Tablo 5.2.	Sinterleme Mekanizmalar .....	44
Tablo 6.1.	Aktive edilmemiş, 1 ve 2 saat aktive edilmiş kaolenin $D_{10}$ , $D_{50}$ ve $D_{90}$ değerleri .....	47

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Kaolen, Mullit, Mekanik aktivasyon, Mullitin kristallenme kinetiği

Bu çalışmada mekanik aktivasyona maruz kalan kaolen sisteminde mullit oluşumu incelenmiştir. Kaolen 1 ve 2 saat süreyle gezengensel değirmende mekanik aktive edilmiştir.

Mekanik aktive edilmemiş ve aktive edilmiş tozlar farklı ısıtma hızlarında (5- 10- 15 ve 20°C/dak) DTA ile analiz edilerek mullit faz dönüşüm sıcaklığı incelenmiş ve mullit oluşumu için gerekli aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Mekanik aktive edilmemiş ve aktive edilmiş tozlar farklı sıcaklıklarda (900, 1000, 1100, 1200, 1250, 1300, 1350°C) 1 saat süreyle sinterleme işlemine tabi tutulmuş ve mullit fazının oluşumu X- işını difraksiyon analizi ile incelenmiştir.

Mekanik aktivasyon işleminin mullit oluşum sıcaklığını dşrdğ ve mullit oluşum miktarını arttırdığı tespit edilmiştir.

# **EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON MULLITE FORMATION IN KAOLINITE SYSTEM**

## **SUMMARY**

Keywords: Kaolenite, Mechanical activation, mullite, Crystalization Kinetics of Mullite

In this study examined the formation of mullite at the kaolen system under the influence of mechanical activision. Kaolen was mechanically activated one hour and two hours in the planetary mill.

Mechanically activated and not activated powders were analyzed in different heating speeds ( 5-10-15 and 20°C/m) with DTA examined the phase transformation of mullit.

Mechanically activated and not activated powders were sintered 1 hour in different heats (900, 1000, 1100, 1200, 1250, 1300 and 1350°C) and analyzed the phase formation of mullite with X-Ray diffraction analysis.

Mechanic activision treatment was decrease the mullite formation temperature and increase the mullit formation amount.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ**

Seramik; metal ve alaşımları dışında kalan, inorganik sayılan tüm mühendislik malzemesi ve bunların ürünlerinden oluşan her şeydir [1]. İnsanların seramiği kullanması çok eski çağlara dayanır. Teknolojinin gelişmesiyle beraber seramik kullanımında gelişip hayatın birçok alanında yer almıştır. Sofra gereçleri ve vitrifiye alanında kullanılan seramikler teknolojinin gelişmesiyle birlikte roket sanayi, ısı yalıtım, optik kullanım, elektronik, bilgisayar teknolojisi gibi kullanım alanları bulmuştur.

Özel bir amaç tasarlanmış ve sentetik ya da doğal malzemelerden yapılmış ürünler ileri teknoloji seramikleri olarak adlandırılmıştır. İleri teknoloji seramik hammaddeleri istenmeyen, safsızlıkları içermemesi için yapay olarak üretilir. İleri teknoloji seramikler üretilmektedir. Bu nedenle ileri teknoloji seramikleri oldukça yüksek mekanik özelliklere sahiptirler.

Yüksek mekanik özellikleri nedeniyle ileri teknoloji seramiklerin kullanımı günümüzde cazip hale gelmiştir. İnce tozlardan üretilen ileri teknoloji seramiklerin üretiminde maliyet önemli bir faktör olmuştur. Üretimin gerçekleştiği birçok firma düşük maliyetle üstün özellikli ürünleri üretebilmek için alternatif üretim yöntemlerine ihtiyaç duymaktadırlar.

İleri teknoloji seramiklerin üretiminde maliyetin büyük bir bölümü ise enerjidir. Bu nedenle geliştirilen yöntemlerden biri mekanik aktivasyondur. Mekanik aktivasyon katının reaksiyona girme yeteneğini arttıran bir proses olarak ifade edilmektedir. Öğütmenin yüksek enerjiyle gerçekleştiği bu proses katının tahribatı, yeni yüzey oluşumu, ince öğütme ve tamamen farklı bir yapıya sahip yeni bir malzemeye dönüşümünden oluşan 4 temel aşamayı içermektedir.

Bu çalışmada ileri teknoloji malzemelerden biri olan müllit oluşumunda mekanik aktivasyonun etkileri incelenmiştir.

Düşük yoğunluk, düşük termal iletkenlik, düşük termal genleşme, yüksek sıcaklıkta mükemmel mekanik özelliklere sahip olan mullit ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) ileri seramik uygulamaları için umut vaat etmekte ve yüksek sıcaklıkta kullanımı için potansiyel bir matris malzemesi olarak çekmektedir [2].

Bu çalışmada kaolin 1 ve 2 saat süreler ile mekanik aktivasyona tabi tutulmuş aktive edilmemiş ve aktive edilmiş kaolinin TG/DTA, SEM ve 900-1000-1100-1150-1200-1250-1300-1350°C' de sinterlenmiş numunelere XRD analizleri yapılmıştır. Sonuçlar karşılaştırılarak mekanik aktivasyonun mullit üzerindeki etkileri incelenmiştir.

## BÖLÜM 2. MULLİT

### 2.1. Giriş

Mullit en önde gelen seramik malzemelerden biridir. İlk olarak Batı İskoçya'da bulunan Mull Adası'nda doğal olarak gözlenmiş ve adını buradan almıştır [3].

$Al_2O_3$ 'ce zengin sediment kayalarından yüksek sıcaklık- düşük basınç koşullarda bazaltik lavlarla doğada nadiren oluşabilmektedir. Mullit oluşumu, olivin dolarit içerisinde boksitin girmesiyle hornfelsler şeklinde gelişebilmektedir.

Doğal kayalarda sık bulunmamasına rağmen mullit geleneksel seramiklerde öncelikle kil ürünlerinin oluşturduğu en sık fazdır. Sıhhi seramik porselen, refrakter gibi geleneksel seramiklerde ve tuğla, boru, kiremit gibi yapısal kil ürünlerinin ana bileşeni olmasını beklide bu açıklamaktadır [3].

Geleneksel seramik türleri içerisinde iyi bilinen bir bileşim olan mullit ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) yapısal seramik malzemesi gibi bazı uygulamalarda üst düzey potansiyele sahip olduğu düşünülür.[4]. Son yıllarda ortaya çıkan yayınların sayılarındaki artış ise bu potansiyeli açıklayıcı niteliktedir.

Mullitin bilimsel üstünlükleri ve teknik önemi H. Schneidor, J. Schrever ve B. Hildmann tarafından açıklanmıştır:

-Yüksek termal kararlılık, düşük termal genleşme ve iletkenlik, yüksek sürünme direnci ve korozyon direnci ile birlikte uygun dayanım ve kırılma tokluğu.

-Toprakta oldukça fazla olarak bulunan başlangıç malzemelerden elde edilebilir. Kolonit ve diğer kil bazlı malzemelerden yoğun kompakt halde eldesi mümkün olmaktadır.



-Kabilyetini geniş bir oranda  $Al_2O_3/ SiO_2$  kristallerinin karışım şeklinden ve yapı içerisindeki yabancı katyonların geniş çeşitliliği ile sağlamaktadır [5].

Tablo 2.1 Mullitin bazı fiziksel özellikleri [6]

Yoğunluk ( $g/cm^3$ )	3,17
Ergime Noktası	1890 °C
Youngs Modülü (Gpa)	220
Termal Genleşme Sayısı (RT-1500 °C)( $K^{-1}$ )	$5,6 \cdot 10^{-6}$
Termal İletkenlik ( $W_m^{-1} K^{-1}$ )	6
Dielektirk Sabiti	6

Mullit ve mullit seramikleri görünümünde Czochrolski- büyümüş tek kristallerden polikristallere ve poli faz seramiklerine kadar geniş bir çeşitlilik gösterir. H.Schneider et al polikristalin seramikleri üç temel türe ayırmışlardır. Bunlardan ilki monolitik mullit seramikleri olup hem geleneksel hem de gelişmiş uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İkinci grup ise mullit kaplamalardır. Burada kaplamanın amacı yüksek sıcaklıkta kimyasal kararlılığın bozulmasını önlemektir. Üçüncü grup mullit matrisli kompozitler olup araştırmalar tokluk arttırmak amacıyla alternatif çözüm üretmeye yönelik gerçekleştirilmiştir. Birçok araştırma sonucunda  $\alpha$ -alümina ve mullit fiberler kullanılarak sürekli fiber takviyeli mullit kompozitler geliştirilmiştir. Yüksek fırın içi yapıları, gaz türbin yapıları, brülör boruları gibi uygulama alanları olarak verilebilirler.

Mullit ( $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ ) sıcaklık üzerinde az ya da çok farklılıklar gösteren mullitizasyon rotalarıyla çok çeşitli hammaddelerden elde edilebilir [7].

Mullit kaolen tipi minerallerin ısıtılmasıyla, alümina- silika karışımlarının reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir.  $Al_2O_3/ SiO_2$  ikili sistem seramikte önemli bir faz olmasıyla birlikte bu ikili sistemin kararlı hal yapısında oluşan tek ara bileşik mullittir. Mullitin yapısı,  $a=7,5456\text{Å}$ ,  $b=7,6898\text{Å}$  ve  $c=2,8842\text{Å}$  latis parametreleri ile ortorombik dizilime sahiptir [8].

Mullit diğer seramiklerle karşılaştırıldığında düşük tokluğa ( $\sim 2\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) ve mukavemete sahip olmasından dolayı yüksek sıcaklıklarda kullanımı tercih edilmiştir. Yine yüksek sıcaklıklarda mükemmel sürünme ve termal şok dayanımına sahip olması da tercih edilmesinin başlıca sebepleri arasındadır. Bunların yanı sıra mullit oda sıcaklığındaki mukavemet değerini  $1560^\circ\text{C}$ ' ye kadar koruyarak yüksek sıcaklıkta oksitleme gibi bir problemi de olmadığı için hem tek fazlı hem de matris malzemesi olarak kullanımı en uygun seramiklerden biridir.



Şekil 2.1  $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$  Mullit [9]

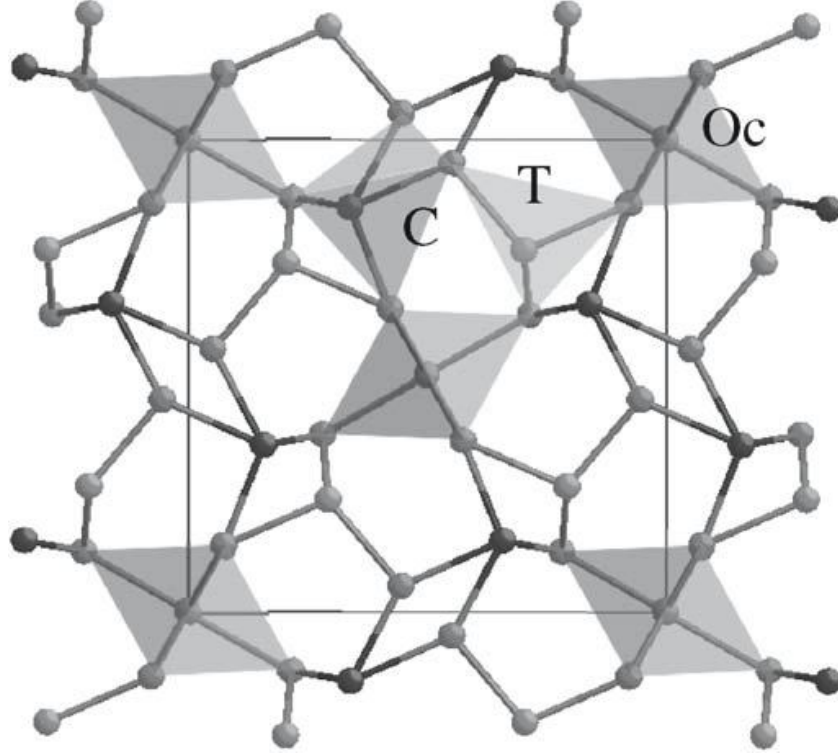
## 2.2. Mullitin Kristal Yapısı

Mullit Si ve Al içeren tetrahedra tarafından çapraz bağlı ve z-eksenine paralel uzanan  $\text{AlO}_6$  oktahedra zincirlerden oluşan bir ortorombik silikattır [10]. Mullitin kristal yapısını alümina silikat kompozisyonu ve yapı içindeki yabancı katyonlar belirler.

Mullitin kararlı yapı latis sabitleri  $a=7,5456\text{Å}$ ,  $b=7,6898\text{Å}$  ve  $c=2,8842\text{Å}$ 'dır ve kenar paylaşımının oluşumu (Si, Al)  $\text{O}_4$  tetrahedra köşe paylaşımı tarafından çapraz bağlı ve c-yönünde  $\text{AlO}_6$  oktahedral zincirlere hizalıdır. Böylece kristal büyümesi diğerlerinden c-eksenine paralel kristalografik yönelimde daha hızlı ve yüksek bir oryantasyonla sonuçlanabilir [11].

Mullit oluşum şekline bağlı olarak iki ana çeşide ayrılabilir. Bunlar  $3/2$  oranında alümina içeren katı hal reaksiyonlarıyla elde edildiği stokiometrik mullit ve

hammadelerin oluşturduğu eriğin soğuması sırasında mullitin kristallenmesiyle ağırlıkça %82- 70 aralığında alümina içeriğine sahip olan mullittir [12].



Şekil 2.2 Mullitin kristal yapısı [10]

Mullit çeşitlere ayrılmak istendiğinde üretim yöntemlerine göre ayrılmıştır. Sintermullit; katı hal reaksiyonu ile üretilir ve 3/2 kompozisyonlu sitokiyometrik eğilimlere sahiptir [ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\approx 72\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ]. Ergimiş alümina-silikatın kristalizasyonlarıyla elde edilen mullit erimiş mullittir ve 2/1 kompozisyonuna sahiptir ( $2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\approx 78\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ) [5].

## 2.3. Mullitin Yapısal Özellikleri

### 2.3.1. Elastik modül

Elastik modül malzemenin bağ mukavemeti ile ilişkilidir. Sert malzemelerdeki elastik modül kimyasal bağın gücü ile değişir.

Kristal bileşenler arasındaki etkileşimden doğan elastisitenin açıklanmasında yapı özellikleri anahtar rol oynar. Uzunlamasına deformasyonun kolay elde edilmesiyle yumuşak mekaniksel özellik göstermektedir [5].

Schreuer et al'a göre 2/1- mullitin elastik sabitleri oda sıcaklığıyla- 1400 °C arasında neredeyse sıcaklıkla doğrusal bir azalma gösterir.

Osendi ve Baudin' in yaptığı çalışmaya göre farklı oranlarda empürite içeren mullit için farklı young modülleri elde edilmiştir. Yapmış oldukları çalışmada artan sıcaklıkla birlikte elastik modülün azaldığını fakat bu azalışın empüritelerin miktarına göre farklı oranda olduğu gösterilmiştir [13]. İsmail et al oda sıcaklığında young modülünü 246 GPa olarak belirtmiştir.

### 2.3.2. Tokluk

Tokluk çatlak ilerlemesi için gerekli olan enerji ile doğru orantılıdır. Seramik malzemelerde ortaklaşım- iyonik bağların bileşimi nedeniyle düşük tokluk değerleri görülmektedir [14].

Öncü olarak Dokka et al (1977)' un yapmış olduğu çalışmalarda sürünme direncinin çok iyi olduğu gözlenen mullitin araştırmalarına önem verilmiştir. Kanzaki et al (1985) yapmış olduğu çalışmada mullitin oda sıcaklığında kırılma tokluğunun 2,8 MPa olduğunu rapor etmiştir [3].

Yüksek mekanik dayanım elde etmede mullitin yüksek saflıkta olması gerektiği gözlemlenmiştir. Yapıdaki porozitenin azalmasıyla mullit yapısının dayanımı ve tokluğu da artmaktadır.

Osendi ve Baudin' in yapmış olduğu çalışmaya göre farklı oranlarda empürite içeren mullit için farklı tokluk değeri elde edilmiştir. Burada oda sıcaklığından 800 °C' ye kadar toklukta bir düşüş gözlemlenmiştir [13].

Oda sıcaklığında basınçsız sinterlemeyle hazırlanmış mullit seramiğinin 2-3 MPa. m<sup>0,5</sup> lik kırılma tokluğu değeri diğer seramiklerle karşılaştırıldığında göreceli olarak düşüktür.

### 2.3.3. Isı kapasitesi

Isı kapasitesi maddenin sıcaklığını arttırmak için gerekli olan enerjidir. Enerji absorbe edebilme ölçüsüdür. Isı kapasitesi bağ kuvvetine, elastik sabitine ve eğme noktasına bağlıdır.

Mullitin ısı kapasitesi Hildman ve Schineider (2004)' de hesaplanmış ve -125 °C' deki ısı kapasitesi  $\approx 0,415$  j/gk oda sıcaklığında  $\approx 0,78$  j/gk ve 1000 °C' de 1,25 j/gk olarak raporlanmıştır. Hildman ve Schider' e göre  $\approx 1100$  °C civarındaki ısı kapasitesi artışı mullit faz dönüşümünden kaynaklandığı düşünülmüştür.

### 2.3.4. Termal genleşme

Isı etkisinde kalan bir malzemede moleküller arasındaki uzunluklar değişir. Bağ uzunluğundaki bu değişim malzemede şekil değişimine neden olur. Sıcaklık altında bir malzemenin şekil değişimini saptayabilmek için termal genleşme verileri oldukça önemlidir.

Mullitin en önemli özelliği düşük termal genleşme ve ani sıcaklık değişikliğine karşı mükemmel dirençtir. Dolayısıyla termal genleşme davranışları için birçok çalışma yapılmıştır.

Mullitin yapısal ısıl genleşme katsayısı katkısız ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı olarak 25 ile 900°C arasında Guinier X- ışınları difraksiyon tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Düşük ve lineer olmayan bir termal genleşme gösteren mullit, sıcaklığın 300°C' den yaklaşık 1000°C' ye yükselmesi durumunda termal genleşme yükselir ve azda olsa

doğrusallaşabilir. Yapılan çalışmalara göre 1000 °C ve 1300 °C arasında termal genişleme katsayısının mullit faz dönüşümlerinden kaynaklanarak devamlı olmayan bir değişim gösterdiği görülmüştür [3].

Mullitin elde edilen latis parametreleri ısıtma ve soğutma oranıyla termal şartlar ve kompozisyon farklılığındaki küçük bir değişiminden etkilenmektedirler. Latis parametrelerindeki değişim yüksek sıcaklıkta Al ve Si iyonları arasındaki bozulma sırasında mümkün olmaktadır [15]. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarına bağlı olarak genişleme katsayısı mullitin c ekseninde çok fazla değişmezken a ve b eksenlerinde önemli değişimler gözlemlenmiştir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarının artması termal hacim genişmesini azaltır.

Mullit için termal genişleme yapısal esasları benzer kristal yapıllı sillimanit çalışmaları yol gösterici olmuştur. Winter ve Ghose' nın bu konudaki çalışmaları sillimanitin termal genişmesinin elastik oktahedral Al- O bağlarının uzamasıyla oluşan genişleme ile kontrol edildiğidir [3].

### **2.3.5. Termal iletkenlik**

Termal iletkenlik malzemelerde ısının yüksek sıcaklıktaki bölgelerinden daha düşük sıcaklıkta olan bölgelerine doğru taşınımıdır.

Tek kristalli mullitin termal iletkenliği Hildmann ve Schneider (2005) tarafından lazer flaş teknolojisi kullanılarak hesaplanmıştır. Termal iletkenlik mullit için anizotropik bir özellik gösterirken, a ve b' ye göre c ekseninde çok daha yüksektir. Yapılan çalışmalarda termal iletkenliğin oda sıcaklığından 700 °C yükseldikçe azaldığı gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığında yaklaşık 6 w/mk düşük bir termal iletkenlik görülmüştür. Ayrıca yine burada termal iletkenlik yapı içinde ek saçınma merkezleri üreten yabancı katyonların (Fe<sup>+3</sup>, Cr<sup>+2</sup>) bulunmasıyla daha fazla azalabileceği belirtilmiştir [3].

### 2.3.6. Elektriksel özellikler

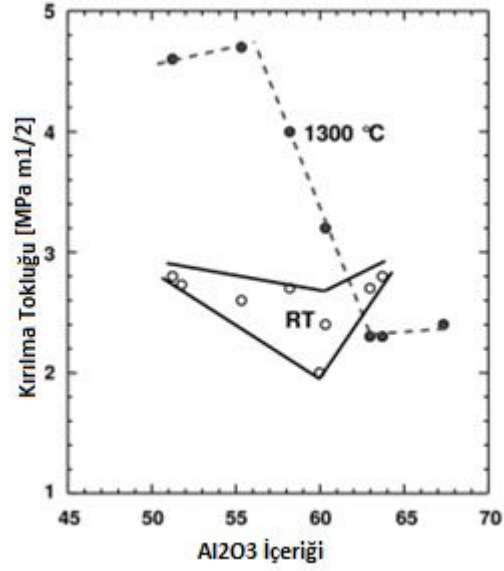
Elektronik cihazlarda oldukça yaygın olarak kullanılan mullitin elektriksel iletkenliği ile ilgili yapılan çalışmalar kısıtlıdır. Böhm ve Schneider' in yürüttüğü yayınlanmamış çalışmalarda krom katkılı ve katkısız mullit tek kristallerinin elektriksel iletkenliği anizotropik özellikler göstermiştir. Katkısız mullitin 500 °C' de ölçülen elektriksel direnci kristolografik c ekseninde yaklaşık  $2,9 \cdot 10^7 \Omega \text{cm}$  iken aynı sıcaklıkta krom katkılı mullitte bu değer yaklaşık  $1,9 \cdot 10^7 \Omega \text{cm}$  olarak ölçülmüştür [3].

Fischer ve Janke (1969)' a göre yüksek sıcaklıkta oksijen boşluklarının yayınımla iyonik iletkenlik görülebilmektedir. Yine Rommershirchen et al (1994) tarafından yürütülen çalışmada yaklaşık 1400°C' de kararlı zirkonya katı elektrolitlerinden mullitin daha üstün iyonik iletkenliğe sahip olduğundan bahsedilmiştir. Ancak mullit içinde oksijen difüzyonunun oldukça yavaş olması mullitin yüksek iletkenlik göstermesi açısından düşündürücüdür [3].

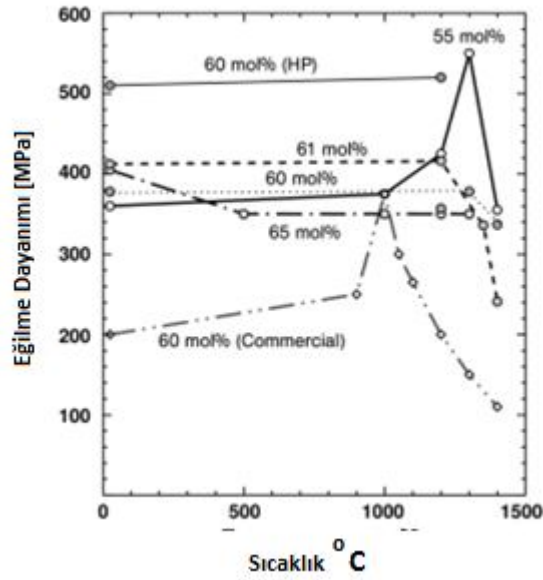
### 2.3.7. Yüksek sıcaklıklarda mekaniksel dayanım ve kırılma tokluğu

Yüksek sıcaklıkta mullitin mekaniksel özelliklerini araştırmak için öncü olan Kanzai et al' dan sonra (1985) birçok çalışma yürütülmüştür. Yapılan araştırmalarda farklı sinterleme şartları, farklı hammaddeler ve farklı  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içerikleri baz alınmıştır. Yapılan bu çalışmalar genel olarak iki gruba toplanmaktadır. 1988 yılında Kumazawa et al ve 1990 yılında Ohnishi et al tarafından yürütülen sırayla %55 mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %60 mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içerikli yapıların yüksek sıcaklıkta yüksek dayanım gösterdiği ileri sürülmüştür. Ancak diğer gruba bakıldığında burada dayanımın  $\approx 1200-1300^\circ\text{C}$  arasında azaldığı gözlemlenmiştir. İlk gruptaki mullit yüksek oranda  $\text{SiO}_2$  içerirken bunun yanında empüritelerin varlığı sıvı- faz sinterlemesi sırasında camsı faz oluşumunu artırır. Tane sınırlarındaki camsı faz yüksek sıcaklıkta artan dayanımla birlikte camsı faz yumuşar ve çatlak iyileşmesi veya gerilim gevşemesi nedeniyle çatlak durdurucu rolü oynayarak dayanımı arttırdığı şeklinde yorumlanmıştır. %55 mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içerikli numunenin maksimum dayanımı  $\approx 1300^\circ\text{C}$  civarında ve bu değer  $\approx 580\text{MPa}$ ' dır. Şekilde de görülebileceği gibi iki grup arasındaki dayanım farkı farklı sıcaklıkta farklı empüriteler içermesinden kaynaklanmaktadır.

Yüksek sıcaklıkta mullitin eğilme dayanımı ve kırılma tokluğu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içeriğinin azalmasıyla artmaktadır. Empüriteler nedeniyle tane sınırlarında oluşan camsı faz 1300 °C' de yüksek vizkoziteye ulaşır ve güçlü mullit taneleri ve dolayısıyla güçlü mukavemet ve tokluk göstermesine neden olur [3].



Şekil 2.3  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içeriklerine göre 1300°C' de ve oda sıcaklığında mullitin kırılma tokluğu



Şekil 2.4 Farklı kimyasal kompozisyonlara sahip mullitin eğilme dayanımı



### 2.3.8. Kaolin seramiklerinden mullit oluşumu

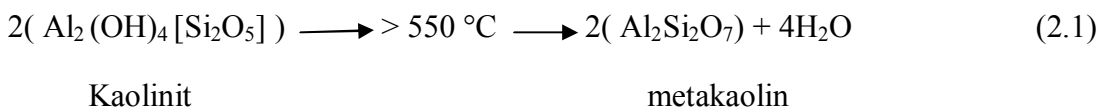
Son yıllarda mullit düşük termal genleşme, mükemmel sürünme direnci, iyi kimyasal ve termal kararlılık, çok düşük dielektrik sabiti ve iyi optik özellikleri nedeniyle önemli bir seramik olarak kabul edilmiştir. Mullit hazırlamada alümina- silika mineralleri, hidroksitler, sollar, silikon alkoksit, alüminyum alkoksit gibi çeşitli hammaddeler kullanılarak geleneksel karıştırma, çökelti, hidroliz, hidrotermal sentezler, spreylendirme ve kimyasal buhar biriktirme gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır [16].

Mullit oluşumunda kimyasal reaksiyonlar; tane boyutu ve başlangıç malzemelerinin kristal formları, Al/Si oranı, karıştırma derecesi ve empüriteler gibi birçok etmene bağlıdır. Mullit faz dönüşümünde tane büyümesi ve çekirdeklenme için difüzyon önemli bir rol oynar [16].

Kaolinin mullite yapısal dönüşüm karakterizasyonu hızla ilerleyen hassas cihazların çözülmesi ile önemli verilerin elde edilmesini sağlamıştır. Termal yapısal ilişkinin genel karakterizasyonu daha kapsamlı entegrasyon ile beraber kinetik ve mekanik yorumlar zorlu ve çaba gerektirmektedir [17].

Sinterlenmiş kaolinitin faz dönüşümü Brindley et al tarafından gözlemlenmiştir. Görüşlerine göre; tüm kaolinit- mullit serisinin dominant özelliği, yapısal devamlılık, 900- 1000 °C' de metakaolin olarak oksijen katmanlarının oluşumu ve daha sonra  $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$  kompozisyonuyla katı solüsyonda  $\gamma$ - Alümina ile silikanın Al- Si spinelini oluşturmasıdır. Yaklaşık 1000 °C' de ısıtıldığında mullit kristalize olmaya başlar ve Al- Si spinel fazın c- eksenine  $\langle 110 \rangle$  paralel olarak yönelmeler oluşturduğunu belirtmişlerdir [17].

Isıtılan kaolinitin çeşitli adımlarla mullite dönüşümü aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibidir.





Kaolinitten mullit oluşumunda oluşum sıcaklığının azaltılabileceği yönünde yapılan çalışmalarda mineralleştiricilerin bulunması durumuna dikkat çekilmiştir. Bazı yazarlar mineralleştiricilerin mantıklı kullanımında seramik mamüllerinin mullit içeriğini arttırdığını iddia etmişlerdir.  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$  ve  $K_2O$  gibi empürite içeren  $Al_2O_3$ -  $SiO_2$  karışımı ve eşdeğer kaolinitten yüksek sıcaklıkta mullit oluşumuna karşılaştırmalı olarak bakıldığında;  $Al_2O_3$ -  $SiO_2$  karışımından oluşum dörtgen şekilli iken kaolinit esaslı karışımdan oluşumun iğnemsî formda olduğu görülmüştür. Ayrıca kaolinde belirli bir mineralleştirici dağılım durumu rekristalizasyon olayları kadar mekanik dayanım ve sinterlenebilirlik üzerinde de etki yapabilmektedir. Pask ve Tomsia' ya göre kaolinit içerisindeki  $CaO$  ve  $K_2O$  gibi empüriteler ekzotermik reaksiyon sıcaklığında bir sapmaya ve hızlıca kristobalit oluşumuna neden olmuşlardır [18].

Pask ve Tomsia' ya göre kaolinit içerisindeki  $SiO_2$  miktarı mullit içerisindeki miktardan oldukça fazladır ve bu fazla  $SiO_2$  empüriteler camsı faz oluşturmaktadırlar. Camsı fazın miktarının yüksek olması ise mullitin mekaniksel özellikleri açısından zararlı olduğu düşünülmüştür.  $Al_2O_3$  ilavesi ile camsı faz miktarı azaltılabilirken mullit miktarı arttırılabilmektedir [19].

### 2.3.9. Mullitin kullanım alanları

Mullit; düşük termal genleşme, iyi yüksek sıcaklık dayanımı, mükemmel sürünme direnci ve kimyasal kararlılığa sahip yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun bir seramiktir. Fakat düşük kırılma tokluğuna sahip olmalarından dolayı endüstriyel kullanımda uygulama limitlerinde zarar görebilmektedirler [20].

Mullit sofra gereçleri, inşaat seramikleri ve refrakterler gibi geleneksel seramiklerde ve yüksek sıcaklık yapısal malzeme uygulamalarında, ısı değiştiriciler katalizör konvansatörler, filtreler, optik gereçler ve elektrik paketleme malzemelerinde kullanılan önemli bir fazdır. Ayrıca mullit uçaklarda yüksek kullanımı oksit fiber/ oksit matriks kompozitlerin bileşiminde önemli bir yere sahiptir [21].

Son yıllarda poroz seramikler bazı erimiş metaller için filtreler, sıcak gazlar için filtreler, türbin motorları için ısı değiştiriciler gibi birçok sanayi alanında başarılı

uygulamalar için artan bir ilgiye sahiptir. Mullit gözenekli seramiklerde önemli bir malzemedir [22].

Yüksek erime noktası ( $\approx 1890^{\circ}\text{C}$ ), yüksek gaz sızdırmazlığı, korozyona karşı mükemmel direnç özelliklerine sahip olmasıyla refrakter sanayisinde geniş kullanım alanı bulmuştur. Mullit seramikleri düşük gaz geçirgenliğine ve kimyasallara karşı mükemmel dayanım göstermesiyle iyi bir refrakterdir. Mullit sahip olduğu bu özelliklere bağlı olarak potalar, termal koruma sistemleri ve termo çift tüpler içinde kullanılmıştır. Bu tür kullanımlarında genellikle % 95' in üzerinde saflıktaki mullit kullanılmaktadır.

Teknik sistemlerde enerji kaydetmede önemli malzemeler olan ısı değıştircileri üretiminde yüksek sıcaklık kararlılığına sahip malzemeler kullanılmaktadır. Alternatif malzeme olarak görülen kordiyeritin kullanım aralığının ( $\approx 1200^{\circ}\text{C}$ ) kısıtlı kalmasından dolayı genel olarak mullit tercih edilmektedir.

Mullit seramikleri yüksek dielektrik sabitleri ve düşük termal iletkenlikleri nedeniyle birçok elektronik malzemelerde de kullanılmaktadır.

Işıldayan pencere malzemeleri için mullitin optik uygulaması Wojtowicz Lem Picki (1988) tarafından incelenmiştir. Katı hal lazer aktivatörleri için ana potansiyel bir malzeme olan  $\text{Cr}^{+3}$  katkılı mullit cam seramikler hazırlanmıştır [3].

### **BÖLÜM 3. KAOLEN**

Tabakalı silikat grubundan olan killer yapı tuğlaları gibi önemli alanlarda kullanılarak seramik malzemelerin temelini oluşturan en eski malzemelerdir. Kil; çoğunlukla sulu alüminyum silikat minerallerinden oluşan, yeterince ısıtıldığında plastik, kütle olarak kurutulduğunda sert ve yeterince yüksek ısıda pişirildiğinde camsılaşan doğal bir malzemedir [23].

Killer büyük özgün yüzey, plakımsı yapı ve doğal yüzey suyu ile kil formu sağlayarak plastik yapı ve koloidal süspansiyon özelliklerine sahiptir. Homojen süspansiyon oluşturması, döküm için uygun oluşu, kolay işlenebilirlik gibi karakteristik yapıları nedeniyle silika seramik üretiminde oldukça çok tercih edilirler [24].

Killer kimyasal bileşimindeki farklılıklar, oluşum zamanı ve oluşum şeklindeki farklılık, kristal yapılarının büyüklüklerinden dolayı farklı farklı özellikler göstermektedirler. Killerin sınıflandırılması Tablo 3.1’ de verilmiştir.

Tablo 3.1 Killerin sınıflandırılması [25]

<b>Tabaka Tipi</b>	<b>Alt Grup</b>	<b>Mineraller</b>
<b>1:1</b>	Serpantin Kaolin	Krizotil, Lizardit, Amesit, Bertiyerit, Kaolinit, Dikit, Nakrit, Halloysit
<b>2:1</b>	Talk Profillit Saponit Montmorillonit  Trioktaedral Vermikülit Dioktaedral  Trioktaedral Mika Dioktaedral Mika Trioktaedral Mika Dioktaedral Mika	Talk, Villemsit Profillit, Ferriprofillit Saponit, Hektorit, Savkonit, Stevensit Montmorillonit, Baydellit, Nontronit, Volkanskoyit Trioktaedral Vermikülit  Dioektaedral Vermikülit  Flogopit, Biyotit, Lepidolit, Zinvaldit, Annit Muskovit, İllit, Glokonit, Tobelit, Paragonit Klintolit, Bityit, Anandit, Kinashitalit Margarit
<b>2:1:1</b>	Trioktaedral Klorit Dioktaedral Klorit Di-Trioktaedral Klorit	Klinoklor, Şamozit, Nimit, Pennandit Donbassit Kookit, Sudoyit

Kaolin ismi Çin' deki Jauchan Fu yakınlarında yüksek bir tepe olan "Gaoling veya Kau- Ling" adından gelmektedir. Kaolin grubu killerin ana bileşeni alüminyum hidrosilikat olup en önemli mineralleri dioktahedral düzenli kaolinit  $[(Al_4Si_4O_{10}(OH)_8]$ , dehidrate halloysit  $[Al_4Si_4O_{16}(OH)_8]$  ve hidrate halloysit  $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot 2H_2O]$ ' tir [25]. Kaolinit ve daha nadir olarak halloysit, montmorillonit gibi kil mineralleri feldspatların yeryüzündeki sularla yıkanması ile oluşan ayrışma sonucunda oluşurlar [23].

Kaolen ve kil çoğunlukla aynı anlamı verecek şekilde kullanılmaktadır. Kaolen beyaz, plastik, yumuşak kil türüdür ve çok küçük tane boyutuna sahiptir. Kaolenin

yoğunluğu  $2,62\text{g/cm}^3$  ve sertliği 1,5- 2 arasındadır. Kaolen kimyasal analizinde genellikle  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  görülmektedir. Bu bileşiklerin miktarı kaolenin fiziksel ve kimyasal özellikleri sınıflandırılmasında önemli rol oynar [26].

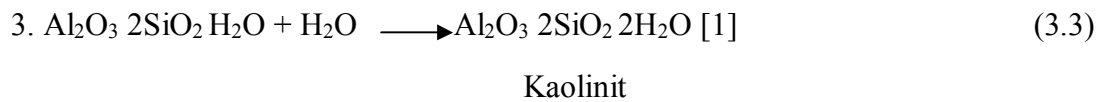
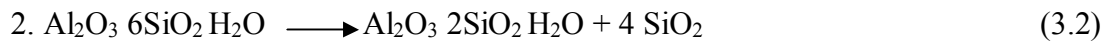
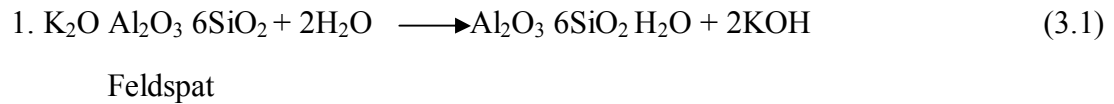
Kaolen sahip olduğu özelliklere göre günümüzde birçok alanda hammadde olarak kullanılmaktadır. Başlıca kağıt sanayi olmak üzere seramik boya, plastik sanayilerinde kullanılmaktadır.

### 3.1. Kaolenin Minerolajik Oluşumu

Kaolin alümina silikatların özellikle feldspatların bozunması sonucu oluşan alüminyum hidrosilikatlar şeklinde bir kil mineralidir. Tabakalı bir kayaç olan kaolin  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  formülü ile gösterilmektedir.

Kaolin kompleks alümina silikat olan ana kayaçtan oluşmaktadır. Ana kayaç alkali ve toprak alkali iyonların çözünmesiyle tuzları oluşturarak çözünüp uzaklaşması ile hidralize olayına maruz kalmaktadır. Hidroliz olayından sonra geriye kalan madde alüminyum silikat ve değişken bileşik ve silisyum dioksittir. Feldspat, glimmer, kuvars gibi henüz ayrışmamış olan kayaç artıkları da kaolin bünyesinde kalmaktadırlar [1].

Kaolinit oluşum aşaması aşağıda gösterildiği gibidir;



Kaolini meydana getiren iyonlar ortamdan fazla uzaklaşmadan kalabilmektedirler. Bu nedenle ana kayacın kuvarsça zengin olması durumunda kaolinit mineralince de zengin olmaktadır. Kayacın minerolojik bileşiminde yer alan potasyum, demir ve magnezyumca zengin minerallerde hidrotermal eriyiklerin etkisiyle hidrate olurlarken muskovit, hidromuskovit, biyotit gibi mineraller kaolinit ile beraber kaolen yatağında bulunmaktadırlar. Kaolen yatağının ekonomik olabilmesi için sözü edilen demirce zengin minerallerin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Kaolen yataklarının aranması için en uygun alanlar olarak gre, kumtaşı, arkoz, tüffit ve magma kökenli asit- nötr karakterli derinlik yarı derinlik ve yüzey (volkanik) kayaçların bulunduğu alanlardır [23].

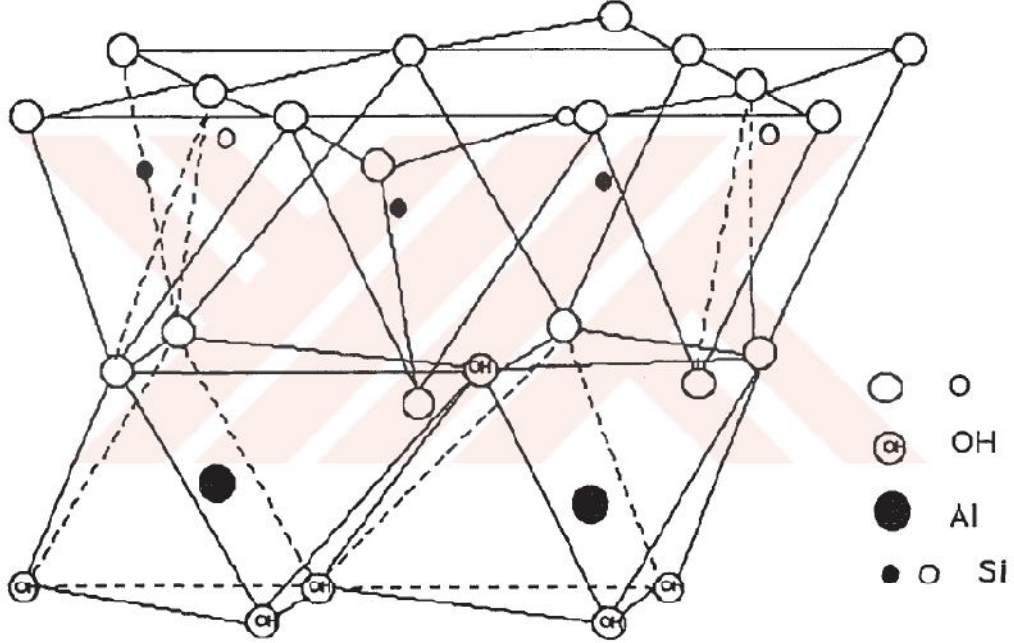
### 3.2. Kaolinin Yapısı

Kaolen grubu içeren minerallerin yapısı ile ilgili ilk çalışma Pauling (1930) tarafından başlatılmıştır. Daha sonra Gruner (1932) yaptığı çalışmalar ile yapı aydınlatılması geliştirilmiş ve Brindley ve Robinson (1946) araştırmaları ile son şekli verilmiştir. Diğer bir çalışmada ise Newnham (1956) kristal boyutları üzerinde bazı düzeltmeler yaparak kaolin mineralinin yapısını aydınlatmıştır [27].

Kaolin grubu minerallerin bileşimi  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 'dur ve elektron mikroskobunda ince levhalar halinde görülmektedir. Şekil 3.1' de görüldüğü gibi dörtyüzlü silika tabakası ile sekizyüzlü alümina tabakasından oluşan birim dörtyüzlü-sekizyüzlü tabakalarından oluşmaktadır. Birim dörtyüzlü- sekizyüzlü tabaka yapısındaki oksijen atomlarının üçte ikisi tabakalar arasında paylaşılmakta, paylaşılmayan oksijen atomları da hidroksil iyonu olarak yapıda bulunmaktadırlar. Diğer ikinci dörtyüzlü- sekizyüzlü tabakasındaki, dörtyüzlü tabakanın uçlarında bulunan hidroksil grupları, aynı yönde ve birinci tabakanın arasında kuvvetli hidrojen bağlarının oluşmasına neden olmaktadır. Dörtyüzlü ve sekizyüzlü birimleri birbirine bağlayan kuvvetli hidrojen bağları ile Van der Waals bağlarıdır. Sekizyüzlü merkezlerin üçte ikisinde alüminyum bulunmaktadır. Kaolin grubu minerallerin yapısı alüminyum atomunun üç farklı merkeze de yerleşebilmesi ve birim hücrenin c- ekseni boyunca tekrarlanan dörtyüzlü- sekizyüzlü tabakalarının sayısı ve açılarının



değişebilmesine bağlı olarak değişmektedir. Kaolin minerali birim hücresinde c-eksenin uzunluğu 0,72nm' dir. [27].



Şekil 3.1 Kaolin birimlerinin birim tabakası

Kaolinit grubu minerallerin kristal yapısında iyonların adı geçen hegzagonal düzenlenmesi, tabakaların istiflenmesinde düzenlilik derecesi ve jeokimyasal koşullar oluşumu sırasında kristallerin morfolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahiptirler. Plaka benzeri ve kurt yeniğimsi hegzagonal kristaller borumsu şekillerden daha sık görülmektedir [28].

### 3.3. Kaolenin Fiziksel Özellikleri

Doğada genellikle 20µm çapından daha büyük kristaller halinde olmasına rağmen, 0,1µm' den 2µm çapına kadar değişen sekizyüzlü kristaller şeklinde de bulunmaktadır. Kaolenin yoğunluğu rezervlerin yapısına bağlı olarak değişiklik göstermesine rağmen ortalama 2,6g/cm<sup>3</sup> olarak alınabilmektedir [27].

Killer iyon değiştirme özelliği göstermektedirler. İyon değiştirme özelliği; anyonlar ve katyonlar kilin yapısını oluşturan silika- alümina biriminin dışında kalarak, çözeltilerinde bulunan diğer anyon ve katyonlar ile yer değiştirmek ve bu değişim sonucunda kilin esas yapısının değişmediği bir durumdur. Saf kaolinin katyon değişim kapasitesi 100g başına 3- 15 meq arasında değişmektedir [29]. Kaolin grubu killerde katyon değişiminde silika- alümina yapı biriminin uçlarındaki kırılmış bağlar etkili olmaktadır. Killer su arıtımı, boyar madde giderilmesi gibi endüstriyel alanlarda katyon değişim özellikleri sayesinde kullanılmaktadırlar. Kaolin grubu killerin anyon değişim kapasiteleri, yapılarında çok sayıda hidroksil grupları bulundurmaları nedeniyle diğer kil gruplarının anyon değişim kapasitelerinden daha büyüktür. Anyon değişim kapasiteleri 100gr başına 6,6- 20,2 meq arasında değişmektedir [27].

Kaolen büyük yüzey alanına sahip olması nedeniyle çok iyi bir adsorplayıcıdır. Kil 105 °C veya daha yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında adsorpsiyon suyu uzaklaşır ve adsorban olarak kullanılmaktadır [30].

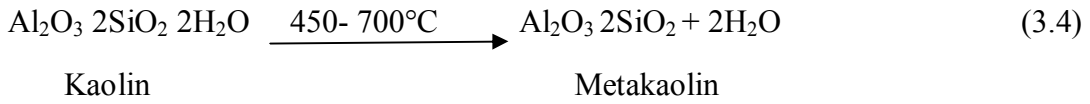
Kaolenin önemli özelliklerinden birisi de su geçirgenliği özelliğidir. Su geçirgenliği kristal yapı, kristallenme derecesi, tane boyutu ve yüzey alanına göre değişiklik göstermekte olup kaolin grubu killerde tabakalar arasında güçlü bağlanma su geçirgenliğini arttırmaktadır. Daha küçük tane boyutuna kolay parçalanması nedeniyle kristallenme derecesi düşük olan kaolenin geçirgenliği kristallenme derecesi yüksek olan kaolene göre daha az olmaktadır. Tane boyutu küçüldükçe ve yüzey alanı büyüdükçe geçirgenlik azalmaktadır. Kaolenin yüzey alanı 30m<sup>2</sup>/g' dan 240m<sup>2</sup>/g' a artarken geçirgenliği 3,5 kat azalmaktadır [29].

Endüstriyel alanda kaolenin plastik özelliği oldukça önemlidir. Plastiklik özelliği belli oranda kil- su karışımından oluşan sisteme şekil verme ve bu şekli koruyabilme olarak tanımlanmaktadır. Kaolenin plastiklik özelliği mineralin kristal yapısına, tane boyutuna, değişebilen katyonun özelliğine bağlıdır. Kaolenin plastiklik suyu %8,9- 56,3 arasında değişmektedir [27].

### 3.4. Kaolenin Termal Bozunması

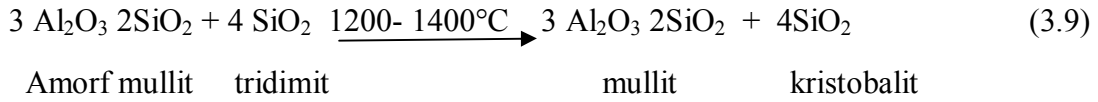
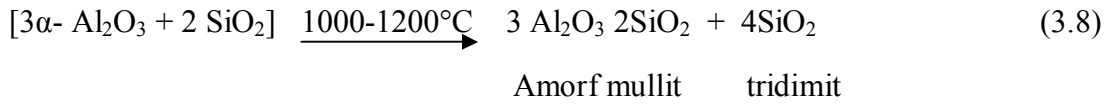
Bilişimi ve yapısı bilinmeyen kilin DTA, TGA ve çalışmaları sonucunda elde edilen verilen, çeşitli killere ait veriler saptanmış kil pik ve eğriler ile karşılaştırılarak kil yapısı ve bileşimi bulunabilmektedir. Kaolin kristallenme derecesi, safsızlık, tane boyutu, ısıtma hızı gibi parametrelere bağlı olarak farklı oranlarda ağırlık kaybı ve yapı değişimleri de gözlenebilmektedir.

Kaolinin DTA incelemesinde 100- 150 °C sıcaklıkları arasında yapıdaki nem suyunun ayrılmasını gösteren endotermik pik gözlenmektedir. 450- 700 °C sıcaklıkları arasında kaolenin yapı suyunu kaybederek metakaolene dönüşümü gerçekleşmektedir.



Yapı suyunu kaybeden kaolen yapısı tamamen bozulmayıp sekizyüzlü kristal yapısını korumaktadır. Kaolin 450- 700°C ila 950- 1000°C sıcaklıkları arasında oldukça reaktif olup alümina asit ile kolayca çözünebilir, alkali ve toprak alkaliler ile reaksiyona girebilmektedir.

Kaolin yapısında sıcaklığa bağlı olarak 200- 300°C' de organik maddeler ve demir sülfür 400- 500°C sıcaklıklarında oksitlenmeye başlar, yaklaşık 650°C' de amorf alümina,  $\gamma$ - alümina dönüşürken 850°C' de metakaolin,  $\gamma$ - alümina ve silisyum dioksit bozunmaktadır. 950- 1000°C gibi daha yüksek sıcaklıklarda  $\gamma$ - alüminanın,  $\alpha$ - alüminaya dönüşmesiyle mullit ve kristobalitin kristallenmesi gerçekleşmektedir. 1000°C' de alümina ve silis birleşmesinden amorf mullit ve tridimit oluşmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla mullit oluşumu artarken 1200°C' nin üzerinde amorf mullit oluşumu yanında tridimit kristobalite dönüşmektedir. 1650- 1775°C sıcaklık aralığında kaolen erimektedir.[29].



Kaolinin dehidratasyon kinetiği, izotermal gravimetri çalışmalarında 780°K ve altındaki sıcaklıklarda difüzyon kontrollü bir reaksiyon olarak gerçekleştiği ileri sürülmüştür. Redfern tarafından aktivasyon enerjisi 222kj/mol olarak hesaplanmıştır.

Drzol et al çalışmalarına göre kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak kaolinin yüzey alanının değiştiği gözlenmiştir. Spesifik yüzey alanı 600°C' ye kadar sabit kalırken kalsinasyon sıcaklığının 800°C' ye artmasıyla yüzey alanında azalma yoğunlukta ise bir artış söz konusu olmaktadır [27].

### 3.5. Kaolenin Endüstride Kullanım Alanları

Kaolen fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre farklı kullanım alanlarına sahiptir. Özelliklerinin belirlenmesi için çeşitli test ve teknolojik çalışmalar yapıp, en uygun şekli belirlenmektedir.

Kaolenler seramik ve kağıt sanayinin en önemli hammaddesi olmakla beraber boya, çimento, plastik, kauçuk, diş porseleni ve dekoratif porselen gibi kullanım alanlarına sahiptirler.

Kağıt sanayinde selülozdan sonra en büyük hammadde miktarını kaolen oluşturmaktadır. Burada dolgu maddesi ve parlak kağıt yapımında kullanım bulmaktadır. Kağıt sanayinde %90- 100 saf kaolenit minerali aranır ve kuvars minerali istenmemektedir. Yine burada parlaklık en az %85, tane boyutu %80' ni < 2µm özellikleri aranmaktadır. Kaolen; kağıt görünüş özellikleri olan parlaklık ve ışık geçirmezlik özelliklerini düzenlemektedir [31].

Seramik sanayinde kullanılacak olan kaolenin suda dağılması, plastik olması, pişme küçülmesinin az olması, pişme renginin beyaz olması gibi özelliklerde olması beklenmektedir. Seramikte en çok kaolen tüketimi; sıhhi tesisat, duvar fayansı, porselen ve izalatör sanayinde olmaktadır. Burada kullanılan kaolenlerin pişme rengi beyaz, viskozitesi düşük, aşınmaya karşı dayanıklılığı yüksek olması istenmektedir.

Boya sanayinde kaolen genişletici olarak kullanılmaktadır. Rengi beyaz ve pahalı boya pigmenti ikame edici olduğu için maliyeti alıcılığıyla kaolen düşürmektedir.

Beyaz çimento yapımında yaygın olarak kullanılan kaolen Türkiye'de üretilen miktarının % 30' u bu alanda kullanılmaktadır. Burada kullanılan kaolen yaklaşık olarak %51- 67,5 SiO<sub>2</sub> içerirken 22,0- 29,0 oranında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermektedir.

Diş porseleninde %4 oranında kaolen kullanılırken bu alanda dekoratif porselende % 70' i bulmaktadır [26].

Yüksek kaliteli malzemelerin üretilmesi için kaolen içindeki empürite miktarı oldukça önemlidir. Fizikokimyasal metotlara dayanarak çeşitli endüstriyel süreçler geliştirilerek düşük demir içerikli kil üretilebilmektedir.

### **3.6. Kaolen Safsızlaştırma Yöntemleri**

Kaolenin kalitesi; beyaz rengine, optik yansıtıcılığına, ışık geçirmezliğine, kristal boyutuna, şekline, viskozitesine, kimyasal olarak aktif olmamasına, düşük alkali ve demir içeriğine bağlıdır.

Kaolen içerisindeki safsızlıkların giderilmesi için; indirgeyici liç, yüksek şiddetli manyetik ayırma, flotasyon, seçimli çöktürme ve ozonlama gibi fiziksel ve kimyasal ayırma teknikleri kullanılmaktadır [27].

Kaolen safsızlaştırmada esas amaç kullanım yerine göre istenmeyen safsızlıkların arındırılması, belirli tane boyutu elde edilmesi ve beyaz cevher elde edilmesidir. Kaolen birlikte bulunduğu minerallerden daha ince boyutlu taneye sahip olduğu için safsızlaştırmada genel yöntem tane boyut farkına dayanmaktadır.

Endüstriyel minerallerden demirin uzaklaştırılması için en iyi yöntemin belirlenmesi, minerolojik özelliklerine ve cevherdeki demir dağılımına bağlı olmaktadır. Bu minerallerin demir içeriği demir taşıyıcı mineralleri aşındırma ile uzaklaştırmayı amaçlayan yöntemlerle, demirce zengin minerallerin ayrılmasında kullanılan manyetik ayırma veya flotasyon gibi fiziksel ayırma yöntemleriyle ve uygun reaktif ile bu bileşikleri ezerek uzaklaştırılmasını amaçlayan kimyasal yöntemlerle azaltılabilmektedir [27].

### **3.7. Dünyada ve Türkiye’ de Kaolen Rezervleri**

Dünya üzerinde kaolen yatakları yaygın olması nedeniyle birçok ülkede üretim yapılırken rezervler hakkında yeterli istatistiksel bilgiler yoktur. 2005 yılında Madencilik Özel İhtisas Komisyonu’ nun(DPT) hazırlamış olduğu VII Beş Yıllık Kalkınma Planı raporuna göre Tablo 3.2’de de görüldüğü gibi dünyadaki kaolen rezervi yaklaşık olarak 14 milyar tondur. Dünya kaolen üretimi yıllık 40 milyon ton civarındadır. Bu üretimin 9,45 milyon tonu ABD, 2,3 milyon tonu İngiltere, 1,3 milyar tonu Brezilya ve geriye kalan 26,25 milyon tonu da diğer ülkelerde gerçekleştirilmektedir.

Tablo 3.2 Dünya kaolen rezervi [32]

<b>Ülke Adı</b>	<b>Kaolen rezervi (x10<sup>3</sup>)</b>
A.B.D	3900
Güney Amerika	500
Kuzey Amerika	4000
İngiltere	2500
Rusya	2000
Afrika	800
Asya	1500
Avusturya	500
Diğerleri	500

Türkiye’de mevcut kaolen yataklarının birçoğu hidrotermal kökenlidir. Maden Teknik Arama Genel Müdürlüğü’ nün yapmış olduğu çalışmalar neticesinde ülkemizde kaolen rezervi 100 milyon tonun üzerinde bulunmaktadır [32]. Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı’nın verilerine göre ise 100 milyon tonu işletilebilir, 120 milyon tonu potansiyel olmak üzere toplam kaolen rezervi 220 milyon ton civarında olduğu saptanmıştır. Tablo 3.3’de kaolen rezerv dağılımı görülmektedir.

Tablo 3.3 Türkiye Kaolen rezerv [32]

Bulunduğu Yer	Rezerv (x10 <sup>6</sup> ton)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
	Görünür + muhtemel	İşletilebilir	
Sındırgı- Balıkesir	70	25	11-33
Bulancak- Giresun	7,8	2	12-24
Çan- Çanakkale	5	2	17-35
Mihalıçcık- Eskişehir	3,3	1	20-33
Aksaray	1,5	1	15-32
M. Kemal Paşa- Bursa	1	1	20-24
Diğerleri	11,7	4	15-30

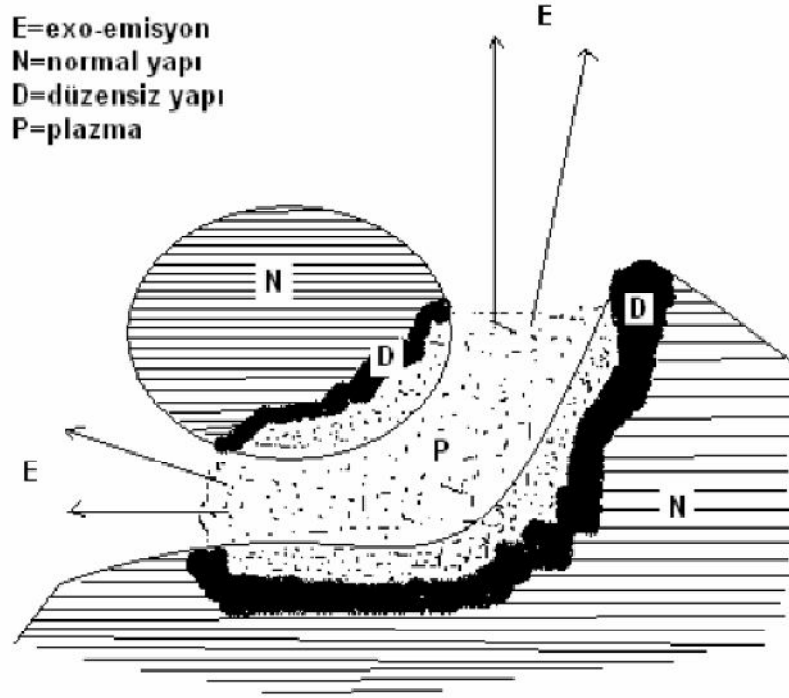


## **BÖLÜM 4. MEKANİK AKTİVASYON**

### **4.1. Giriş**

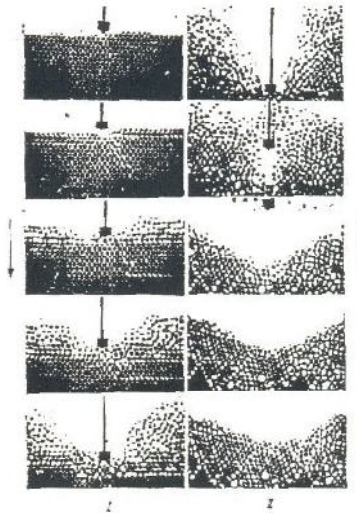
Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziksel dönüşümleri ile ilgili, kimyanın bir dalıdır olarak tanımlanmaktadır. Günümüzde mekanokimya, geniş bir potansiyel uygulama alanına sahip bir işlem olmuştur. Ticari kullanım alanları arasında; yapı malzemelerinin özelliklerinin modifikasyonu, suni gübre üretimi, katalistlerin zenginleştirilmesi ve rejenerasyonu, tıbbi ilaçların üretimi, kimyasal teknolojilerde reaksiyon kontrolü ve ileri teknoloji malzemelerinin üretimi sayılabilmektedir.

Mekanokimyada ilk model Thiessen isimli bir araştırmacı tarafından altmışlı yıllarda Magma-Plazma Modeli olarak ortaya konmuştur. Bu modele göre, birbirleriyle çarpışan partiküllerin temas noktalarında büyük miktarda enerji açığa çıkmaktadır. Bu enerji, katı maddenin bir üst enerji seviyesine çıkmış kısımlarının, elektron ve fotonların yayılmasıyla karakterize edilen özel bir plazmatik hal oluşumu için yeterli olmaktadır. Temas eden partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz yapıda olup bölgesel sıcaklıklar 10000°C' nin üzerine çıkabilmektedir. Thiessen, enerji seviyesinin arttığı hal esnasında veya işlem tamamlanır tamamlanmaz partiküllerin yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların sonucu olarak ortaya çıkan plazma reaksiyonlarını fark etmiştir. Bu gözlemler tek bir mekanizmaya uymayan mekaniksel aktive edilmiş reaksiyonlar için önemli sonuçlar ortaya koymuştur [33].



Şekil 4.1 Çarpışan taneler için Magma- plazma Modeli [33]

Thiessen, bir Küresel Model yardımıyla bir darbe geriliminin farklı kademelerini ortaya koymuştur. Bu basitleştirilmiş modelle, darbe geriliminin farklı parçacıkların ortaya çıkmasıyla oluştuğu görülebilir. Bu durum, çok kısa sürelerle ve çok kısa aralıklarla sınırlandırılmış olup triboplasma (sürtünme ile plazma oluşumu) olarak tanımlanır [33].



Şekil 4.2 Küresel modelle şematik olarak gerçekleştirilmiş farklı kademeleri ( ↓- katının latisine penetrasyon, ↑- latis distorsiyonu oluşarak fazın bozunması) [33]

## 4.2. Mekanik Aktivasyon

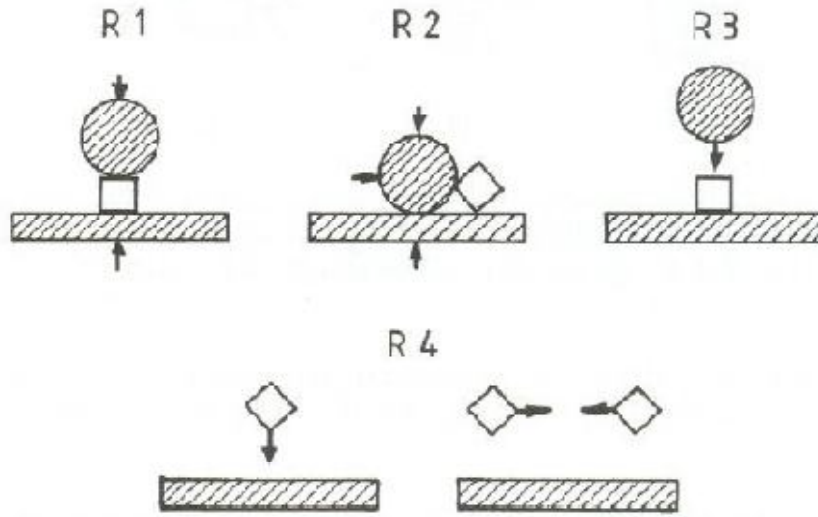
Mekanik aktivasyon terimi, Smekal adlı bir bilim adamı tarafından ortaya konmuş olup değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde bir artış sağlayan proses olarak ifade edilmektedir. Yapıda ya da kompozisyonda bir değişim mevcutsa bu mekanokimyasal bir prosestir. Bu durumda mekanik aktivasyon reaksiyonu ilerletmekte ancak bu reaksiyonun oluşumu esnasında etki etmemektedir.

Butjagin adlı bilim adamı ise mekaniksel enerjinin etkisini üç ana görüş noktasından hareketle izah etmektedir: yapısal düzensizlik, yapı gevşemesi ve yapısal mobilite. Gerçek koşullar altında bu üç faktör bir katının reaktifliğine simultane olarak (eş zamanlı) etki etmektedir. Bu bilim adamı mekanik aktivasyonu katı yapısında stabil değişimler nedeniyle reaksiyon kabiliyetinde bir artış olarak tarif etmiştir [33].

## 4.3. Mekanik Aktivasyon için Kullanılan Ekipmanlar

Mekanik aktivasyonu çok kademeli karakteri, farklı çalışma rejimlerine sahip teçhizat (genellikle değirmen olarak adlandırılır) uygulamalarına ihtiyaç duymaktadır. Aktivasyonla gerçekleştirilen temel gerilim tipleri; sıkıştırma, kesme (atrasyon-sürtünme, aşınma), çarpma (darbe, vurma) ve çarpışmadır.

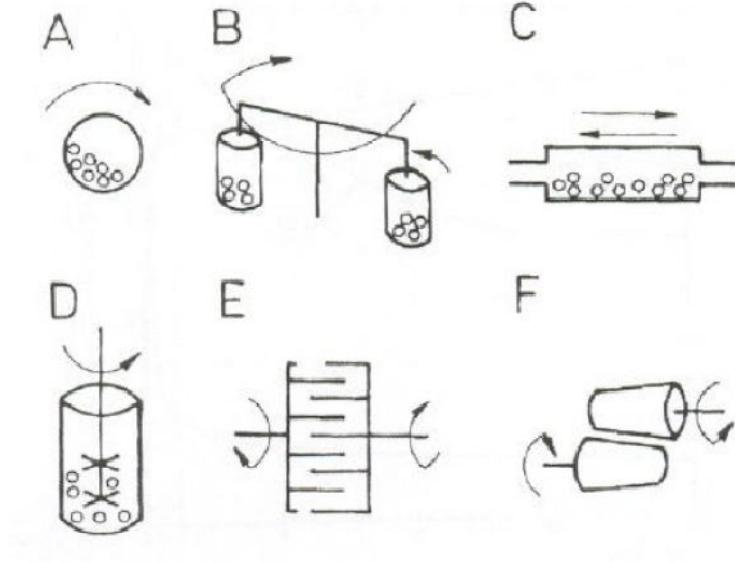
Mekanik aktivasyon işlemi, farklı çalışma prensiplerine sahip değirmenler sayesinde gerçekleştirilir. Bu işlemlerde öğütme prosesine etki eden birçok faktör bulunmaktadır.



Şekil 4.3 Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1sıkıştırma, R2- kesme, R3- çarpma, R4- çarpışma[33]

Mekanik aktivasyonda öğütme prosesine etki eden çeşitli faktörler vardır. Bunlar;

- değirmen tipi
- öğütme ortamı tipi (bilye, çubuk vb)
- öğütme malzemesi (paslanmaz çelik, tungsten karbür, alümina vb.)
- öğütme atmosferi (hava, inert gaz, redükleyici gaz)
- öğütme türü (kuru veya yas)
- bilya/aktive olacak malzeme boyut oranı
- bilya/aktive olacak malzeme ağırlık oranı
- öğütme sıcaklığı
- değirmen hızı
- öğütme zamanı [33].



Şekil 4.4 Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri, A- Bilyalı değirmen, B- Gezegenel değirmen, D- Karıştırmalı Bilyalı değirmen, E- Mil değirmen ve F- Haddeli değirmen

#### 4.4. Mekanik Aktivasyonla Minerallerin Artan Çözünmesi

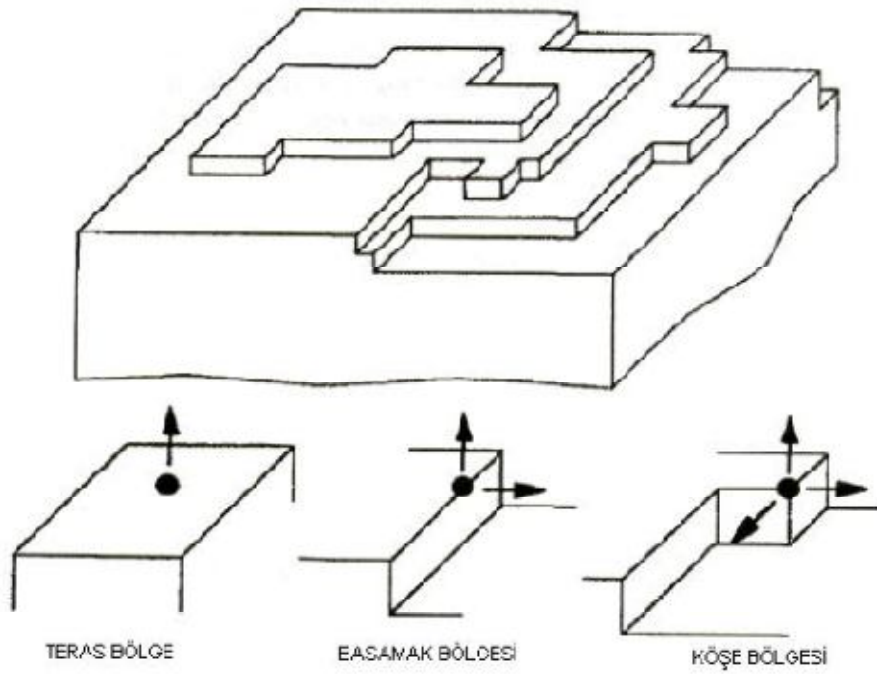
İnce öğütülmüş minerallerin çözünmesine mekanik aktivasyonun etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Buradaki aktivasyon terimi, artan spesifik yüzey alanına (SA; alan/kütle oranı) ilave olarak artırılmış etkiyi ifade etmektedir.

Mekaniksel yolla artan çözünmenin ortaya konan başlıca sebepleri olarak;

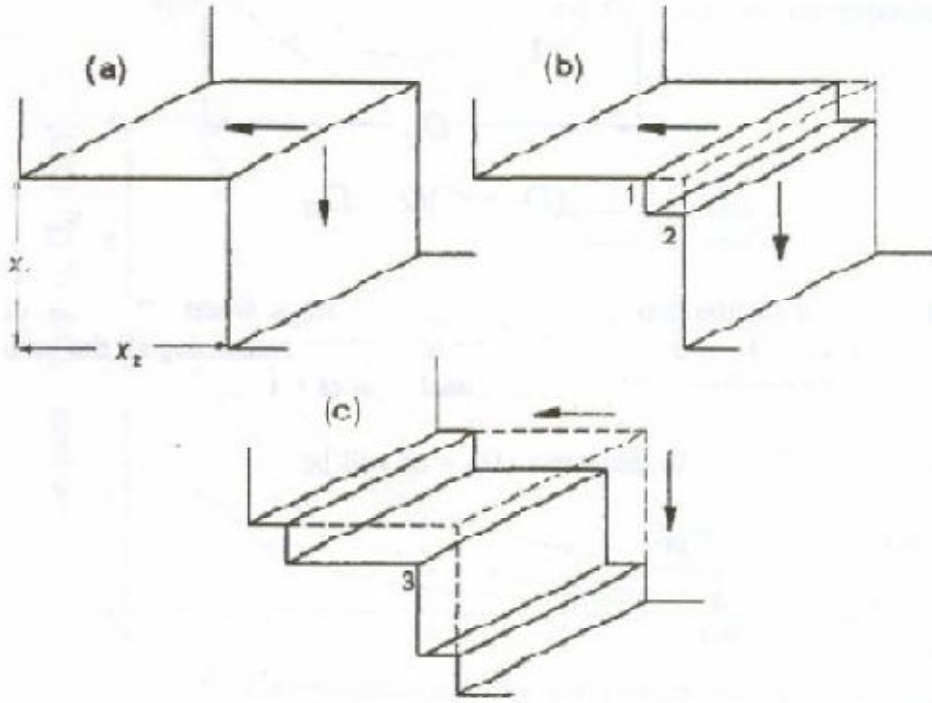
- yapısal düzensizlik
- mineral partiküllerinin amorflaşması
- tercihli çözünmeye uygun kristal alanlarının ortaya çıkması
- uzayan öğütme esnasında minerallerin yüzey oksidasyonu gösterilmiştir [34, 35].

#### 4.4.1. Minerallerin kristal yüzey yapıları ve artan çözünme bölgeleri

Kristal yüzeyler atomik olarak pürüzsüz değildir. Çok fazla sayıda mikrotopografik özellikler içerirler. Şekil 4.5’de görüldüğü gibi mineralin yüzey yapısında atomik olarak düz bölgeler olarak kristalin teraslar, ayrıca basamak ve köşeler bulunmaktadır. Şekilde gösterilen oklar ise çözünme yönlerini göstermektedir. Özellikle basamakların yüksekliği tek atom boyutundan poli-atomik yani çok atom boyutlu yüksekliğe sahip olabilirler. Minerallerin öğütülmeleri, özellikle mekanik aktive edilmeleri sayesinde Şekil 4.6’da gösterildiği gibi, mineral partiküllerinin kırılması ve parçalanması esnasında üretilen, değişik boyutta ve şekilde teraslar ve basamaklar oluşmaktadır. Bu durum mineralin çözünme kabiliyetini arttırmaktadır.



Şekil 4.5 Mineral yüzeylerinin Teras- Basamak- Köşe yapısının şematik gösterimi [36]



Şekil 4.6 Basamak uçlarında gerçekleşen çözünme çözünme olan uç bölge (a), basamak sayısının artması (b) ve yeni basamakların oluşumu (c)

Yüzey mikro yapısı, mekanik olarak aktive edilmiş partiküllerin çözünmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Düz yüzeylerdeki reaksiyon hızına göre (teras bölgeleri) basamak uçlarında reaksiyon hızı daha fazladır. Bunun sebebi olarak partiküllerdeki depolanan enerji ile amorf- polimorf dönüşümler olduğu ifade edilmiştir [34, 35].

#### 4.4.2. Depolanan enerji ve amorfleşme enerjisi

Dislokasyonlar nedeniyle, öğütülmüş partiküllerin molar Gibbs serbest enerjisindeki ( $\Delta G_d$ ) artış, bu dislokasyonlarla birlikte molar entalpi ( $\Delta H_d$ ) ve molar entropideki ( $\Delta S_d$ ) artışla alakalıdır,

$$\Delta G_d = \Delta H_d - T \cdot (\Delta S_d) \approx \Delta H_d \quad (4.1)$$

Dislokasyonlar tek boyutlu (çizgisel) hatalardır ve bunların entropi etkisi çok küçük olduğu için  $T \cdot (\Delta S_d)$  terimi ihmal edilebilmektedir.  $\Delta H_d$  değeri, bütün dislokasyonların elastik gerilme enerjisiyle tespit edilmektedir.

Çok sayıda dislokasyonun gelişmesi ve bununla birlikte oluşan gerilim alanlarının oluşumu uzun aralıklı latis periyodikliğinin azalmasına neden olmaktadır. Bu durum, öğütme işlemleri sonrası alınan X-ışınları paternlerinden piklerin kaybolması gibi yarı kararlı amorf fazların oluşumuyla görülmektedir.

Amorf fazların kimyasal serbest enerjilerini tahmin etmek zordur ancak atom dağılımları kolaylıkla tariflenememektedir. Örneğin amorf katılar, kısa aralıklı atom dağılım fonksiyonlarına, lokal olarak geometride ve simetride değişikliklere sahiptirler. Yarı kararlı amorf faz ile sıvı arasındaki basit yapısal benzerlik olduğunu kabul etmek, alternatif bir termodinamik yaklaşım olmuştur.

$$(\Delta G_{\text{amorf-kristal}})_T = \left[ \frac{H_{\text{ergime}}}{T_{\text{ergime}}} \right] (T_{\text{ergime}} - T) \quad (4.2)$$

Burada  $(\Delta G_{\text{amorf-kristal}})_T$  ifadesi T sıcaklığında yarı kararlı amorf faz ile stabil kristalin faz arasındaki serbest enerji değişimidir.

Deformasyon işlemi amorf bir fazın oluşumunu sağlarsa, kimyasal serbest enerjisinde artış olduğu kabul edilmektedir.

$$(\Delta G_{\text{amorf-kristal}})_T = \Delta G_d \quad (4.3)$$

Mekanik aktive edilmiş bir mineralin çözünmesi üzerine yüzey mikrotopografisinin etkisi ile ilgili temel sonuç, minerallerin basamak uçlarından (basamak ve köşelerden) çözünmesi, teras bölgelerinde gerçekleşen çözünmeden önemli oranda



daha hızlı olmasıdır. Basamak uçlarından çözünme için gerekli aktivasyon enerjisi, teraslarda gerçekleşmesi için gereken enerjiden yaklaşık %20 daha azdır [35].

Mikron mertebesindeki sınırlı partikül boyutuna atritör tipi değirmenlerle öğütme sırasında ulaşılmaktadır. Burada partikül kırılması yerine partikül deformasyonu olmaktadır. Bu sınırlı partikül boyutu, mineralin kırılma tokluğu ile kontrol edilmektedir.

Minerallerin dislokasyon yoğunluğundaki deformasyonla sağlanan değişimler, depolanmış enerjide bir artışla ilişkilidir. Yaklaşık  $10^{16} \text{ m}^{-2}$  lik dislokasyon yoğunluğu, mineralin cinsine bağlı olarak, 0,3-3 kJ/mol lük bir depolanmış enerji üretilmesi için gereklidir.

Deformasyonla sağlanan amorf fazlar, minerale bağlı olarak 298 K' de 10-100 kJ/mol aralığında bir depolanmış enerji artışı sağlamaktadır.

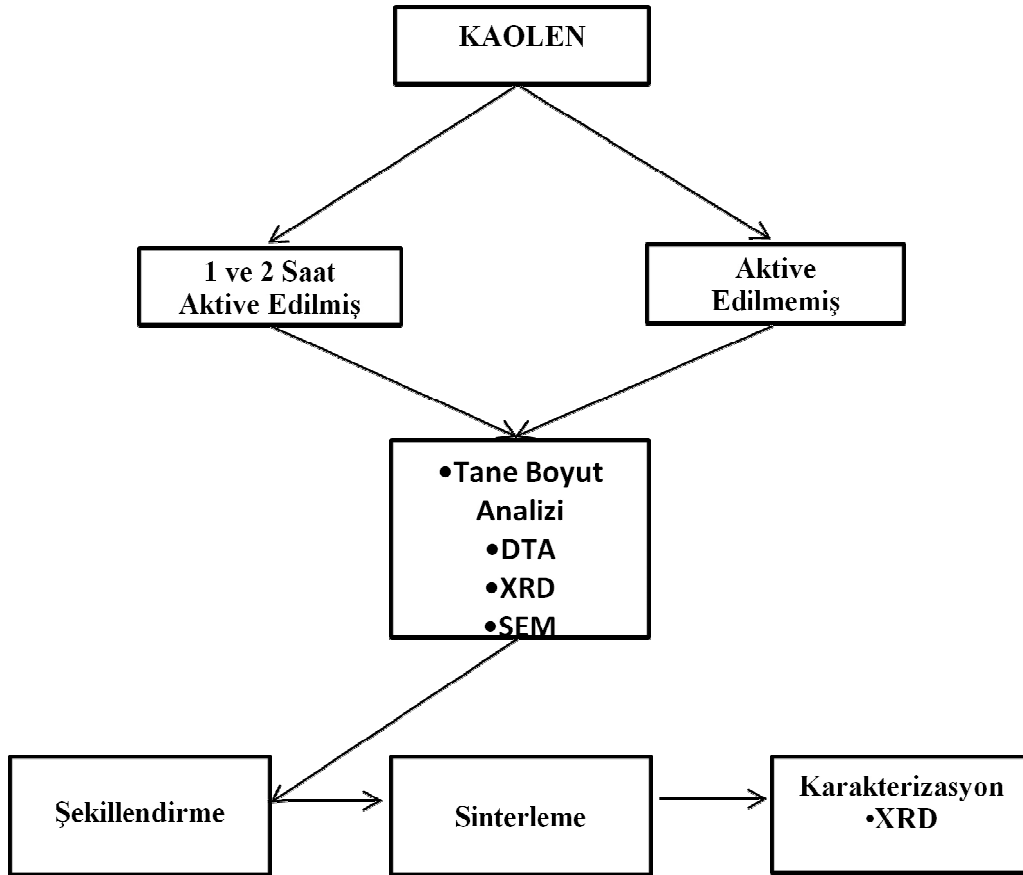
Deformasyonla oluşturulmuş bir polimorfoz fazla birlikte gerçekleşen depolanmış enerji miktarı, amorf bir fazla olandan daha düşüktür.

Çözünmenin aktivasyon enerjisi, çözünme olayı kısmen çözülmüş parçacıkların taşınımı ile kontrol edildiği zaman, depolanmış enerjideki değişimle doğrudan bağlantılı olarak azalmaktadır. Nihai etkisi, artan çözünme hızıdır (mekaniksel olarak aktive edilmiş çözünme). Yaklaşık 3 kJ/mol' lük bir depolanmış enerji, 298 K' de çözünme hızında önemli bir artış sağlamaktadır [35].

## BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Deney Programı

Bu çalışmada; doğal seramik hammaddesi olan kaolendeki mullit oluşumuna mekanik aktivasyonun etkisinin incelenmesinde izlenen yolun akış diyagramı Şekil 5.1’ de verilmiştir. Çalışmamızda kullanılan kaolen Çelvit A.Ş vitrifiye firmasından temin edilmiş olup kimyasal analizi Tablo 5.1’ de verilmiştir.



Şekil 5.1 Deneysel Çalışmaların Akış Diyagramı

Tablo 5.1 Çalışmada kullanılan kaolenin kimyasal analizi

<b>Kaolen</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>MgO</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Ateş Kaybı</b>
<b>Ağ. %</b>	52.12	33.83	0.55	0.15	0.13	0.01	0.05	0.45	12.45

## 5.2. Deney Numunelerinin Hazırlanması

### 5.2.1. Mekanik Aktivasyon

Karıştırma işlemine tabi tutulmuş Kaolen hammaddesi Fritsch (Pulverisette Mono Mill 6) marka gezegensel değirmende, WC (tungsten karbür) kap ve aynı malzemeden 10 mm çapındaki bilyeler kullanarak, numune/bilye ağırlık oranı 1/20, kabın dönme hızı 600 rpm olacak şekilde 1 ve 2 saat süreyle mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 5.2 Mekanik aktivasyon için kullanılan gezegensel değirmen

### 5.3. X- Işımları Difraksiyon Analizi (XRD)

X- ışını difraksiyonu ile kristal yapı analizinin temel amacı; incelenen kristal içeriğinin ayrıntılı bir resmini atomik seviyede elde etmektir. Bu resme dayanarak yapıdaki tüm atomların konumları bilindikten sonra, atomlar arası mesafe, bağ açıları, belirli atomların oluşturduğu düzlemler, düzlemler arası açılar, bağlar arası torsiyon açıları gibi ilgilenilen moleküler geometriye ait diğer özelliklerde hesaplanabilmektedir [37].

Kristallerle etkileşen X- ışınları birim hücre içerisinde düzenli bir biçimde dizilmiş atomlar tarafından Bragg Brentano yansıma şartını sağlayan belirli doğrultulara yönlendirilirler. Kristalde gelen ışın demetine göre tümü farklı açılarda yönelmiş

birçok farklı atom düzeni olmasıyla, çıkan ışın demetinin tamamını tüm açılarda yansımaları beklenir. Kristalden kırınımına uğrayan X- ışını demetleri arasındaki faz farkı atomların birim hücre içerisindeki dizilişlerine bağlıdır.

Bir kristalin kırınım dokusu, belirli Bragg açılarından yansıyan X- ışınlarının oluşturduğu tepeleri içermektedir. Her tepe için yansıyan X- ışını şiddeti (I) ve yansıdığı Bragg açısı ( $2\theta$ ) kırınım dokusunu oluşturan bir dizi veri oluştururlar. Kırınım dokusunun elde edilmesinde kullanılan X- ışınının dalga boyu bilindiğinden tepelerin bulunduğu Bragg açıları, Bragg yasası ( $n\lambda=2d\sin 2\theta$ ) uyarınca düzlemler arası uzaklık olan d değerine dönüştürülür. Böylece kullanılan düzeneğe bağlı değerler olmaktan çıkartılmış olurlar [38].

X- ışınları kırınım yöntemi ile kil minerallerinin kalitatif ve kantitatif tayini yapılmaktadır. Bilindiği gibi herhangi bir kil malzemesindeki kil mineralini tespit etmek için daha önce saf kil numunelerinin X- ışınları verileri tespit edilmiş standart A.S.T.M. (The American Society For Testing and Materials) kartları kullanılmaktadır. Elde edilen bilgiler standart kartlardaki bilgiler karşılaştırılarak kil mineralleri tespit edilmektedir.

Yoğunlaştırılmış seramiklerin X- ışını soğurma yeteneği metallere göre oldukça düşük olduğundan malzeme içinde bulunan 25 $\mu$ m kadar küçük metal taneler görülebilmektedir. Gözenekler, çatlaklar ve iyice yoğunlaşmamış bölgeler soğurmada daha az farklılığa yol açar. Bu tür kusurların alt gözlem kusuru 100 $\mu$ m düzeyindedir [39].

X- ışını difraktometresi analizi genel olarak uygulaması hızlı ve basit bir analiz yöntemidir. Çok çeşitli X-ışını kullanılabilirken en yaygın olarak Ni filtreli Cu antikatotlu  $CuK\alpha=1.541\text{\AA}$ 'dır.

Çalışmada kullanılan tozun analizi ve sinterleme sonrasında elde edilen numunelerin fazların gözlenmesi  $CuK\alpha$  ışını kullanılarak Rigaku Ultima X-ray difraktometresinde X- ışınları difraksiyon yöntemi analiz yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

### 5.3.1. Amorfleşma derecesi hesaplanması

Elde edilen numunelerin X-ışınları difraksiyon analizleri Rigaku Ultima X-ışınları difraktometresinde ve  $\text{CuK}\alpha$  ışını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mekanik aktivasyon sonrasında kaolinitin yapısındaki amorfleşma derecesi 5.1 nolu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır [21].

$$\% A = \left[ 1 - \frac{B_o * I_x}{I_o * B_x} \right] * 100 \quad (5.1)$$

Denklemden "%A" yapısal bozulma derecesi (amorfleşma miktarı), " $I_o$ " aktive edilmemiş mineralin pik alanı, " $B_o$ " mekanik aktive edilmemiş mineralin background değeri, " $I_x$ " ve " $B_x$ " mekanik aktive edilmiş minerallerin difraksiyon pik alanı ve background değeridir.

### 5.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Kinetik Çalışması

Diferansiyel termal analiz çok küçük ısıl etkilerin değişimini kaydetmek için yapılmaktadır. Isıl açıdan inert davranan referans bir madde ile analizi yapılmak istenen örneğin, kontrollü olarak ısıtılan veya soğutulan bir ortamda aynı sıcaklık değişimine maruz bırakıldıklarında aralarında oluşan sıcaklık farkının kaydedilmesidir [40].

Endotermik prosesler negatif, ekzotermik prosesler ise pozitif sıcaklık farkına neden olmaktadır. Sıcaklığın neden olduğu fiziksel veya kimyasal reaksiyon; sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olduğu eğride [ $\Delta T=f(t)$ ] bir maksimum oluşmasına neden olur. Bu maksimumlardan yararlanarak sıcaklık ve dönüşüm hızı hakkında bilgi oluşturulur. Çizilen eğriye DTA eğrisi denir; sıcaklık farkı ( $\Delta T$ ) ordinatta, zaman veya sıcaklık ise absisde yer alır ve soldan sağa artmaktadır.

DTA yöntemi ile incelenebilen endotermik reaksiyonlar dehidratasyon (absorbe edilmiş ve yapıya bağlı suyun,  $\text{H}_2\text{O}$  veya  $\text{OH}$  olarak uzaklaştırılması) yapısal

bozunma, erime, buharlaşma, süblimasyon, ısı etkisi ile olan yapısal dönüşümler, manyetik dönüşme (ferromanyetik bir maddenin manyetiklik özelliğinin giderilmesi) ve indirgemedir. Ekzotermik reaksiyonlar ise oksidasyon (yanma), dondurma prosesleri, kristal yapının yeniden düzenlenmesi ve soğuma sırasında olan yapısal dönüşümlerdir.

TG, programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlede meydana gelecek azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenmesidir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilmektedir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır.

Modern cihazlarda DTA ile TG eş zamanlı olarak kaydedilmektedir. Eş zamanlı kaydedilen DTA- TG kullanılarak, faz dönüşümüne bağlı olarak oluşan ve de ağırlık kaybına bağlı olarak oluşan pikleri birbirinden ayırt etmek mümkündür. DTA, kil mineralleri termal reaksiyonlarının çalışılmasında geniş bir şekilde kullanılmaktadır.

Yapılan çalışmada mullitin kristallenme sıcaklığını belirlemek için STD Q 6000 marka termal analiz cihazı kullanılmıştır. Tozların 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında ısıtılmasıyla mullit oluşum sıcaklıkları tespit edilmiştir.

Farklı ısıtma hızlarıyla yapılmış olan DTA sonuçları ile Kssinger eşitliği kullanılarak mullitin kristallenmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır [41].

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha,t}^2}\right) = \text{Cons.} - \left(\frac{E_{\alpha}}{R \cdot T_{\alpha,t}}\right) \quad (5.2)$$

Eşitlikte " $\beta$ " ısıtma hızını, " $T_{\alpha}$ " ( $\alpha$ ) dönüşüm verdiği sıcaklık, " $E_{\alpha}$ " mullitin kristallenmesi için gerekli aktivasyon enerjisini, " $R$ " gaz sabitini göstermektedir.

### 5.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).

Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope- SEM), katı örneklerin karakteristik mikro yapıların incelenmesi ve analizlenmesi için kullanılan çok yönlü bir cihazdır. SEM' in yararlılığının başlıca nedeni; hacimce çok, yığın cisimler incelendiğinde yüksek ayırım gücü elde edilmektedir. İleri düzey araştırma cihazları için ayırım gücü 2,5 nm'dir. Diğer önemli sebebi ise, alanın büyük derinliğinin direk sonucu olan örnek görüntüsünün üç boyutlu olarak belirmesidir.

Görüntü ışık ile elde edilebileceği gibi, elektronlarla da elde edilebilir. Görüntüden alınacak en küçük ayrıntı ışının dalga boyu ( $\lambda$ ) kadardır.

Taramalı elektron mikroskobunda katı örneklerin yüzeyi hassas bir şekilde odaklanan elektron demetiyle veya uygun bir prob ile raster düzeninde taranır. Raster bir katot-ışınları tüpü veya bir televizyondaki tarama düzeni ilkesine benzer bir tarama şeklidir. Tarama işlemi sırasında yüzey üstünde bir sinyal alınır ve görüntüye dönüştürebileceği bir bilgisayar sisteminde toplanmaktadır [42].

Katı örnek yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Yüzeyde oluşan sinyaller farklı dedektörler kullanılarak elektrik sinyallerine dönüştürülür. Buda SEM çalışma prensibi olarak görülmektedir [42].

Çalışmada kullanılan aktive edilmemiş ve aktive edilmiş kaolinin morfolojik analizleri için Joel 6060 LV taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

### 5.6. Sinterleme

Sinterleme, gözenekli bir kütlenin göreceli yoğunluğunun artırılması olarak tanımlanabilmektedir [39]. Seramik tozlar şekillendirme esnasında sıkışarak malzemedeki por miktarı azaltılabilir, kurutma ile birbiriyle temas haline geçen tozların kopmak hale geçişi sinterleme ile gerçekleşmektedir. Mukavemet, saydamlık, ısı iletkenliği gibi özellikler için yapıdaki mevcut porozitenin elimine edilmesi gerekmektedir [43].



Sinterlemede amaç densifikasyonu gerçekleştirerek sağlamlaşmalarını sağlamaktır. Densifikasyon; pişme esnasında hızlanan difüzyon ile temas halindeki olan tozların birbirleri arasında boyun oluşturarak kenetlenmesidir.

Sinterleme mekanizması tamamen malzemenin taşınımına ve atomların yayılması (yüzey ve hacimsel) ile vizkoz akışı kapsamaktadır. Malzemenin taşınımını kolaylaştırmak için işlem ancak yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. Sinterlemeyi sağlayan itici güç, serbest yüzey enerjisindeki azalmadır.

Sinterleme ile densifikasyonun sağlanması değişik şekillerde yapılabilir. Bunlar Tablo 5.2' de görülmektedir [43].

Tablo 5.2 Sinterleme mekanizmaları

Sinterleme Tipi	Taşınım Mekanizması	İtici Enerji
Buhar Fazı	Buharlaşma/ Süblimleşme	Buhar Basıncındaki Fark
Katı Hal	Yayınma	Serbest Enerjideki Fark
Sıvı Faz	Vizkoz Akış, Yayınma	Yüzey Gerilmesi Kapiler Basınç
Reaktif Sıvı	Vizkoz Akış, Yayınma	Yüzey Gerilmesi Kapiler Basınç

Sinterlenen malzemenin özelliklerinde birçok değişim olmaktadır. Seramiklerde mukavemet, termal iletkenlik, yoğunluk, saydamlık ve yarı saydamlık artmaktadır [44].

Hazırlanan numuneler 900, 1000, 1100, 1200, 1250, 1300, 1350 °C sinterleme sıcaklıklarında 1 saat süre ile sinterlenmişlerdir. Sinterleme işlemi 5 °C/dak ısıtma ve 10 °C/dak soğutma hızları ile yapılmıştır. Sinterleme için SiC ısıtıcı elemanlı PROTHERM marka elektrikli fırın kullanılmıştır.

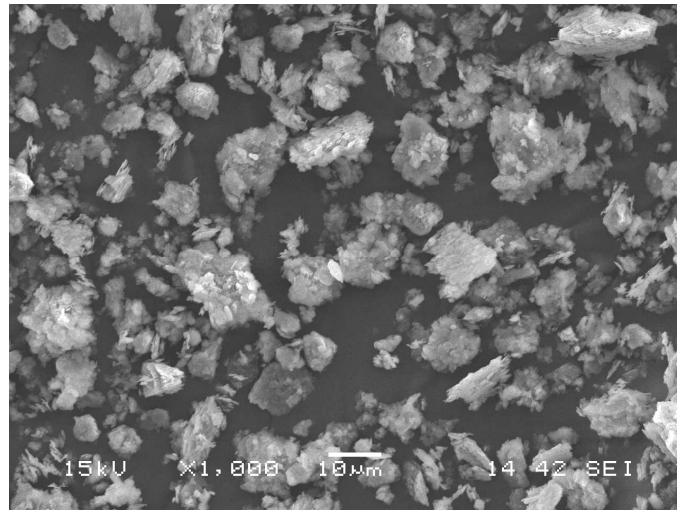
## BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR

Çalışmada kimyasal analizi Tablo 5.1’ de verilen kaolen 1 ve 2 saat süreyle mekanik aktivasyona tabi tutulmuştur. Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş kaolenin farklılıkları SEM, Tane Boyutu, DTA ve XRD analizleriyle tespit edilmiştir.

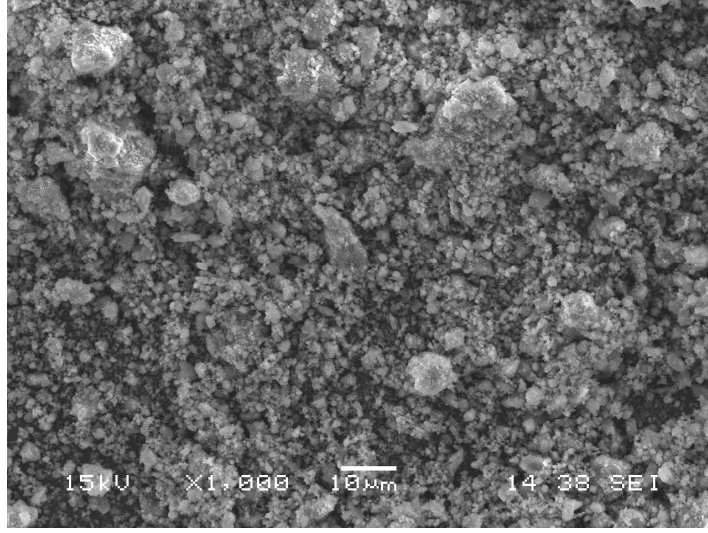
### 6.1. Aktive Edilmemiş ve Aktive Edilmiş Kaolenin Karakterizasyonu

#### 6.1.1. SEM ve Tane Boyut Analizleri

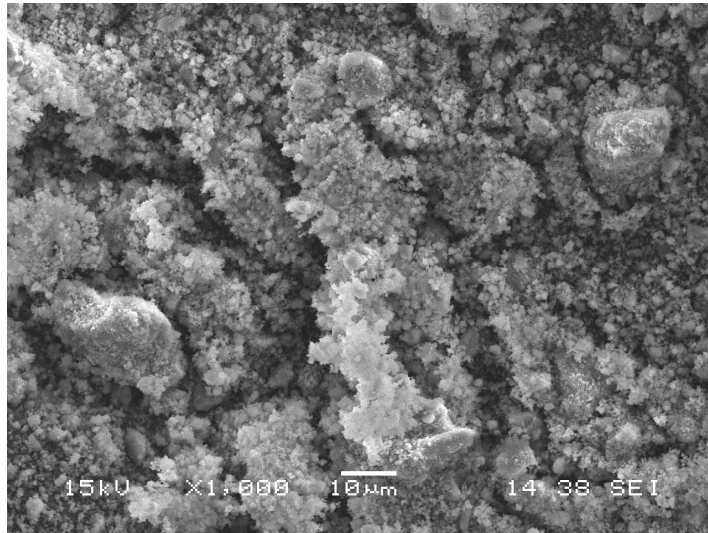
Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3 sırasıyla aktive edilmemiş, 1 saat aktive edilmiş ve 2 saat aktive edilmiş kaolenin SEM görüntüleri verilmiştir. Aktive edilmemiş kaolende mikro boyut tanelerin daha büyük taneler arasında yığıldığı ve bireysel yaprağımsı yapılardan oluştuğu görülmektedir. 1saat mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş kaolende mikro boyutlu taneler  $\approx 3\mu\text{m}$  boyutunda olduğu görülmektedir. 2 saat mekanik aktivasyona tabi tutulmuş kaolende ise aglomerasyon olayının gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 6.1 Aktive edilmemiş kaolenin SEM görüntüsü



Şekil 6.2 1 saat süreyle aktive edilmiş kaolenin SEM görüntüsü

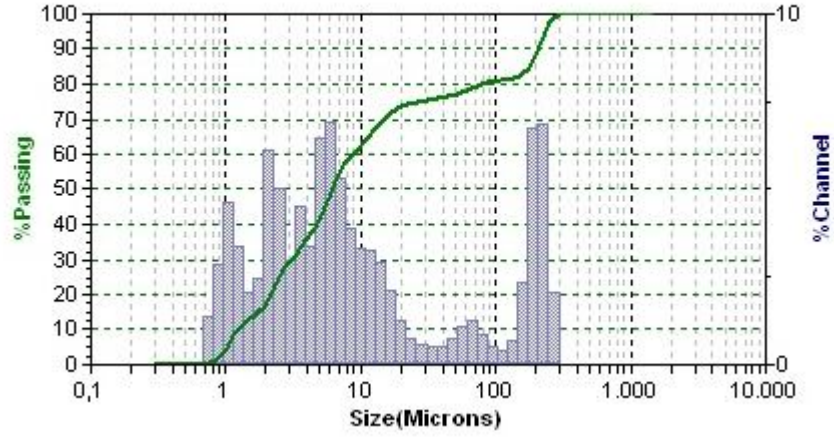


Şekil 6.3 2 saat süreyle aktive edilmiş kaolenin SEM görüntüsü

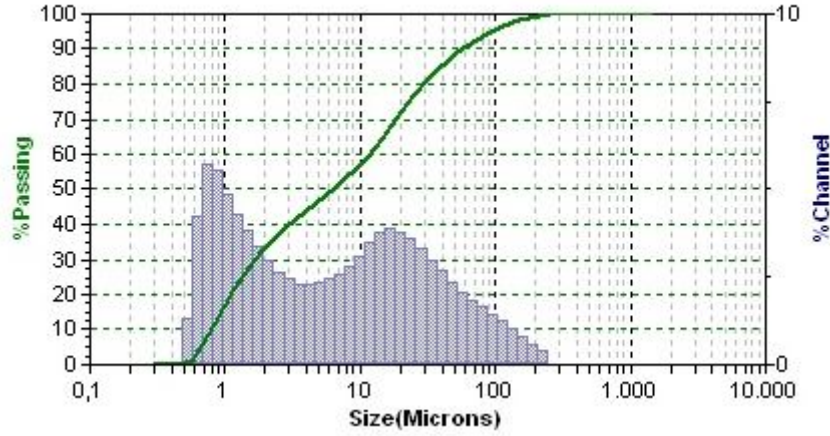
Şekil 6.4, 6.5 ve 6.6'da sırasıyla aktive edilmemiş, 1 saat aktive edilmiş ve 2 saat aktive edilmiş kaolenin tane boyutu analizleri verilmiştir. Ayrıca Tablo 6.1'de tane boyutu analizinden elde edilen tüm numunelerin  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  ve  $D_{90}$  değerleri verilmiştir.

Tablo 6.1. Aktive edilmemiş, 1 ve 2 saat aktive edilmiş kaolenin  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  ve  $D_{90}$  değerleri

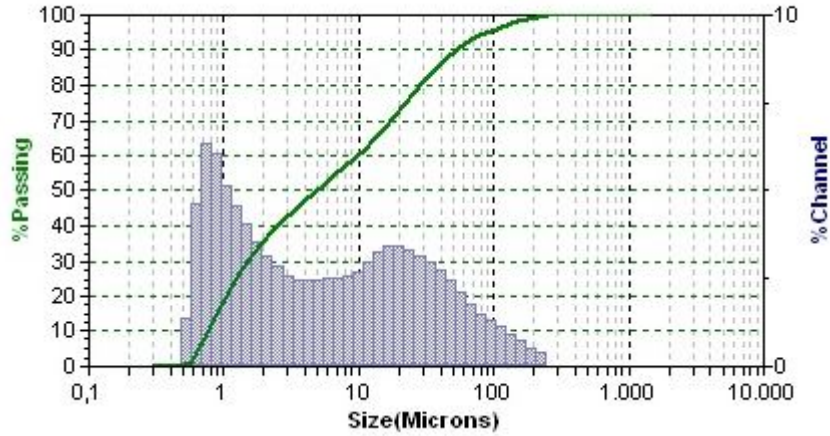
Numuneler	$D_{10}$ / $\mu\text{m}$	$D_{50}$ / $\mu\text{m}$	$D_{90}$ / $\mu\text{m}$
Aktive edilmemiş Kaolen	1.5	6.7	223
Aktive Kaolen /1 sa	0.8	5.4	60
Aktive Kaolen /2 sa	0.8	4.8	52



Şekil 6.4 Aktive edilmemiş kaolenin tane boyutu analizi



Şekil 6.5 1 saat Aktive edilmiş kaolenin tane boyutu analizi

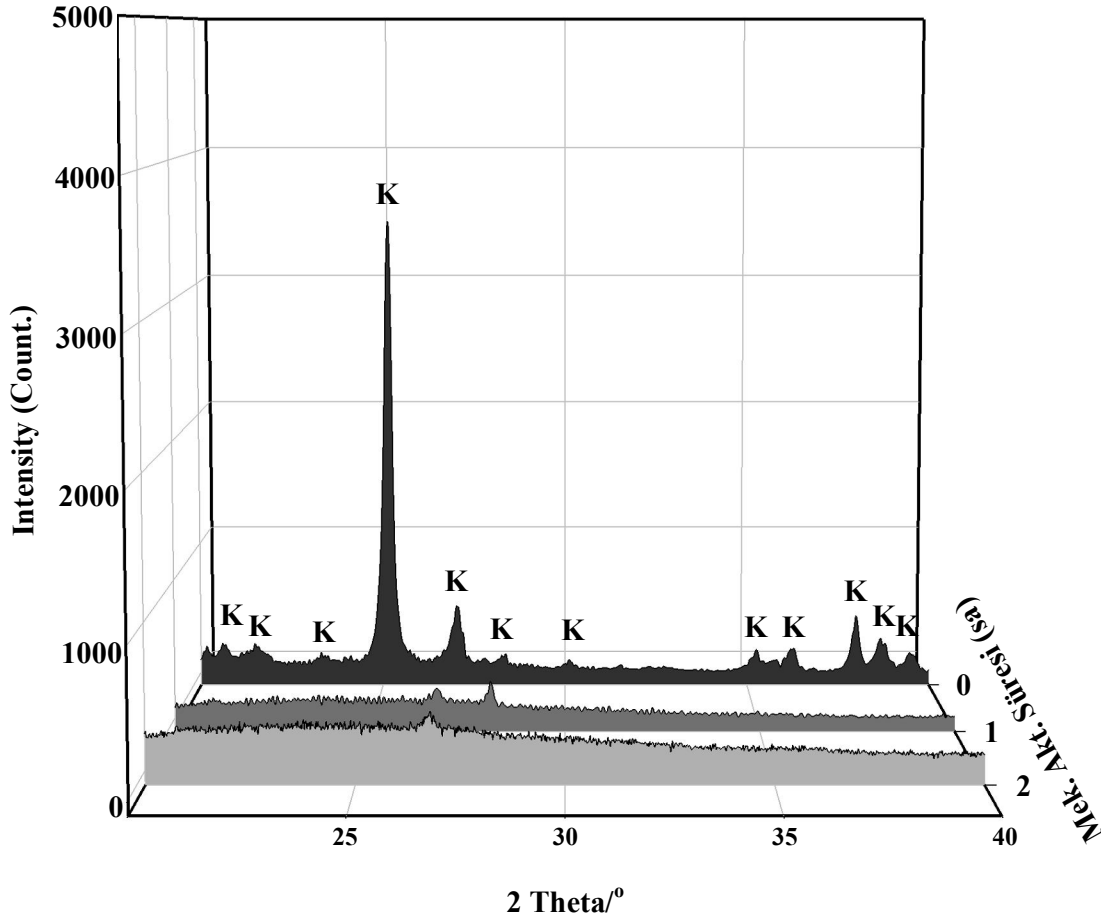


Şekil 6.6 2 saat Aktive edilmiş kaolenin tane boyutu analizi

### 6.1.2. XRD Analizleri

Aktive edilmemiş, 1 ve 2 saat süreyle aktive edilmiş Kaolenin X-ışınları difraksiyon paternleri karşılaştırmalı olarak Şekil 6.7' de verilmiştir. Aktive edilmemiş tozun difraksiyon paterninde Kaolene ait pikler görülürken, aktivasyondan sonra piklerin şiddetlerinde önemli miktarlarda azalmalar kaydedilmiştir. Bunu nedeni, mekanik aktivasyona bağlı olarak yapıda meydana gelen yoğun bozulma ve kısmi amorflaşmadır. Bununla beraber 1 saat ve 2 saat aktivasyon arasında önemli bir farka rastlanmamıştır.

XRD analizlerinden elde edilen sonuçlardan 5.1 nolu eşitlik yardımıyla kaolenin % amorflaşma derecesi hesaplanmıştır. Amorflaşma derecesi hesaplanırken literatürde [33] ifade edildiği gibi en şiddetli 6 pik göz önüne alınmıştır. Bu durumda, 1 ve 2 saat aktivasyon için amorflaşma derecesi % 97 olarak hesaplanmıştır.

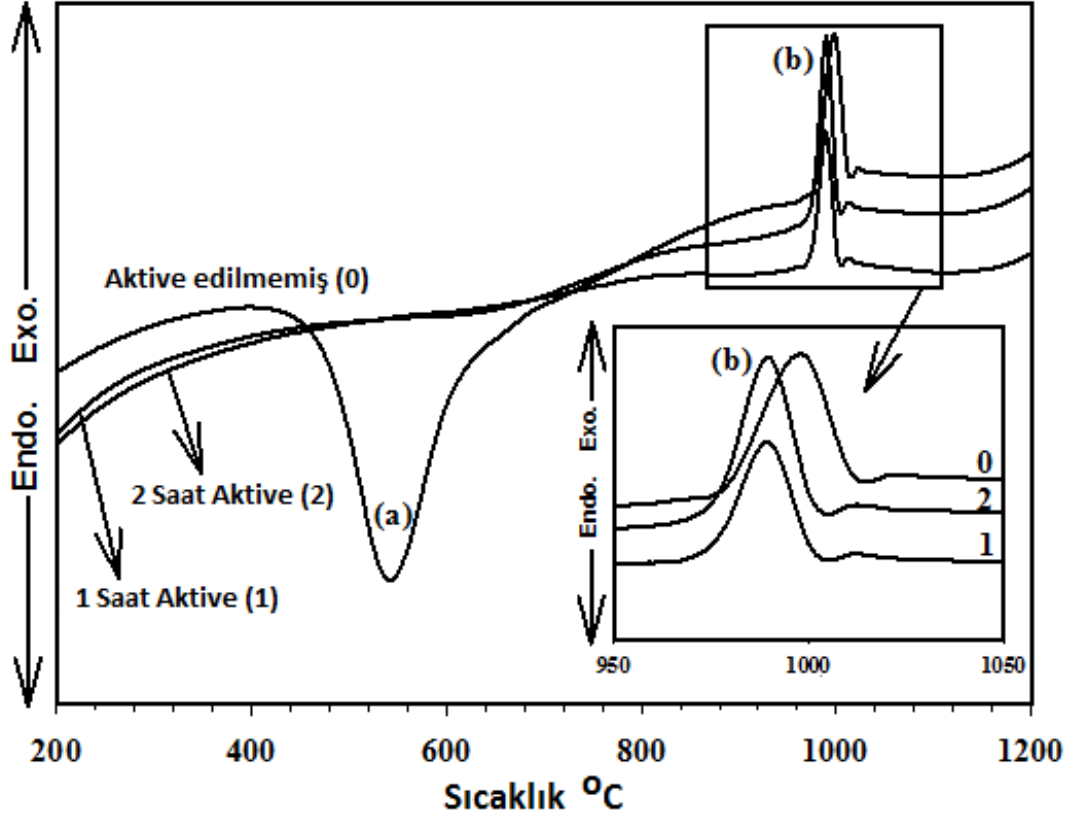


Şekil 6.7 Aktive edilmemiş, 1 ve 2 saat süreyle aktive edilmiş kaolenin karşılaştırmalı XRD sonuçları[K: Kaolen]

### 6.1.3. DTA Analizleri

Şekil 6.8’de aktive edilmemiş, 1 ve 2 saat aktive edilmiş kaolenin DTA analizleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilde aktive edilmemiş karışımın analizinde 530°C’de metakaolen oluşumundan kaynaklanan bir endotermik (a) pik ile yaklaşık 1000°C’de mullit oluşumundan kaynaklanan bir ekzotermik (b) pik görülmektedir. 1 saat aktive edilmiş kaolenin analizinde ise metakaolenin oluşumundan kaynaklanan herhangi endotermik bir pike rastlanmazken, mullit oluşumunu gösteren ekzotermik

(c) reaksiyon sıcaklığının  $990^{\circ}\text{C}$ 'ta düştüğü gözlenmiştir. Bununla beraber 1 saat aktivasyonla 2 saat aktivasyon arasında herhangi bir farka rastlanmamıştır.

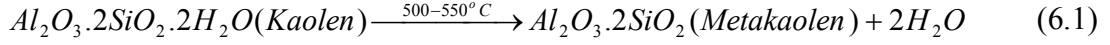


Şekil 6.8. Aktive edilmemiş, 1 ve 2 saat aktive edilmiş kaolenin DTA analizleri

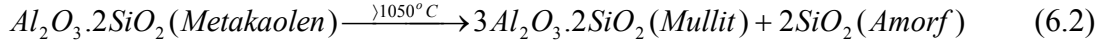
Chakraborty[45] yaptığı çalışmada  $\approx 980^{\circ}\text{C}$ 'deki ekzotermik pik; Al- spinel fazın kristalizasyonu, zayıf kristalin mullit, amorf alüminasilikat faz ve amorf silika ile ilgili olduğunu belirtmiştir. Yine benzer bir çalışmada, Sakızcı et al.[46] ise yeni oluşan kristalizasyonun  $994^{\circ}\text{C}$ 'deki ekzotermik pik olarak görüldüğünü çalışmalarında belirtmişlerdir. Kaseu et al.[47]'in yapmış oldukları çalışmada göre mullit kristalizasyon sıcaklığının,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranının değişmesiyle, empürite içeriği ve ısıtma oranına bağlı olarak,  $973^{\circ}\text{C}$ 'den  $1001^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar çeşitlilik gösterdiğini belirtmişlerdir [16, 17].

Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada[16,17], kaolenin ısıtıldığında yaklaşık olarak  $100^{\circ}\text{C}$ 'in üzerinde fiziksel olarak absorbladığı suyu kaybettiğini ve daha sonra

500-550°C aralığında dehidratasyona uğrayarak metakaolene (reak.6.1) dönüştüğünü ifade etmişlerdir.



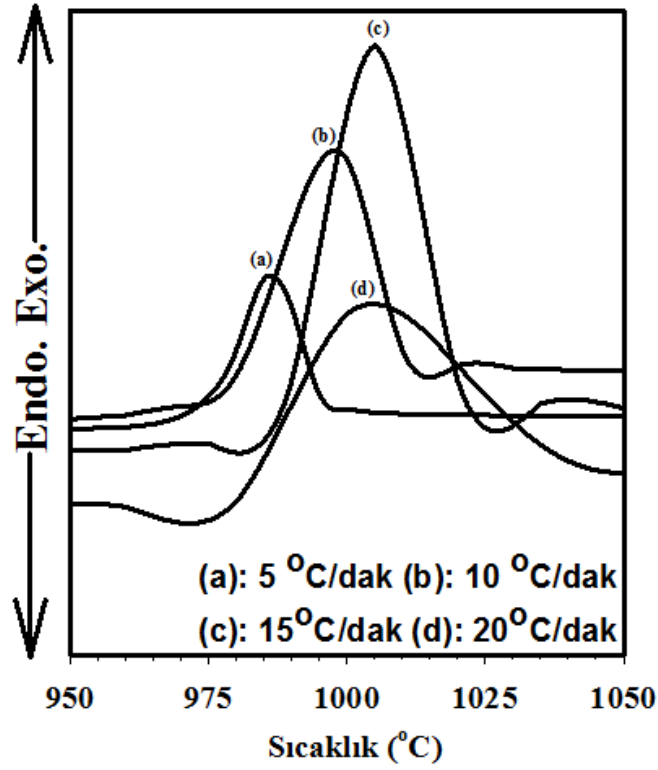
Bu araştırmacılar, malzemenin ısıtılmaya devam edildiğinde ise yaklaşık olarak 1050°C'nin üzerinde kaolenin mullite 6.2 nolu reaksiyona göre dönüştüğünü belirtmişlerdir.



## 6.2. Kaolenden Mullit Fazının Kristallenme Kinetiği

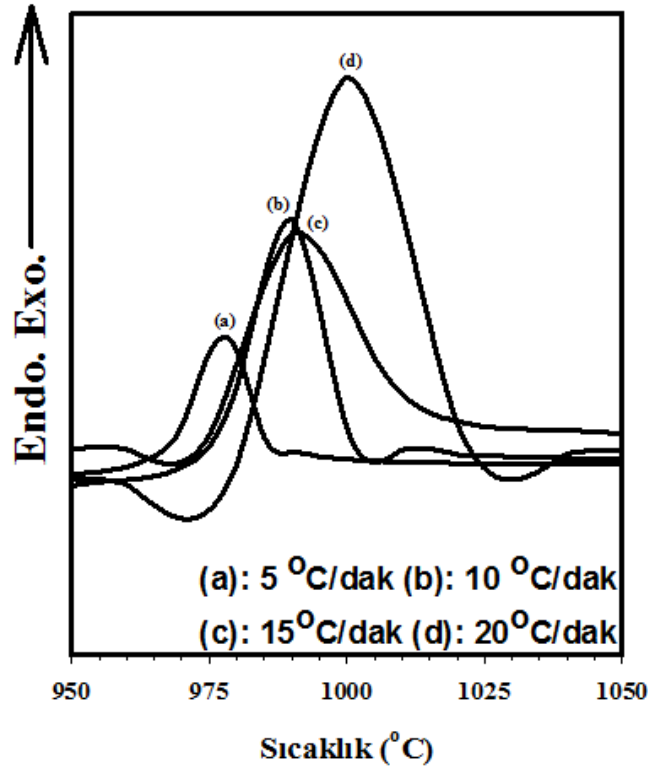
Şekil 6.9'da mekanik aktivasyona uğramamış kaolenin farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri görülmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi ısıtma hızının artmasıyla aktive edilmemiş kaolendeki mullit fazının oluşum sıcaklığı 987 ile 1004°C arasında değişmektedir.





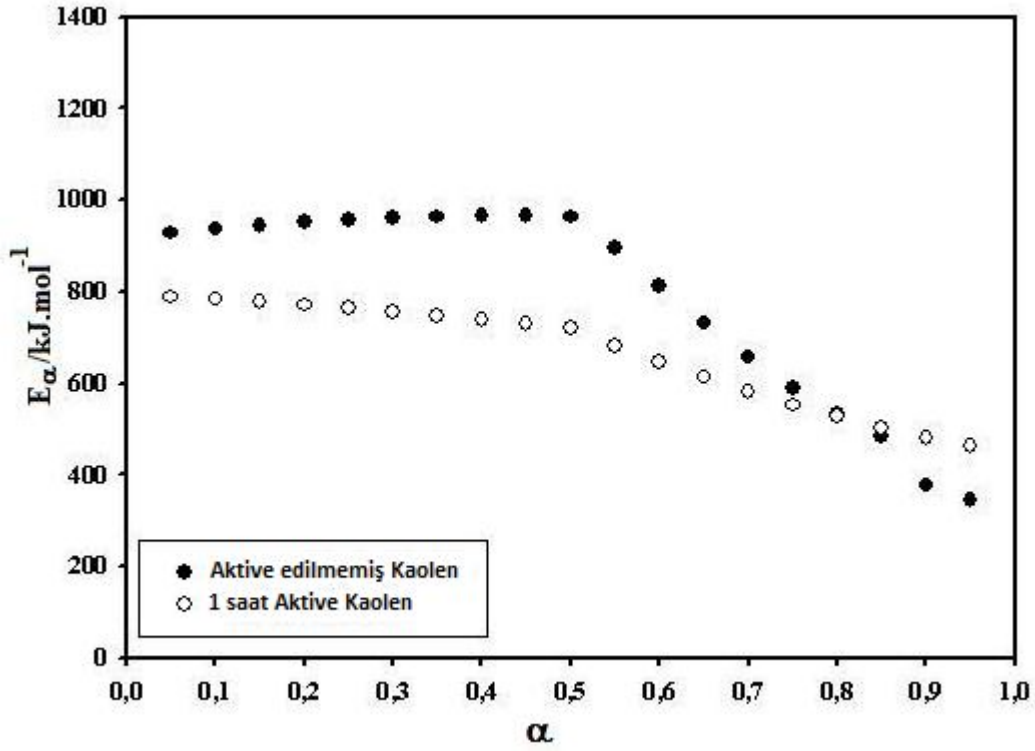
Şekil 6.9 Aktive edilmemiş kaolenin farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri

Bu çalışmada 1 saat ve 2 saat aktivasyon sonrası yapılan DTA, XRD ve tane boyu analizleri sonucunda tozun benzer özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle mullit fazının kristallenme kinetiği sadece 1 saat aktive edilmiş kaolen için yapılmıştır. Şekil 6.10'da 1 saat mekanik aktivasyona uğramış kaolenin farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri görülmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi ısıtma hızının artmasıyla 1 saat aktive edilmiş kaolendeki mullit fazının oluşum sıcaklığı 977 ile 1002°C arasında değişmektedir.



6.10 1 saat aktive edilmiş kaolenin farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri

(5.1) nolu eşitlik kullanılarak, aktive edilmemiş ve 1 saat aktive edilmiş kaolene'in 0.05-0,95 arasında her kristallenme oranı ( $\alpha$ ) için  $\ln(\beta/T_a^2)$ ' ye karşı  $1000/T$  eğrileri çizilmiştir. Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş kaolenden mullit oluşumu için gerekli olan aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) her eğrinin eğiminden hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) açık değerliğinin kristallenme oranı ( $\alpha$ )'ya göre değişimi şekil 6.11.' de verilmiştir. Şekil 6.11.' de görüldüğü üzere kaolenden mullit oluşumunda iki adımda gerçekleşen bir reaksiyon söz konusudur. 950- 1050°C sıcaklık aralığında kaolene ile çekirdeklenme ve kristal büyüme prosesleri aynı anda gerçekleştiği gözlenmiştir[47]. Mullit kristalizasyonunda çekirdeklenme baskın olmakla beraber kristal büyüme difüzyon kontrollü olarak gerçekleşmektedir[16]. Yapmış olduğumuz çalışmada kaolene uygulanan enerji yardımıyla ilk olarak tane boyutu azalırken dehidroksilasyon reaksiyonu da öğütme sırasında gerçekleşmiştir.



Şekil 6.11 Aktive edilmemiş ve 1saat aktive edilmiş kaolende mullit oluşu için dönüşüm ile aktivasyon enerjisinin değişimi

Yapmış olduğumuz çalışma sonunda aktive olmamış kaolen için mullit kristalizasyonunda çekirdeklenme aktivasyon enerjisi 928 ve 962 kJ/mol arasında hesaplanmıştır. 1 saat aktive edilmiş kaolen için benzer adımda bu değerler 735 ve 808 kJ/mol arasında olduğu görülmüştür. Fakat kristal büyüme adımı için aktivasyon enerji değerleri mekanik aktivasyon sonrasında 895- 343 kJ/mol' den 694- 462 kJ/mol aralığına azaldığı görülmüştür. Yüksek enerjili öğütmenin uygulanması uyarılmış katının yüzey özellikleri ve yapısında etkileyici bir değişim sağlamaktadır[33,48]. Yüksek enerjili gezegensel değirmende gerçekleştirilen mekaniksel işlemler katılar içinde bir gerilme alanı oluşturarak çeşitli kanallar yoluyla gerilme gevşemesi gerçekleşebilmektedir;

- Isı bırakması
- Gevrek kırılma sonucunda partikül yüzey alanının genişlemesi
- Çeşitli yapısal bozukluk türleri
- Katılar arasında kimyasal reaksiyonların uyarılması

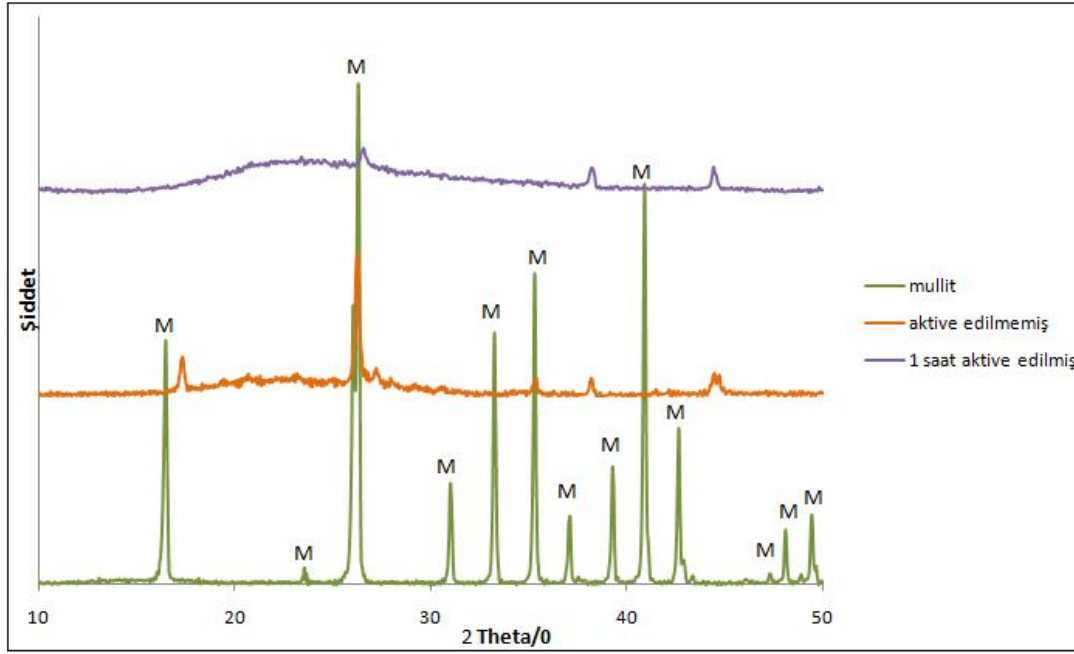
mekanik aktivasyon katının reaktivitesindeki değişimlere neden olan eyleme denir [49]. Mekaniksel kusurlara bağlılığın konsantrasyonu ve bölgesel dağılım değirmen içinde enerji transferine bağlıdır. Yüksek enerjili gezegensel değirmen yapıdaki kusurları oluşturarak katılarda depolanan enerjiyi artmasını sağlayarak süreci ve dolayısıyla sonraki süreçler için aktivasyon bariyerinin azalmasına neden olmaktadır [50].

### **6.3. Farklı Sıcaklıklarda Sinterlenen Kaolende Mullit Oluşumu**

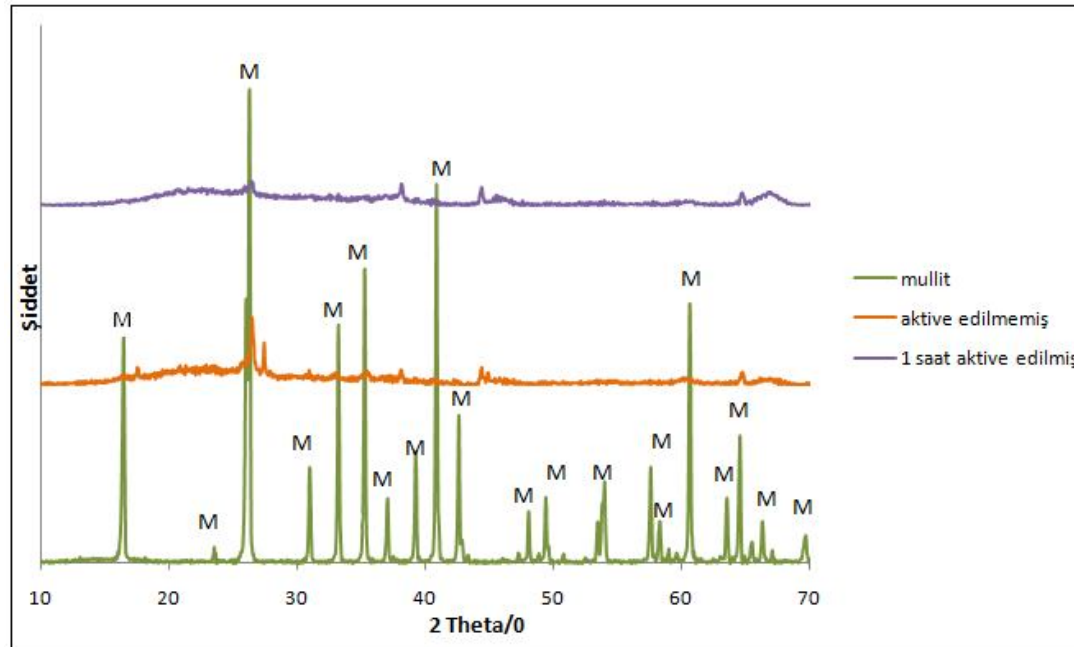
Bu çalışmada 1 saat ve 2 saat aktivasyon sonrası yapılan DTA, XRD ve tane boyu analizleri sonucunda tozun benzer özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle sadece aktive edilmemiş ve 1 saat aktive edilmiş tozlar şekillendirilerek 900, 1000, 1100, 1200, 1250, 1300 ve 1350°C’larda 1 saat süreyle sinterlenmiştir. Elde edilen XRD pikleri karşılaştırmalı olarak Şekil 6.12- 18 verilmiştir.

### **6.4. Sinterlenen Kaolenin Sinterlenme Sıcaklıklarındaki Karşılaştırmalı Analizi**

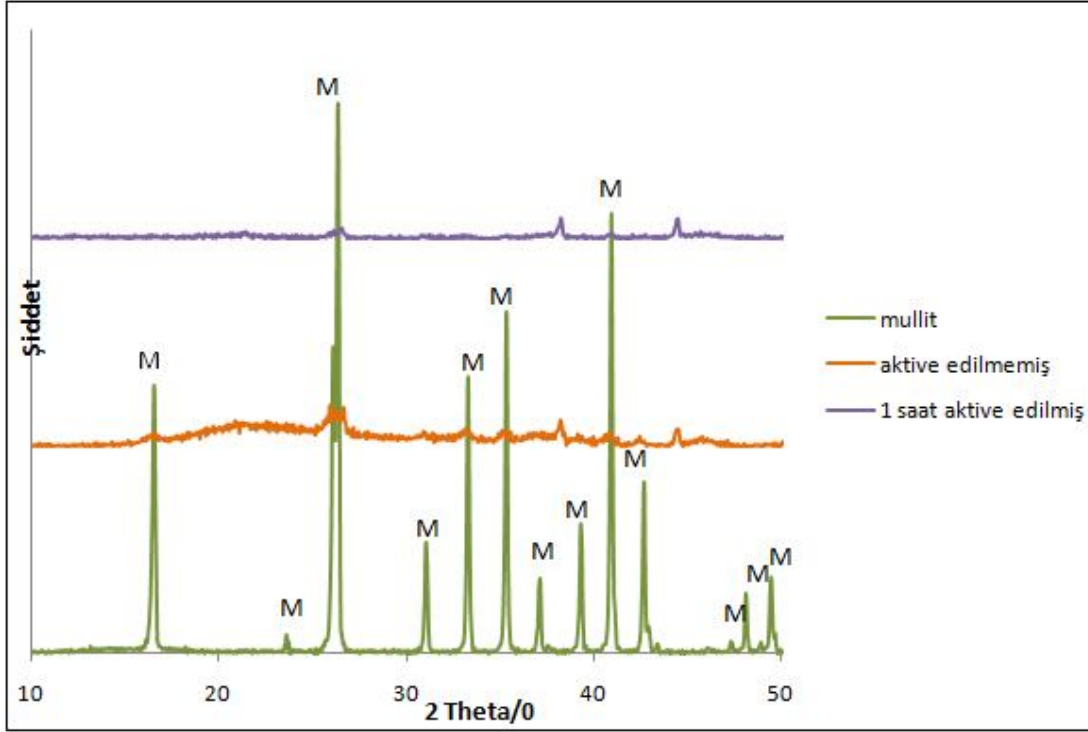
Şekil 6.12- 18 arasında farklı sıcaklıklarda 1 saat süreyle sinterlenen mekanik aktive edilmemiş ve 1 saat süreyle aktive edilmiş peletlerin XRD sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekillerde ayrıca üretilen tozlar ticari olarak kullanılan mullit tozu ile karşılaştırılmıştır. Şekillerden de görülebileceği gibi mekanik aktivasyonla mullit üretim sıcaklığı düşürülürken aynı zamanda miktar olarak da arttığı tespit edilmiştir.



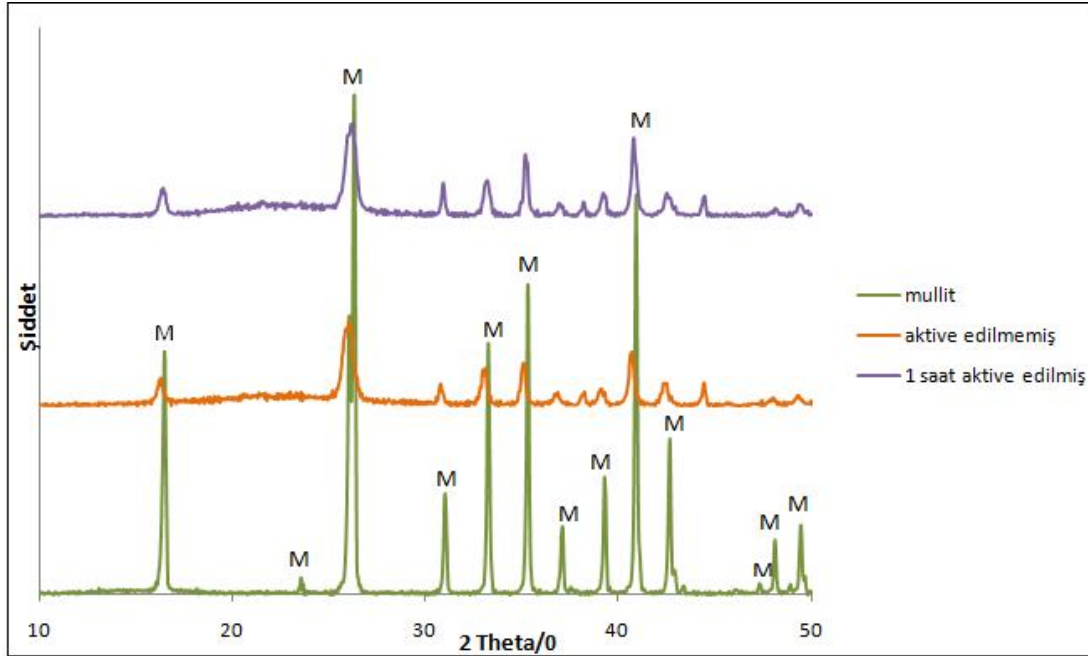
Şekil 6.12 Referans olarak seçilen Mullit tozu (M) tozu ile 900°C’ de 1 saat sinterlenmiş aktive edilmemiş ve 1 saat aktive edilmiş kaolen tozların karşılaştırmalı XRD paternleri



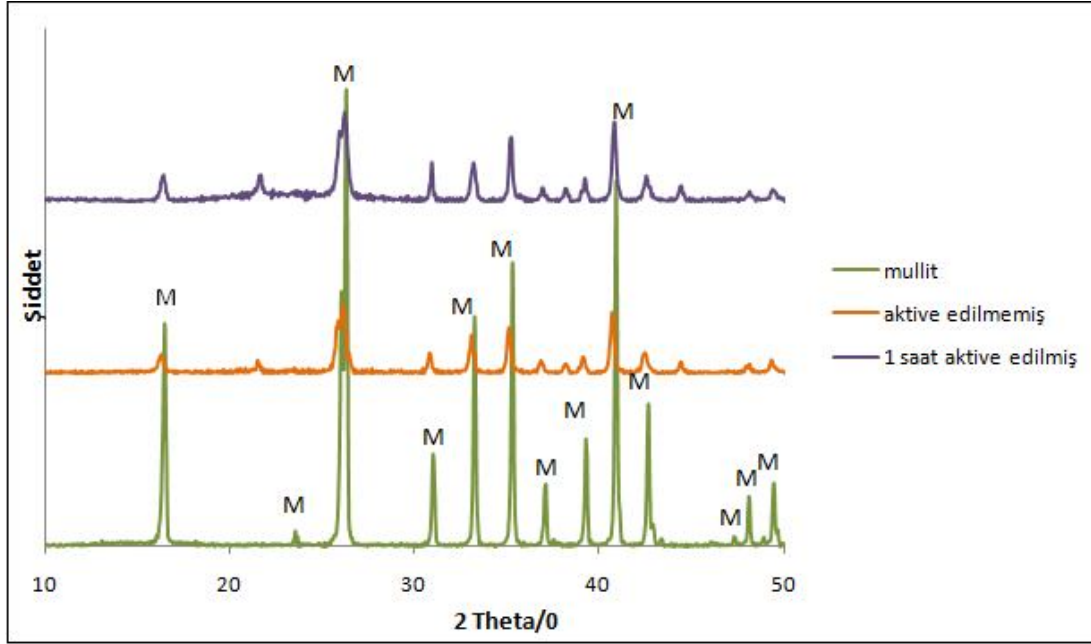
Şekil 6.13 Referans olarak seçilen Mullit tozu (M) tozu ile 1000°C’ de 1 saat sinterlenmiş aktive edilmemiş ve 1 saat aktive edilmiş kaolen tozların karşılaştırmalı XRD paternleri



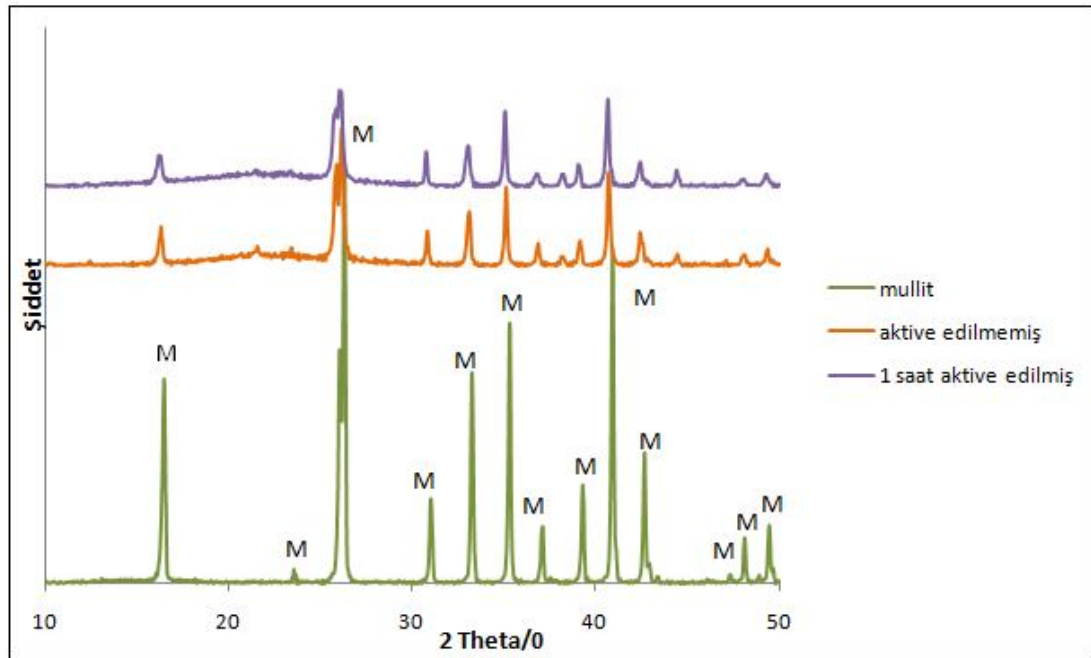
Şekil 6.14 Referans olarak seçilen Mullit tozu (M) tozu ile 1100°C' de 1 saat sinterlenmiş aktive edilmemiş ve 1 saat aktive edilmiş kaolen tozların karşılaştırmalı XRD paternleri



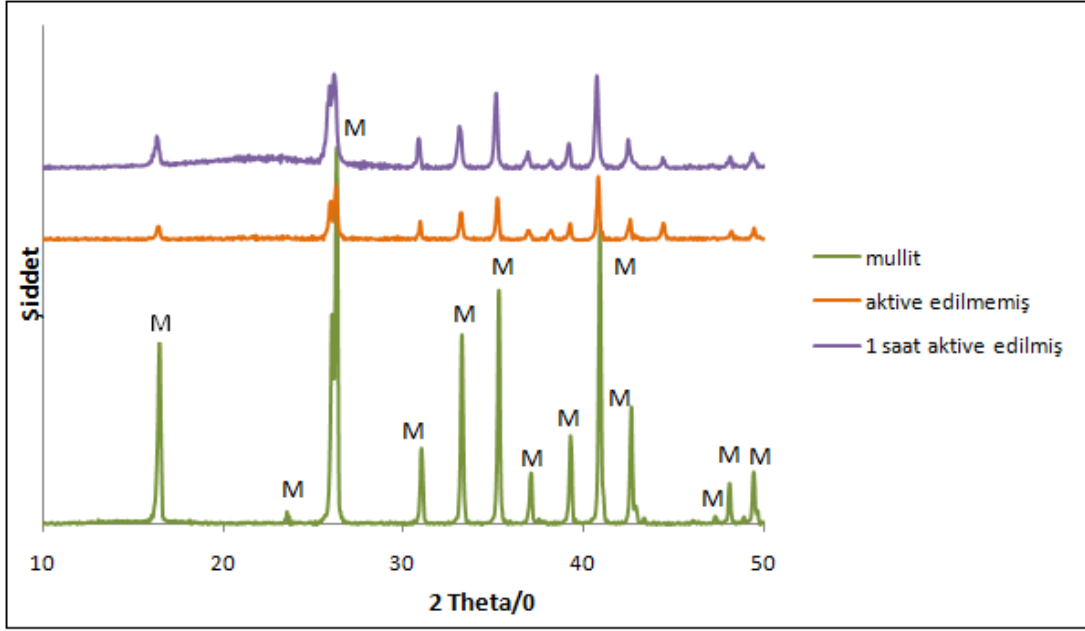
Şekil 6.15 Referans olarak seçilen Mullit tozu (M) tozu ile 1200°C' de 1 saat sinterlenmiş aktive edilmemiş ve 1 saat aktive edilmiş kaolen tozların karşılaştırmalı XRD paternleri



Şekil 6.16 Referans olarak seçilen Mullit tozu (M) tozu ile 1250°C’ de 1 saat sinterlenmiş aktive edilmemiş ve 1 saat aktive edilmiş kaolen tozların karşılaştırmalı XRD paternleri



Şekil 6.17 Referans olarak seçilen Mullit tozu (M) tozu ile 1300°C’ de 1 saat sinterlenmiş aktive edilmemiş ve 1 saat aktive edilmiş kaolen tozların karşılaştırmalı XRD paternleri



Şekil 6.18 Referans olarak seçilen Mullit tozu (M) tozu ile 1350°C’ de 1 saat sinterlenmiş aktive edilmemiş ve 1 saat aktive edilmiş kaolen tozların karşılaştırmalı XRD paternleri



## BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 7.1. Sonuçlar

Kaolenden yüksek sıcaklıklarda meydana gelen difüzyon kontrollü bir reaksiyon olan mullit oluşumuna mekanik aktivasyonun etkisi incelenmiştir. Mekanik aktivasyon işlemi katının kimyasal yapısında herhangi bir bozulma olmaksızın reaksiyona girme kabiliyetindeki artışı sağlayan bir prosestir. Katının reaksiyona girmesindeki bu artışın sebebi kristal yapısında meydana gelen bozulma yani amorflaşmadır. Bu çalışmada 1 ve 2 saat süreyle mekanik aktivasyona tabi tutulmuş kaolen yapısında meydana gelen değişiklikler SEM, XRD ve DTA analizleri ile tespit edilmiştir. Daha sonra şekillendirilen tozlar 900, 1000, 1100, 1200, 1250, 1300, 1350 °C' de sinterlenen numunelerin XRD analizleri yapılmış mullit oluşum kinetiği incelenmiştir.

Yapılan çalışmalardan aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir.

1. Mekanik aktivasyon öncesi kaolen 10µm üzerinde tane boyutuna ve yapraksı bir yapıya sahip oldukları görülürken mekanik aktivasyon sonrası tane boyutunun 10µm altına düştüğü ve 2 saat mekanik aktivasyon işleminden sonra mikron altı tanelerin aglomera olarak oluşturdukları taneler görülmektedir.
2. Mekanik aktive edilmemiş kaolenin difraksiyon piklerinde kaolen fazı görülürken, 1 ve 2 saat mekanik aktivasyon işleminden sonra bu fazların pik şiddetlerinde önemli miktarlarda azalma görülmektedir. Buna neden olarak mekanik aktivasyonun yapıda meydana getirdiği yoğun bozunma ve kısmi amorflaşma olarak gösterilmektedir. Kaolenin amorflaşma %' si 1 saat ve 2 saat mekanik aktivasyon sonrasında her ikisi içinde %97 olarak bulunmuştur.
3. Mekanik aktive edilmemiş kaolenin DTA analizlerinde 530 °C' de metakaolen oluşumundan kaynaklanan endotermik bir pik ile 1000 °C' de mullit oluşumundan

kaynaklanan bir ekzotermik pik görülmektedir. 1 saat mekanik aktivasyona maruz kalan kaolenin DTA analizinde ise metakaolenin oluşumundan kaynaklanan herhangi endotermik bir pike rastlanmazken, mullit oluşumuyla meydana gelen ekzotermik pik 990 °C’ de görülmektedir.

4. XRD, SEM ve DTA analizlerinden 1 ve 2 saat mekanik aktivasyon sonrasında elde edilen tozların birbirine benzer oldukları tespit edilmiş ve kinetik çalışma sadece 1 saat mekanik aktivasyona uğratılmış tozlara uygulanmıştır. Kaolenden mullitin kristallenmesi birbirine bağlı ve birbirini takip eden iki mekanizmayla gerçekleşir; çekirdeklenme ve büyüme. Mekanik aktive edilmemiş kaolenden mullitin çekirdeklenmesi için gerekli olan aktivasyon 928 - 962 kJ/mol aralığında hesaplanırken aktive edilmiş kaolen aktivasyon enerjisi 735 - 808 kJ/mol aralığına azaldığı görülmüştür. Mullit çekirdeklerinin büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisi 895 - 343 kJ/mol aralığında hesaplanırken aktive edilmiş kaolen aktivasyon enerjisi 694- 462 kJ/mol aralığına azaldığı görülmüştür.

5. Yapılan çalışma sonucunda mekanik aktivasyona maruz kalan kaolenden mullit oluşumunun daha düşük sıcaklıklarda ve daha yüksek oranlarda gerçekleştiği görülmüştür. Buda oda sıcaklığında gerçekleştirilen mekanik aktivasyon işlemiyle, yüksek sıcaklıklarda meydana gelen difüzyon kontrollü katı katı reaksiyonlarının daha düşük sıcaklıklarda ve daha düşük aktivasyon enerjisi ile olabileceği gözlenmiştir.

6. Farklı sıcaklıklarda 1 saat süreyle sinterlenen mekanik aktive edilmiş tozlarda mullit oluşumunun daha düşük sıcaklıkta oluşmaya başladığı XRD analizlerinde tespit edilmiştir.

## 7.2. Öneriler

1. Çalışmamızda 1 saat ve 2 saat süreyle yapılan mekanik aktivasyonlar sonrası yapıda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Mekanik aktivasyon süresi düşürülerek çalışma farklı sürelerde tekrarlanabilir.
2. Çalışmamızda sadece toz üretimi gerçekleştirilmiş ve bu amaçla analizler yapılmıştır. Çalışmamızın sonunda elde edilen tozlardan üretilen peletler üzerine performans testleri uygulanarak çalışma sürdürülebilir.
3. Çalışmamızda sadece mekanik aktivasyon yapılmıştır. Bu çalışma kimyasal aktivasyon yapılarak tekrarlanabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] ARCASOY, A., Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi, 277; 1, 1983
- [2] DURAN, C., TÜR, Y., K., Templated grain growth of textured mullite/zirkonia composites materials letters, vol 59, 2-3, 245- 249, 2005
- [3] OKADA, K., PASK, J.,A., SCHNEIDER, H., Mullite and mullite ceramics, John Wiley and sons, 1994
- [4] CHEN, Y., F., WANG, M., C., HON, H., Kinetics of secondary formation in kaolin-  $Al_2O_3$  ceramics, Scriptamaterialia 51, 231-235, 2004
- [5] SCHNEIDER, H., SCHREVER, J., HILDMANN, B., Structure and properties of mullite- a review, Journal of the European Ceramic Society 28, 329-344, 2008
- [6] KARA, F., Processing and characterisations of mullite based ceramics, Doktora Tezi, Cambridge Üniversitesi, 1994
- [7] OKADA, K., Activation energy of mullitization from various starting materials, Journal of the European Ceramic Society 28, 377-382, 2008
- [8] KHOR, K., A., YU, L., G., LI, Y., DONGB, Z., L., MUNİR, Z., A., Spark plasma reaction sintering of  $ZrO_2$ - mullite composites from plasma spheroidized zircon/alumina powders, Materials Science and Engineering A 339; 286-296, 2003
- [9] <http://www.mindat.org/gallery.php> (Erişim Tarihi Mayıs 2011)
- [10] CARTER, C., B., NORTON, M., G., Ceramic Materials Science and Engineering Springer 712; 111, 2007
- [11] KIM, B., M., CHO, Y., K., YOON, S., Y., STEVENS, R., PARK, H., C., Mullite whiskers derived from kaolin, Ceramics International, 2008
- [12] PENA, P., MIRANZO, P., MOYA, S., AZA, D., Multicomponent toughened ceramic materials obtained by reaction sintering, J. Mater. Sci., 20, 2011, 1985

- [13] OSENDI, M., I., BAUDINC, Mechanical properties of mullite materials, *Journal of the European Ceramic Society*, 16, 217-224, 1996
- [14] SMITH, F., W., Çeviren: KINIKOĞLU, G., N., Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Yıldız Teknik Üniversitesi, 855; 592, 2001
- [15] AKSEL, C., The effect of Mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina- mullite refractory materials, *Ceramic International*, 29, 183-188, 2003
- [16] CHEN, Y., F., WANG, M., C., Transformation kinetics for mullite in kaolin- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics, *J. Mater. Res. Vol.18*, 1355-1362, 2003
- [17] CHEN, Y., F., WANG, M., C., HON, M., H., Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2389-2397, 2004
- [18] YAMUNA, A., DEVANARAYANAN, S., LALITHAMBIKA, M., Phase-pure mullite from kaolinite, *Journal of the American Ceramic Society*, 85[b], 1409-1413, 2002
- [19] CHEN, C., Y., LAN, G., S., TUAN, W., H., Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 2519-2525, 2000
- [20] BEHMANESH, N., HESHMATI, S., ATAIE, A., Role of mechanical activation of precursors in solid state processing of nano- structured mullite phase, *Journal of Alloys and Compounds*, 450, 421-425, 2008
- [21] SOUTO, P., M., MENEZES, R., R., KIMINAMI, R., H., G., A., Sintering of commercial mullite powder: effect of MgO dopant, *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 548-553, 2009
- [22] BAI, J., Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Ceramics International*, 36, 673-678, 2010
- [23] KIBİCİ, Y., Seramik Hammaddeleri ve Teknolojik Özellikleri, Afyon Kocatepe üniversitesi, 184; 36, 2002
- [24] BOCH, P., NIEPCES, J., C., *Ceramic Materials Process, Properties and Applications*, British Library ISBN 13, 567; 99, 2007

- [25] EKİNCİ, B., Düvertepe- Şapçı (Sındırgı, Balıkesir) Bölgeleri Kaolen (+/- Aunit) Oluşumlarının Jeolojik, Minerolojik ve Jeokimyasal İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010
- [26] ÇİFTLİK, S., Kaolen Cevherinden Metallerin Liç Yöntemi ile Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Maden mühendisliği Ana Bilim Dalı, 2010
- [27] ÖZDEMİR, M., Alünitli Kaolinlerden Kimyasal Yöntem ile Sülfat Giderilmesi, Alünitli Kaolinlerin Potasyum Sülfat ve Alüminyum Sülfat Üretiminde Kullanılması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 1995
- [28] RYAN, W., Properties of ceramic raw materials, Michinagan Üniversitesi, Pergaman Press, 113, 1978
- [29] GRIM, R., E., A., Applied Clay Minerabgy, MC Grow-Hill, United States of America, 422, 1962
- [30] WORRALL, W., E., Cceramic Raw Materials, Prergamon Press, New York, 111, 1982
- [31] BUNDY, W., M., ISHLEY, J., N., Kaolin in paper filling and coating, Applied Clay Science, 5, 397-420, 1991
- [32] DPT, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayi Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, DPT: 2611-ÖİK: 622, 224, Ankara, 2005
- [33] BALAZ, P., Extractive Metallurgy of Actived Mineral, Elsevier Science B.V., 2000
- [34] YILDIZ, K., ALP, A., Metalurjik proseslerde mekanik aktivasyon, Metal Dünyası, Sayı:146, 119-121, 2005
- [35] TROMANS, D., MEECH, J.A., Enhanced Dissolution of Minerals: Microtopography and Mechanical Activation, Minerals Engineering, Vol.12. No.6, 609-625, 1999
- [36] [http://www.activationresources.com/prod\\_activation.php](http://www.activationresources.com/prod_activation.php) (Erişim Tarihi Mayıs 2011)
- [37] TERCAN, M., B., X- Işını Kırınım Yöntemiyle Kripto Fosfozen Türevlerinin Kristal Yapı Analizi, Doktora Tezi Hacattepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 2006

- [38] BAYGIN, A., İyileştirici İçeren Nano Boyutlu Sülfatta Zirkon Tipi Katolizörlerin Hazırlanması ve Tanımlanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006
- [39] BENGİSU, M., Seramik Bilimi ve Mühendisliği, 895 C. Nobel Yayınları, 746 ;464 ,2006
- [40] MACKENZIE, R., C., Differentiol Thermal Analıysis, I. Akademic Press, London, 497-537, 1970
- [41] VYAZOVKIN, S., Isoconversional kinetics in: Brown M.E, Gallagher PK., editors, Handbook of thermal analysis and calorimetry, Amsterdam Elsevier; 503-538, 2008
- [42] ÇAKIR, İ., Enerji Dağılımlı X-ışını Analizörlü Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) ile Sıkça Karşılaşılan Katı Adli Delillerin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Adli Tıp Enstitüsü, 2003
- [43] GEÇKİNLİ, A., E., İleri Teknoloji Malzemeleri, İstanbul Teknik Üniversitesi; 87,1991
- [44] AVCI, Ş., Seydişehir Alüminasının Sintellenebilirliğinin Araştırılması ve Tane Büyüme Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1996
- [45] CHAKRABORTY A., K., DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region, Thermochim Acta, 398; 203-209, 2003
- [46] SAKIZCI, M., ALVER, B., E., YÖRÜKOĞULLARI, E., Thermal behavior and immercion heats of selected clays from Turkey, J. Therm Anal Calorim, 98, 429-436, 2009
- [47] KAMSEU, E., RİZZUTİ, A., MİSELLİ, P., VERONESİ, P., LEONELLİ, C., Use of noncontact dilatometry for the assessment of the sintering kinetics during mullitization of three kaolinitic clays from Cameroon, J. Therm Anal Calorim, 98, 757-763, 2009
- [48] TRAORE, K., Mechanical activation of minerals, Amsterdam, Elsevier, 1989
- [49] BOLDYREV, V., V., TKACOVA T., Mechanochemistry of solid; past, present, and prospects, J. Mater. Synth. Process. 8, 121-132, 2000
- [50] STEINKE, U., TKACOVA, K., Mechanochemistry of solid- real structure and reactivity, J. Mater. Synth. Process. 8, 197-203, 2000

## **EKLER**

**Ek A Seval KOÇ, Kenan YILDIZ, Nil TOPLAN, H. Özkan TOPLAN, Mekanik Aktivasyonun Kaolen Sistemindeki Mullit Oluşumuna Etkisi, IMMC' 15 International Metallurgy and Materials Congress 2010 İstanbul, Türkiye.**

**Ek B Seval KOÇ, Kenan YILDIZ, Nil TOPLAN, H. Özkan TOPLAN, Effects of Mechanical Activation on the Non- Isothermal Kinetics of Mullite Formation From Kaolinit, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry DOI 10.1007/s10973- 010- 1154- 5 Budapest, Hungary, 2010.**



## Effects of mechanical activation on the non-isothermal kinetics of mullite formation from kaolinite

Seval Koç · Nil Toplan · Kenan Yildiz ·  
H. Özkan Toplan

Received: 21 July 2010 / Accepted: 3 November 2010 / Published online: 8 December 2010  
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2010

**Abstract** The non-isothermal kinetics of mullite formation from both non-activated and mechanically activated kaolinite have been studied by differential thermal analysis (DTA). Kaolinite was mechanically activated in a planetary mill, while amorphization in the structure was studied by X-ray diffraction analysis. It was established that the mechanical activation especially affected the loss of structural water. The activation energies depending on the conversion for mullite formation have been calculated from the DTA curves by using the non-isothermal method of Coats and Redfern at heating rates of 5, 10, 15, and 20 °C min<sup>-1</sup>. The mechanical activation and amorphization of the kaolinite brings to the formation of mullite at a lower heating temperature.

**Keywords** Kaolinite · Mullite · Mechanical activation · Non-isothermal kinetics

### Introduction

Mullite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) is an important ceramic phase in conventional ceramics (such as tableware, construction ceramics, and refractories), advanced high-temperature structural materials, heat exchangers, catalysator converters, filters, optical devices, and electronic packaging materials. However, mullite suffers from their relatively low fracture toughness which limits their application in industrial use. The conventional route for the preparation of mullite is the solid-state reaction between alumina and

silica, which is controlled by diffusion. Mullite formation in this method takes place at a relatively high temperature (>1,500 °C). The mullitization temperature and the morphology of mullite particles depend on the particle size of the initial raw materials and the preparation processes of the precursors before sintering [1, 2].

Kaolinite (2SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O) is a phyllosilicate that contains a gibbsite octahedral layer and a silicon oxide tetrahedral sheet. This asymmetric structure produces hydrogen bonds with a large cohesive energy between adjacent layers [3]. The material has been widely used in ceramic industries for many years [4–6]. The stoichiometric 3:2 mullite is a thermodynamically stable phase in the SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. The mullite is thus formed after firing kaolinite at an elevated temperature. Nevertheless, the amount of SiO<sub>2</sub> in kaolinite is much higher than that in mullite; the excess SiO<sub>2</sub> together with the impurities in kaolinite form a glass phase and a cristobalite to accompany the formation of mullite at a temperature higher than 1,000 °C. The cristobalite may also transform to a glass phase as kaolinite is fired above 1,500 °C. The presence of a large amount of the glass phase is detrimental to the mechanical properties of the mullite that is prepared from kaolinite [7].

Mechanical activation of the starting materials is a promising method for the precursor's preparation. Particle size reduction, which increases the contact surfaces between the particles, is the direct consequence of milling. Also, the energy of the system increases and results in a decrease in the reaction temperature [2]. Different processes can remarkably influence the reactivity of the solids. Particularly, the mechanical treatments are important as long as they can help to produce changes in the texture and structure of the solids. In many cases, these alterations in the structure cause certain modifications in the phases that

S. Koç · N. Toplan · K. Yildiz · H. Ö. Toplan (✉)  
Department of Metallurgy and Materials Engineering,  
Sakarya University, 54187 Sakarya, Turkey  
e-mail: toplano@sakarya.edu.tr

formed by thermal treatment of the solids, which were mechanochemically treated [8, 9].

Sugiyama et al. [10] studied the structure in the kaolinite before and after dry grinding and stated that the SiO<sub>4</sub> tetrahedra remain unchanged in the samples of ground kaolinite and the increment of grinding time induced the decrease of oxygen coordination number and the corresponding interatomic distance around aluminum. Miyazaki et al. [11] studied the effect of grinding on the amorphization behavior of kaolinite, using the co-axial double rotating cylinders mill and tumbling mill and reported the different effects of milling types on the amorphization of the samples. Kaolinite powder ground by the ultra-fine mill has a higher chemical activity than that the ground by tumbling mill. Frost et al. [12] activated mechanically kaolinite in a planetary mill and investigated the effects of aging, in the presence of intercalated and adsorbed formadide, and mechanical activation on the rearranging of the kaolinite layers. They reported that the mechanochemical treatment of kaolinite resulted in the dehydroxylation of the kaolinite through point heating and the amount of dehydroxylation increased with grinding time. Vizcayno et al. [13] reported that the milling increased the structural disorder in the kaolinite samples and decreased the peak temperature, symmetry, and width in the thermal behavior of kaolinite, up to 800 °C. Ebadzadeh [14] activated mechanically the mixture of clay and alumina in a planetary ball mill for 30, 50, and 70 h and stated that clay disappeared and alumina and quartz appeared as the only crystalline phases after 30 h milling time.

Sanchez-Soto et al. [15] studied the effects of dry grinding, by using a ball mill, on a natural mixture of aluminum silicates composed of kaolinite, pyrophyllite, and illite. They stated that the grinding produced structural alteration of these silicates, and a decrease in particle size of the original material, producing weight losses (water dehydration and dehydroxylation) at lower temperatures than in unground samples. They also reported that differential thermal analysis (DTA) endothermic effects were shifted to lower temperatures and further grinding produced a breakdown of the crystal structure of the silicates, accompanied by a strong increase of the exothermic DTA effect at 985 °C. Nikaido et al. [16] studied the effects of dry grinding of a mixture composed of kaolinite and aluminum hydroxide in a tumbling ball mill on formation of mullite and reported that about 192 h in grinding time was required to achieve an amorphous state, resulting in the formation of a mullite single phase at relatively low sintering temperature. Ryu [17] activated mechanically the mixture of kaolinite and aluminum trihydroxide and stated that the crystal structure of the mixture was collapsed easily into an amorphous one by planetary ball mill and the grinding treatment was very effective to decrease the

thermal decomposition temperature and to obtain direct preparation of mullite at relatively low temperature.

The effects of mechanical activation on the structure and thermal behavior of kaolinite and the crystallization kinetics of mullite from kaolinite were studied in this work.

### Experimental methods

Kaolinite was supplied from Çelvit Company, Turkey. The chemical composition of the kaolinite is 52.12% SiO<sub>2</sub>, 33.83% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.55% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.15% CaO, 0.13% K<sub>2</sub>O, 0.45% TiO<sub>2</sub>, 0.01% Na<sub>2</sub>O, and 0.05% MgO with a 12.45% loss on ignition.

Kaolinite was activated mechanically in a planetary ball mill (Fristch Mono Mill Pulverisette 6) under the following conditions: the weight of the sample was 10 g; the weight and diameter of the tungsten carbide (WC) balls were 200 g and 100 mm, respectively; the grinding bowl was 250 mL WC; the grinding times were 0, 1, and 2 h; the speed of the main disk was 600 rpm; and the grinding process was dry.

The X-ray diffraction analysis (XRD) was performed by using a Rigaku Ultima X-ray diffractometer and Cu K<sub>α</sub> radiation. A Joel 6060 LV scanning electron microscope (SEM) was used for morphological analysis of the non-activated and activated kaolinite. Mikrotac S3500 was used for particle size analysis. The degree of amorphization (%A) in the kaolinite structure after mechanical activation was calculated by Eq. 1 [18–20];

$$\%A = \left[ \frac{I_0 - B_0}{I_x - B_x} \right] \cdot 100, \quad (1)$$

where  $I_0$  is the integral intensity of the diffraction peak for non-activated kaolinite,  $B_0$  is the background of the diffraction peak for non-activated kaolinite and  $I_x$  and  $B_x$  are equivalent values for mechanically activated kaolinite.

The activation energies depending on the conversion ( $\alpha$ ) for mullitization were calculated with the Coats and Redfern equation (see Eq. 2) [21] by using the data in the DTA (TA Instruments SDTQ 600) at heating rates of 5, 10, 15, and 20 °C min<sup>-1</sup> under an air atmosphere;

$$\ln \left( \frac{1 - \alpha}{\beta_i} \right) = \text{Cons.} - \left( \frac{E_x}{T_{x,i}} \right), \quad (2)$$

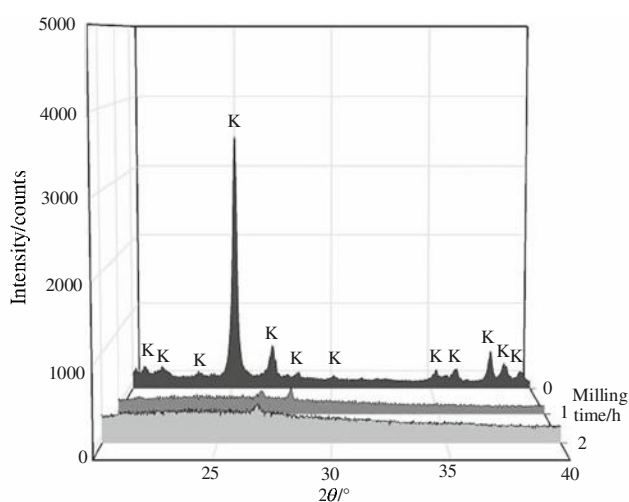
where  $\beta_i$  is the heating rate,  $T_{x,i}$  is the temperature at a given conversion ( $\alpha$ ),  $E_x$  is the activation energy, and  $R$  is the gas constant. A plot of  $\ln(\beta_i/T_{x,i}^2)$  versus  $(1,000/T_{x,i})$  corresponding to different conversions  $\alpha$  can be obtained by a linear regress of least-square method. The activation energies  $E_x$  can be calculated from the slopes of every line.

## Results and discussion

### Structural changes in activated kaolinite

The XRD of non-activated and activated kaolinite is shown in Fig. 1. By considering the peaks of the non-activated and activated kaolinite, it can clearly be seen that all of the diffraction peaks get shorter and/or disappear after mechanical activation. This is due to amorphization and structural disordering in the kaolinite structure. In the literature [19, 20], it was reported that mechanical activation resulted in amorphization of the mineral particles. Tromans and Meech [22, 23] indicated that mechanical activation resulted in the development of large numbers of dislocations and their associated strain fields, which might lead to an overall decrease in long range lattice periodicity. This may be interpreted as the formation of a metastable “amorphous phase,” since line broadening and the disappearance of diffraction peaks takes place in the X-ray patterns after extended milling. It was also reported [24–26] that kaolinite underwent important structural alterations when it is submitted to intensive grinding.

The scanning electron micrographs (SEM) and particle size analysis of the non-activated and activated kaolinite are shown in Fig. 2a–c. The micrograph in Fig. 2a shows that the non-activated kaolinite has micro-size particles. The micro-size particles are composed of individual platelets that conglomerate into larger size particles [3]. After 1 h of mechanical activation the micro-size particles were <3 μm and were agglomerated after 2 h of mechanical activation.  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ , and  $D_{90}$  sizes corresponding to the particle sizes at the 10, 50, and 90% points on the cumulative distribution for all samples are shown in Table 1. The degree of amorphization in the kaolinite structure as a



**Fig. 1** XRD patterns of non-activated and activated kaolinite [K: Kaolinite]

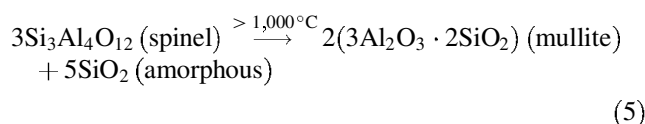
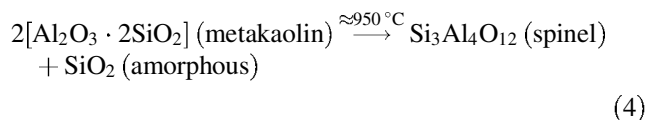
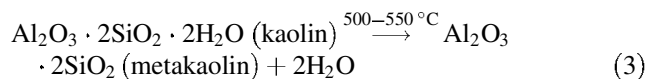
function of the milling time was calculated by Eq. 1 and was found to be approximately 97% for both 1 and 2 h of activation.

### Thermal behavior of non-activated and activated kaolinite

DTA analyses of non-activated and activated kaolinite are shown in Fig. 3. In the DTA analysis of non-activated kaolinite, an endothermic peak at around 530 °C corresponds to the dehydration of kaolinite. This peak is not present in the activated kaolinite samples, which is probably due to the occurrence of dehydration of kaolinite during mechanical activation. The dehydration and dehydroxylation of mechanochemically activated kaolinite was previously studied by Frost et al. [12] and they stated that the amount of dehydroxylation increased with grinding time. Miller and Oulton [26] also stated that some dehydration occurred even during grinding.

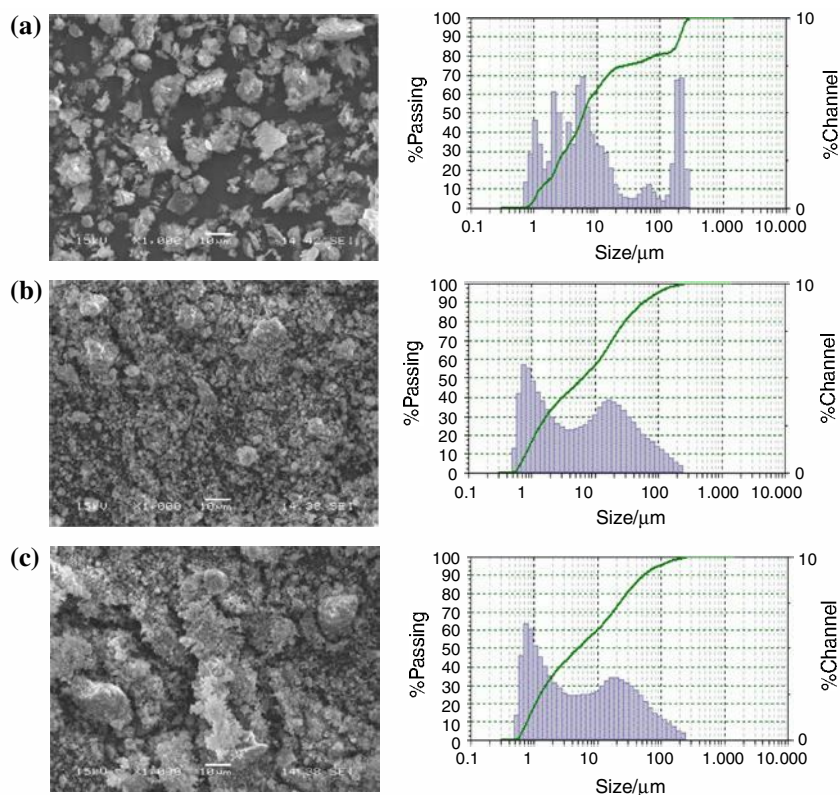
An exothermic peak at around 1,000 °C could be due to the formation of the mullite phase. The mullite formation is lowered to 990 °C after 1 h of mechanical activation. Also, the mullitization temperature after 1 h of mechanical activation is the same as that after 2 h of mechanical activation.

Chakraborty [27] stated that the exothermic peak at ~980 °C was related to the crystallization of the Al–Si spinel phase, weakly crystalline mullite, amorphous aluminosilicate phase, and amorphous silica. Sakizci et al. [28] reported that the exothermic peak at 994 °C was related to the appearance of new crystallization. Kamseu et al. [29] stated that the temperature of crystallization of mullite varied from 973 to 1,001 °C, varying the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  M ratio, the impurities content and the heating rate. In consultation with the reports of Chen et al. [30, 31], when the kaolinite is heated to 1,000 °C, the transformation from kaolinite to mullite occurs according to the following reactions:



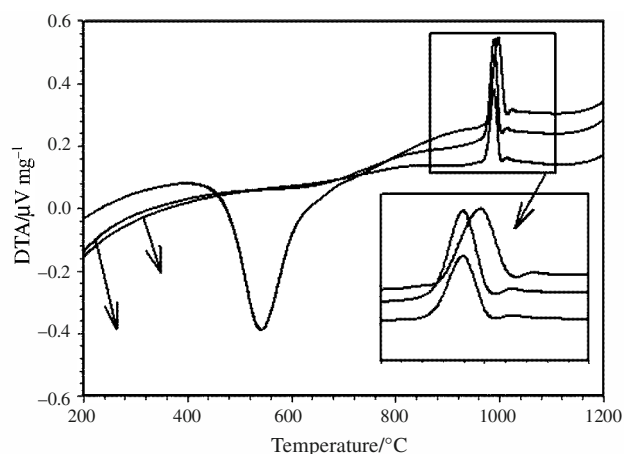
The bulk nucleation is dominant in mullite crystallization and the crystal growth is controlled by diffusion in kaolinite.

**Fig. 2** SEM micrographs and particle size analysis of kaolinite **a** non-activated, **b** activated for 1 h and **c** activated for 2 h



**Table 1**  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ , and  $D_{90}$  particle sizes for the non-activated and activated samples

Samples	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
Non-activated kaolin	1.5	6.7	223
Activated kaolin/1 h	0.8	5.4	60
Activated kaolin/2 h	0.8	4.8	52



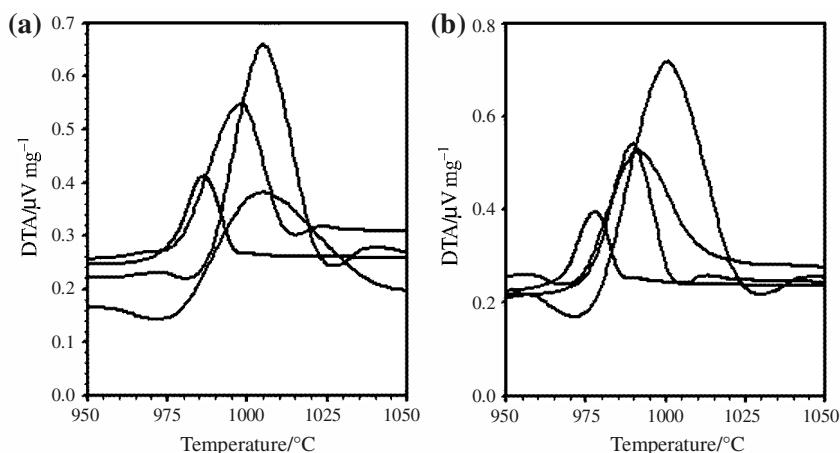
**Fig. 3** DTA analysis of non-activated and activated kaolinite Mullitization kinetics

The DTA curves of non-activated and activated kaolinite (1 h) at different heating rates from 950 to 1,050 °C are

shown in Fig. 4a, b. The top temperatures of the exothermic peaks in the DTA of the non-activated kaolinite increased as the heating rate increased, from 987 to 1,004 °C. In this study, the results for both the 1 and 2 h activation are quite similar, thus the activation energy was calculated only for 1 h of activation. The top temperatures of the exothermic peaks in the DTA of the activated kaolinite increased as the heating rate increased from 977 to 1,002 °C.

According to Eq. 2, the plots of  $\ln(\beta/T_x^2)$  versus  $1,000/T$  corresponding to different conversions ( $\alpha$ ) was obtained for non-activated and activated kaolinite. The activation energies ( $E_x$ ) were calculated from the slopes of every line. The  $\alpha$ -dependence of the apparent value of  $E_x$  is shown in Fig. 5. As seen from Fig. 5, there is double-step kinetics in the formation of mullite from kaolinite. With kaolinite in the 950–1,050 °C temperature range, nucleation and crystal growth processes occur simultaneously [32]. The bulk nucleation is dominant in mullite crystallization and the crystal growth is controlled by diffusion in kaolinite [31]. In this study, the energy that was applied to kaolinite first reduced the particle size, the dehydroxylation reaction took place during milling. The activation energy values of the bulk nucleation in mullite crystallization for the non-activated kaolinite were calculated between 928 and 962 kJ/mol. The values in the same step for the activated kaolinite are between 735 and 808 kJ/mol. Also the activation energy values for crystal growth step decreased from 895–343 kJ/mol to

**Fig. 4** DTA curves of non-activated (a) and activated (b) kaolinite measured at different heating rates



694–462 kJ/mol after mechanical activation. The application of high energy milling allows a dramatic change in the structure and surface properties of solids to be induced [19, 20, 33]. Mechanical treatment in a high energy mill generates a stress field within the solids. Stress relaxation can occur via several channels: (1) heat release, (2) development of surface area as a result of brittle fracture of the particles, (3) generation of various sorts of structural defects, and (4) stimulation of chemical reactions within the solids. All of the relaxation channels cause changes in the reactivity of the solid substance that is under treatment, which is why the resulting action is called mechanical activation [34]. The concentration of the mechanically induced defects and their spatial distribution depend on the condition of the energy transfer in the mill. The creation of defects enhances the stored energy in the solids and consequently causes a decrease in the activation barrier for the process and/or subsequent processes [35].

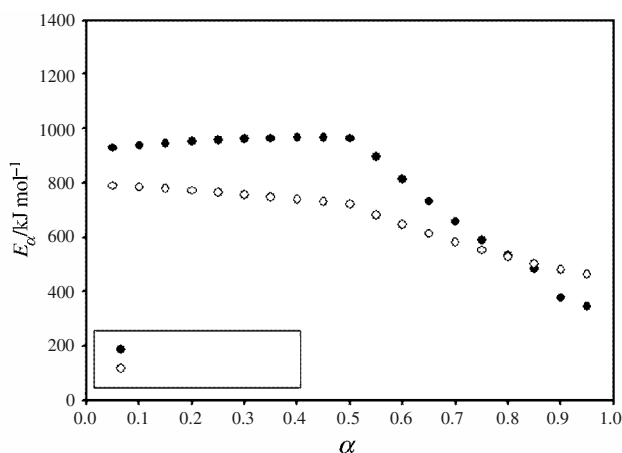
**Conclusions**

The effects of mechanical activation on structural changes in kaolinite were studied along with the non-isothermal kinetics of mullite formation from kaolinite by using DTA; the following results were obtained.

- (a) The mechanical activation caused amorphization and structural disordering in kaolinite. The degree of amorphization of kaolinite was found to be 97% for both 1 and 2 h of mechanical activation.
- (b) The dehydroxylation reaction in kaolinite occurred during milling.
- (c) The activation energy values for the bulk nucleation and crystal growth in the mullitization from kaolinite decreased because of the structural disordering and amorphization in the kaolinite structure after mechanical activation.

**References**

1. Souto PM, Menezes RR, Kiminami RHGA. Sintering of commercial mullite powder: effect of MgO dopant. *J Mater Process Technol.* 2009;209:548–53.
2. Behmanesh N, Heshmati-Manesh S, Ataie A. Role of mechanical activation of precursors in solid state processing of nano-structured mullite phase. *J Alloys Compd.* 2008;450:421–5.
3. Melo JDD, Costa TCC, Medeiros AM, Paskocimas CA. Effects of thermal and chemical treatments on physical properties of kaolinite. *Ceram Int.* 2010;36:33–8.
4. Lee WE, Souza GP, McConville CJ, Tarnvornpanich T, Iqbal Y. Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. *J Eur Ceram Soc.* 2008;28:465–71.
5. Kim BM, Cho YK, Yoon SY, Stevens R, Park HC. Mullite whiskers derived from kaolin. *Ceram Int.* 2009;35:579–83.
6. Ganesh I, Ferreira JMF. Influence of raw material type and of the overall chemical composition on phase formation and sintered microstructure of mullite aggregates. *Ceram Int.* 2009;35: 2007–15.
7. Chen CY, Lan GS, Tuan WH. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. *J Eur Ceram Soc.* 2000;20:2519–25.



**Fig. 5** Variation of activation energy with conversion for mullite formation in the non-activated and activated kaolinite

8. Tamborenea S, Mazzoni AD, Aglietti EF. Mechanochemical activation of minerals on the cordierite synthesis. *Thermochim Acta*. 2004;411:219–24.
9. Mazzoni AD, Aglietti EF, Pereira E. Preparation of spinel powders at low temperature by mechanical activation. *Latin Am Res*. 1991;21:63–8.
10. Sugiyama K, Filio JM, Saito F, Waseda Y. Structural change of kaolinite and pyrophyllite induced by dry grinding. *Miner J*. 1994;17(1):28–41.
11. Miyazaki M, Kamitani M, Nagai T, Kano T, Saito F. Amorphization of kaolinite and media motion in grinding by a double rotating cylinders mill—a comparison with a tumbling ball mill. *Adv Powder Technol*. 2000;11(2):235–44.
12. Frost RL, Horvath E, Mako E, Kristof J, Redey A. Slow transformation of mechanically dehydroxylated kaolinite to kaolinite—an aged mechanochemically activated formadide-intercalated kaolinite study. *Thermochim Acta*. 2003;408:103–13.
13. Vizcayno C, Castello R, Ranz I, Calvo B. Some physico-chemical alterations caused by mechanochemical treatments in kaolinites of different structural order. *Thermochim Acta*. 2005;428:173–83.
14. Ebadzadeh T. Effect of mechanical activation and microwave heating on synthesis and sintering of nano-structured mullite. *J Alloys Compd*. 2010;489:125–9.
15. Sanchez-Soto PJ, Justo A, Perez-Rodriguez JL. Grinding effect on kaolinite–pyrophyllite–illite natural mixtures and its influence on mullite formation. *J Mater Sci*. 1994;29:1276–83.
16. Nikaido M, Yoshizawa Y, Saito F. Effects of grinding on formation of mullite in a sintered body and its mechanical and thermal properties. *J Chem Eng Jpn*. 1996;29(3):456–63.
17. Ryu H. Mixed grinding effect on kaolinite–aluminum trihydroxide mixture and its influence on mullite formation. *J Korean Ceram Soc*. 1997;34(2):195–201.
18. Ohlberg SM, Strickler DW. Determination of percent crystallinity of partly devitrified glass by X-ray diffraction. *J Am Ceram Soc*. 1962;45:170–1.
19. Balaz P. Extractive metallurgy of activated minerals. Amsterdam: Elsevier; 2000.
20. Balaz P. Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. Berlin: Springer; 2008.
21. Vyazovkin S. Isoconversional kinetics. In: Brown ME, Gallagher PK, editors. *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. Amsterdam: Elsevier; 2008. p. 503–38.
22. Tromans D, Meech JA. Enhanced dissolution of minerals: stored energy, amorphism and mechanical activation. *Miner Eng*. 2001;14(11):1359–77.
23. Tromans D, Meech JA. Enhanced dissolution of minerals: microtopography and mechanical activation. *Miner Eng*. 1999;12(6):609–25.
24. Aglietti EF, Porto Lopez JM, Pereira E. Mechanochemical effects in kaolinite grinding. I. Textural and physicochemical aspects. *Int J Miner Process*. 1986;16(1–2):125–33.
25. Aglietti EF, Porto Lopez JM, Pereira E. Mechanochemical effects in kaolinite grinding. II. Structural aspects. *Int J Miner Process*. 1986;16(1–2):135–46.
26. Miller JG, Oulton TD. Prototropy in kaolinite during percussive grinding. *Clay Clay Miner*. 1970;18(6):313–23.
27. Chakraborty AK. DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region. *Thermochim Acta*. 2003;398:203–9.
28. Sakizci M, Alver BE, Yörükoğullari E. Thermal behavior and immersion heats of selected clays from Turkey. *J Therm Anal Calorim*. 2009;98:429–36.
29. Kamsu E, Rizzuti A, Miselli P, Veronesi P, Leonelli C. Use of noncontact dilatometry for the assessment of the sintering kinetics during mullitization of three kaolinitic clays from Cameroon. *J Therm Anal Calorim*. 2009;98:757–63.
30. Chen YF, Wang MC, Hon MH. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *J Eur Ceram Soc*. 2004;24:2389–97.
31. Chen YF, Wang MC, Hon MH. Transformation kinetics for mullite in kaolin–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics. *J Mater Res*. 2003;18(6):1355–62.
32. Traore K, Gridi-Bennadji F, Blanchart P. Significance of kinetic theories on the recrystallization of kaolinite. *Thermochim Acta*. 2006;451:99–104.
33. Tkacova K. Mechanical activation of minerals. Amsterdam: Elsevier; 1989.
34. Boldyrev VV, Tkacova T. Mechanochemistry of solids: past, present, and prospects. *J Mater Synth Process*. 2000;8(3–4):121–32.
35. Steinike U, Tkacova K. Mechanochemistry of solids—real structure and reactivity. *J Mater Synth Process*. 2000;8(3–4):197–203.

# MEKANİK AKTİVASYONUN KAOLEN SERAMİK SİSTEMİNDEKİ MULLİT OLUŞUMUNA ETKİSİ

Seval KOÇ, Kenan YILDIZ, Nil TOPLAN, H. Özkan TOPLAN

Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Bölümü, Sakarya

kenyil@sakarya.edu.tr, toplan@sakarya.edu.tr, toplano@sakarya.edu.tr

## ÖZET

Kaolen, gezegensel değirmende mekanik aktive edilmiş ve aktive edilmiş kaolendeki yapısal değişimler X-ışınları difraksiyon analizi, tarama elektron mikroskopisi ve diferansiyel termal analiz ile incelenmiştir. Mekanik aktivasyon sırasında kaolen yapısında dehidratasyon gerçekleştiği tespit edilmiştir. Mekanik aktivasyon mullit fazının oluşum sıcaklığını düşürmüştür. Mullit oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisi DTA analizlerinden Kissenger eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Aktive edilmemiş kaolenden mullit oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisi 1070 kJ/mol olarak hesaplanırken, aktive edilmiş kaolenden mullit oluşum için gerekli aktivasyon enerjisi 733 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

*Anahtar Kelimeler:* Mullit, Mekanik aktivasyon, Kristallenme Kinetiği

## THE EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE FORMATION OF MULLITE IN KAOLIN CERAMICS SYSTEM

### ABSTRACT

Kaolin was activated mechanically in a planetary mill and the structural changes in kaolin were analyzed using of x-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and differential thermal analysis. It was observed that the dehydration in kaolin structure was occurred during milling. Mechanical activation caused to fall the formation temperature of mullite. Activation energies for mullite formation from activated and non-activated kaolin were calculated with Kissenger equation using of differential thermal analysis. Activation energies were found to be 1070 kJ/mol for mullite formation from non-activated kaolin and 733 kJ/mol for mullite formation from activated kaolin.

*Keywords:* Mullite, Mechanical Activation, Crystallization Kinetics

## 1. GİRİŞ

Bir alumina silikat olan Mullit ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) iyi mekanik dayanımı, mükemmel termal şok direnci, iyi sürünme dayanımı, düşük termal genleşme ve yüksek sıcaklıktaki kararlılığı ile yüksek sıcaklık uygulamaları için çok önemli bir malzemedir [1,2]. Genel olarak, mullit yüksek sıcaklıklarda alumina ile silika arasındaki difüzyon kontrollü bir katı-katı reaksiyonu

sonucu oluşur. Mullit oluşum sıcaklığı ve mullit partiküllerinin morfolojisi başlangıç malzemelerinin partikül boyutuna ve üretim yöntemine bağlıdır [3].

Mekanik aktivasyon ise disperse malzemelerin fiziko-kimyasal özelliklerinde modifiye edici etkiye sahip olup toz teknolojisinde sıkça kullanılmaktadır. Yüksek enerjili öğütmeyle sağlanan işlem, bir araya gelmiş bir prosesler bütünü olup başlıca dört kademe içermektedir; malzemenin tahribatı, tahrip olan malzemede yeni yüzey oluşumu, ince öğütme ve tamamen farklı bir yapıya sahip yeni bir malzemeye dönüşüm. Bununla birlikte mekanokimyasal işlemler en çok gelecek vaat eden düşük sıcaklıktaki sentez metotlarından biridir. Çekirdeklenmeler oda sıcaklığında başlar, geleneksel katı hal metotlarıyla karşılaştırıldığında daha homojen dağılım, daha geniş spesifik yüzey alanı ve daha küçük partikül boyutu sağlanmaktadır [4,5].

Seramik endüstrisinde hammadde olarak kullanılan kaolen ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), bir oktahedral gipsit tabakası ve bir tetrahedral silisyum oksit plakası ile bir phyllosilikattır. Stokiyometrik (3:2) mullit  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  sisteminde termodinamik olarak kararlı bir fazdır. Kaolenin yüksek sıcaklıklara ısıtılmasıyla mullit fazı oluşur[6].

Bu çalışmada, kaolen 1 ve 2 saat süreyle mekanik aktive edilerek, kaolen de meydana gelen yapısal değişiklikler incelenmiştir. Ayrıca, farklı ısıtma hızlarında DTA analizleri yapılarak mullit oluşum sıcaklıkları belirlenmiş ve Kissinger eşitliği kullanılarak mullitin kristallenmesi için gerekli aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmada kullanılan kaolenin kimyasal analizleri Tablo 1'de verilmiştir. Kaolen 1 ve 2 saat süreyle Restsch PM200 marka gezegensel değirmende, zirkonya kap ve aynı malzemeden 10 mm çapındaki bilyalar kullanarak, numune/bilya ağırlık oranı 1/20, kabın dönme hızı 600 rpm olacak şekilde 2 saat süreyle mekanik aktivasyona tabi tutulmuştur.

Tablo 1. Kaolenin kimyasal analizi

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	MgO	$\text{TiO}_2$	A.Z*
Kaolen	52.12	33.83	0.55	0.15	0.13	0.01	0.05	0.45	12.45

\* Ateş Zayıtı

Elde edilen numunelerin X-ışınları difraksiyon analizleri  $\text{CuK}\alpha$  ışını kullanılarak Rigaku Ultima X-ray difraktometresinde gerçekleştirilmiştir. X-ışınları paternlerinden mekanokimyasal sentez sonucunda meydana gelen yapısal bozulmanın derecesi 1 nolu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır [6],

$$\%A = \left[ 1 - \frac{B_o * I_x}{I_o * B_x} \right] * 100 \quad (1)$$

eşitlikte %A yapısal bozulma derecesi (amorflaşma miktarı),  $I_o$  aktive edilmiş mineralin pik alanı,  $B_o$  ise mekanik aktive edilmemiş mineralin background değeri,  $I_x$  ve  $B_x$  ise mekanik aktive edilmiş mineralin difraksiyon pik alanı ve background değerleridir. Çalışmamızda mullitin kristallenme sıcaklığını belirlemek amacıyla STD Q 6000 marka termal analiz cihazı



kullanılmıştır. Toz halindeki karışımlar 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında 1400°C ye kadar ısıtılarak karışımların mullit oluşum sıcaklıkları tespit edilmiştir.

Farklı ısıtma hızlarında yapılan DTA sonuçlarından Kissinger eşitliği (2 nolu eşitlik) kullanılarak mullitin kristallenmesi için gerekli aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır [7].

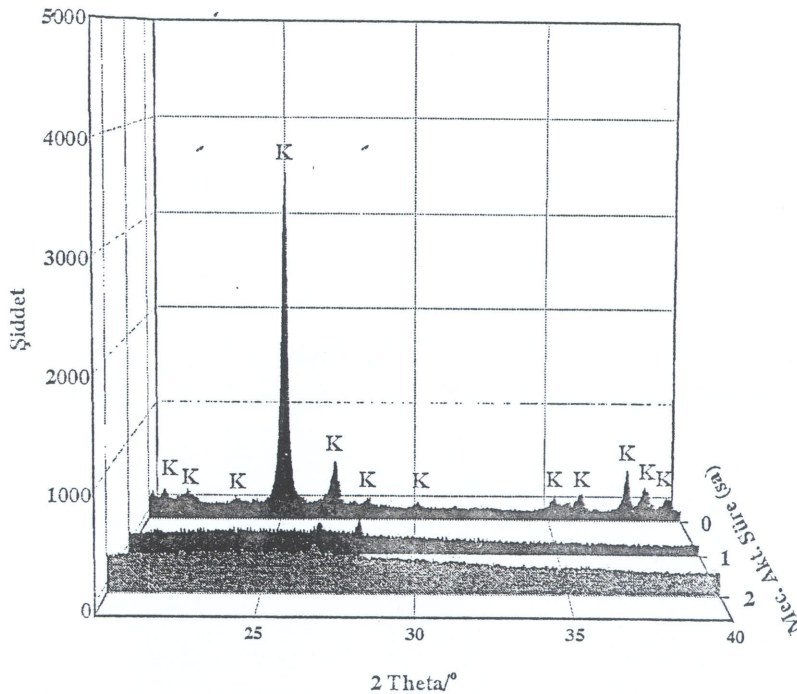
$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{Q}{R \cdot T_p} + C \quad (2)$$

Eşitlikte;  $\beta$  ısıtma hızını,  $T_p$  pik sıcaklığını,  $Q$  mullitin kristallenme aktivasyon enerjisini,  $R$  gaz sabitini ve  $C$  bir sabiti göstermektedir.

### 3. DENEYSEL SONUÇLAR

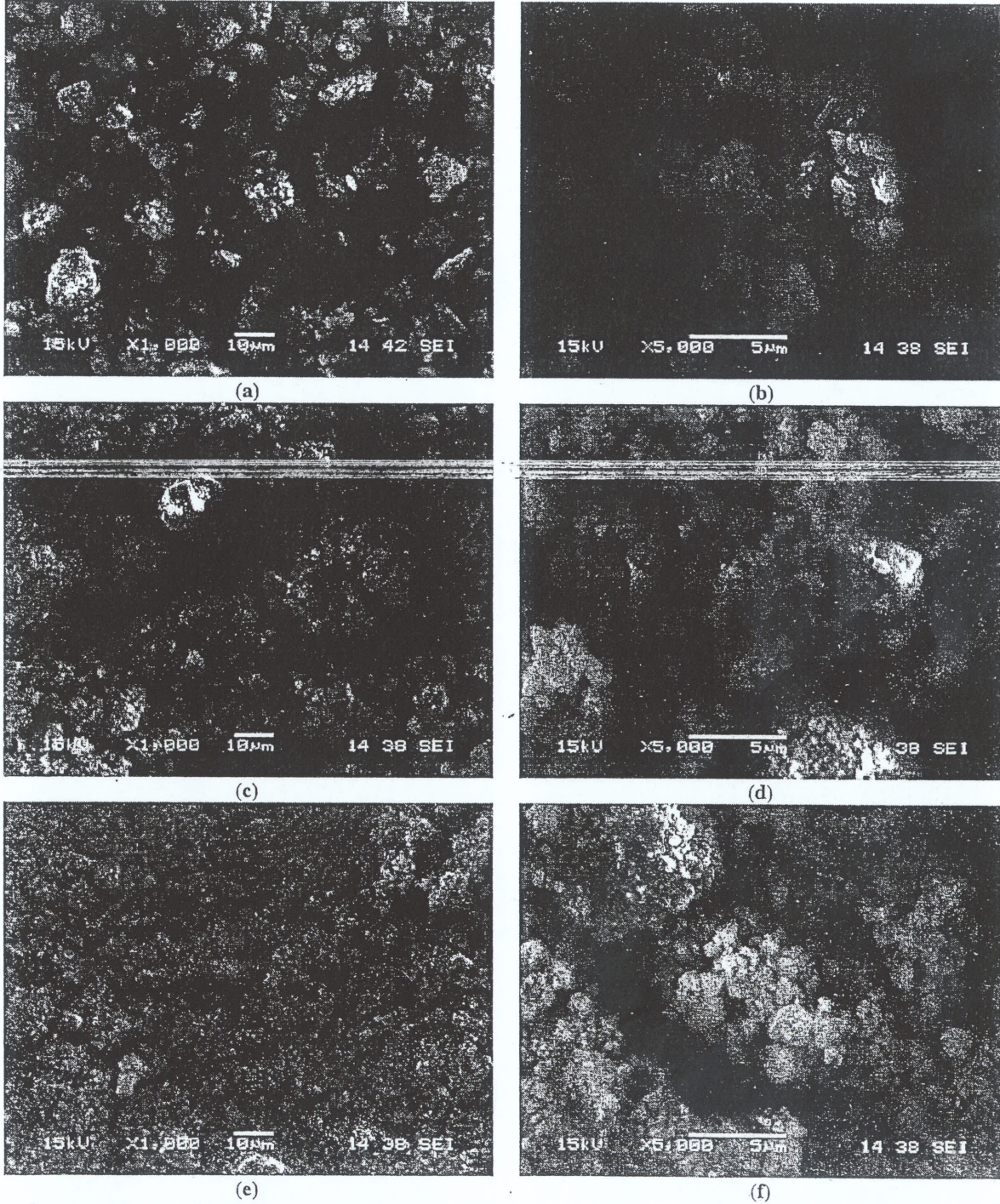
#### 3.1. Mekanik aktive edilmiş kaolenin yapısal değişimi

Herhangi bir işleme tabi tutulmamış kaolen ile 1 ve 2 saat süreyle mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş kaolenin X-ışınları difraksiyon paternleri karşılaştırmalı olarak Şekil 1'de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi mekanik aktivasyonda sonra kaolene ait piklerin şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni, mekanik aktivasyon sonrası kaolenin yapısında meydana gelen yoğun amorflaşmadır. Literatürdeki çalışmalar da, araştırmacılar mekanik aktivasyonun amorflaşmaya neden olduğunu belirtmişlerdir[8,9]. Ayrıca, 1 saat ve 2 saat mekanik aktivasyon arasında önemli bir farkın olmadığı yine XRD piklerinden gözlenmektedir. XRD analizlerinden elde edilen sonuçlardan 1 nolu eşitlik kaolen için % amorflaşma derecesi hesaplanmıştır. Amorflaşma derecesi hesaplanırken literatürde ifade edildiği gibi en şiddetli 6 pik göz önüne alınmıştır. Bu durumda, kaolenin % Amorflaşma derecesi hem 1 saat hem de 2 saat mekanik aktivasyon için % 97 olarak hesaplanmıştır.



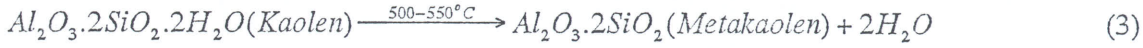
Şekil 1. Farklı sürelerde aktive edilmiş kaolenin XRD paternleri [K:Kaolen]

Şekil 2. farklı mekanik aktivasyona uğratılmamış kaolen ile 1 ve 2 saat süreyle mekanik aktivasyona uğratılmış kaolenin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri görülmektedir. Aktivasyon öncesi tozların 10µm üzerinde ve keskin köşeli tanelerin ağırlıkta olduğu görülmektedir. 1 saatlik mekanik aktivasyon sonrası tane boyutunun 3 µm altına düştüğü ve 2 mikron-altı tanelerin aglomera olarak oluşturdukları taneler görülmektedir. 2 saatlik aktivasyon sonrası ise mikroyapıda herhangi bir değişiklik gözlenmemekle birlikte aglomerasyonun arttığı söylenebilir.

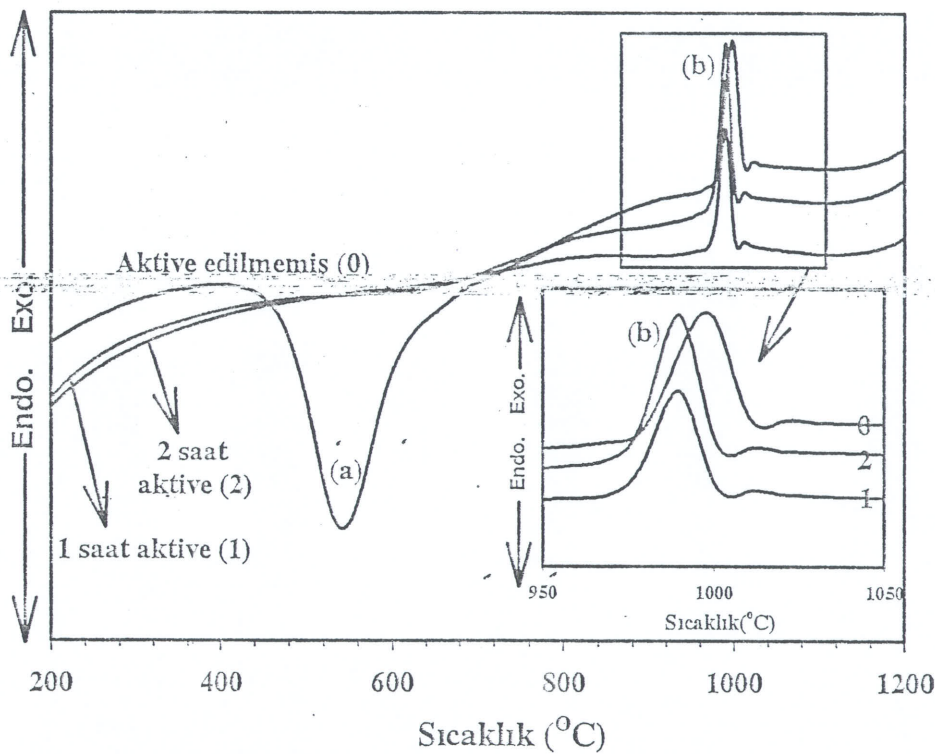
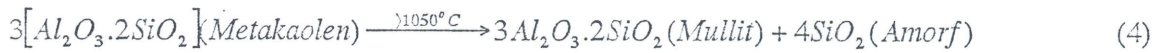


Şekil 2. Kaolen'in farklı büyütmelelerdeki SEM mikroyapıları (a) ve (b) Aktive edilmemiş (c) ve (d) 1 saat aktive edilmiş , (e) ve (f) 2 saat aktive edilmiş

Şekil 3'de aktive edilmemiş kaolen ile 1 ve 2 saat süreyle aktive edilmiş kaolenin DTA analizleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Aktive edilmemiş kaolenin analizinde 525°C'de metakaolen oluşumundan kaynaklanan bir endotermik (a) bir pik ile yaklaşık 1000°C'de mullit oluşumundan kaynaklanan bir ekzotermik (b) pik görülmektedir. Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada[10], kaolenin ısıtıldığında yaklaşık olarak 100°C'in üzerinde fiziksel olarak absorbladığı suyu kaybettiğini ve daha sonra 500-550°C aralığında dehidratasyona uğrayarak metakaolene (reaksiyon 3) dönüştüğünü ifade etmişlerdir.



Bu araştırmacılar, malzemenin ısıtılmaya devam edildiğinde ise yaklaşık olarak 1050°C'nin üzerinde kaolenin mullite 4 nolu reaksiyona göre dönüştüğünü belirtmişlerdir.

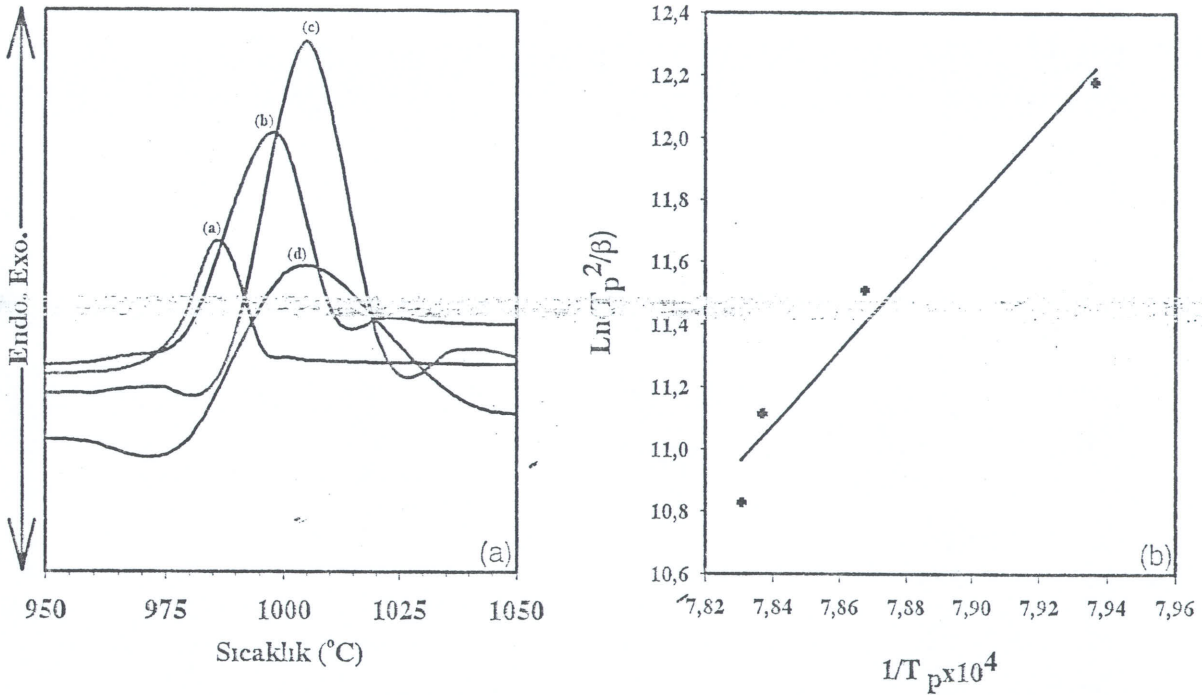


Şekil 3. Mekanik aktive edilmemiş ile 1 saat ve 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş kaolenin 10°C/dak ısıtma hızındaki DTA eğrileri

Aktive edilmiş kaolenin analizinde ise metakaolenin oluşumundan kaynaklanan herhangi endotermik bir pike rastlanmazken, mullite oluşumunu gösteren ekzotermik (c) reaksiyon sıcaklığının 960°C'ta düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca 1 saat ile 2 saat mekanik aktivasyon arasında herhangi bir farklılık gözlemlenmemiştir. Behmanesh ve arkadaşları [3] yaptıkları çalışmada, tozlara uygulanan aktivasyonun öncelikle tane boyutunu incelediğini ve daha sonra tozların absorbladıkları enerji miktarına bağlı olarak reaksiyon sıcaklıklarını düşürdüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca yine aynı araştırmacılar, bazı reaksiyonların aktivasyon sırasında meydana gelebileceğini de belirtmişlerdir.

### 3.2. Mullitin kristallenme kinetiği

Mekanik aktivasyona uğramamış kaolenin, farklı ısıtma hızlarında çekilen yapılan DTA eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4(a)'da verilmiştir. Şekil 4(a)'dan da görülebileceği gibi mullit oluşumunu gösteren ekzotermik pik'in sıcaklığı 987-1004°C (Tablo 2) arasındadır ve ısıtma hızı arttıkça artmaktadır. Kissinger eşitliğinden (eşitlik 2) yararlanarak çizilen  $\ln(T_p^2/\beta)$  ile  $10^4/T$  arasındaki eğrinin eğiminden mullit fazının kristallenme aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Şekil 4(b)'de aktive edilmiş Alumina-Kuars toz karışımının  $\ln(T_p^2/\beta)$  ile  $10^4/T$  arasındaki ilişki verilmiştir. Yapılan hesaplamada mekanik aktivasyona uğramamış kaolenin mullitin kristallenmesi gerekli aktivasyon enerjisi 1070 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Okada[11] yaptığı çalışmada, pek çok araştırmacının farklı başlangıç hammaddeleri ve farklı yöntemler (XRD veya DTA) kullanarak mullitin kristallenme kinetiği üzerine yaptıkları çalışmaları özetlemiştir. Bu çalışmalarda, katı reaksiyonlarında mullit oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisinin yaklaşık olarak 1000 kJ/mol olarak hesaplanmıştır

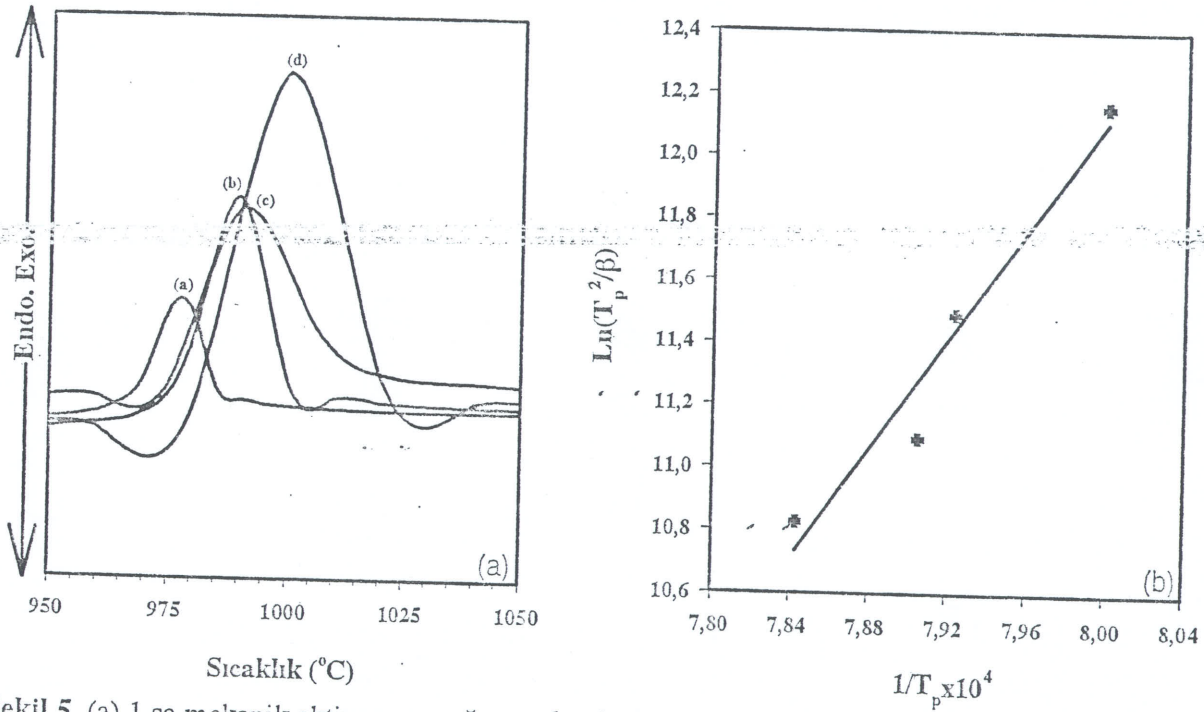


Şekil 4. (a) Mekanik aktivasyona uğramamış kaolenin farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri  
(b) Mekanik aktivasyona uğramamış kaolenin  $\ln(T_p^2/\beta) - 10^4/T$  grafiği

Şekil 1, Şekil 2 ve Şekil 3'deki XRD, SEM ve DTA analizlerinden de anlaşılacağı gibi 1 ve 2 saatlik aktivasyonun kaolenin yapısı üzerine benzer etkileri görülmüştür. Bu yüzden, mullitin kristallenmesi ile ilgili kinetik inceleme sadece 1 saat mekanik aktivasyona uğratılmış tozlar üzerine yapılmıştır. 1 saat süreyle Mekanik aktivasyona uğramış kaolenin, farklı ısıtma hızlarında çekilen yapılan DTA eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 5(a)'da verilmiştir. Şekil 5(a)'dan da görülebileceği gibi mullit oluşumunu gösteren ekzotermik pik'in sıcaklığı 977-1002°C arasındadır ve ısıtma hızı arttıkça artmaktadır. Kissinger eşitliğinden yararlanarak çizilen  $\ln(T_p^2/\beta)$  ile  $10^4/T$  arasındaki eğrinin eğiminden mullit fazının kristallenme aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Şekil 5(b)'de aktive edilmiş Alumina-Kuars toz karışımının  $\ln(T_p^2/\beta)$  ile  $10^4/T$  arasındaki ilişki verilmiştir. Yapılan hesaplamada mekanik aktivasyona uğramamış kaolenin mullitin kristallenmesi gerekli aktivasyon enerjisi 733 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Tablo 2. Isıtma Hızları, Pik sıcaklıkları ve Aktivasyon Enerji Değerleri

Isıtma Hızları	Mekanik aktivasyona uğramamış Kaolen		1 saat Mekanik aktivasyona uğramış Kaolen	
	Pik Sıc.(°C)	Aktivasyon Enerji (kJ/mol)	Pik Sıc.(°C)	Aktivasyon Enerji (kJ/mol)
5	987		977	
10	998		989	
15	1003	1070	992	733
20	1004		1002	



Şekil 5. (a) 1 sa mekanik aktivasyona uğramış kaolenin farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri  
 (b) 1 sa mekanik aktivasyona uğramış kaolenin  $\ln(T_p^2/\beta) - 10^4/T$  grafiği

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, kaolen seramik sistemindeki mullit dönüşümü üzerine mekanik aktivasyonu etkisi incelemiştir. Bu amaçla, kaolen 1 saat ve 2 saat süreyle mekanik aktivasyona uğratılmış ve malzemenin yapısında meydana gelen değişimler gözlemlenerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

1. Mekanik aktivasyon sonrası kaolenin yapısında amorflaşma meydana gelmiştir. Hem 1 saat hem de 2 saat yapılan mekanik aktivasyon sonrası amorflaşma derecesi her iki süre içinde % 97 olarak hesaplanmıştır.

2. Mekanik aktivasyon sonrası kaolenin partikül boyutu azalırken, yaklaşık olarak 500-550°C'de oluşması gereken dehidratasyon reaksiyonunu mekanik aktivasyon sırasında meydana geldiği görülmüştür.
3. Mekanik aktivasyonla, kaolenin yapısında meydana gelen yapısal bozulmaya ve amorflaşmaya bağlı olarak mullit kristallenmesi için gerekli aktivasyon enerjisi 1070 kJ/mol'den 733 kJ/mol düşürülmüştür.

## KAYNAKLAR

1. L.B. Kong, J.Ma, H. Huang, *Advanced Engineering Materials*, 4, No.7, 490-494, 2002.
2. A.L. Campos, E.Y. Kawachi, T.C. Oliveria, G.P. Thim, *Materials Science and Eng. B*, 122, 169-173, 2005.
3. N. Behmanesh, S.Heshmati-Manesh, A. Ataie, *Journal of Alloys and Compounds* 450, 421-425, 2008.
4. N. Nikolic, T. Sreckovic, M.M. Ristic, *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol.21, 2071-2074, 2001.
5. Z.V. Marinkovic, L. Mancic, P. Vulic, O. Milosevic, *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol.25, 2081-2084, 2005.
6. J. D. D. Melo, T. C. C. Costa, A. M. Medeiros, C. A. Paskocimas, *Ceramics Inter.*, 36, 33-38, 2010.
7. K. Okada, J. Kaneda, Y. Kameshima, A. Yasumori, T. Takei, *Materials Letters*, 57, 3155-3159, 2003.
8. P. Balaz, "Extractive Metallurgy of Activated Minerals" Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2000.
9. D. Tromans, J. A. Meech, *Minerals Engineering*, 14 (11), 1359-1377, 2001.
10. Y-F. Chen, M-C. Wang, M-H Hon, *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol.24, 2389-2397, 2004.
11. Okada, K., *Journal of European Ceramic Society*, 28, 377-382, 2008.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Seval KOÇ, 05.07.1985 İzmit' te doğdu. İlk ve orta öğrenimini Gölcük' de tamamladı. 2003 yılında Gölcük İhsaniye Anadolu Lisesi Fen Bilimleri Bölümünden mezun oldu. 2005 yılında başladığı Afyon Kocatepe Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünden 2009 yılında bitirdi. 2009 yılında Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü' de Yüksek Lisansa başladı.