

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

**MULLİT OLUŞUMUNA MEKANİK AKTİVASYONUN
ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seramik Mühendisi Eda ELMAS

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. H. Özkan TOPLAN

Eylül 2009

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MULLİT OLUŞUMUNA MEKANİK AKTİVASYONUN
ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seramik Mühendisi Eda ELMAS

Enstitü Anabilim Dalı: METALURJİ VE MALZEME MÜH.

Bu tez 03/ 09 /2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr. H. Özkan TOPLAN
Jüri Başkanı


Doç. Dr. Kenan YILDIZ
Jüri Üyesi


Doç. Dr. Ramazan YILMAZ
Jüri Üyesi

ÖNSÖZ

Çalışmanın yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında değerli fikir ve tecrübeleri ile beni yönlendiren danışman hocam Sayın Doç. Dr. H.Özkan TOPLAN 'a;

Tezin hazırlanmasında ve deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Kenan Yıldız ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Nil Toplan başta olmak üzere tüm Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerine,

Laboratuar çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlilerine ve bölümde lisansüstü çalışma yapan arkadaşlarıma;

Son olarak bu günlere gelmemde emeği olan, her zaman maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli aileme;

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Seramik Mühendisi
Eda ELMAS

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLOLAR LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2.	
KULLANILAN HAMMADDELER VE MULLİT.....	3
2.1. Alümina	3
2.1.1. Dünyada ve Türkiye’de alümina üretimi.....	3
2.1.2. Alüminanın özellikleri.....	4
2.1.3. Alümina mineralleri	6
2.1.3.1. Korund	8
2.1.3.2. Gibsit	8
2.1.3.3. Böhmit	9
2.1.3.4. Diasporit	9
2.1.3.5. Bayerit	10
2.1.4. Alüminanın fazları	10
2.1.5. Alüminanın kullanım alanları	14
2.2. Kaolen.....	14

2.2.1 Kaolinde kaliteyi belirleyen unsurlar.....	15
2.2.2. Kil ve kaolin sınıflaması.....	17
2.4. Mullit	20
2.4.1. Kaolinit ve ilgili minerallerden mullitin eldesi.....	23
2.4.2. Al ₂ O ₃ ve SiO ₂ içeren reaktiflerin reaksiyon sinterlenmesi.....	24
2.4.3. Müllit seramiklerinin mekanik özellikleri.....	26
2.4.3.1. Mekanik dayanım ve kırılma sertliği.....	26
2.4.3.2. Oda sıcaklığındaki mekanik özellikler.....	27
2.4.3.3. Yüksek sıcaklıktaki mekanik özellikler.....	29
2.4.3.4. Isı kapasitesi ve termal iletkenlik	31
2.4.3.5. Termal genleşme	32
2.4.4. Al ₂ O ₃ – SiO ₂ faz sistemi.....	33
BÖLÜM 3	
MEKANİK AKTİVASYON.....	35
3.1. Giriş.....	35
3.1.1. Mekanik aktivasyon.....	37
3.1.2. Mekaniksel aktivasyon için kullanılan ekipmanlar.....	38
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	40
4.1. Deney programı.....	40
4.2. Deney numunelerinin hazırlanması.....	41
4.2.1. Karıştırma.....	41
4.2.2. Mekanik aktivasyon.....	41
4.2.3.% Amorflaşma derecesinin hesaplanması.....	42
4.2.4. Sinterleme.....	43
4.3. X-Işınları difraksiyon analizi (XRD).....	43
4.3.1 % Kristallenme hesabı.....	45
4.4. Diferansiyel termal analiz (DTA).....	46
4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	47

BÖLÜM 5.	
DENEYSEL SONUÇLAR.....	49
5.1. Giriş.....	49
5.2.Mekanik olarak aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 - Kaolen tozların SEM analizleri.....	49
5.3. Mekanik olarak aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 – Kaolen tozların XRD analizleri.....	50
5.4. Mekanik olarak aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 – Kaolen tozların DTA analizleri.....	51
5.5.DTA analizleri kullanılarak mekanik olarak aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 – Kaolen tozlarından mullit fazının kristallenme kinetiği.....	52
5.6. Sinterlenen Alumina- Kaolen sisteminin değişik sıcaklıklarda karşılaştırmalı analizi ikincil mullit oluşumu.....	58
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	63
6.1.Sonuçlar.....	63
6.2.Öneriler	64
KAYNAKLAR.....	65
EKLER.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	89

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

% A	: Yapısal bozulma derecesi (amorflaşma miktarı)
%C	: Kristalleşen fazın miktarı
ΔG	: Serbest enerji değişimi
ΔH	: Reaksiyon ısısı
ΔS	: Entropi
B_0	: Mekanik aktive edilmemiş mineralin background değeri
B_x	: Mekanik aktive edilmiş mineralin background değeri
DTA	: Diferansiyel termal analiz
I_0	: Mekanik aktive edilmemiş mineralin pik alanı
I_x	: Mekanik aktive edilmiş mineralin difraksiyon pik alanı
R	: Gaz sabiti
SEM	: Taramalı elektron mikroskop
XRD	: X-Ray difraktometresi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	a) α - Al_2O_3 'nın yapısı (beyaz renkli daire oksijen, gri aluminyum), b) α - Al_2O_3 'nin bazal düzlemi.....	12
Şekil 2.2.	Alüminyum hidroksitlerin termal değişimleri.....	12
Şekil 2.3.	Mullitteki alümina oranının artışı ile “a” latis parametresinin değişimi	22
Şekil 2.4.	Bazı önemli seramiklerin kırılma tokluğu ve eğilme mukavemeti.....	28
Şekil 2.5.	Kimyasal bileşime göre 1300°C 'de ve oda sıcaklığındaki mullitin eğilme mukavemeti	28
Şekil 2.6.	Oda sıcaklığında ve 1300°C 'deki mullitin kırılma tokluğu.....	29
Şekil 2.7.	Sıcaklığa göre mullit seramiklerinin eğilme mukavemeti.....	30
Şekil 2.8.	Sıcaklık değişimine göre 3/2 mullitin ısı kapasitesi değerlerinin değişim eğrisi.....	31
Şekil 2.9.	Sıcaklığa göre değişen polikristalin mullit termal iletkenliği.....	32
Şekil 2.10.	SiO_2 - Al_2O_3 kararlı (stabil, sürekli çizgiler) ve yarı kararlı (metastabil, kesikli çizgiler) faz diyagramı.....	33
Şekil 2.11.	Klug ve arkadaşları tarafından sunulan SiO_2 – Al_2O_3 faz diyagramının mullit bölgesi.....	34
Şekil 3.1	Çarpışan taneler için Magma- plazma Modeli.....	35
Şekil 3.2.	Küresel modelle şematik olarak gerçekleştirilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri.....	37
Şekil 3.3.	Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri.....	38

Şekil 3.4.	Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri.....	39
Şekil 4.1.	Deneysel çalışmaların akış diyagramı.....	40
Şekil 4.2.	Deneysel çalışmalarda kullanılan gezegensel değirmen.....	42
Şekil 4.3.	X- Işını Difraktometresi analiz teçhizatı ve çalışma prensibi.....	45
Şekil 5.1.	Aktive Edilmemiş Al ₂ O ₃ - Kaolen sistemi.....	49
Şekil 5.2.	Aktive Edilmiş Al ₂ O ₃ - Kaolen sistemi.....	50
Şekil 5.3.	Mekanik aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al ₂ O ₃ -Kaolen karışımının karşılaştırmalı XRD paternleri.....	50
Şekil 5.4.	Aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al ₂ O ₃ – Kaolen tozlarının karşılaştırmalı DTA analizleri.....	51
Şekil 5.5.	Mekanik olarak aktive edilmemiş Al ₂ O ₃ -Kaolen karışımın farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri.....	53
Şekil 5.6.	Mekanik olarak aktive edilmemiş Al ₂ O ₃ -Kaolen karışımı için Ln(T _p ² /□)-1/T _p eğrisi.....	54
Şekil 5.7.	Mekanik olarak aktive edilmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen karışımın farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri.....	55
Şekil 5.8.	Mekanik olarak aktive edilmemiş Al ₂ O ₃ -Kaolen karışımı için Ln(T _p ² /□)-1/T _p eğrisi.....	56
Şekil 5.9.	Alumina-Kaolen siteminde (a) referans olarak seçilen mullit (M) tozu ile 1250°C’de 2 saat kalsine edilmiş (b) aktive edilmemiş ve (c) aktive edilmiş tozların karşılaştırmalı XRD paternleri.....	58
Şekil 5.10.	Alumina-Kaolen siteminde (a) referans olarak seçilen mullit(M) tozu ile 1375°C’de 2 saat kalsine edilmiş (b) aktive edilmemiş ve (c) mekanik aktive edilmiş tozların karşılaştırmalı XRD paternleri.....	59
Şekil 5.11.	1 Saat kalsine edilmiş aktive edilmiş ve edilmemiş Al ₂ O ₃ -Kaolen ‘e ait % mullit kristallenme miktarı.....	60
Şekil 5.12.	2 Saat kalsine edilmiş aktive edilmiş ve edilmemiş Al ₂ O ₃ -Kaolen ‘e ait % mullit kristallenme miktarı.....	60

Şekil 5.13.	3 Saat kalsine edilmiş aktive edilmiş ve edilmemiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait % mullit kristallenme miktarı.....	61
Şekil 5.14.	5 Saat kalsine edilmiş aktive edilmiş ve edilmemiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait % mullit kristallenme miktarı.....	61
Şekil A.1.	1250°C 'de 1 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	69
Şekil A.2.	1250°C 'de 1 saat sinterlenmiş Aktive Al ₂ O ₃ -Kaolen'e ait XRD analizi	69
Şekil A.3.	1300°C 'de 1 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	70
Şekil A.4.	1300°C 'de 1 saat sinterlenmiş Aktive Al ₂ O ₃ -Kaolen'e ait XRD analizi	70
Şekil A.5.	1325°C 'de 1 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	71
Şekil A.6.	1325°C 'de 1 saat sinterlenmiş Aktive Al ₂ O ₃ -Kaolen'e ait XRD analizi	71
Şekil A.7.	1350°C 'de 1 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	72
Şekil A.8.	1350°C 'de 1 saat sinterlenmiş Aktive Al ₂ O ₃ -Kaolen'e ait XRD analizi	72
Şekil A.9.	1375°C 'de 1 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	73
Şekil A10.	1375°C 'de 1 saat sinterlenmiş Aktive Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	73
Şekil A11.	1250°C 'de 2 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	74
Şekil A12.	1250°C 'de 2 saat sinterlenmiş Aktive Al ₂ O ₃ -Kaolen'e ait XRD analizi	74

Şekil A13.	1300°C 'de 2 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	75
Şekil A14.	1300°C 'de 2 saat sinterlenmiş Aktive Al ₂ O ₃ -Kaolen'e ait XRD analizi	75
Şekil A15.	1325°C 'de 2 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	76
Şekil A16.	1325°C 'de 2 saat sinterlenmiş Aktive Al ₂ O ₃ -Kaolen'e ait XRD analizi	76
Şekil A17.	1350°C 'de 2 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	77
Şekil A18.	1350°C 'de 2 saat sinterlenmiş Aktive Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	77
Şekil A19.	1375°C 'de 2 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	78
Şekil A20.	1375°C 'de 2 saat sinterlenmiş Aktive Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	78
Şekil A21.	1250°C 'de 3 saat sinterlenmiş Aktive Al ₂ O ₃ -Kaolen'e ait XRD analizi	79
Şekil A22.	1250°C 'de 3 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	79
Şekil A23.	1300°C 'de 3 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	80
Şekil A24.	1300°C 'de 3 saat sinterlenmiş Aktive Al ₂ O ₃ -Kaolen'e ait XRD analizi	80
Şekil A25.	1325°C 'de 3 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	81
Şekil A26.	1325°C 'de 3 saat sinterlenmiş Aktive Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	81

Şekil A27.	1350°C 'de 3 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	82
Şekil A28.	1350°C 'de 3 saat sinterlenmiş Aktive Al ₂ O ₃ -Kaolen'e ait XRD analizi	82
Şekil A29.	1375°C 'de 3 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	83
Şekil A30.	1375°C 'de 3 saat sinterlenmiş Aktive Al ₂ O ₃ -Kaolen'e ait XRD analizi	83
Şekil A31.	1250°C 'de 5 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	84
Şekil A32.	1250°C 'de 5 saat sinterlenmiş Aktive Al ₂ O ₃ -Kaolen'e ait XRD analizi	84
Şekil A33.	1300°C 'de 5 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	85
Şekil A34.	1300°C 'de 5 saat sinterlenmiş Aktive Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	85
Şekil A35.	1325°C 'de 5 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	86
Şekil A36.	1325°C 'de 5 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen'e ait XRD analizi.....	86
Şekil A37.	1350°C 'de 5 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	87
Şekil A38.	1350°C 'de 5 saat sinterlenmiş Aktive Al ₂ O ₃ -Kaolen'e ait XRD analizi	87
Şekil A39.	1375°C 'de 5 saat sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -Kaolen 'e ait XRD analizi	88
Şekil A40.	1375°C 'de 5 saat sinterlenmiş Aktive Al ₂ O ₃ -Kaolen'e ait XRD analizi.....	88

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	%85,0-99,7 saflıkta alüminaların fiziksel ve mekanik özellikleri.....	5
Tablo 2.2.	Alüminyum mineralleri.....	7
Tablo 2.3.	Oksit ve hidroksitlerin özellikleri.....	10
Tablo 2.4.	Korund ve geçiş alüminaların yapısal özellikleri.....	13
Tablo 2.5.	Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırması.....	17
Tablo 2.6.	Dünya kullanım alanlarına göre kaolin tüketim oranları	20
Tablo 2.7.	Müllitin tipik bazı fiziksel ve mekanik özellikleri	21
Tablo 3.1.	Mekaniksel aktive edilmiş katılardan tahrik proseslerinin gevşeme süreleri.....	36
Tablo 4.1.	Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri.....	41
Tablo 5.1.	DTA eğrilerinden elde edilen pik sıcaklıkları ve kristallenme aktivasyon enerjisi	54
Tablo 5.2.	DTA eğrilerinden elde edilen pik sıcaklıkları ve kristallenme aktivasyon enerjisi.....	56

ÖZET

Anahtar kelimeler: Mekanik aktivasyon, Mullit, Termal analiz, X-ışını difraksiyon analizi

Bu çalışmada mekanik aktivasyon işleminin mullit fazı oluşumuna etkisi incelenmiştir. Alumina-Kaolen toz karışımları 2 saat süreyle bir gezegensel değirmende mekanik aktive edilmişlerdir.

Elde edilen numuneler farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15 ve 20°C/dak.) DTA ile analiz edilerek müllit faz dönüşümü sıcaklığı incelenmiştir.

Hem aktive edilen hem de aktive edilmeyen numuneler farklı sıcaklıklarda (1250, 1300, 1325, 1350 ve 1375°C) 1, 2, 3 ve 5 saat kalsine edilmiş ve mullit fazının oluşumu X-ışınları difraksiyon analizi ile incelenmiştir.

Çalışma sonucunda; mekanik aktivasyon işleminin mullit oluşum sıcaklığını düşürdüğü ve müllit oluşum miktarını arttırdığı tespit edilmiştir.

EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON MULLITE FORMATION

SUMMARY

Key Words: Mechanical activation, Mullite, Thermal analysis, X-ray diffraction analysis,

The powder mixtures of Alumina-Kaoline was mechanically activated using a planetary mill for 2 hours.

The samples were analyzed with differential thermal analysis (DTA) at different heating rates (5, 10, 15 and 20°C/min.) and the temperatures of mullite formation were investigated.

Both non-activated and the activated samples were calcined at different temperatures (1250, 1300, 1325, 1350 and 1375°C) for 1, 2, 3 and 5 h, and the formation of mullite phase was examined by X-ray diffraction analysis.

It was determined that the mechanical activation decreased the formation temperature of mullite and increased the quantity of mullite phase.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

İleri teknoloji ürünü seramikler, özellikle 20. yüzyılın sonlarına doğru geliştirilmiştir. Geleneksel seramiklerden hammadde, üretim yöntemleri ve mikroyapısal açılardan farklılıklar gösterirler. Çok ince tozlardan üretilen bu seramikler üstün mekanik özelliklere sahiptirler [1]. Seramik malzemeler üstün özelliklerinden dolayı çok geniş kullanım alanına sahiptirler. Üstün özellikleri keşfedilen ileri teknoloji seramik malzemeler gün geçtikçe yaygınlığını arttırmakta ve birçok firma tarafından rahatça üretilebilir hale gelmektedir. Firmaların birbirlerine üstünlük sağlamaları için ise alternatif hammadde ya da alternatif üretim yöntemleri geliştirmeleri gerekmektedir. Hammaddeler ise doğadan sağlandığı için kullanılabilir hammadde ve elde edilecek ürüne ait bileşimler konusunda fazla alternatif üretilememektedir. Bu noktada düşük maliyetli alternatif üretim yöntemlerinin kullanılabilirliği (maliyetlerin büyük bir bölümünü enerji oluşturduğuna göre) büyük önem taşımaktadır.

Mullit; $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ bileşiminde, yüksek termal şok direnci, düşük termal genleşme, düşük termal iletkenlik, mükemmel sürünme direnci, iyi kimyasal duyarlılık ve oksidasyon direnci [2] gibi üstün özellikleri nedeniyle seramik malzemeler arasında büyük ilgi görmektedir.

Alternatif yöntemlerden birisi de mekanik aktivasyondur. Mekanik aktivasyon; değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde bir artış sağlayan proses olarak ifade edilir [3]. Yüksek enerjili öğütlemeyle sağlanan işlem, bir araya gelmiş bir prosesler bütünü olup malzemenin tahribatı, tahrip olan malzemede yeni yüzey oluşumu, ince öğütme ve tamamen farklı bir yapıya sahip yeni bir malzemeye dönüşümden oluşan dört aşamayı içermektedir.

Mekanik aktivasyon yöntemi kullanılarak, ileri teknoloji seramik malzemeler arasında en çok kullanılan mullit oluşumuna etkilerini incelemek amaçlı bu çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmada Alumina-Kaolen kompozisyonu oluşturularak, 2 saat süre ile mekanik aktivasyona tabi tutulmuştur. Aktive edilmiş ve aktive edilmemiş kompozisyona TG/DTA, SEM ve 1250, 1300, 1350 ve 1375 °C 'de sinterlenmiş numunelere XRD analizleri yapılmış, mekanik aktivasyonun mullit oluşumuna etkileri incelenmiştir.

BÖLÜM 2. KULLANILAN HAMMADDELER VE MULLİT

2.1. Alümina

2.1.1. Dünyada ve Türkiye’de alümina üretimi

Alüminyumun elde edildiği “Boksit” cevherinin Türkiye yeraltı zenginlikleri içinde olduğu 1938 yılından önce bilinmiyordu. MTA’nın 1935 yılında kuruluşundan sonra, 1938 yılında Antalya Akseki bölgesinden alınan numuneler incelenmiştir. 1962–1965 yılları arasında yapılan ayrıntılı jeolojik sondaj, galeri, kuyu ve yarma çalışmaları, Konya Seydişehir boksitlerinin böhmitik tip ve yeterli rezervde olduğunu göstermiş ve bölgede birincil alüminyum üretim tesisinin kurulmasının ekonomik olacağı anlaşılmıştır. Türkiye’de 60 milyon ton boksit bulunduğu tespit edilmiştir [4].

Alümen kelimesi Romalıların kan durdurucu veya büzücü maddelere verdiği isim olup, 1786 yılında De Mervea, alüminyum oksite “alüminal” adını vermiştir. Bu kelime İngilizceye “alümina” olarak geçmiş ve günümüze kadar uzanan zaman diliminde ise aynen muhafaza edilmiştir [5].

Dünyada ilk 1885 yılında Paris’te keşfedilmiştir. Birincil alüminyum üretimi ilk 1888’de Fransız Herult ve Amerikan Hall’in buldukları yöntemle elde edilmiştir [4]. Günümüzde endüstriyel olarak alümina üretiminin çoğu 1886 yılında P.L.T.Herault ve C.M.Hall tarafından ortaya konan, erimiş kriyolit alümina ($\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlO}_3$) elektrolizine dayanmaktadır [6]. Alüminyum kullanımı son 25 yıl içinde hızlı bir şekilde yaygınlaşmıştır. Alaşımlandırıldığında yoğunluğundaki küçük artışlara karşın dayanıklılığında önemli bir artış gözlenmektedir. Dayanıklılığın ağırlığına oranla çok yüksek olması en önemli özelliğidir. Dünya boksit rezervlerinin en fazla olduğu ülkeler Avustralya, Jameika, Gine ve Brezilya olarak sıralanabilir [4].

Diğer önemli bir gelişme ise Avusturyalı Dr. Karl Josef Bayer'in yaptığı ilk buluştan faydalanılarak 1895 yılında kurulabilen Bayer alümina fabrikası olmuştur. Günümüzde söz konusu araştırmacının adı taşıyan alümina eldesi prosesine dayanarak üretim yapan fabrikaların sayısı çok artmıştır. Böylece düşük silikalı alüminyum cevherlerine uygulanan Bayer prosesinden elde edilen alüminadan alüminyum metaline geçiş için Hall-Herault elektroliz prosesi kullanılarak ucuz kaliteli Alüminyum metalinin eldesi sağlanmıştır. Dünyada yaklaşık 40 ülkede kurulu olan irili ufaklı alümina tesislerinde 26052 milyon metrik ton üretim yapımlı olup, 23729 milyon metrik tonu alüminyum metali olarak kullanılmıştı, kalan 2323 milyon metrik tonunu özellikli alümina ürünleri teşkil etmiştir [5].

Ülkemizde tüketim dünya ülkelerine göre kişi başına düşük seviyelerde kalmıştır. Kişi başına yıllık alüminyum tüketimi ABD'de 27 kg, Avrupa'da 13 kg, Türkiye'de 3 kg'dır [4]. Alüminyumun ana cevheri olan boksit cevheri üretimi açık ocak işletmeciliği ile gerçekleştirilir. Dünya boksit üretimi son yıllarda 110–125 ton/yıl mertebesinde gerçekleşmiştir. Avusturya ve Latin Amerika en büyük boksit üreticileri durumundadır [4].

2.1.2. Alüminanın özellikleri

Alümina, kristaloğrafik olarak oksijen iyonlarının alüminyum iyonları tarafından sıkı hegzogonal olarak sarılması ile ifade edilebilir. Dış görünüş olarak beyaz bir tozdur [11]. Ergime sıcaklığı 2050°C , kaynama noktası ise 2080°C , olan alümina yüksek sıcaklıklarda kimyasal maddelere ve mekanik yüklere karşı en dayanıklı refrakter malzemelerden biridir [4, 7]. Alüminanın molekül ağırlığı 101,96 g/mol reaktif indeksi ise 1.765, oluşum serbest enerjisi ise $-1582,4\text{ kJ/mol}$ 'dür [8]. Alümina suda ve şayet iyi kalsine edilmişse hem mineral asitlerinde hem de bazlarda çözünmezler. Alümina, HF'ye karşı da dayanıklıdır. Sodyum karbonat, kostik soda ve sodyum peroksit saf alümina potlarda az tahribatla eritilebilir. $1700\text{--}1800^{\circ}\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklarda flor gazı dışında bütün gazlara karşı direnç gösterir. Alümina oksitleyici ve redükleyici atmosferde 1900°C ' ye kadar kullanılabilir [4].

Doğal korundum halinde fakat feldspat ve killerde olduğu gibi genellikle silikatlarla birlikte kullanılırlar. Alümina aynı zamanda boksit, diaspor, kriyolit, silimanit, kiyanit, nefalit ve diğer birçok minerelin bileşiminde yer almıştır [4].

Saf alümina düşük sıcaklıkta birkaç formda bulunur. Fakat bütün bu formlar zaman kristal boyutu ve atmosfere bağlı olarak 750–1200 °C arasında α alüminaya dönüşür. 1600 °C'nin üzerinde yapılan ısıtma bu dönüşümü hızlandırır. Alüminanın α fazına dönüşümü tersinir değildir [4].

Alümina (Al_2O_3) ile hazırlanmış değişken seramik bünyelerin özellikleri partikül boyutu ve proses şartlarına dayanır. Korundum yapısı ve $\alpha-Al_2O_3$ kararlı yapı olmasına rağmen diğer Al_2O_3 modifikasyonları bulunmakta ve görülebilmektedir [9].

Alüminadan poroz ve yoğun ürünler yapılır. Poroz ürünler genelde ergimiş alüminadan yapılmakta olup 1900 °C'ye kadar çıkan yüksek sıcaklık fırınlarının astarı olarak kullanılır. Ergimiş alümina %99,8 Al_2O_3 ihtiva eder. Saflık yükseldikçe mukavemet, elektrik ve aşınma direncinde artış görülmektedir [4]. Tablo 2.1'de %85,0–99,7 saflıkta alüminaların fiziksel ve mekanik özellikleri verilmiştir [8].

Tablo 2.1. %85,0-99,7 saflıkta alüminaların fiziksel ve mekanik özellikleri [8]

Alümina içeriği, (%)	85,0	95,0	99,7
Yoğunluk, (g/cm)	3 3,5	3,7	3,9
Dielektrik sabiti	8,5	9,2	9,0-10,1
Dielektrik mukavemeti, (kV/mm)	28	---	10-35
Hacim direnci, $\Omega.cm$ (600°C'de)	4×10^6	5×10^9	4×10^{10}
Termal iletkenlik, (W/m °C)	15	20	28-35
Termal genleşme katsayısı, ($10^{-6} / ^\circ C$)	(20-1000°C) 7	7,6	8

Tablo 2.1. %85,0-99,7 saflıkta aluminaların fiziksel ve mekanik özellikleri [8] (devam)

Maksimum kullanım sıcaklığı, (°C)	1300	1500	1700
Spesifik ısı, (J/K kg)	920	900	---
Eğme mukavemeti, MPa (20°C'de)	300	350	350
Basma mukavemeti, MPa (20°C'de)	1800	2000	2200-2600
Elastik modül, (GPa)	260-330	340-375	380-410
Poission oranı	0,22-0,25	0,23-0,26	0,24-0,27
Sertlik, HV 1,0	800-1000	1200-1600	1500-2000

2.1.3. Alümina mineralleri

Bugün için tabiatta yaklaşık 250 cins alüminyum minerali bilinmektedir. Bunların %40'ını alüminyum silikatlar teşkil etmektedir. Alümina, çoğunlukla hidroksitlerin karışımından oluşan boksitten elde edilir. Boksit bir mineral ismi olmayıp gibsit, böhmit ve diaspor gibi hidroksit minerallerinin bir karışımıdır [8,10]. Daha çok silikat ve oksit karışımları halinde ortaya çıkan silikat mineralleri ve korund çok sağlam yapılı bileşikler oldukları için alüminyum üretiminde kullanılamazlar. Birincil oluşumlar olarak tanımlanan silikat bileşimli kayalar meydana getiren minerallerin yüzey etkileri ile değişimleri sırasında alüminyum üretimi için uygun olan ikincil mineraller oluşmaktadır. Çeşitli alüminyum mineralleri ve bunların özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir [10].

Tablo 2.2. Alüminyum mineralleri [10]

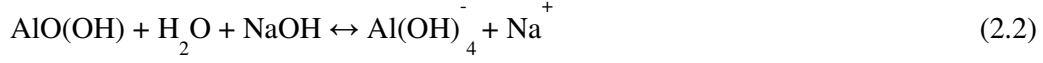
	Adı	Formül	%Al	% Al ₂ O ₃
a)	Boksit minareleri			
	Korund	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$	52,9	100,0
	Gibsit	$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	34,6	65,4
	Diasporit	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	45,0	85,0
	Böhmit	$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	45,0	85,0
b)	Alunit	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	19,6	85,0
c)	Alum Mineralleri			
	Alumojel	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15,8	29,8
	Aluminit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	15,7	29,7
	Kalinit	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	5,7	10,8
	Halotrikit	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	5,8	11,0
d)	Diger Mineraller			
	Andaluzit	Al_2SiO_5	33,3	62,9
	Kiyanit	Al_2SiO_5	33,3	62,9
	Silimanit	Al_2SiO_5	33,3	62,9
	Kaolinit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20,9	39,5
	Spinel	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	38,0	71,8
	Ortoklaz	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	9,7	18,3
	Kriyolit	$3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$	12,9	24,3
	Topaz	$\text{Al}_2[\text{Fe}(\text{OH})_2]\text{SiO}_4$	22,7	42,9
	Beril	$\text{BeAl}_2(\text{SiO}_3)_6$	10,4	19,7
	Staurilit	$2\text{Al}_2\text{SiO}_5 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$	26,0	49,0

2.1.3.1. Korund

Aluminyum oksitin saf, doğal olarak oluşan, termodinamik olarak kararlı tek formu olan korund, volkanik ve metamorfik kayalarda bulunan nadir bir mineraldir. Büyük ve temiz numuneler birçok ülkede kıymetli taşlar olarak kullanılmaktadır. Bunlar; safir mavi renkte TiO_2 , yakut (ruby) kırmızı renkte Cr_2O_3 çözüldüren $\alpha-Al_2O_3$ 'dır [12]. Elmaştan sonra en sert mineral olan korundun yoğunluğu 4,0-4,1 g/cm^3 olarak verilmekte ve kırmızı olana yakut, mavi renkli olanına da safir denilmektedir. Korundun manyetit, hematit ve kuvarsla beraber bulunduğu minerale zımpara adı verilmektedir. Opak ve granüler yapıda olan zımpara genellikle koyu gri, siyah renklerde bulunmaktadır [10].

2.1.3.2. Gibsit

Bayerit doğada nadir olarak bulunmasına rağmen, gibsit; boksit, tropikal toprak ve killerde yüksek miktarlarda bulunmaktadır [13]. Toprağımsı beyaz, grimsi, yeşilimsi renkli ve yarı şeffaf olan gibsit $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ bileşiminde olan bir γ -alümin trihidrat olup, monoklinik sistemde kristalleşmekte ve her doğrultuda iyi dilinim vermektedir. Özgül ağırlığı 2,3-3,4 g/cm^3 arasında değişen gibsit minerali korund, nefelin $((Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ veya feldispat gibi alüminyumca zengin oluşumların hidrotermal alterasyonu ile meydana gelmiş ikincil bir mineraldir [14]. Sertlik derecesi 3,0-3,5 mohs olan gibsitin monoklinik sistem ile birlikte triklinik kristal yapılarında da olduğu literatürde belirtilmiştir [10]. Gibsitin endüstriyel üretimi, en yaygın ticari üretim prosesi olan Bayer prosesi ile yıllık 30 milyon tonun üzerindedir. Bu prosedürde, demir, titanyum, silikat mineralleri ile %40-70'ni alüminyum mineralleri olan gibsit, böhmit ya da diasporun oluşturduğu boksitler 400–500 K'de (127–277°C) sodyum hidroksit çözeltileri ile çözündürülür. Alüminyum mineralleri aşağıdaki denklem 2.1 ve 2.2'ye göre liç işlemine tabi tutulur [13].



Denklem 2.1'deki reaksiyonun 325 ve 340 K (52-67°C) arasındaki sıcaklıklarda geri dönüşümü gibsitin çekirdekleşmesine yol açar [13].

2.1.3.3. Böhmit

AlOOH modifikasyonda böhmit, karstik boksitlerin içindeki en önemli alüminyum mineralidir [12]. Kahverengimsi kırmızıdan grimsi kahverengiye kadar değişen renklerde bulunan böhmit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiminde olan bir g-alümin monohidrat olup, özgül ağırlığı $3,0\text{-}3,2 \text{ g/cm}^3$ ve sertliği 3,5-4,0 mohs olarak verilmiştir. Karstik boksitlerin önemli bir minerali olan böhmit Akdeniz çevresinde yaygın olarak bulunmaktadır. Gibsitin dehidratasyonu sırasında bir ara ürün olarak meydana gelen ve genellikle demir mineralleri ile karışık küçük kristaller oluşturan böhmit, ortorombik sistemde kristallenmektedir. Böhmit birçok boksit yatağının başlıca minerallerinden birisi olup, değişik miktarlarda olmak üzere hemen bütün boksit yataklarında, genellikle amorf kümeler halinde bulunabilmektedir [10].

2.1.3.4. Diasporit

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiminde α -monohidrat olan diasporitin kristal şebekesinin böhmitten farklı olduğu optik incelemelerle ortaya konmuştur. Diasporit böhmitin diyajenez ve hafif metamorfizma ile değişmesinden meydana gelmiştir. Toprak renginden gri, beyaz ve sarıya kadar değişik renklerde bulunabilen diasporit şeffaf veya yarı şeffaf olabilmektedir. Prizmatik veya ince levhalar halinde ortorombik kristallerden oluşmakta olan diasporitin sertliği 6,5–7,0 mohs ve özgül ağırlığı $3,3\text{-}3,5 \text{ g/cm}^3$ olarak verilmiştir. Genellikle korund ve zımpara taşı ile birlikte dolomit ve granüler kil taşları veya kristalize şistler içinde bulunabilen diasporite, ticari yataklarda toprağımsı, granüler ve pisolitik yumrular halinde rastlanılmaktadır. Kalsine edilerek

aşındırıcı olarak kullanılabilirdiği gibi, refrakter tuğla üretiminde de kullanılmaktadır [10]. Diasporun bugün için kaydedilmiş ticari bir üretimi yoktur. Gibsit boksitlerinin bol miktarda olması nedeni ile alumina üretiminde diaspor boksitlerin kullanımı terk edilmiştir [8].

2.1.3.5. Bayerit

Bayerit birkaç yöntemle hazırlanabilir. Bunlar; i) oda sıcaklığında, alüminyumun depasivasyonundan sonra saf su içine daldırılması, ii) 52°C'den düşük sıcaklıklarda, amonyum hidroksit ile alüminyum tuz çözeltilerinin nötralize edilerek pH 8-9 arasında yaşlandırılması, iii) aşırı doymuş sodyum alüminat çözeltilerinin oda sıcaklığında kendiliğinden çökmesi ve iv) 37°C'den düşük sıcaklıklarda alüminyum alkoksitlerin hidrolizidir. Bayerit monoklinik yapıdadır. Bayerit ticari olarak düşük soda içeriği gerektiren adsorban, katalist ve altlıklar için üretilir [8]. Minerolojik özellikler Tablo 2.3'de verilmiştir [8].

Tablo 2.3. Oksit ve hidroksitlerin özellikleri [8]

Faz	Formül	Kristal sistem	Mohs Sertlik	Yoğunluk, (g/cm ³)
Bayerit	Γ -Al(OH) ₃	Monoklinik	---	2,53
Gibsit	A -Al(OH) ₃	Monoklinik	2,5-3,5	2,42
Diaspor	A-AlOOH	Ortorombik	6,5-7,0	3,44
Böhmit	Γ -AlOOH	Ortorombik	3,5-4,0	3,01
Korund	A-Al ₂ O ₃	Hegzagonal	9,0	3,98

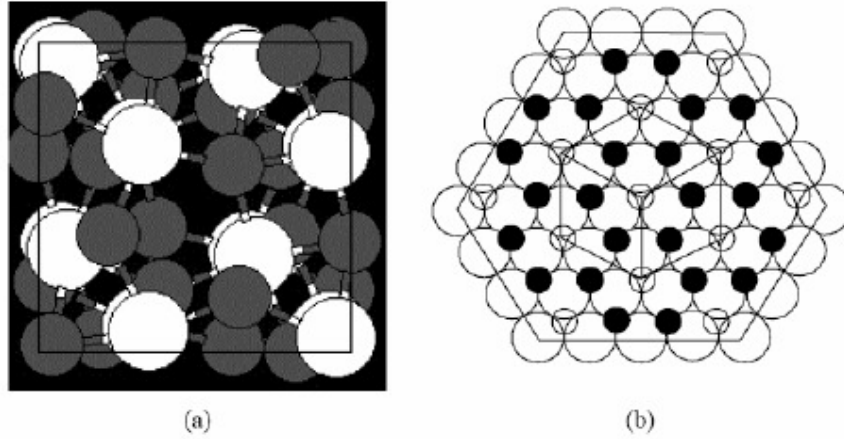
2.1.4. Alüminanın fazları

Alümina yer kabuğunun önemli bir miktarını oluşturur. Birincil püskürük kayalar ve bu kayaların parçalanmış ürünleri ve ayrıca ikincil birikintiler alümina içerir. Serbest alümina ise diğer mineraller gibi kolay bulunmayan bir cevherdir. Bu mineraller özellikle hidratlardan oluşur [4]. Alüminyum hidroksitlerin termal

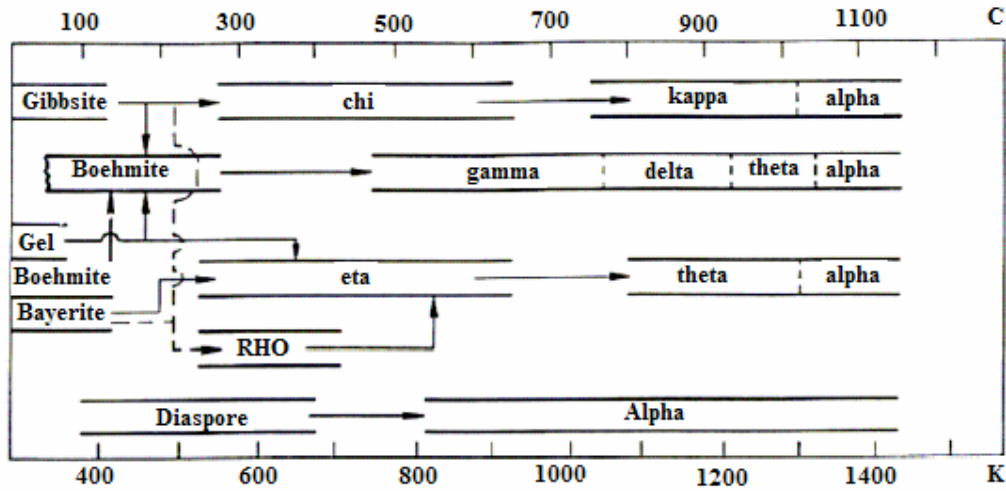
dehidroksilasyonları sonucu (250-1150°C) aktif alümina oluşmaktadır. Aktif alümina ismi Alcoa şirketi tarafından verilmiştir. Bugün bu isim, hidroksillerde kimyasal bağlı suyu ortadan kaldıran, poroz yapıya sahip ve termal dehidrasyon ile elde edilen tüm alüminalara verilen isimdir [15].

Aktif alüminalar, adsorpsiyon ve kataliz işlemlerinde giderek artan kullanıma sahiptir ki bu kullanım şeklinde aktif alüminanın büyük yüzey alanı, poroz yapısı ve özel yüzey kimyası büyük rol oynamaktadır. Alüminyum hidroksitlerin kontrollü olarak ısıtılıp bünyesindeki suyun büyük bölümü alınarak aktif alümina elde edilmektedir. Kristal yapıları, düşük sıcaklıklarda (250-900°C), χ (çi), η (eta), γ (gama), ρ (ro), yüksek sıcaklıklarda (900-1150°C), δ (delta), κ (kapa), θ (teta) alüminadır. Bu iki sıcaklık aralığı genel olarak geçiş alüminaları olarak bilinen yapıları oluştururlar. Bugün tüm geçiş serileri aktif alümina olarak adlandırılmaktadır. X ısıtı difraksiyonu (XRD), γ ve η fazlarını eğer aynı anda mevcutlarsa ayırt edememektedir, bu yüzden genellikle γ/η yani gama/eta fazı olarak adlandırılırlar [15].

Korund, emary, safir ve ruby (yakut) alüminanın doğada bulunana saf halidir. Hepsi temel olarak Al_2O_3 'ün α allotromorfundan oluşur. Korund minerallerinin içerisinde Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 ve Cr_2O_3 gibi safsızlıklar bulunur [4]. $\alpha-Al_2O_3$ hegzagonal-rombohedral yapıda kristalleşir. Latis oksijen anyonları hegzagonal sıkı paket üzende alüminyum katyonları ise oktahedral arayer boşlukların üçte ikisini doldurur. Yapının modeli Şekil 2.1'de verilmiştir. Boş yerler birim hücrenin köşelerini (rombohedral) tanımlamak için kullanılır [8].



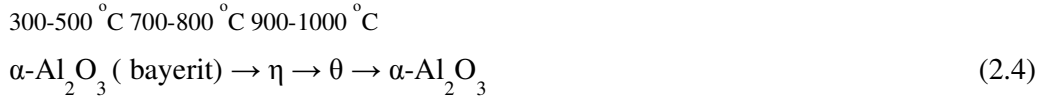
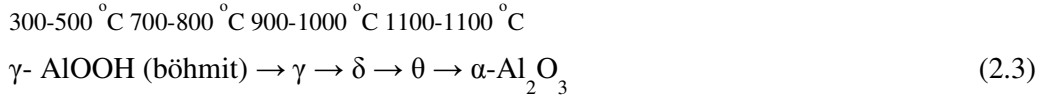
Şekil 2.2'de çeşitli başlangıç hidroksitlerinin sıcaklığa göre χ , γ , δ , κ , η , ve teta alümina fazları ile α - Al_2O_3 (korondum)'ya dönüşümü görülmektedir. Bu dönüşümler alüminyum hidroksitlere ısı verilerek oluşturulmaktadır. Burada da görüldüğü gibi tüm geçiş alüminalleri gibsitin elde edilebilmektedir. Örneğin yalnızca gibsitin termal dehidroksilasyonu sonucu χ (χ), alümina oluşmaktadır ve artan sıcaklıkla κ ve alfa alümina elde edilmektedir, ancak gibsitin vakum altında hızlı ısıtılmasıyla da ro alümina elde edilebilmektedir (302-427°C) [15].



Şekil 2.2. Alüminyum hidroksitlerin termal değişimleri [15].

Aluminyum oksitin birçok polimorfik türü vardır. Bunların kararlı son ürünü α - Al_2O_3 'dir. Herhangibir aluminyum trihidroksit ya da oksihidroksitin ısıtılmasıyla oluşabilecek geçiş ve son ürün alüminalar sıcaklığa bağlı olarak özellikleri ise Tablo2.4'de verilmiştir [8].

Denklem 2.3 ve 2.4'de böhmit ve bayeritten α - Al_2O_3 geçiş sıcaklıkları ve alümina fazları verilmiştir [9].



Tablo 2.4. Korund ve geçiş alüminaların yapısal özellikleri [8]

Form	Kristal sistem	Birim latis uzunluğu, nm			Açı	Yoğunluk, (gr/cm ³)
		a	b	c		
Korund, α	Hegzagonal	0,4758	---	1,2991	---	3,98
Gama, γ	Tetragonal	0,562	0,780			
Delta, δ	Ortorombik	0,425	1,275	1,021	---	3,2
	Tetragonal	0,790	---	2,31	---	---
Eta, η	Kübik	0,790	---	---	---	2,5-3,6
	Monoklinik	1,124	0,572	1,174	103°20'	3,56
Chi, χ	Kübik	0,795	---	---	---	3,0
	Hegzagonal	0,556	---	1,344	---	---
Kapa, κ	Hegzagonal	9,71	---	0,1786	---	3,1-3,3
	Hegzagonal	9,70	---	0,1786	---	---

2.1.5. Alüminanın kullanım alanları

Alüminanın % 90'dan fazlası alüminyum metali üretiminde, geri kalan kısmı da aşındırıcı, refrakter ve kimyasal maddelerin yapımında kullanılmaktadır. Burada kullanılan alüminada yüksek saflık aranır [10]. Alümina, aşınmaya karşı dirençli oluşu, sertliği ve mekanik dayanım nedeni ile öğütücü değirmenlerin bilyelerinde, tekstil endüstrisinde kesici takımlarda kullanılmaktadır. Ayrıca bu özellikleriyle merkezi ısıtma sistemlerinin sirkülasyon pompalarının yataklarında, otomobillerin soğuma sistemlerinde, zırh malzemesi olarak ve roket motorlarında da kullanılmaktadır [4]. Alümina seramiklerden en iyi bilinen askeri uygulaması ise hafif balistik panel yüzeylerinin balistik dayanımını artırmak için alümina seramik plakalar ile kaplanmasıdır [6]. Alüminadan poroz ve yoğun ürünler yapılır. Poroz ürünler genellikle ergimiş alüminadan yapılır. Yeniden kristalleşmiş poroz olmayan alümina, ergimiş alüminadan daha saftır. Saf alümina, tamamen saydam olarak bazı cihazlarda kullanılmaktadır [10]. Bunların dışında biomalzeme olarak eklem ve diş protezlerinde de aynı özelliklerinden yararlanılmaktadır [4].

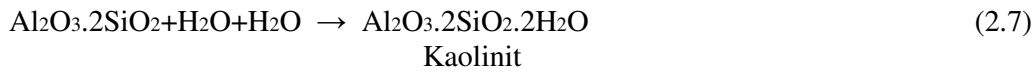
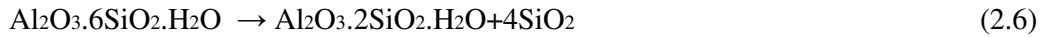
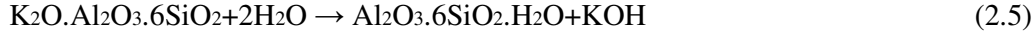
Bu malzemeler, 1900 °C'ye kadar çıkan yüksek sıcaklık fırınlarının astarı olarak kullanılır. Yüksek saflığı ve aşınmaya karşı direnci nedeniyle iplik mekiklerinde, sprey nozullarında kullanılır [10].

Elektronik sanayinde her yıl altlık malzeme olarak milyonlarca alümina parça üretilmektedir. Bujilerde yalıtım malzemesi olarak çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Termokapl tüpleri kaynak uçları, nükleer santrallerde parçacık hızlandırıcı, vakum odaları alüminanın kullanım alanları arasındadır [4].

2.2. Kaolen

Kaolin, kil mineralleri sınıflandırması içinde bir grup kil mineraline verilen isimdir. En önemli minerali Kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) olan grubun diğer mineralleri dikiit, nakrit ve halloysiddir. Kaolinit alüminyum hidro silikat bileşimli bir kil mineralidir. Kaolin terimi altında çeşitli jenetik modellerle oluşmuş kaolin türleri ve kaolinitik killer yer almaktadır [16].

Kristal yapılarına göre yapılan kil sınıflandırmalarında, eş boyutlu ve bir yönde uzamış olanlar Kaolinit grubu olarak diğerlerinden ayrılmaktadır. Oluşum itibariyle, feldspat içeren granitik veya volkanik kayaların feldspatlarının altere olarak kaolinit mineraline dönüşmesi sonucu kaolinler oluşmaktadır. Ana kayaç içindeki alkali ve toprak alkali iyonların, çözümlenir tuzlar şeklinde ortamdan uzaklaşması sonucu Al_2O_3 içerikli sulu silikatça zenginleşen kayaç kaolinitini oluşturur [16].



Bu oluşum modeline göre altere olan ana kayacın taşınmadan yerinde kalması sonucu kaolinit yatakları oluşur. Ana kayaçların bozunma öncesi taşınıp, taşındıktan sonra depolanması veya bozunma sonucu taşınıp sedimanter yataklarda depolanması sonucu kaolinit bileşimli kil yatakları oluşur. Bu birliktelik literatürde kavram kargaşası yaratmakta olup, bunu verilen sınıflamalarda görmek mümkündür [16].

2.2.1. Kaolinde kaliteyi belirleyen unsurlar

Ana kayaç olan tüfler veya granitler içinde kaolinleşmeyi sağlayan sular, ana kayaç parçacıkları ile birlikte silikat bünyesinde olan SiO_2 , K^+ , Na^+ , Fe_2O_3 , S , CaO , MgO kısmen orijinal bünyeden uzaklaştırılmakta ya da suların tesiri sonucu çeşitli bileşenlere dönüşmektedir [16].

SiO_2 , silika, orijinal kayaç bünyesinde belirli kısmı Al_2O_3 ile birleşerek kaolinitini meydana getirmekte, fazlası ise dışarıya atılmaktadır. Kaolinleşmeyi sağlayan eriyiklerin dışarıya atılması sırasında silisin belirli bir kısmı cevherleşme yüzeyinde demirli-silisli şapka şeklinde kabuk halinde kalmaktadır. Dışarıya atılmayanlar ise cevherleşme içinde serbest silis taneleri şeklinde veya kaolinleşme içinde opal (silis) bantları şeklinde kalmaktadır. Kaliteyi belirleyen en önemli unsurlardan olan silislerin bünyeden yoğun olarak atılması halinde kaliteli kaolin cevheri meydana

gelmektedir. İçinde serbest silis tanesi olarak kalan kaolinler ise, daha kolay ayrıştırılabildiğinden süzülebilir kaolin niteliği kazanmaktadır [16].

Fe₂O₃: Orijinal kayaç bünyesinde yer alan demirin kaolin içinde olmaması istenilen en önemli kriterden biridir. Ancak kimyasal işlem sırasında demirin belirli bir kısmı kaolinleşme sırasında uzaklaştırılmadan kalmaktadır [16].

Alkaliler ve Al₂O₃: K₂O + Na₂O, Kaolin oluşunda belirtilen feldspatların bozunması sonucu kaolinleşme olmaktadır. Feldspat K₂O.Al₂O₃.6SiO₂ (Potasyum), Na₂O.Al₂O₃.6SiO₂ (Albit) ne kadar fazla bozunursa, ortamdaki o kadar fazla K₂O ve/veya Na₂O atılmaktadır. Bunların atılması (ortamdan uzaklaştırılması) ne kadar fazla olursa, kaolinleşmeyi belirleyen Al₂O₃ oranını o kadar artacaktır [16].

İdeal Kaolin Bileşimi: Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O olup kaolinitte;

SiO₂ (Silika) % 46.54

Al₂O₃ (Alüminyum Oksit) % 39.50

H₂O (Su) % 13.96

% 100.00

Kaolin içindeki Al₂O₃ haricindeki diğer bileşenlerin yüksek olması demek, Al₂O₃ oranının idealden (% 39.50'den) az olması demektir. Bu da kalitesinin daha düşük olması demektir. SO₃ (Kükürt) ve Alunit: Kaolinleşmeyi sağlayan kimyasal işlem sırasında ortamda elementer S varsa; H₂SO₄ + (Sülfürik Asit) oluşacaktır. Kaolinleşme işleminin olabilmesi için ortamdan uzaklaştırılabilecek madde, alkalilerden K₂O olup, bunun çözünmesi sırasında bazen tamamı uzaklaştırılmamakta ve ortamda bir miktar K kalmaktadır. K, ortamda çözünür halde bulunan; Al₂O₃ 2(SO₄)₃ + H₂O → 2 Al (OH)₃ + H₂SO₄ şeklinde çözümü Al³⁺ suda çözünen Si(OH)₄ ile birleşerek kaolinit oluşur. Ortamda K geldiği zaman K mevcut Al₂(SO₃)₃ ile birleşerek alunit KAl(SO₄)₂.12 H₂O oluşacaktır. Bu nedenle kaolinin bileşiminde alunit varsa K₂O oranı ile SO₃ den dolayı ateş zayıyatı yüksek çıkmaktadır.

FeS₂ (Pirit) : Kaolinleşme işlemi sırasında Fe açığa çıkması ve ortamdaki S ile birleşmesi sonucu bazen demir sülfür bileşiği olan piritler saçılmış halde kaolinleşme içinde (daha ziyade taban ve yan kısımlarda) gözükmektedir.

Ortamda K atılımı olması halinde SO₄'ün belirli kısmı kalacağı için kaolinlerde alunit olması (maksimum % 0.5'e kadar SO₄) normal sayılmakta olup, SO₄'ün tamamının ortamdaki atılmadığını göstermektedir [16].

2.2.2. Kil ve kaolin sınıflaması

Killer, mineralojik özelliklerine göre çeşitli sınıflara ayrılmıştır. Bu özelliklerin başında kristal yapıları gelmektedir. Kristal yapılarına göre killerin sınıflama tablosu aşağıdadır.

Tablo 2.5. Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırması [16].

Tabaka	Grup	Cins
2 Tabakalı olanlar	Kaolinit Grubu a) Eş boyutlu olanlar b) Bir yönde uzamış olanlar	Kaolinit, Dikit Halloysit
3 Tabakalı olanlar	Smektit Grubu İllit Grubu Vermikülit Grubu	Montmorillonit Bediellit, İllit Vermikülit
4 Tabakalı olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir yapısı olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit Atapulgit Paligorskit

Kil sınıflama tablosundan anlaşılacağı gibi kaolinit, bir kil minerali olup, 2 tabakalı ve eş boyutlu özelliğinden dolayısı diğer kil minerallerinden ayrılmaktadır. Bu ayrılma kristal yapısı dikkate alınarak yapılan bir mineralojik sınıflamadır. Fiziksel özellikleri ve bulunduğu ortam şartı nedeniyle kaolinleşme, orijinal ana kayacın alterasyon (bozunma) işleminin yerinde gerçekleşmesiyle oluşan cevherleşmedir. Yani bir kaolin yatağını bir kil yatağından ayıran en önemli fiziksel faktör, cevherleşme ile orijinal kayacın aynı yerde olmasıdır. Kil yatakları ise taşınarak depolanmış yataklardır. İster kaolin yatağında ister kil yatağında ana mineral kaolinit

olması halinde, kaolin olarak sınıflandırılabilir. Kil yatağında orijinal birincil mineralin başka mineral olması halinde kaolinden ayrılarak halloysit, illitik kil, montmorillonitik kil v.s gibi isimlerle orijinal kaynaktan itibaren ayrılmaktadır [16].

Killerin sınıflandırılmasında ve terminolojide tam bir birlik sağlanamamış ve uzun yıllar tartışılmıştır. Ross ve Kerr kaolin ismini bir grub mineral (kaolinit, dicit, nakrit, ve halloysit) için kullanmış, bazı yazarlarda petrografik bir tanımlama olarak kaolin grubunu kil minerallerinden oluşmuş bir kaya ismi olarak kullanılmışlardır. “Kandites” ismi Brown tarafından kaolin grubu kil mineralleri için önerilmiş ve kabul görmemiştir [16].

Killerin bu mineralojik sınıflamasının yanında özellikle seramik hammaddecilerinin kaolinitik kil olarak adlandırdıkları karışımlarda birincil kil minerali kaolinitdir. Çin kili (China Clay) İngilterede Devon ve Cornwal’de yerinde oluşmuş, kuvars, mika ve feldspat içeren birincil kil minerali olarak kaolinit içeren bir kildir ve Düvertepe Kili/Kaolini oluşumları ile benzerdir. Ballkili denilen hammadde kaoliniti birincil kil minerali olarak içeren sedimanter olarak oluşan bir hammadedir. Genellikle yüksek organik malzeme içeren ve tane boyu olarak Çin kiline göre çok ince taneli ve plastisitesi ve kuru dayanımı yüksek bir kildir. Pişme renkleri ve düşük refrakterliği ise dezavantajdır. Ülkemizde İstanbul ve Söğüt killeri içinde birincil kil minerali olarak kaolinit içeren seviye ve killerde ball kilidir. Ateş kili kömür yatakları ile ilgili olarak oluşan sedimanter, ince taneli kaolinitik bir kildir ball kilinden tek farkı daha az alkali içermesi ve bu nedenle refrakter özellik göstermesidir. Renklendirici impürterler içerir. Tuğla-kiremit toprakları diye isimlendirilen bir kısım killer yüksek demir içerikleri ve birincil olarak genellikle illit minerali içerikleriyle karakterize olurlar, kalsiyum ve organik madde içerikleri de yüksektir [16].

Oluşum farkından dolayı, yerinde oluşmuş kaolin cevherleşmesi ile orijinal mineralleri kaolinitten oluşan taşınmış kil yatağı arasında kaolinit minerallerinde de farklılıklar olmaktadır [16].

Bunlar;

- Yerinde oluşmuş kaolin cevherleşmesi içindeki yabancı maddelerin sedimanter kil yatağından daha az olması nedeniyle görünüşleri daha beyaz ve pişme renkleri daha beyazdır.

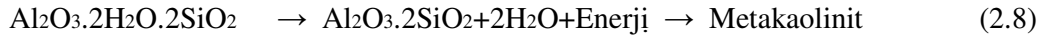
- Yerinde oluşmuş kaolin cevherleşmesi içindeki kaolinit kristalleri kil yatağındaki kaolinitlere göre daha büyük olup, bu farktan dolayı kaolinitik killer daha plastik ve kuru, mukavemetleri daha yüksektir.

-Yerinde oluşmuş kaolin cevherleşmesi içindeki kristaller öz şekillidir. Taşınmışlarda ise köşelerden kırılmalar oluşmuş ve boyları daha küçülmüştür [16].

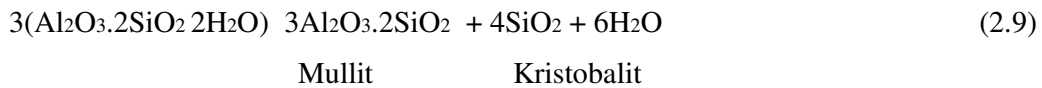
Seramik teknolojisinde yukarıda bahsedilen safsızlıkları oluşturan Fe_2O_3 (demir), SO_3 (kükürt) gibi safsızlıklar kaolinlerin en önemli özelliği olup, bunların renk vermesi (Fe_2O_3), SO_3 (kükürt), seramikte fırın sıcaklıklarında başka kimyasal reaksiyonlara girerek seramiğin bünyesini bozması özelliklerinden dolayı istenmemektedir [16].

Kaolinit minerali, seramik yapımında ısıtıldığında $200^\circ C$ 'nin altında higroskopik suyunu bırakır.

$500-600^\circ C$ 'de kimyasal formüldeki bağıl suyunu bırakarak metakaolinite dönüşür.



$1000^\circ C$ 'de metakaolinit mullit ve silise (kristobalit) dönüşür.



Seramik yapılmasında $1000^\circ C$ 'de oluşan mullit kristali, kaolinitin tabaka yapısından iğnemsî forma dönüşmesi halidir. Bu hal çok sert, kimyasal tesirlere dayanıklı, mekanik mukavemeti fazla ve elektriği iletmeyen halidir. Mullit oluşumundan açığa

çıkan SiO₂ 'nin bir kısmı birleşerek başka minerallere (wollastonit) dönüşür. Bir kısmı da orijinal bünyede silis olarak kalmaktadır [16].

Tablo 2.6. Dünya kullanım alanlarına göre kaolin tüketim oranları [16].

	Kaolin%
Fayans	Max 20
Yer Karosu	-
Porselen	40,45
Sıhhi Tesisat	30-40
Kağıt Dolgu	Avrupa%40,Amerika%80
Kaplama	Avrupa%40,Amerika%80
Frit Sır	10
Çimento	30
Çanak Çömlek	25
Vitrifiye	20-30
Elektroporselen	20

2.4. Müllit

Müllitin adı Batı İskoçya 'daki Müll adasından gelir, burası müllitin doğal olarak bulunduğu ilk yerdir.1924 'de Bowen ve Greig müllitin oluşumuyla ilgili ilk temel çalışmalarını yayınlamışlardır. Müll adasında doğal kayalardan 3/2 bileşiminde kristaller keşfedilmiştir.

Yüksek sıcaklık–düşük basınç şartları altında müllit doğada nadiren oluşmaktadır. Bazen yüksek sıcaklıkta, sanidinit ve bazaltik eriyikle beraber zengin alümina sedimanter kayaları metamorfik kayalarda bulunur.(büstit yada silimanit büstit adını alır).Müllit oluşumu, olivin dolarit içerisinde boksitin girmesiyle hornfelsler şeklinde gelişir.

Doğada az bulunurluğuna rağmen, müllit geleneksel seramiklerin alanında çok önemli bir fazdır. Müllit porselen, seniteri seramik, inşaat tuğlası, rulo, karo ve refrakter gibi yapısal killerin oluşumunda ara madde olmaktadır [18].

Müllitin, yüksek sıcaklık mühendislik seramikleri, optik malzemeler, elektronik bağlantı malzemeleri, poroz malzemeler ve seramik malzemeler için matiks olarak

kullanımı araştırılır hale gelmiştir. Bu gelişimin sebebi, müllitin göze çarpan termomekanik özellikleri:

- Düşük termal genleşme
- Düşük termal iletkenlik
- Mükemmel sürünme direnci
- İyi kimyasal duyarlılık
- Oksidasyon direnci

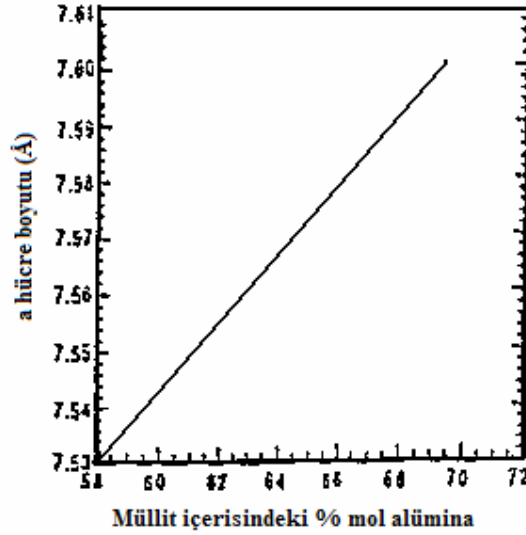
Müllitin mikroyapısal özelliklerine bağlı olarak mukavemeti 200'den 500 MPa arasında değişmektedir. Bununla beraber yüksek sıcaklık uygulamalarında, müllitin mükemmel bir termal şok ve sürünme dayanımına sahip olduğu kabul edilmektedir. Ayrıca son yıllarda 1500°C gibi yüksek sıcaklıklardaki saf müllitin dayanımı oldukça iyidir. Müllitin bazı mekanik ve fiziksel özellikleri Tablo 2.7. 'de verilmiştir [2].

Tablo 2.7. Müllitin tipik bazı fiziksel ve mekanik özellikleri [2]

Yoğunluk (g/cm^3)	3,17
Ergime noktası	1890°C
Youngs Modülü (GPa)	220
Termal genleşme katsayısı (RT-1500°C)(K^{-1})	$5,6 \cdot 10^{-6}$
Termal iletkenlik($\text{W}_m^{-1} \text{K}^{-1}$)	6
Dielektrik sabiti	6

Müllitin yüksek sürünme dayanımı, müllitin tek kristal formunun 1500°C'de 900 MPa basınç altında hiçbir plastik deformasyona uğramamasından anlaşılmaktadır. Müllitin sertliği, sıcaklığa en hassas olarak değişir ve müllit 1000°C 'nin üzerindeki tüm yaygın oksit seramikler arasında en sert oksittir [2].

Cameron [2], müllit katı çözeltilisindeki alümina miktarının artışıyla "a" latis parametresinin lineer olarak arttığını Şekil 2.3'de göstermektedir.

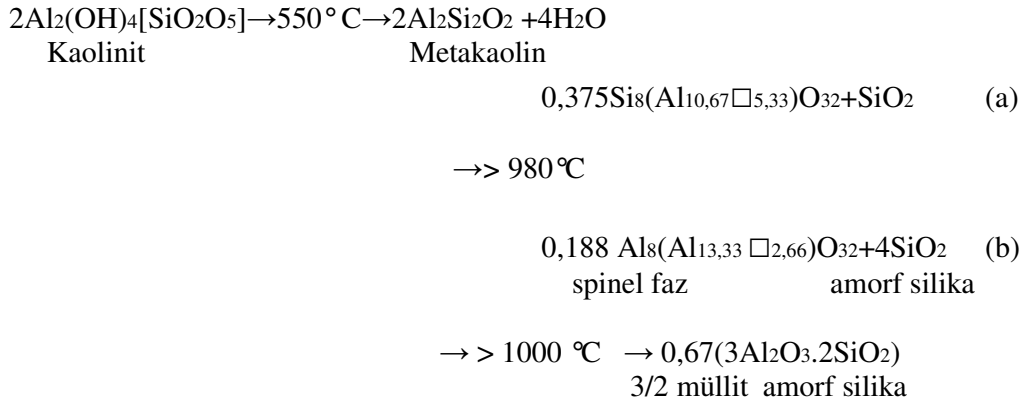


Şekil 2.3.Müllitteki alümina oranının artışı ile “a” latis parametresinin değişimi [2].

Müllitleşme katı-katı reaksiyonları veya başlangıç malzemelerinin alüminyum, silisyum, oksijen atomlarının difüzyonu sonucu gerçekleşen sıvı faz reaksiyonlar (sıvı faz sinterlemesi) neticesinde meydana gelir. Bundan dolayı müllitleşme sıcaklığı başlangıç tozlarının tane boyutlarıyla kontrol edilir. Başlangıç malzemesi olarak SiO_2 ve Al_2O_3 bileşenleri genellikle μm boyutlarında kullanılırlar ve bu boyut, belirli bir zaman içerisinde düşük pişirme sıcaklığında, müllitleşmeyi sağlayacak kadar küçüktür. Örneğin, kuvars tanelerinin boyutları $2 \mu\text{m}$ 'nin altında ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tanelerinin ortalama tane boyutu $0.3\text{-}0.5 \mu\text{m}$ olduğu zamanlar müllitleştirme sıcaklığı 1400°C 'den yüksek olduğu literatürde belirtilmektedir [19]. Yoğun müllitleştirme için, 1600°C 'den 1700°C 'ye kadar olan bir yüksek sıcaklık aralığı gerekir, ancak bu yüksek sıcaklıklar sinterleme için hammadde üretimine uygun değildir. Müllitleştirme sıcaklığını düşürmek için, SiO_2 ve Al_2O_3 bileşenlerinin atomik olarak karıştırıldığı sistemleri kullanmak avantajlı olmaktadır. Müllit hammaddesi olarak bilinen alümina silikat mineralleri, kaolinit ($2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve profilit ($4\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$), Al_2SiO_5 polimorf silimanit, kyanit ve andaluzit gibi kil mineralleri kullanılmaktadır. Böhmite, diaspor (her ikisinin de bileşimi, $\text{AlO}(\text{OH})$) ve gipsit $\text{Al}((\text{OH})_3)$ ve refrakter kalitesinde boksit ilaveleri ile silika birlikte kullanılmaktadır [20].

2.4.1. Kaolinit ve ilgili minerallerden müllitin eldesi

Son yıllarda, kaolinitten ve ilgili minerallerden reaksiyon serileriyle yoğun olarak 3/2 müllit eldesine çalışılmaktadır, çünkü müllitin kristal kimyası ve müllit reaksiyonları seramik teknolojisinde büyük öneme sahiptir. Kaolinit ısıtıldığında, birbirini takip eden birçok reaksiyon sonucunda müllit oluşur. Reaksiyon şeması aşağıdaki gibidir.



\square = boşluk, (a) ve (b) spinel fazı

Kaolinit ısıtılınca meydana gelen kristalleşmelere bağlı olarak elde edilen eğrilerden güçlü endotermik pik 550°C civarında, güçlü ekzotermik pik ise yaklaşık 950° ’dedir, zayıf ekzotermik pik yaklaşık 1250°C ’dedir. Bu durumda gösterir ki dehidrosilikat fazı metakaolinden yaklaşık 550°C ’ de oluşur. Hidroksil grubunun uzaklaştırılması, kaolinitin oktahedral yapısının metakaolinin tetrahedral konfigürasyonuna dönüşümü sonucu sağlanır. Kaolinit-metakaolin dönüşüm prosesi çok yavaş olur ve metakaolin aşırı derecede hatalı (boşluklu) yapıdır. Sıcaklık sebebiyle su kaybından dolayı oluşan metakaolin boşlukları %20 hacindedir. Bununla beraber, 2 boyutlu SiO_4 tetrahedral tabakası metakaolinin kristal yapısını stabilize edebilir.

Metakaolin çok az miktarda müllite, serbest silika ve spinel tip yapıya dönüşmesi yaklaşık 950°C civarındadır. Bu prosesin gerçekleşmesinde farklı mekanizmalar düşünülebilir. Ghosh ve Brindley ile Nakahira [19] metakaolinin ısıtma sonucunda alüminyum silikon spinel ve ilave SiO_2 ‘ye ayrıştığını ileri sürmüşlerdir. Müllit geniş ve kristalleşmiş kaolinitten yaklaşık 1000°C ‘nin üzerindeki sıcaklıklarda oluşur.

Müllitin c-ekseni, spinel fazın 110 yönüne paralel şekilde tercihli yönelmiştir. Kristalleşmemiş düzensiz kaolinitten müllit, 1200°C'nin üzerinde meydana gelir. Müllit başlangıçta rasgele elips formunda oluşur. İyi kristalleşmiş kaolinitten müllit oluşum sıcaklığının düşük olması, spinel fazın alüminyum oksijen oktahedra zincirlerinin varlığıyla açıklanmaktadır. Daha yüksek pişirme sıcaklıklarında (1300°C) iğnemi oluşumuna doğru gidilir ve müllit kristalleri önceki kaolinit tabakaları üzerinde hegzagonal olarak yönelir ve gelişir. Müllitin büyümesi tercihli olarak spinel fazın düzenli alüminyum oksijen oktaedra zincirleri boyunca gerçekleşeceği hipotezi geçerlidir. Buna bağlı olarak denebilir ki alüminyum silikat mineralleri içerisinde en kararlı elemanlar alüminyum oksijen oktaedra zincirleridir. 1000°C'de oluşan müllit birincil müllittir ve bileşimi $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ şeklindedir. 1000°C'de kaolinitten oluşan müllitin latis parametreleri hesaplanmış ve bu müllitin stekiometrik müllitten daha fazla Al_2O_3 'ce zengin olduğu bulunmuştur [20].

2.4.2. Al_2O_3 ve SiO_2 içeren reaktiflerin reaksiyon sinterlenmesi

Müllit tozlarını yoğunlaştırmanın problemsiz bir yolu, Al_2O_3 ve SiO_2 'nin reaksiyon sinterlemesidir. Çünkü müllitleştirmeden önce yüksek derecede yoğunlaşmayı sağlar. Reaksiyon sinterlemesinin diğer bir avantajıda müllit seramik prosesleri için düşük maliyetli oluşlarıdır.

Al_2O_3 ve SiO_2 içeren reaktiflerin reaksiyon sinterlemesi Al_2O_3 ve SiO_2 tozlarının karıştırılması ayrıca yine Al_2O_3 ve SiO_2 takviye edilmiş kil ve refrakter kalitede boksit cevherlerinin karışımlarını kullanmak suretiyle gerçekleştirilir. Sıcaklık seçimi ve müllit formasyonu derecesi, başlangıç malzemelerine bağlıdır: Kullanılan Al_2O_3 ve SiO_2 'nin özel önemi bunların kimyasal saflığı, tane boyutları, tanelerin tek kristalli olması gibi.

Wahl [20], Al_2O_3 ve SiO_2 'nin değişik polimorflarının karışımında müllitleştirme mekanizması, reaktif tipinden etkilendiğini belirtmiştir. Müllit oluşturmada diasporu SiO_2 ile birleştirmenin gibsitte daha kolay olduğu saptanmıştır. Tamamlanmamış müllitleştirme 1500 ve 1540°C arasında $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ile kuvarsla oluşturmak önerilmiştir. Yoğun müllit malzemesini vakumlu sıcak preste, 1650°C 'de silika camı

ve α - Al_2O_3 ile sentezlemiştir. Diğer bir teknik de, suyun bulunduğu bir sistemde SiO_2 ve AlF_3 reaksiyona sokulmuştur. İki aşamalı reaksiyonun 2. aşamasında müllit oluşur.1. aşama SiF_4 emisyonunu içerir ve topaz formasyonu 600°C 'nin üzerinde gerçekleşir. Yaklaşık 900°C 'nin üzerinde de müllit kristalleri meydana gelir.

Johnson and Pask [20] Al_2O_3 ve kuvars karışımını kullanarak, silikon ve alüminyum difüzyonu ile Al_2O_3 üzerinde müllit kristallerinin oluştuğunu görmüştür. Başlangıçta α - Al_2O_3 tanelerinden sonra müllit kristalleri, kimyasal denge sağlanıncaya kadar psödomorfik yapıdadır. Sonra çözeltilen çökelme çökeltme prosesi sırasında taneler dikdörtgen şekilli ve kenarları yuvarlak hale gelirler, ısı işlem sonucunda uzarlar. Boch [20], yüksek yoğunlaşma ve müllitleşmenin tamamen başlaması için reaksiyon sinterlenmesi esnasındaki proses parametrelerini ifade etmiştir: Yüksek sıcaklıklarda sinterlenmiş tozların, 1600°C 'nin çok üzerinde müllit içerdiğini ve teorik yoğunluğa ulaştıklarını Malzemedeki $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ oranı kritik parametredir. Yüksek yoğunlaşma oranı $3/2$ müllit (%72 ağırlık Al_2O_3) 'teki düşük Al_2O_3 içeriği ile sağlanır, (%75 ağırlık Al_2O_3) zengin Al_2O_3 bileşiminde zayıf yoğunlaşma ve müllit tanelerinin büyümesi problemleriyle karşılaşılır.

Son yıllarda bir grup araştırmacı kuvarsa α - Al_2O_3 ,kristobalite α - Al_2O_3 ve kuvars cama α - Al_2O_3 reaksiyon çiftleri kullanarak sıcaklık bağımlı müllitleştirme prosesini tekrar incelemişlerdir. Müllit oluşumunu ,çok kademeli bir proses olarak bulmuşlardır ve bu kademelerde müllit çekirdeklenmesi az veya çok görülmektedir.1.kademede müllit çekirdeklenmesi genişçe bir yüzeyde meydana gelir. 2.kademe müllitleştirme hızı yüksektir.3.kademede hız yavaşlar ve son kademe yüksek müllit oluşumu gerçekleşir.

Kuvars ve α - Al_2O_3 sisteminde reaksiyon, tanelerinin çevresinin ergimesi ile erken başlar ($<1100^\circ\text{C}$).Kuvarsın kısmi ergimesi, tahminen kuvarsa alüminyumun difüzyonu neticesinde oluşur. Kuvars hammaddelerindeki safsızlıkların oluşumu, sıvı fazın viskozitesini ve miktarını etkileyen faktörlerden birisidir [20].

Kristobalit + α - Al_2O_3 sisteminin sıcaklığa bağımlı müllitleştirme işlemi, kuvars + α - Al_2O_3 sistemine göre oldukça önemli farklılıklar gösterir. Kristobalit + α - Al_2O_3

reaksiyon çifti oluşturmak için kullanılan SiO_2 tozları kuvarsın termal dönüşümü neticesinde elde edilir. Küçük miktarda safsızlık içeren kuvars malzemesinden erken sinterlenmeye olanak sağlayan geçiş camı oluşur. İlk müllitleşme, 1470°C 'de gözlenir. Müllit oluşum hızı başta yavaş olduğu halde, sonra $1470\text{-}1570^\circ\text{C}$ arası hızlanır. Müllitleşmenin hızını kontrol eden aşama SiO_2 taneleri ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ taneleri arasında gerçekleşen katı-hal reaksiyonudur. Prosesin devamlı artmasını takiben Al_2O_3 ve SiO_2 arasındaki müllit bölgesi kademeli olarak kalınlaşır. Silikon ve alüminyum tozlarının difüzyon süresinin artmasına bağlı olarak müllit oluşumu yavaşlar [20].

2.4.3. Müllit seramiklerinin mekanik özellikleri

2.4.3.1. Mekanik dayanım ve kırılma sertliği

Müllit ,porselen ve refrakterlerin ana malzemesi olarak bilinir.Yoğunlaşması çok zor olup, bununla beraber hammadde içerisinde bulunan safsızlıkların olduğu veya olmadığı durumlarda gerçekleştiren sıvı faz sinterlemesi günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır.Yüksek saflıkta müllit seramiklerinin üzerinde yapılan çalışmalara Dokko ve diğerleri [20] tarafından başlatılmıştır.Yüksek saflıkta müllitin, çok iyi sürünme dayanımı olduğu görülmüştür.Müllit seramiklerinin mekaniksel özelliklerindeki iyileştirmeler Kanzaki ve diğerleri [20] tarafından gerçekleştirilmiştir. Kanzaki, sprey piroliz metodu ile kimyasal olarak homojen ve yüksek saflıkta ince müllit tozları hazırlanmıştır. Yaklaşık %95 relatif yoğunluk, 1650°C 'de 4 saat pişirmeyle başarılıdır. Bu müllit seramiğinin eğilme mukavemeti 360 MPa ve kırılma tokluğu $2,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ olarak bulunmuştur.Kanzaki müllitin eğilme mukavemetinin 1400°C 'ye kadar sabit olduğunu söylemektedir. Müllitin yüksek sıcaklık mekanik verilerinin alümina, TZP (polikristalin tetragonal zirkonya) ve magnezyandan daha yüksek seviyede olması dikkat çekicidir. Bundan dolayı, müllit yüksek sıcaklık mühendislik uygulamalarında önemli bir malzeme haine gelmektedir ve Kanzaki 'nin raporunun yayınlanmasından sonra müllit seramikleri üzerinde yoğun çalışmalar başlamıştır [20].

2.4.3.2. Oda sıcaklığındaki mekanik özellikler

İyi mekanik özellikler elde edebilmek için, müllit seramiklerinin hazırlanma yöntemine uygun hammadde özellikleri düşünülmektedir. İsmail ve diğerleri [19] sol-karıştırma metoduyla hazırlanmış müllit seramiklerinin mekanik özellikleri incelenmiştir. İsmail ve diğerleri oda sıcaklığında eğilme mukavemetini 405 MPa, 1300 °C'de 350MPa, kırılma tokluğunu 2,73 MPa.m^{1/2} Youngs modülü 246 GPa, Vickers sertliği 11,96 GPa olarak belirtmiştir. Itoh at.al [19], kaolini ve Al(OH)₃ 'ü (1,32µm) başlangıç malzemesi olarak 800°C'de 1 saat kalsine etmiş, sonra bilyalı değirmende 96 saat yaş öğütmüş tozlarda 1650°C 2saat pişirmiş % 95,6 relativ yoğunluk elde etmişlerdir. Adı geçen bu müllitin eğilme mukavemeti 415 MPa'dır. Müllit seramikleri doğal hammaddelerden olsa bile proses aşamalarının optimize edilmesi iyi mekanik özelliklerin elde edilmesi için gereklidir. İyi mekanik özelliklerde üç ana etkeni dikkate almak gerekir, daha küçük por boyutu (~1µm), üniform tane boyutu ve tane sınırlarında daha az camsı faz.Başlangıç malzemelerinin iyice öğütülmesi ince ve üniform mikroyapının gelişimine sebep olur,bu gelişme de iyi mekanik özelliklere dönüşür.Yamada ve diğerleri [20], eğilme mukavemeti ve kırılma tokluğu ile müllit seramiklerinin tane boyutu ve poroziteleriyle aralarındaki bağıntıyı incelemiş ve şu formülü vermiştir:

$$\text{Eğme Mukavemeti (MPa)}=a.d^{-0.433} \exp(-0,036P) \quad (2.10)$$

$$\text{Kırılma Tokluğu (MPa.m}^{0.5}\text{)}=b.d^{0.182} \exp(-0,036P) \quad (2.11)$$

Burada;

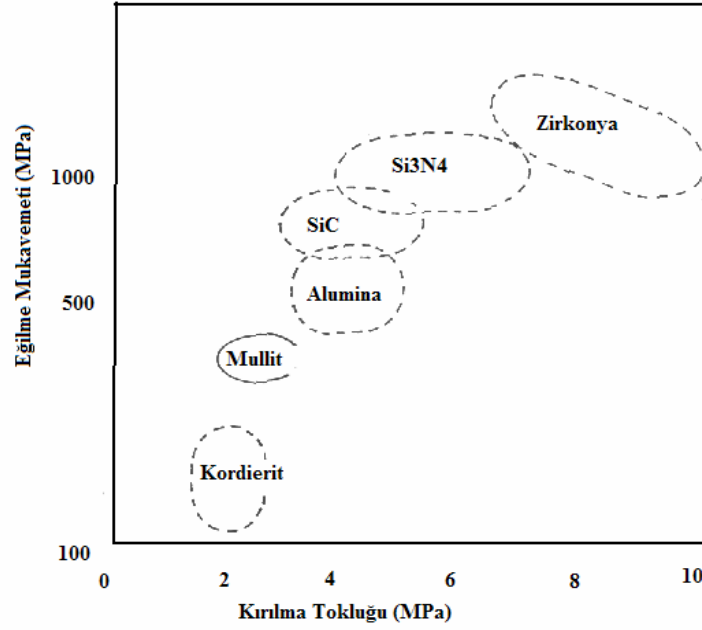
a ve b=sabitler

d= tane boyutu (µm)

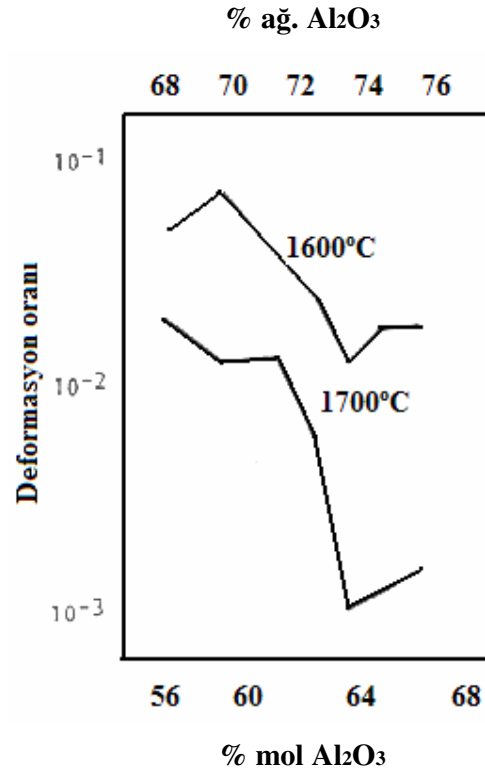
P % porozitedir.

Bu eşitliklerden artan tane boyutuyla, eğme mukavemeti düşer, kırılma tokluğunun arttığı görülür. Oda sıcaklığında basınçsız sinterlemeyle hazırlanmış müllit seramiklerinin mekanik özellikleri, eğme mukavemeti 300-400 MPa ve kırılma tokluğu 2-3 MPa.m^{1/2} olarak özetlenebilir. Sıcak presle hazırlanmış müllit seramiklerinin eğme mukavemeti biraz daha yüksektir ve 400'den 500 MPa 'a kadar

değişmektedir. Bu değerler diğer seramiklerle karşılaştırıldığında bilhassa kırılma tokluğu açısından göreceli olarak düşüktür.(Şekil 2.4) [20]

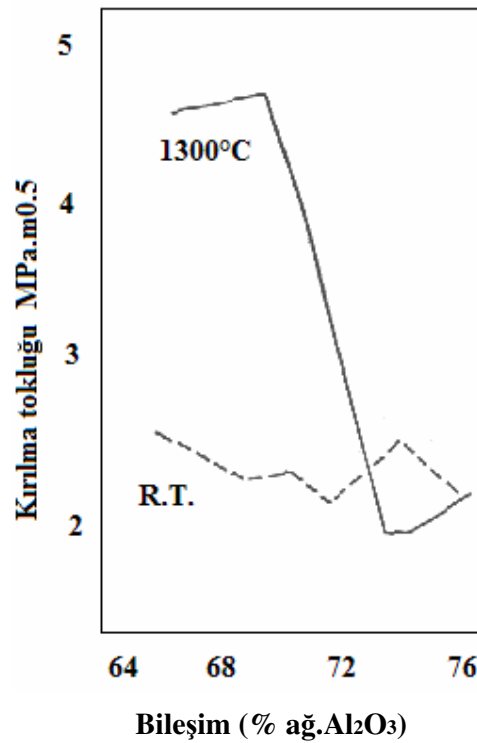


Şekil 2.4. Bazı önemli seramiklerin kırılma tokluğu ve eğilme mukavemeti [20].



Şekil 2.5. Kimyasal bileşime göre 1300°C 'de ve oda sıcaklığındaki mulltin eğilme mukavemeti [20].

Numunelerin kimyasal bileşiminin mekanik özellikler üzerindeki etkisini Kumazawa [19] incelemiştir. Sprey piroliz metoduyla hazırlanmış % 60-78 Al_2O_3 aralığında değişen tozlar $1650^\circ C$ 'de 4 saat sinterlenmiştir. Kimyasal bileşimle, eğme mukavemeti ve kırılma tokluğu arasındaki bağıntı Şekil 2.5. ve şekil 2.6'da gösterilmiştir. %66-78 ağırlık Al_2O_3 bileşim aralığında numunelerin kırılma tokluğu ve eğme mukavemetinde önemli değişiklik görülmez. %66 ağırlık Al_2O_3 'dan az Al_2O_3 'lü numunelerde eğme mukavemeti azalmakta iken kırılma tokluğu aynı kalmaktadır. Sıvı faz miktarı müllitin oda sıcaklığındaki mekanik özelliklerini önemli miktarda etkilenmez [20].

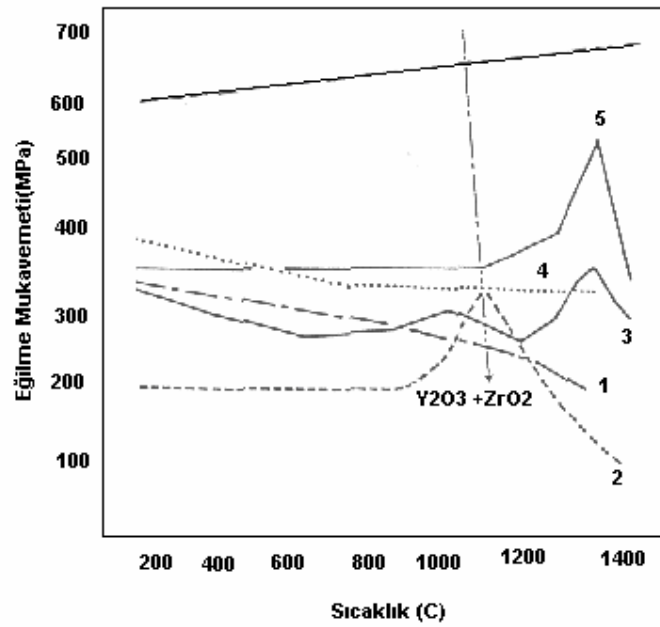


Şekil 2.6. Oda sıcaklığında ve $1300^\circ C$ 'deki müllitin kırılma tokluğu [20].

2.4.3.3. Yüksek sıcaklıktaki mekanik özellikler

Müllit seramiklerinin eğme mukavemetlerinin sıcaklıkla değişimi çeşitli araştırmacılar tarafından belirlenmişlerdir ve Şekil 2.7. 'de gösterilmektedir. Farklı iki grup eğri görülmektedir. 1. grup eğriler (2,3 ve 5) yüksek sıcaklıkta mukavemet maksimumu gösterir. 2. tip eğrilerde (1 ve 4) artan sıcaklıkla dayanımın azaldığı

görülür. 1.gurup eğrilerin mikro yapıları, tane sınırındaki sıvı faz ve müllit tanelerinden oluşur.2.gurup eğrilerin mikroyapıları,müllit tanelerinden ve çok küçük miktarda camsı fazdan oluşur ki bu camsı faz tane sınırlarında değilde üçlü tanelerin birleşme noktalarında görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta mukavemetin maksimum görülmesi yumuşayan camsı fazın gevşemesine ve/veya çatlakların birleşmesine sebebiyet vermesinden dolayıdır. Bundan dolayı, maksimum dayanım sıcaklığı, camsı fazın kimyasal bileşimine göre hızlanır. Şekil 2.7 'de 2 nolu numunede maksimum dayanım 1000°C 'dir. %1,35 ağ.



Şekil 2.7. Sıcaklığa göre müllit seramiklerinin eğilme mukavemeti.1.eğri Hamano(1991),2.ve 3. eğri Osnishi(1990),4.eğri Ismail(1987),5.eğri Kumazawa(1988).Tüm numuneler basıçsız sinterleme motoduyla pişirilmiştir.

(Na₂O+K₂O+ MgO) safsızlıklarını içerir. Diğer bir yandan 1300°C 'de maksimum dayanıma sahip numune ise %0,03 ağ. safsızlıklar bulunmaktadır. Camsı fazın artmasıyla, maksimum dayanıklılık önemli hale gelmektedir. Numunelerin 1300°C 'deki kimyasal bileşimle ve eğilme mukavemetleri arasındaki bağıntı Şekil 2.6. 'de gösterilmiştir ve yüksek sıcaklıklarda camsı fazın olmamasına bağlı olarak mekanik özelliklerdeki farklılık görülmektedir. %74 'den daha fazla Al₂O₃ içeren örneklerin eğilme mukavemetleri daha düşüktür. Osnishi [20], maksimum sıcaklıklara göre değişen farklı kırılma modlarını tarif etmiştir. Kırılma düşük sıcaklıkta, tane sınırları boyunca ve yüksek sıcaklıklarda taneleri keserek oluşur. Maksimum mukavemet

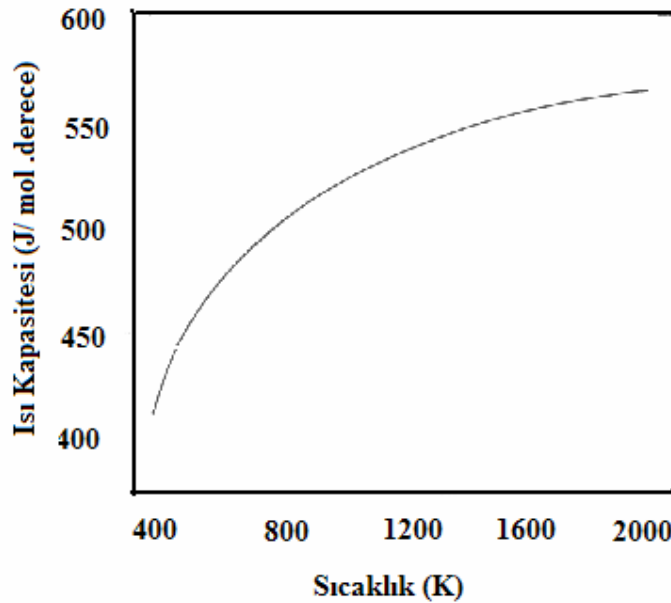
sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda yavaş çatlak büyümesi durumuna çokça rastlanmaktadır. Yüksek sıcaklıktaki kırılma sertliği davranışı, eğme mukavemetiyle benzer bir eğilimdedir. Şekil 2.7 'de gösterilmektedir [20].

2.4.3.4. Isı kapasitesi ve termal iletkenlik

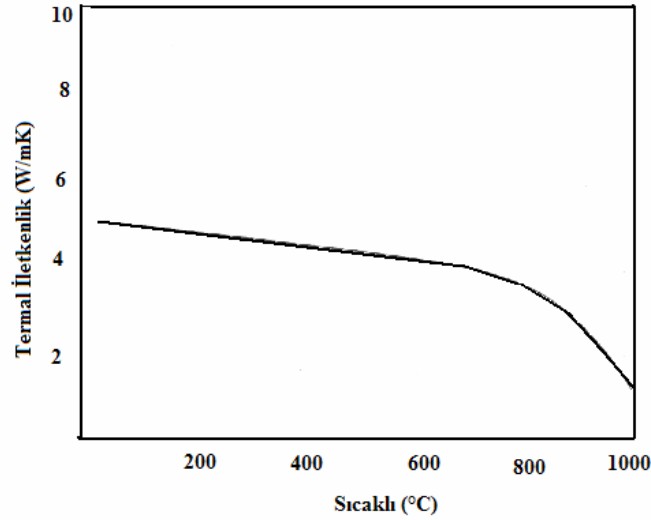
Isı kapasitesi ve termal iletkenlik seramiklerde termal değişim hızını kontrol eder, bundan dolayı bir malzemedeki sıcaklık farkını belirler.

Isı kapasitesi sıcaklığı değiştirmek için gerekli termal enerjiye eşittir. Sıcaklığın artmasıyla ısı kapasitesi artışı malzemenin bağ kuvvetine, elastik sabitlere ve ergime noktasına bağlıdır. Müllitin ısı kapasitesi eğrisi oda sıcaklığında ~ 400 J/mol.K' den 1700°C ' de ~ 550 J/mol.K 'ya artar (Şekil 2.8). Isı kapasitesi katyon düzensizliğinin artışıyla artar.

Müllit düşük termal iletkenliğe sahip olup, müllitin termal iletkenliği 800°C ' ye kadar sıcaklıktan bağımsızdır. Bu değer daha sonra hızlı bir şekilde azalmaktadır (Şekil 2.9).Müllitin düşük termal iletkenliği, yüksek sıcaklıkta yapıda oluşan yabancı katyonların da bulunmasından dolayı daha fazla düşebilir [20].



Şekil 2.8. Sıcaklık değişimine göre 3/2 müllitin ısı kapasitesi değerlerinin değişim eğrisi [20].



Şekil 2.9. Sıcaklığa göre değişen polikristalin mullit termal iletkenliği [20].

2.4.3.5. Termal genleşme

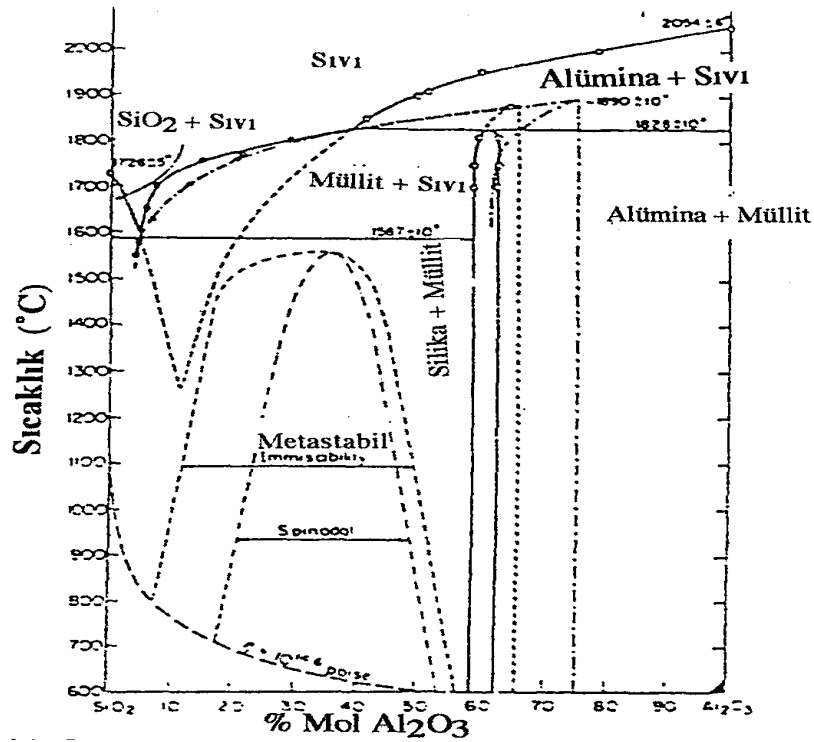
Termal genleşme dataları, numunelerin yüksek sıcaklıkta şeklini koruyabilmesi ve seramik bünyedeki sıcaklıkla oluşabilmesi mümkün gerilmeler için fikirler verdiğiinden dolayı önemlidir.

Katkısız sinter mullit ve ergimiş müllitin, krom (%15 ağırlıkta Cr_2O_3) ve demir katkılı (% 10,3 ağırlıkta Fe_2O_3) sinter müllitin termal genleşme katsayısı Guinier X-ışınları difraksiyon tekniğiyle 25° ile 900°C arasında ölçülmüştür. Müllit düşük ve lineer olmayan termal genleşme gösterir, fakat ~300C ° 'de geniş ve lineer genleşme görülür. Hâlbuki sıcaklığa bağlı c eksenindeki genleşme katsayısı Al_2O_3 miktarına daha az bağlı gibi görünmektedir, müllitin a ve b eksenlerindeki termal genleşme katsayısı, önemli derecede değişir. Saf müllite Al_2O_3 miktarının artmasıyla termal hacim genleşmesi azalmakta ve aynı zamanda anizotropik termal genleşmede azalmaktadır. Müllitin termal genleşmesinin yapısal esasları, kristal yapısı müllite çok benzediğinden silimanitin davranışlarından bir sonuç çıkartılabilir. Winter ve Ghose tarafından yapılan tek kristal X-ışınları çalışmaları gösterir ki silimanitin termal genleşmesi elastik oktahedral Al-O bağlarının uzamasıyla oluşan genleşme ile kontrol edilir. Al-O bağları b ile 30° açıyla oluşur [20].

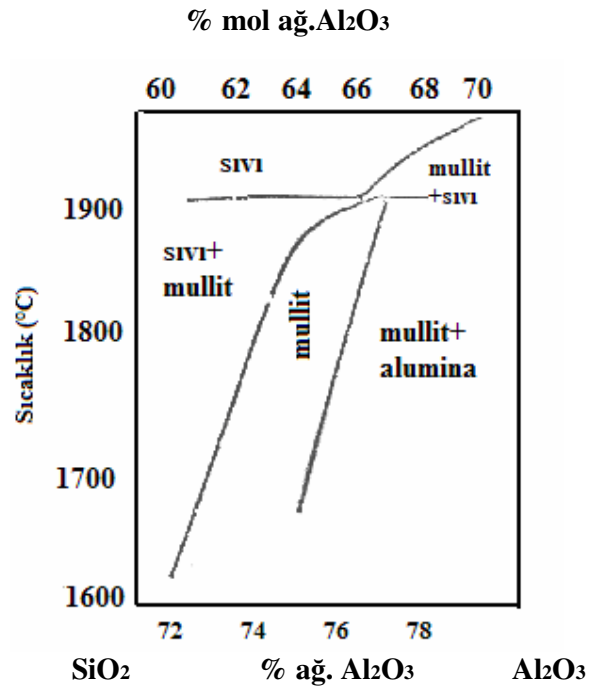
2.4.4. Al₂O₃ – SiO₂ faz sistemi

Stokiyometrik mullit(3Al₂O₃.2SiO₂) ağırlıkça %71,8 Al₂O₃ içerir. Ancak normal koşullar altında Al₂O₃ içeriği %70,4-74 arasında değişmektedir.(Şekil 2.10).Burada normal koşullar olarak nitelenen, Al₂O₃ ve SiO₂ 'in ısıtılması sonucu oluşan mullittir. Eğer Al₂O₃ ve SiO₂ ergitilip soğutulursa, o zaman mullitin Al₂O₃ içeriği %77'ye kadar çıkmaktadır [22].

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda mullitin kararlı katı eriyik aralığının Şekil 2.11'den de görüleceği gibi artan sıcaklıklarda (>1500°C) sağa doğru eğildiği bulunmuştur [21, 22].



Şekil 2.10. SiO₂-Al₂O₃ kararlı (stabil, sürekli çizgiler) ve yarı kararlı (metastabil, kesikli çizgiler) faz diyagramı [12].



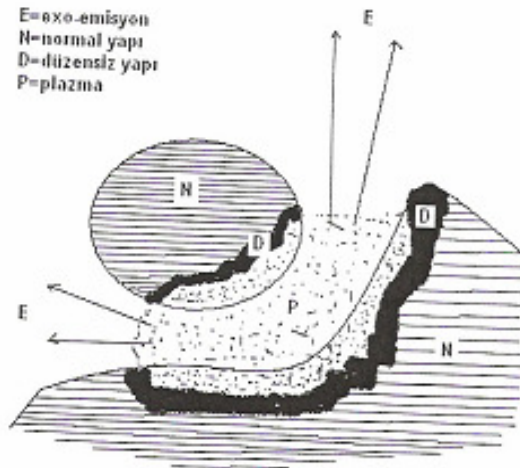
Şekil 2.11. Klug ve arkadaşları [22] tarafından sunulan SiO₂ – Al₂O₃ faz diyagramının mullit bölgesi.

BÖLÜM 3: MEKANİK AKTİVASYON

3.1. Giriş

Mekanokimyada ilk model Thiessen isimli bir araştırmacı tarafından altmışlı yıllarda Magma-Plazma Modeli ortaya konulmuştur. 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 emisyonuyla (yayılmasıyla) karakterize edilen özel bir plazmatik hal oluşumu için yeterli olmaktadır(Şekil 3.1).Temas eden partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz yapıda olup bölgesel sıcaklıklar 1000 °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 [3].

Mekanik aktivasyon sayesinde çok sayıda tahrik prosesi gerçekteşir ve bunlar farklı gevşeme (rahatlama, dinlenme) zamanıyla karakterize edilirler (Tablo 3.1).

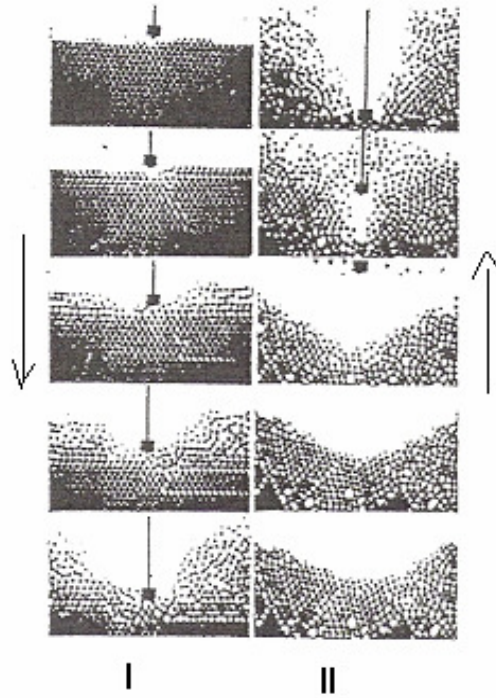


Şekil 3.1 Çarpışan taneler için Magma- plazma Modeli [3]

Tablo 3.1 Mekaniksel aktive edilmiş katılardan tahrik proseslerinin gevşeme süreleri [3]

Tahrik Prosesleri	Gevşeme Süresi
Darbe prosesi	$>10^{-6}$ sn
Triboplazma (sürtünmeyle plazma)	$< 10^{-7}$ sn
Gazlı deşarj	$\sim 10^{-7}$ sn
“Sıcak spotlar”	$10^{-3} - 10^{-4}$ sn
Elektrostatik şarj	$10^2 - 10^5$ sn
Exo-elektronların emisyonu (yayılması)	$10^{-6} - 10^5$ sn
Triboluminescence (sürtünme parlaması)	$10^{-7} - 10^3$ sn
Latis hataları	$10^{-7} - 10^6$ cm/sn
Dislokasyon hareketi	10^5 sn
Latis vibrasyonu	$10^{-9} - 10^{-10}$ sn
Kırılma oluşumu	$10 - 10^3$ cm/sn
Taze yüze	$1 - 10^2$ sn (1.3×10^{-4} Pa 'da)
Metastabil hallerin yaşam süresi	$< 10^{-6}$ sn (10^5 Pa' da)

Thiessen, bir Küresel Model yardımıyla bir darbe geriliminin farklı kademelerini ortaya koymuştur (Şekil 3.2). Bu basitleştirilmiş modelle, darbe geriliminin farklı parçacıkların ortaya çıkmasıyla oluştuğu görülebilir. Bu durum, çok kısa sürelerle ve çok kısa aralıklarla sınırlandırılmış olup triboplazma (sürtünme ile plazma oluşumu) olarak tanımlanır [3].



Şekil 3.2. Küresel modelde şematik olarak gerçekleştirilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri (↓-katının latisine penetrasyon, ↑-latis distorsiyonu oluşarak fazın bozulması) [3].

3.1.1 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.

Butçagin adlı bilim adamı ise mekaniksel enerjinin etkisini üç ana görüş noktasından hareketle izah etmektedir: Yapısal düzensizlik, yapı gevşemesi ve yapısal mobilitedir. Gerçek koşullar altında bu üç faktör bir katının reaktifliğine simültane olarak (eş zamanlı) etki etmektedir. Bu bilim adamı mekanik aktivasyonu katı yapısında stabil değişimler nedeniyle reaksiyon kabiliyetinde bir artış olarak tarif etmiştir [3].

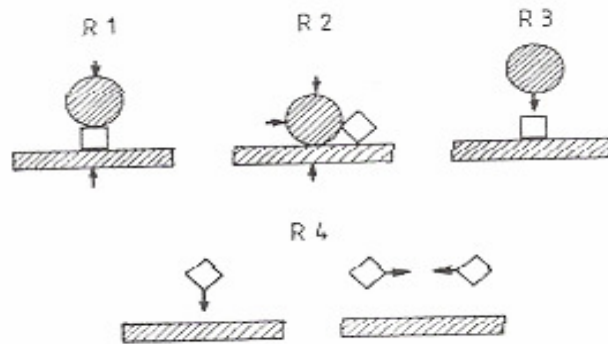
Katı maddelerin mekanik aktivasyonu, mekanokimyanın proseslerinden biridir. Günümüzde mekanokimya, geniş bir potansiyel uygulama alanına sahip bir bilim olmuştur. Ticari kullanım alanları arasında; yapı malzemelerinin özelliklerinin modifikasyonu, suni gübre üretimi, katalistlerin zenginleştirilmesi ve rejenerasyonu, tıbbi ilaçların üretimi, kimyasal teknolojilerde reaksiyon kontrolü ve ileri teknoloji malzemelerinin üretimi sayılabilir. Mekanik aktivasyon işlemi, ekstraktif metalurjide özel bir öneme sahiptir.

Günümüzde Heinicke adlı bilim adamının tarifi geniş kabul görmektedir. Bu kişi “Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziksel dönüşümleri ile ilgili, kimyanın bir dalıdır” diye tanımlamaktadır [3].

3.1.2. Mekaniksel 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 (atrisyon - sürtünme, aşınma), çarpma (darbe, vurma) ve çarpışma (Şekil 3.3).

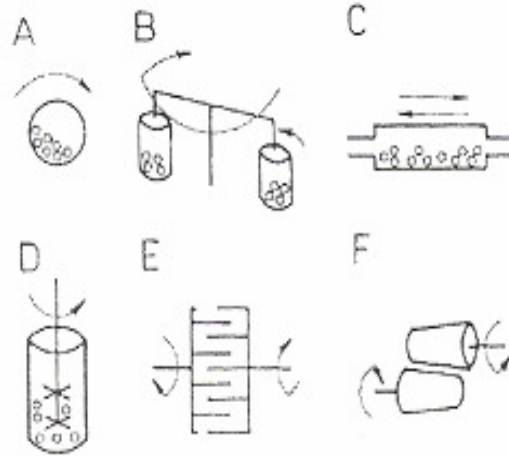
Mekanik aktivasyon işlemi, farklı çalışma prensiplerine sahip değirmenler sayesinde gerçekleştirilir. Bu işlemlerde öğütme prosesine etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Kullanılan farklı değirmen tipleri Şekil 3.4 de verilmiştir.



Şekil 3.3 Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1-sıkıştırma, R2 – kesme, R3- çarpma, R4-çarpışma [3]

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

- değirmen tipi
- öğütme ortamı tipi (bilya, çubuk vd.)
- öğütme malzemesi (paslanmaz çelik, tungsten karbür, alümina vd.)
- öğütme atmosferi (hava, inert gaz, redükleyici gaz)
- öğütme türü (kuru veya yaş)
- bilya/aktive olacak malzeme boyutu oranı
- bilya /aktive olacak malzeme ağırlık oranı
- öğütme sıcaklığı
- değirmen hızı
- öğütme zamanı [3, 2]



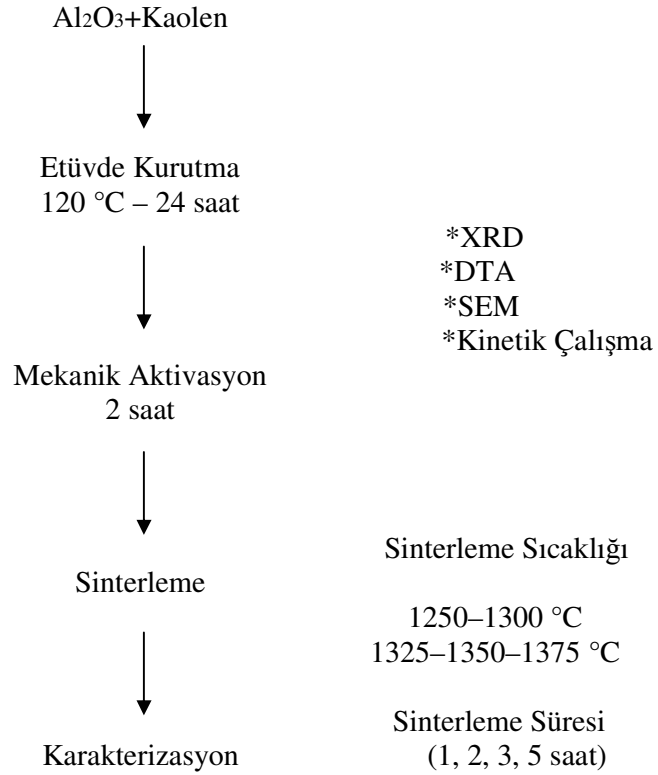
Şekil 3.4 Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri, A-Bilyalı değirmen, B-Gezegensel değirmen, D-Karıştırmalı bilyalı değirmen (atritör), E- Mil değirmeni ve F-Haddeli Değirmen[3,2,3]

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Deney Programı

Bu çalışmada Al_2O_3 + Kaolen kompozisyonu kullanılarak mekanik aktivasyon yöntemi ile mullit elde edilmesinde izlenen yola ait akış diyagramı Şekil 4.1 ' de verilmiştir.

Kompozisyon Hazırlanması ve Değirmende Karıştırma



* X-Işınları Difraksiyon Analizi

Şekil 4.1. Deneysel çalışmaların akış diyagramı

Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimleri Tablo 4.1 'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri

	Kaolen	Alumina
SiO ₂	52.12	0.52
Al ₂ O ₃	33.83	99.425
Fe ₂ O ₃	0.55	-
CaO	0.15	-
K ₂ O	0.13	-
Na ₂ O	0.01	0.055
MgO	0.05	-
TiO ₂	0.45	-
Ateş Kaybı	12,45	-

4.2. Deney Numunelerinin Hazırlanması

4.2.1. Karıştırma

Stokiyometrik olarak hesaplanan Al₂O₃ + Kaolen kompozisyonu 2 saat süreyle zirkonya bilyalı değirmenlerde homojen olarak karıştırılarak homojen karışımın oluşması sağlanmıştır.

4.2.2. Mekanik aktivasyon

Karıştırma işlemine tabi tutulmuş Al₂O₃+Kaolen kompozisyonu Fritsch (Pulverisette Mono Mill 6) marka gezegensel değirmende, WC (tungsten karbür) 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 aktivasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Şekil 4.2' de deneysel çalışmaların yapıldığı gezegensel değirmen verilmiştir.



Şekil 4.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan gezegensel değirmen

4.2.3. Amorflaşma derecesinin hesaplanması

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 4.1 no'lu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır [3],

$$\%A = \left[1 - \frac{B_o * I_x}{I_o * B_x} \right] * 100 \quad (4.1)$$

Eşitlikte “%A” yapısal bozulma derecesi (amorflaşma miktarı) “ I_o ” aktive edilmemiş 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.

4.2.4. Sinterleme

Sinterleme, malzemenin küçük tanelerinin bir katı hal difüzyonuyla birbirine bağlanması olarak tanımlanmıştır. Seramik üretiminde gözenekli yapı bu ısıl işlem sonucunda yoğun, bağlanmış bir ürüne dönüşür. Sinterleme sürecinde taneler, sinterlenen bileşimin erime sıcaklığından düşük olan yüksek bir sıcaklıkta katı hal difüzyonuyla kaynaşır. Sinterlemede tanelerin degen yüzeylerinde atomsal yayınımla taneler kimyasal olarak bağlanmış olur. Süreç ilerlerken küçük taneler harcanarak daha büyük taneler oluşur. Sinterleme zamanı ile birlikte taneler daha da büyür, gözeneklilik azalır. Son olarak sürecin sonunda bir denge tane büyüklüğüne ulaşır. Sürecin itici gücü sistemin enerjisinin azaltılmasıdır. Başlangıçtaki küçük tanelerin yüksek yüzey enerjisi, daha düşük olan sinter ürünündeki toplam tane sınırı enerjisi ile yer değişir [25].

Hazırlanan bileşim için 1250, 1300, 1350 ve 1375 °C olmak üzere dört farklı sinterleme sıcaklığı ve 1, 2, 3 ve 5 olmak üzere dört farklı sinterleme süresi seçilmiştir. Sinterleme işlemi 5°C/dak. ısıtma ve 10 °C/dak. soğutma hızları ile yapılmıştır. Sinterleme için SiC ısıtıcı elemanlı PROTHERM marka elektrikli fırın kullanılmıştır.

4.3. X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD)

X-Ray cihazı ile çok kısa dalga boyuna sahip x-ışınları, test edilecek numunenin üzerine gönderilir. Işın demetleri maddenin üç boyutu kristal kafeslerinden difraksiyona uğrar. Her mineralin kristal yapısının değişik difraksiyonlar vermesi ile elde edilen sonuçlar analiz sonucu ile karşılaştırıldığında test edilen maddenin hangi mineralojik yapıya sahip olduğunu tespit etmeye yarar [26].

Günümüzde en çok kullanılan mineralojik analiz tekniği X- ışınları difraktometresi (XRD)'dir. Her bir kristal üzerinde ve daha çok tozlar üzerinde etkili olabilir.

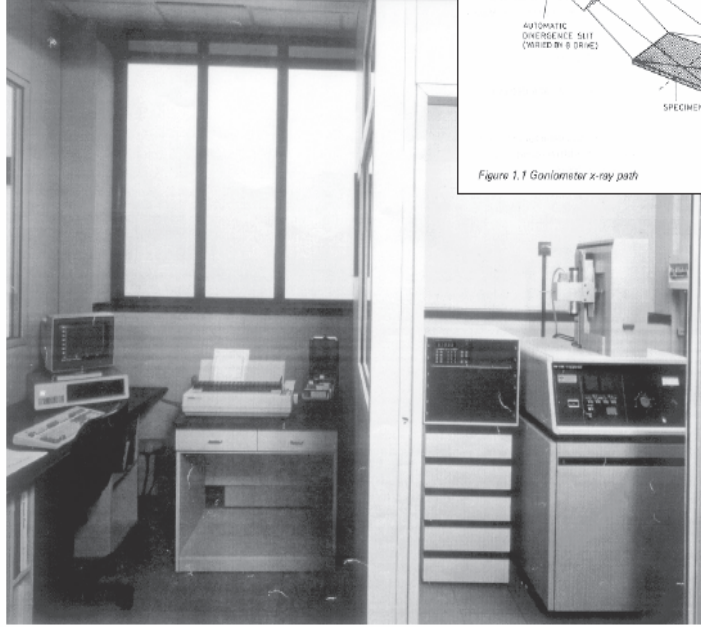
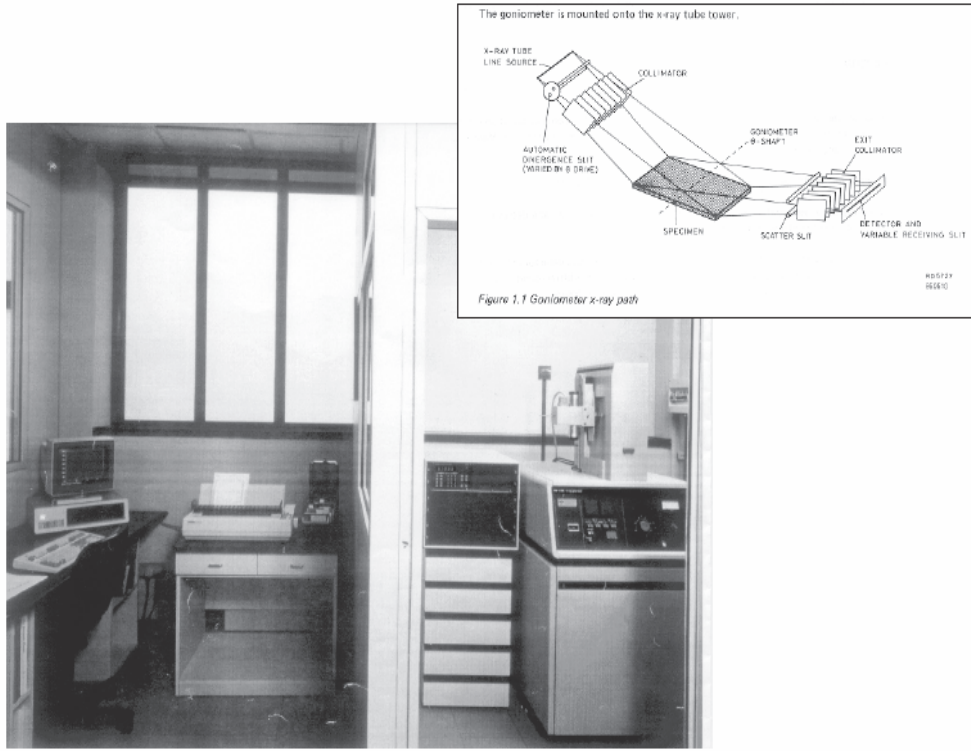
Numune üzerine düşen X ışını radyasyonu, monokromatik olacak şekilde uygun şekilde filtrelenerek, kristal kafesi ile etkileşime girer, Bragg kanununa ($n\alpha=2d\sin\alpha$) uyan difraksiyon bilgileri alınır. Çok geniş çeşitlilikte X ışını kullanılabilir (en çok kullanılan Ni filtreli Cu antikatotlu $\text{CuK}\alpha=1.541\text{\AA}$). Partiküller kristal kafes etkileşim setlerinin Angström (\AA) cinsinden ifade etmek doğru olacaktır [27].

İndeksler ve bilgi tabanları tüm kristal maddeler için mevcuttur. Bu bilgiler uluslararası kontrollü olarak güncellenir. Referans maddesi doğal ya da yapay numunelerin kristal tiplerinin tespitini sağlar. Günümüzde kullanılan yazılım programları difraktometrik bilgilerin daha kolay yönetilmesini sağlamaktadır [27].

Tabii ki, tozlarla çalışırken öncelikli konu numunenin geneli temsil etmesinin gerekliliğidir. Aynı yönlü geliştirilen kristallerden kolayca etkilenecek herhangi bir tercihlili yönlendirme olmamalıdır, bu nedenle hazırlama ve numunenin yerleştirilmesi çok önemlidir. Öğütme mümkün olduğu kadar verimli yapılmalı, numunenin yapısal karakteristiklerinde değişiklik yaratmamasına dikkat edilmeli, özellikle kil numunelerinde tüm fazların homojenliğine dikkat edilmeli, tüm kristal yüzlerinin rastlantısal oryantasyonu sağlanmalıdır [27].

Analizin dönen numune tutucusu ile yapıldığından yönlendirme olmamış numune hazırlandığından emin olunmalıdır. Numunenin beraberinde getirdiği farklı yoğunlukta fazlar ve uygunsuz kristalografik özellik dahi olsa, örneğin killer ve mikamsı malzemeler tek yönde yönlendirilmiş iyi gelişmiş düzlemlere (katmanlara) sahiptir [27].

X-ışını difraktometresi analizi oldukça rutin prosedürdür. Göreceli olarak hızlı ve basittir ve yeterince basit matrislerde toplanan bilginin yorumlanması oldukça basittir, bundan başka hammaddenin veya bünyenin rasyonel analizine de izin verir. Dolayısıyla seramik bünyenin sadece oksit-bazlı kimyasal kompozisyonunu değil aynı zamanda mineralojik kompozisyonunu da (kuvars, illit, kalsit, dolomit, albit, mikroklin, vs. olarak ifade edilen) değerlendirir [27]



Şekil 4.3. X- ışını difraktometresi analiz teçhizatı ve çalışma prensibi [27].

Burada genellikle Cu ve Co gibi hedef bir elementten elde edilen $K\alpha$ karakteristik x-ışınları demeti analiz edilecek malzemenin üzerine gönderilir. Işın demeti maddenin üç boyutu kristal kafeslerinden difraksiyon uğrar ve bu maddeye ait difraksiyon paternleri elde edilir. Bunun incelenmesi ve bileşimin belirli standart ASTM paternleri ile karşılaştırılması sonucu, malzemede meydana gelmiş olan fazlar tespit edilmiş olur [27]. Şekil 4.3' de X-ışını difraktometresi analiz cihazı ve çalışma prensibi verilmiştir.

Üretim sonrası elde edilen tozun analiz ve sinterleme sonrası numunede oluşan fazlar x-ışınları difraksiyon analiz yöntemi ile X-ışınları difraksiyon analizleri Cu $K\alpha$ ışını kullanılarak Rigaku Ultima X-ray difraktometresinde gerçekleştirilmiştir [27].

4.3.1. % Kritallenme hesabı

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen tozların X-ışınları difraksiyon analizleri Cu K α ışını kullanılarak Rigaku Ultima X-ray difraktometresin de gerçekleştirilmiştir.

Kalsinasyon işlemi sonrası yapıda kristalleşen mullit fazının miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%C = \left[\frac{B_o * I_x}{I_o * B_x} \right] * 100 \quad (4.2)$$

Eşitlikte %C kristalleşen fazın miktarı, I_x kristalleşen fazın pik alanı, B_x ise kristalleşen fazın background değeridir. I_o ve B_o ise referans olarak alınan fazının difraksiyon pik alanı ve background değerleridir. Çalışmamızda referans olarak Nabaltec Mullit (JCPDS kart no: 01-079-1454) alınmıştır.

4.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Kinetik Çalışması

Diferansiyel Termal Analiz (DTA), incelenen maddeyi sabit bir hızla ısıtırken meydana gelen egzotermik veya endotermik reaksiyonların görüldüğü sıcaklıkları kaybetmekten ibarettir [11]. Egzotermik reaksiyon; organik maddelerin yanması, yüksek sıcaklıkta yeni bir fazı oluşması ve amorf maddelerin kristallenmesi nedenleri ile meydana gelir. Endotermik reaksiyonlar ise; su kayıpları, kristal bozulması ve CO₂ veya SO₂ kayıpları sonucu oluşmaktadır [28]. Diferansiyel Termal Analiz’de, test edilecek madde ile referans madde kapalı bir yerde birlikte ısıtılır ve ikisinin sıcaklık farkı kaydedilir. Referans olarak termal açıdan inert kabul edilen maddeler kullanılır(kalsine edilmiş kaolen veya α -Al₂O₃). Böylece numunenin referansa göre sıcaklık farkının ileride veya geride olması halinde içinde oluşan ısıl reaksiyonun endotermik veya egzotermik olduğunu gösterir. Bu reaksiyonlar termal analiz cihazında pikler şeklinde kaydedilir. Her mineralin ısıtma düzeni içinde yapısında oluşan değişiklik bu mineralin karakteristiği olup pik sıcaklığının, pik alanlarının

veya pik şekillerinin tanımı ile numunede bulunan mineral cinsi ve bazı şartlarda miktarları da belirlenir [28].

TG numunenin belli bir ısı rejiminde ısıtıldığında, bünyesinde oluşan reaksiyon sonucu, kayıp olarak fiziksel veya kimyasal su miktarının veya gaz çıkışı dolayısıyla olacak kayıpların gravimetrik olarak saptanması için kullanılır. Bu tür ağırlık kayıpları entalpi değişimini de içerdiğinden TG yöntemi DTA ile birleştirilerek minerallerin tanımlanmasında güçlü bir analiz tekniği olarak kullanılabilir. Ancak numune birkaç mineralden oluşmuş ve karakteristik pikleri birbirleri ile çakışmışsa bu yöntem sınırlı kalabilir. Bu durumda x-ışınları difraksiyon tekniği de uygulanmalıdır [28]

Çalışmamızda müllitin kristallenme sıcaklığını belirlemek amacıyla STD Q 6000 marka termal analiz cihazı kullanılmıştır. Toz halindeki karışımlar 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtmahızlarında 1400°C ye kadar ısıtılarak karışımların müllit oluşum sıcaklıkları tespit edilmiştir.

Farklı ısıtma hızlarında yapılan DTA sonuçlarından Kissinger eşitliği (4.3 nolu eşitlik) kullanılarak müllitin kristallenmesi için gerekli aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır [29].

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{Q}{R \cdot T_p} + C \quad (4.3)$$

Eşitlikte; “ β ” ısıtma hızını, “ T_p ” pik sıcaklığını, “ Q ” müllitin kristallenme aktivasyon enerjisini, “ R ” gaz sabitini ve “ C ” bir sabiti göstermektedir.

4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hammadde ve ürünlerin gözle görülemeyen kristal yapılarını inceleyerek mineral ve ürünlerin cinsini tayin etmek elektron mikroskobuyla mümkündür. Elektron mikroskobu ile 50000 defa büyütülen görüntülerde mineral ve ürünlerin kristal yapısı gözle görülebilir hale getirilir [26].

SEM analizi ile numunede, tane boyutu, yüzey kabalığı, porozite, partikül tane dağılımı ve homojenliği, kaplama kalınlığı belirlenebilir.

Odaklanmış elektronlar numunenin yüzeyini tarar, tarama sonucunda oluşan sinyaller dedektörler vasıtasıyla tutulur.

Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronlar bir numune üzerine gönderilirse, elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşimler olur ve numunede değişik enerjide elektronlar, x-ışınları ve bazı numunelerden ışın çıkar. Bu etkileşimlerden yararlanılarak numunenin incelenmesi taramalı elektron mikroskobu çalışma prensibini oluşturur [14].

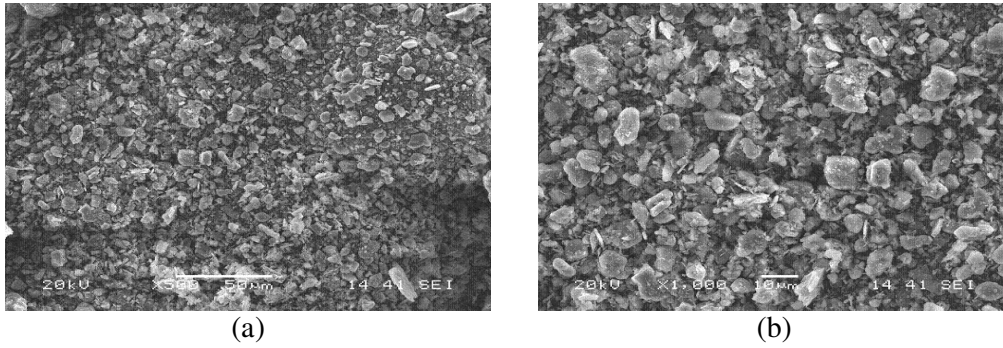
BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. Giriş

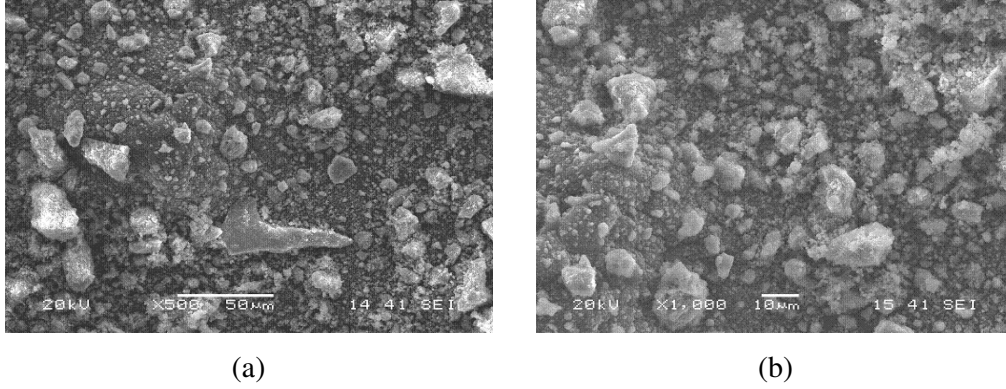
Çalışmada Tablo 4.2’de kimyasal analizleri verilen hammaddelerden stokiometrik olarak bilyalı değirmenlerde yaş olarak hazırlanan tozlar önce kurutulmuş ve 2 saat süreyle mekanik olarak aktive edilmişlerdir. Hem mekanik olarak aktive edilmiş hem de aktive edilmemiş tozlar arasındaki farklılıklar SEM, XRD ve TG/DTA analizleriyle tespit edilmiştir.

5. 2. Mekanik olarak aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 – Kaolen tozların SEM analizleri

Şekil 5.1 ve 5.2’de farklı büyütme oranlarında çekilmiş aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 - Kaolen sistemine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Aktivasyon öncesi tozların 10µm üzerinde ve keskin köşeli tanelerin ağırlıkta olduğu görülmektedir. Mekanik aktivasyon sonrası tane boyutunun 10 µm altına düştüğü ve mikron-altı tanelerin aglomera olarak oluşturdukları taneler görülmektedir.



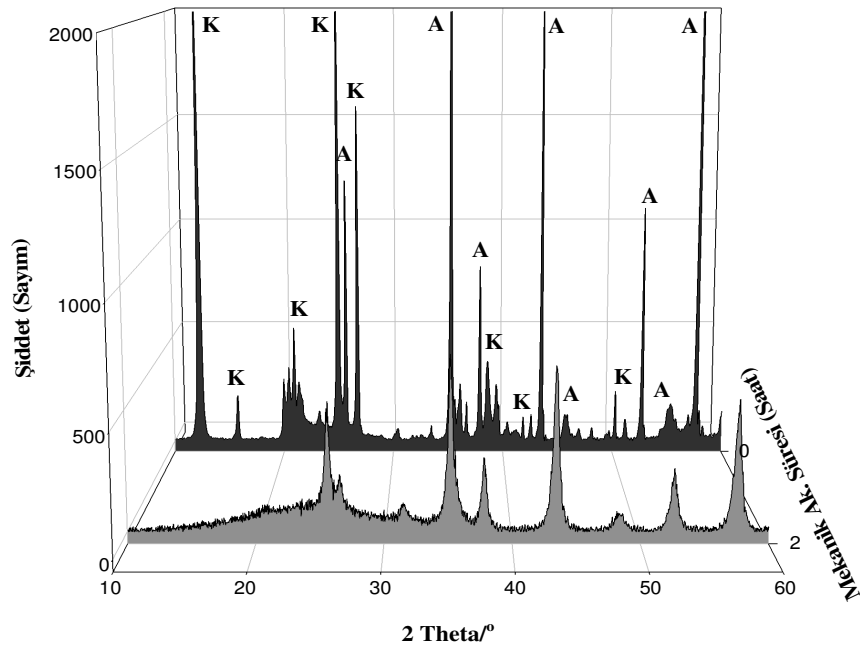
Şekil 5.1. Aktive Edilmemiş Al_2O_3 - Kaolen sistemine ait (a) 500 (b) 1000 büyütmeli SEM görüntüleri



Şekil 5.2. Aktive Edilmiş Al_2O_3 - Kaolen sistemine ait (a) 500 (b) 1000 büyütme SEM görüntüleri

5.3. Mekanik olarak aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 – Kaolen tozların XRD analizleri

Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş Alumina-Kaolen karışımlarının X-ışınları difraksiyon paternleri Şekil 5.3'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Aktive edilmemiş toz karışımının difraksiyon piklerinde alumina ve kaolen fazları görülürken, 2 saatlik mekanik aktivasyon işleminden sonra bu fazların pik şiddetlerinde önemli miktarlarda azalma gözlenmektedir. Bunun nedeni, mekanik aktivasyona bağlı olarak yapıda meydana gelen yoğun bozunma ve kısmi amorflaşmadır.

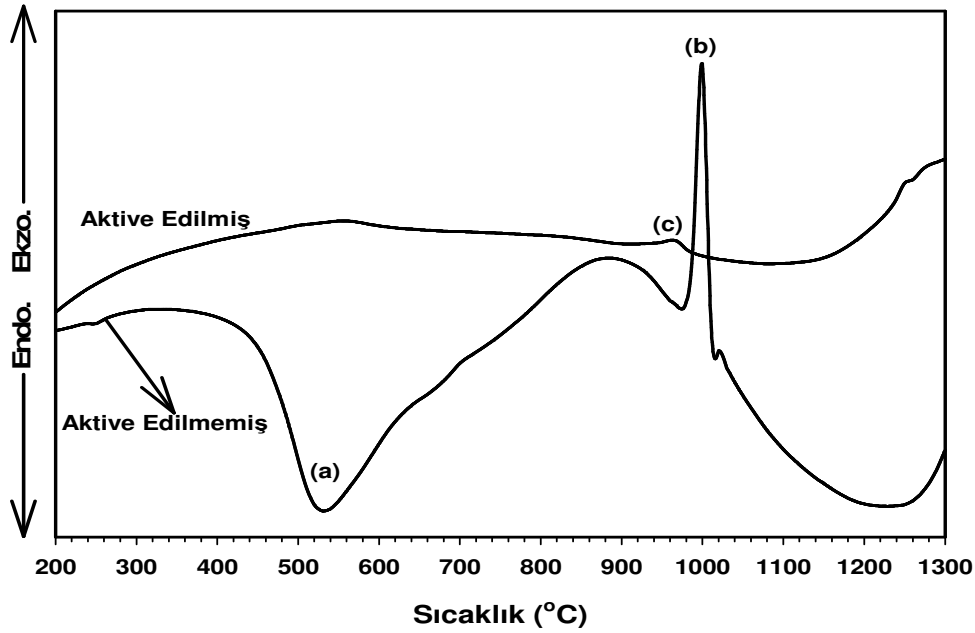


Şekil 5.3. Mekanik aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 -Kaolen karışımının karşılaştırmalı XRD paternleri [K:Kaolen, A: Alumina]

XRD analizlerinden elde edilen sonuçlardan 4.1 nolu eşitlik yardımıyla karışımı oluşturan alumina ve kaolen tozlarının her biri için % amorflaşma derecesi hesaplanmıştır. Her bir amorflaşma derecesi hesaplanırken literatürde [3] ifade edildiği gibi en şiddetli 6 pik göz önüne alınmıştır. Bu durumda, aluminanın % Amorflaşma miktarı yaklaşık olarak %70 olarak hesaplanırken, kaolenin ki ise yaklaşık olarak % 95 olarak hesaplanmıştır.

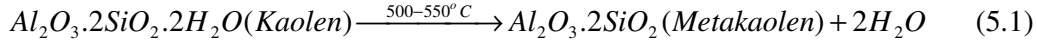
5.4. Mekanik olarak aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 – Kaolen tozların DTA analizleri

Şekil 5.4.'de aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 – Kaolen Tozlarının DTA analizleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilde aktive edilmemiş karışımın analizinde $525^{\circ}C$ 'de metakaolen oluşumundan kaynaklanan bir endotermik (a) bir pik ile yaklaşık $1000^{\circ}C$ 'de mullit oluşumundan kaynaklanan bir ekzotermik (b) pik görülmektedir. Aktive edilmiş karışımın analizinde ise metakaolenin oluşumundan kaynaklanan herhangi endotermik bir pike rastlanmazken, mullite oluşumunu gösteren ekzotermik (c) reaksiyon sıcaklığının $960^{\circ}C$ 'ta düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca $1250^{\circ}C$ 'de ikincil mullit oluşumunu gösteren bir ekzotermik pik görülmektedir.

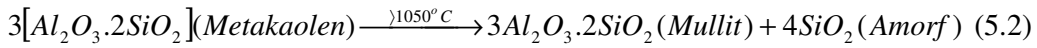


Şekil 5.4. Aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 – Kaolen Tozlarının karşılaştırmalı DTA analizleri

Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada [30], kaolenin ısıtıldığında yaklaşık olarak 100°C'ın üzerinde fiziksel olarak absorbladığı suyu kaybettiğini ve daha sonra 500-550°C aralığında dehidratasyona uğrayarak metakaolene (5.1) reak. dönüştüğünü ifade etmişlerdir.



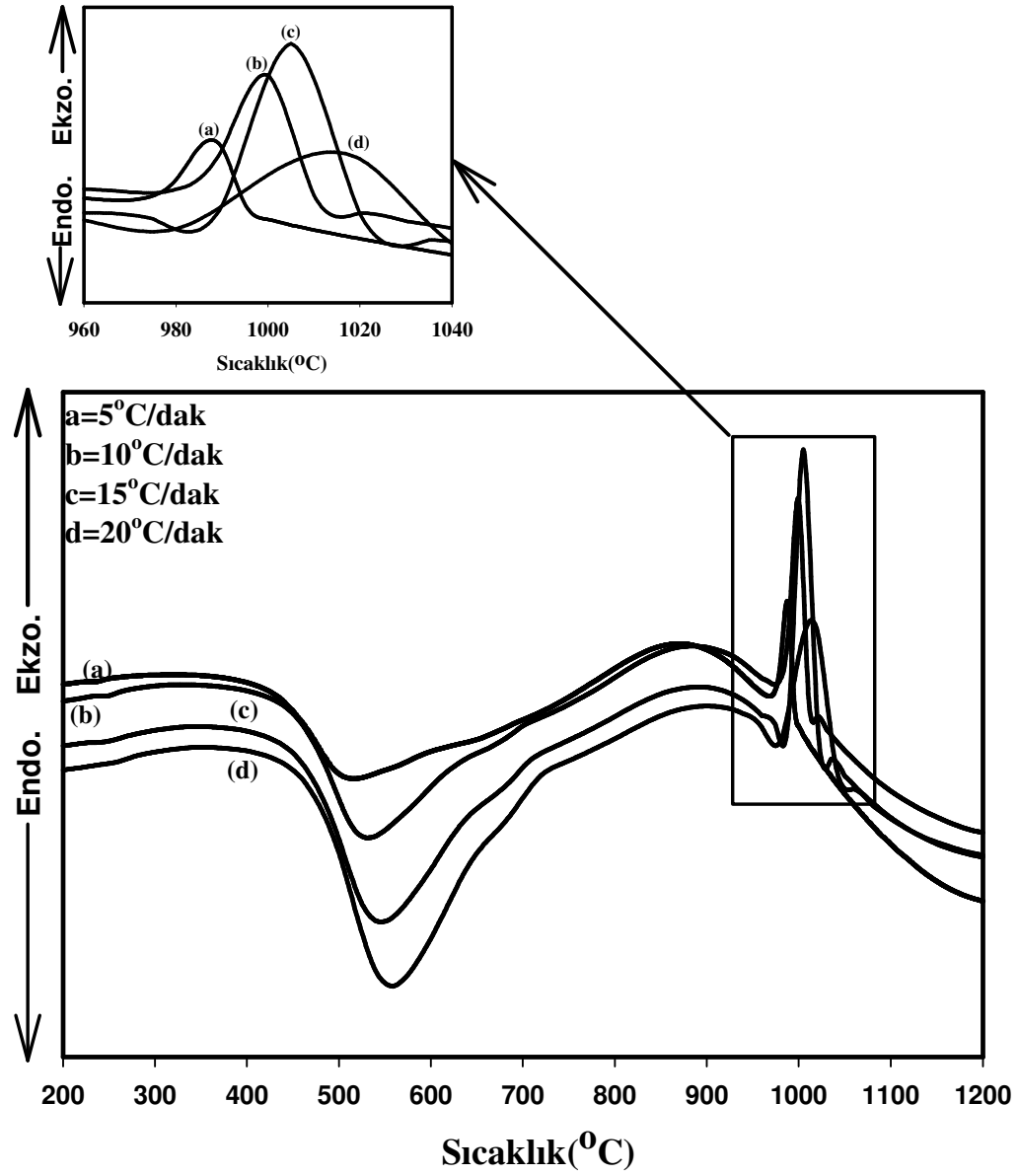
Bu araştırmacılar, malzemenin ısıtmaya devam edildiğinde ise yaklaşık olarak 1050°C'nin üzerinde kaolenin mullite 5.2 nolu reaksiyona göre dönüştüğünü belirtmişlerdir.



Chen ve arkadaşları [30] Kaolen - Alumina sistemi üzerine yaptıkları çalışmada reaksiyona girmemiş serbest alüminanın birincil mullit oluşumuna etkisinin olmadığı ve homojeniteyi düşürdüğünü belirtmişlerdir. Yine aynı araştırmacılar ikincil mullit oluşumunun 1300°C üzerinde meydana geldiğini ve alumina ilavesi ile ikincil mullitin kristallenme miktarının arttığını ifade etmişlerdir. Çalışmamızda mekanik aktivasyonla ikincil mullit oluşumu ~ 1250°C 'ye kadar düşürülmüştür.(Şekil.5.4.)

5.5. DTA analizleri kullanılarak mekanik olarak aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al₂O₃ – Kaolen tozlarından mullit fazının kristallenme kinetiği

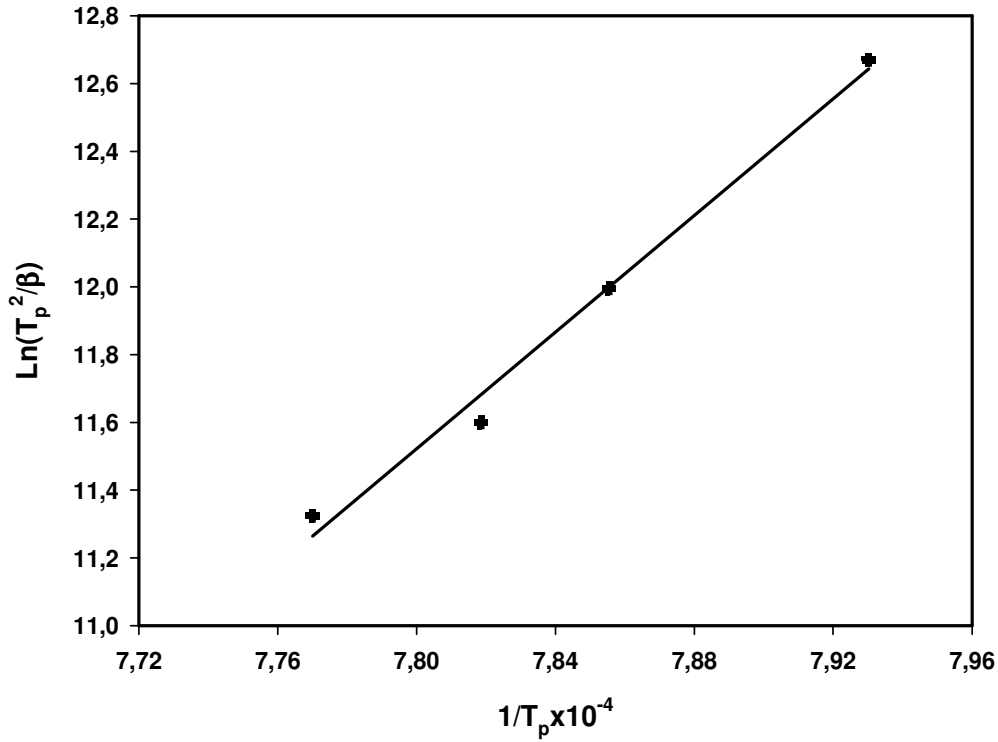
Şekil 5.5'de Mekanik olarak aktive edilmemiş Al₂O₃-Kaolen tozlarının farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri görülmektedir. Ayrıca, DTA analizlerinden elde edilen farklı ısıtma hızlarında elde edilen mullit oluşum sıcaklıkları Tablo 5.1'de verilmiştir. Elde edilen pik sıcaklıkları ile çizilen $[\ln(T_p^2/\beta)-1/T_p]$ (Şekil 5.6) diyagramlarından elde edilen mullitin kristallenme sıcaklığı yine Tablo 5.1'de verilmiştir.



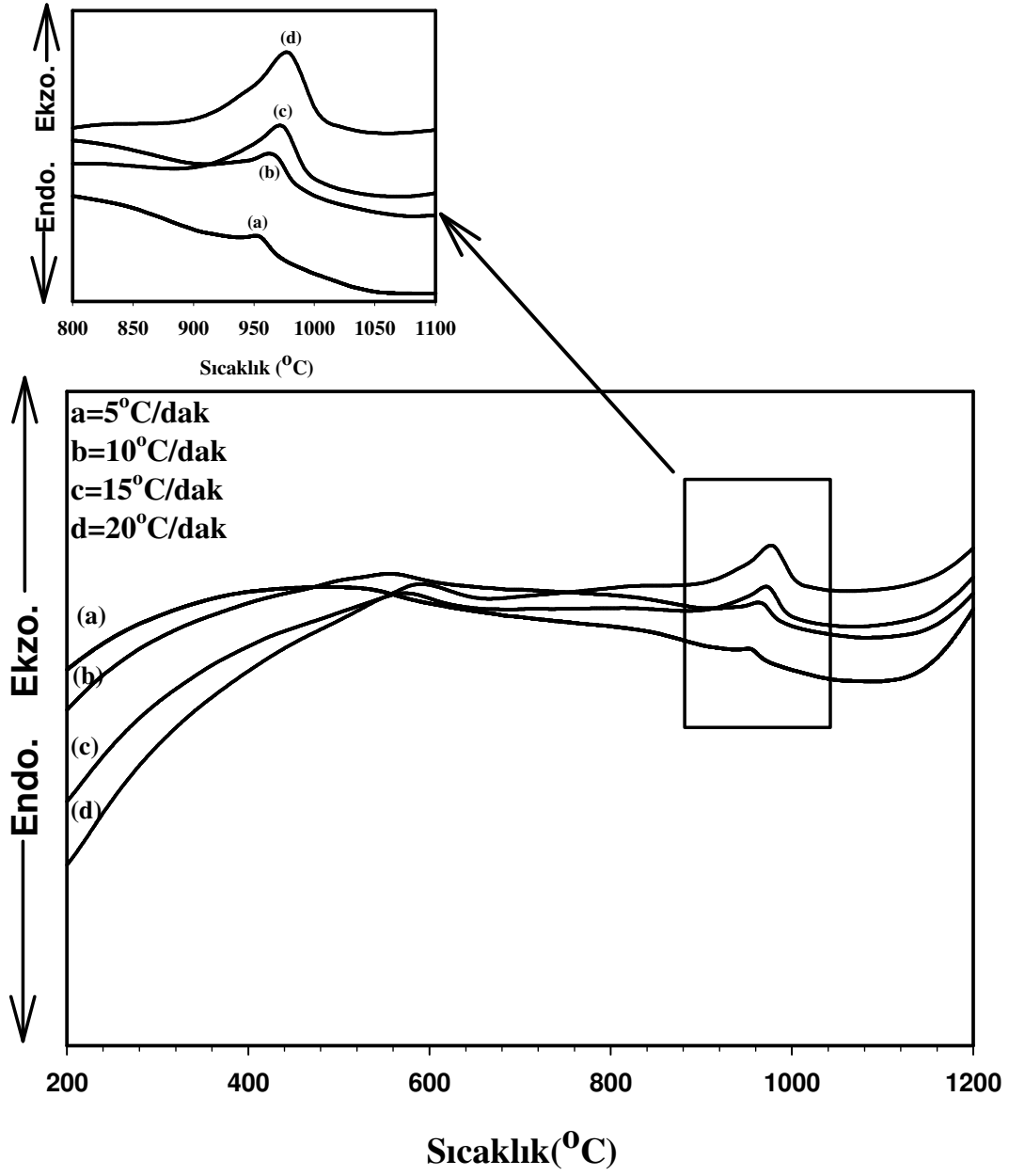
Şekil 5.5. Mekanik Olarak Aktive Edilmemiş Al_2O_3 -Kaolen Karışımının Farklı Isıtma Hızlarındaki DTA Eğrileri

Tablo 5.1. DTA Eğrilerinden Elde Edilen Pik Sıcaklıkları ve Kristallenme Aktivasyon Enerjisi

Isıtma Hızı (β)	Pik Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Mullit Kristallenme Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
5	988	1115
10	1000	
15	1006	
20	1017	

Şekil 5.6. Mekanik Olarak Aktive Edilmemiş Al_2O_3 -Kaolen Karışımı için $\ln(T_p^2/\beta)$ - $1/T_p$ Eğrisi

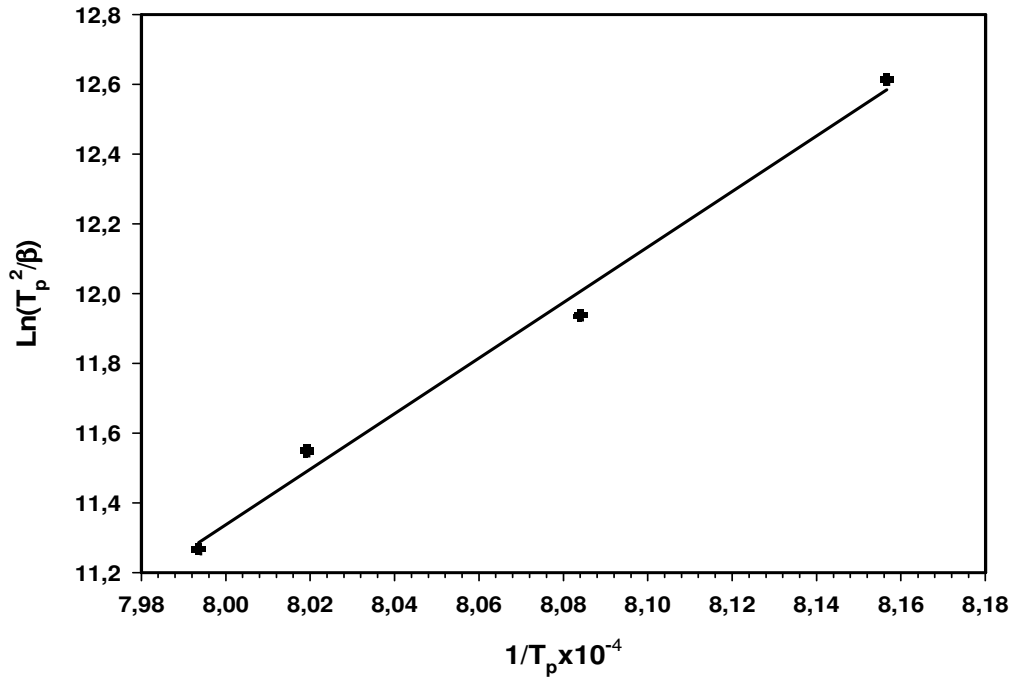
Şekil 5.8'de Mekanik olarak aktive edilmiş Al_2O_3 -Kaolen tozlarının farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri görülmektedir. Ayrıca, DTA analizlerinden elde edilen farklı ısıtma hızlarında elde edilen mullit oluşum sıcaklıkları Tablo 5.2'de verilmiştir. Elde edilen pik sıcaklıkları ile çizilen $[\ln(T_p^2/\beta)-1/T_p]$ (Şekil 5.8) diyagramlarından elde edilen mullitin kristallenme sıcaklığı yine Tablo 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.7. Mekanik Olarak Aktive Edilmiş Al_2O_3 -Kaolin Karışımının Farklı Isıtma Hızlarındaki DTA Eğrileri

Tablo 5.2. DTA Eğrilerinden Elde Edilen Pik Sıcaklıkları ve Kristallenme Aktivasyon Enerjisi

Isıtma Hızı (β)	Pik Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Mullit Kristallenme Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
5	953	499
10	964	
15	974	
20	978	

Şekil 5.8. Mekanik Olarak Aktive Edilmemiş Al_2O_3 -Kaolen Karışımı için $\ln(T_p^2/\beta)$ - $1/T_p$ Eğrisi

Chen ve arkadaşları saf kaolen sistemindeki mullit dönüşümünü incelemişler ve yaptıkları çalışmada mullit kristallenme aktivasyon enerjisini noneisotermal yöntem ile 1182 kJ/mol olarak hesaplamışlardır [30]. Chen ve arkadaşları yaptıkları bir başka

çalışmada Alumina ilavesinin Al_2O_3 - Kaolen sisteminde mullitin kristallenmesine bir etkisinin olmadığını ve hatta zorlaştırdığını ifade etmişlerdir.

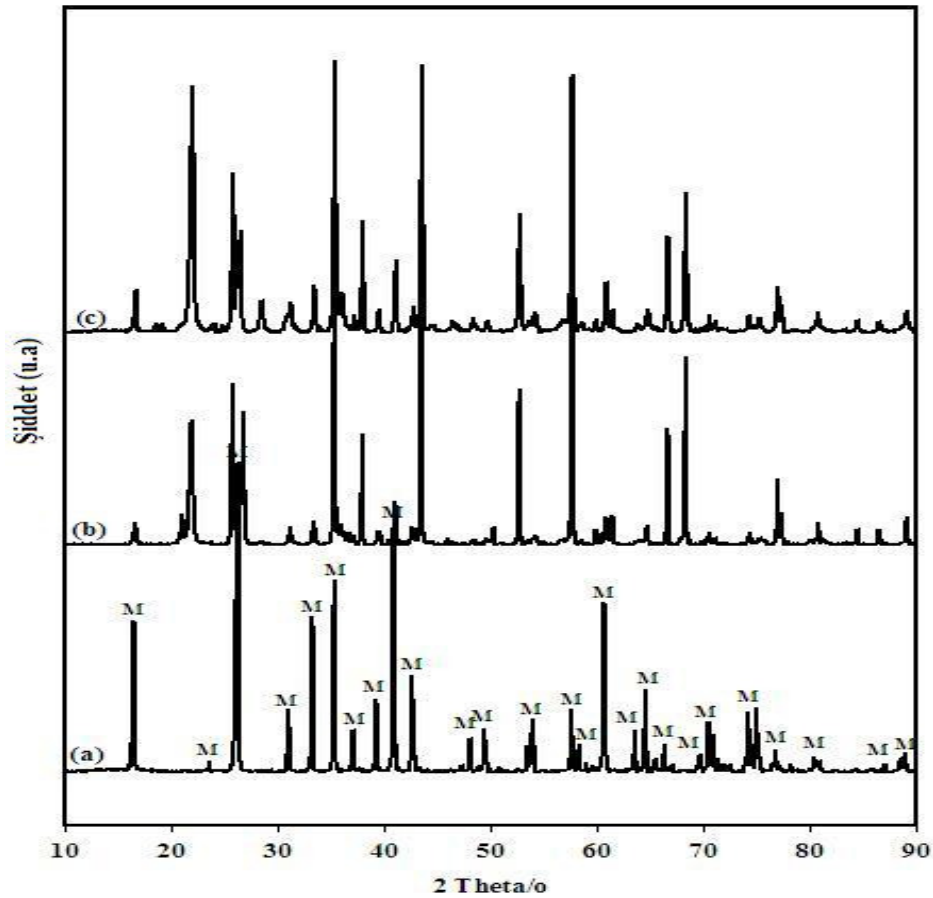
Yaptığımız çalışmada aktive edilmemiş Al_2O_3 - Kaolen sisteminde mullitin kristallenme aktivasyon enerjisi 1115 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu değer araştırmacıların sonuçları ile bir paralellik göstermektedir.

Behmanesh ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada mekanik aktivasyonun partikül boyutunu düşürdüğü belirtmişlerdir. Yine aynı araştırmacılar bazı durumlarda kimyasal reaksiyonların aktivasyon sırasında oluşabileceğini ve bazı durumlarda reaksiyon sıcaklıklarının düşürebileceğini vurgulamışlardır.

Çalışmamızda da görüleceği gibi aktive edilmiş Kaolen - Al_2O_3 sisteminde kaolenin parçalanarak metakaolen oluşumunu gösteren endotermik pike rastlanmamıştır. Dolayısıyla bu reaksiyonun aktivasyon sırasında oluştuğu düşünülebilir. Ayrıca mekanik aktivasyonla mullit oluşum reaksiyon sıcaklığının da düştüğü gözlenmiştir. Bununla beraber kaolene ilave edilen serbest alüminanın ilk mullitin kristallenmesi üzerine olan olumsuz etkisi ortadan kalkmıştır ve mullit kristallenmesi aktivasyon enerjisi 499 kJ/mol'e düşmüştür.

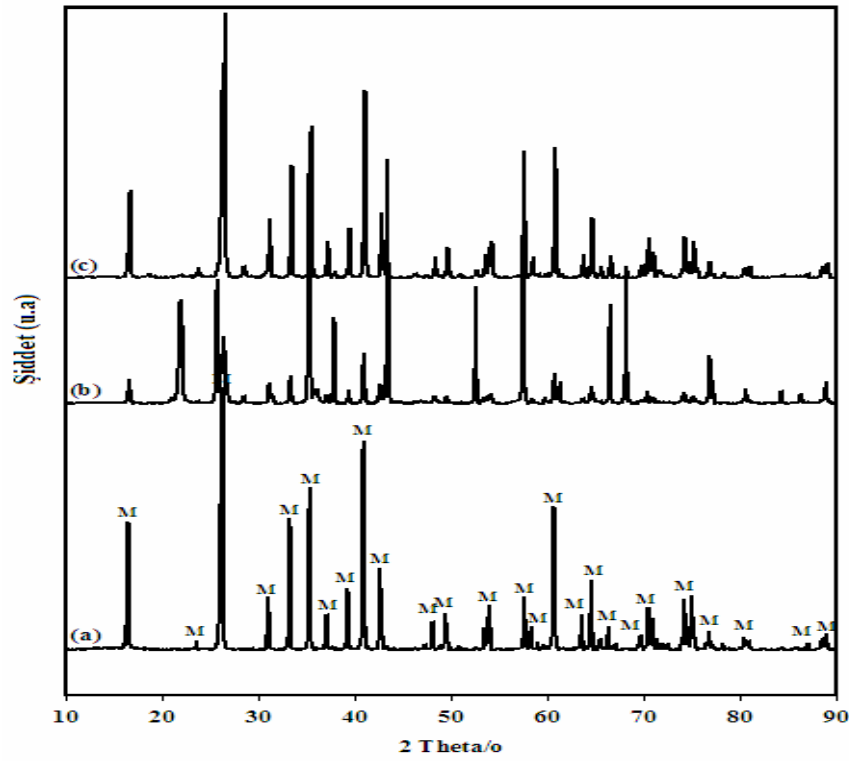
5.6. Sinterlenen Alumina – Kaolen sisteminin değişik sıcaklıklarda karşılaştırmalı analizi ikincil mullit oluşumu

Şekil 5.9 'da 1250 °C'de 2 saat kalsine edilmiş , aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Alumina - Kaolen tozları ve referans olarak alınan mullit tozuna ait karşılaştırmalı XRD paternleri verilmiştir. X - ışınları piklerine bakıldığında şiddetlerinde artış gözlenmektedir.



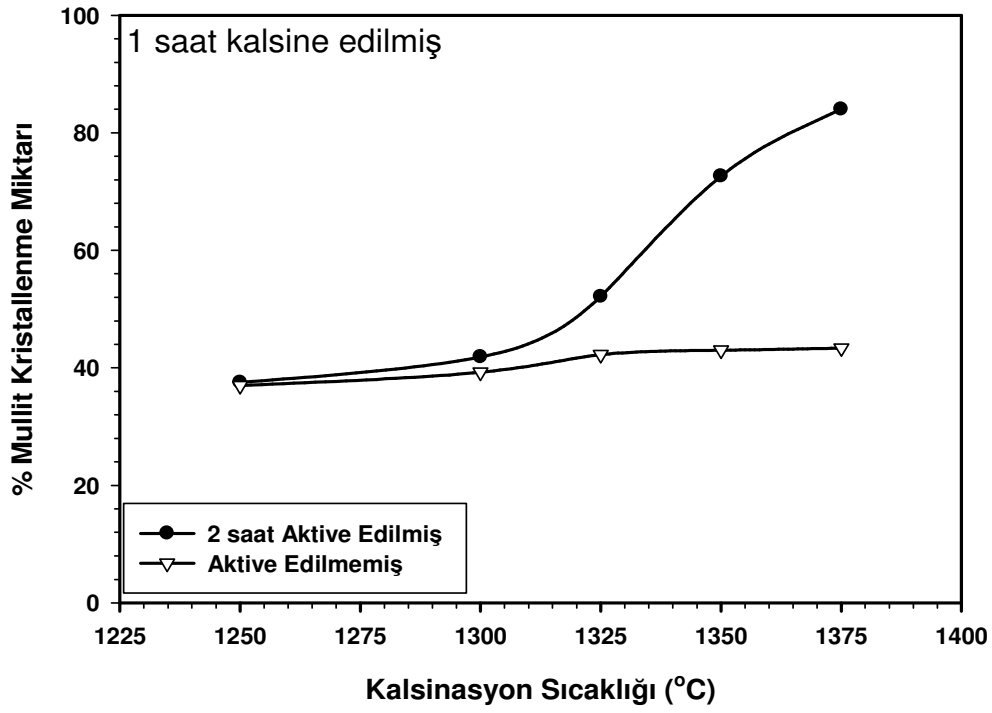
Şekil 5.9. Alumina-Kaolen sisteminde (a) Referans olarak seçilen Mullit(M) tozu ile 1250°C'de 2 saat kalsine edilmiş (b) aktive edilmemiş ve (c) aktive edilmiş tozların karşılaştırmalı XRD paternleri

Şekil 5.10 'da 1375 °C'de 2 saat kalsine edilmiş, aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Alumina - Kaolen tozları ve referans olarak alınan mullit tozuna ait karşılaştırmalı XRD paternleri verilmiştir. X - ışınları piklerine bakıldığında şiddetlerinde artış gözlenmektedir.

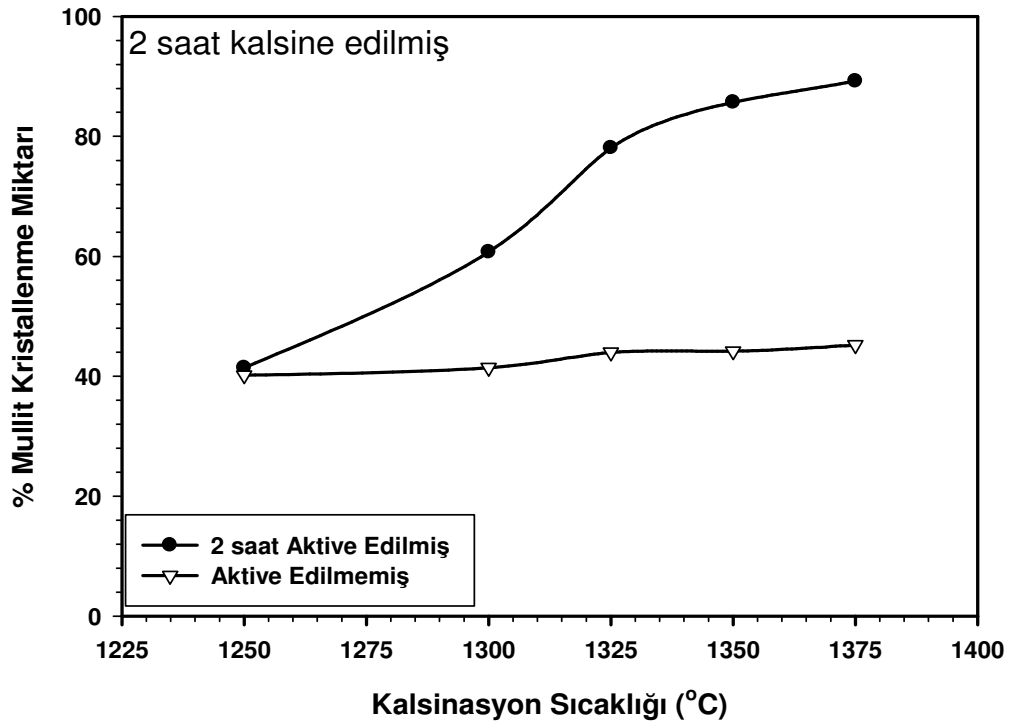


Şekil 5.10 Alumina-Kaolen sisteminde (a) Referans olarak seçilen Mullit(M) tozu ile 1375°C’de 2 saat kalsine edilmiş (b) aktive edilmemiş ve (c) mekanik aktive edilmiş tozların karşılaştırmalı XRD paternleri

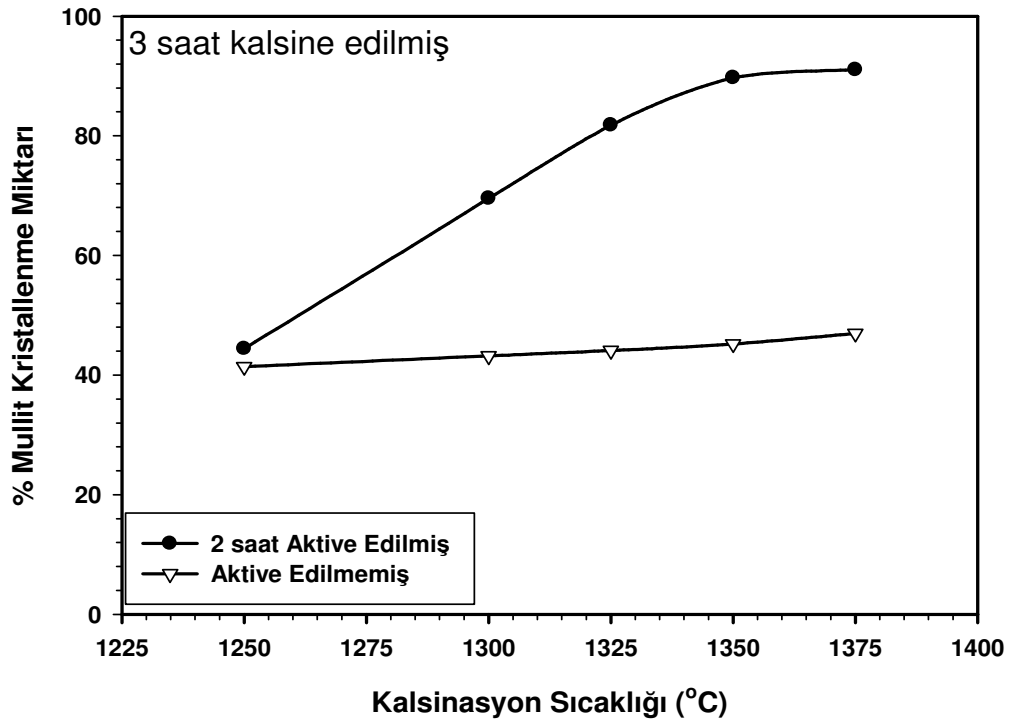
Şekil 5.11, Şekil 5.12, Şekil 5.13 ve Şekil 5.14’de sırasıyla 1, 2, 3 ve 5 saat kalsine edilmiş, aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 - Kaolen’e ait % mullit kristallenme miktarları verilmiştir.



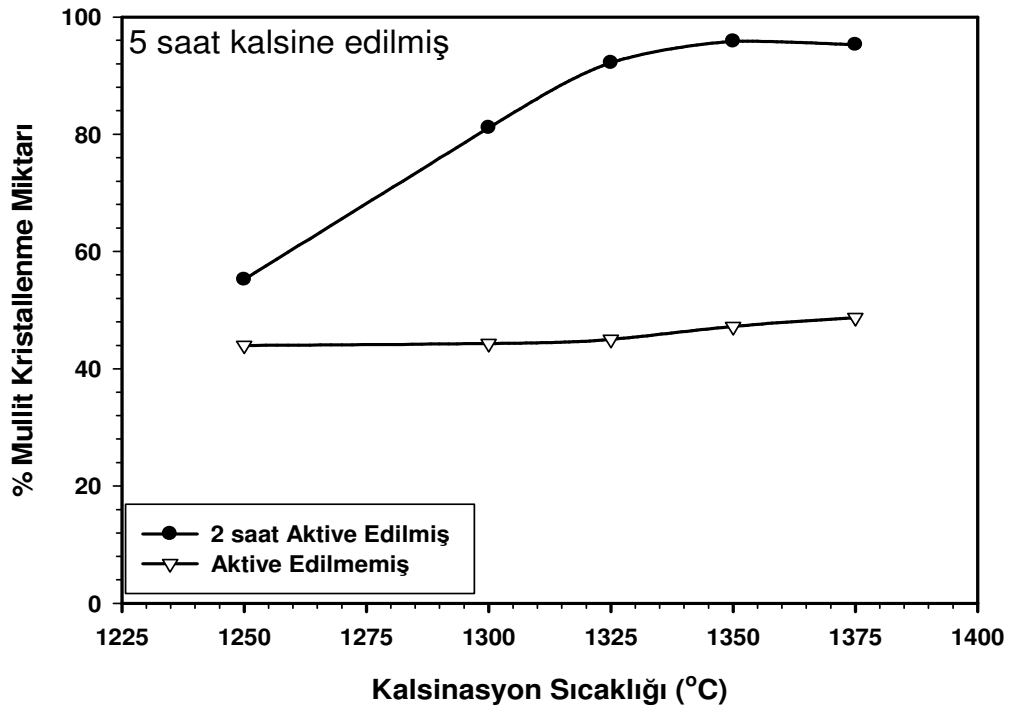
Şekil.5.11. 1 Saat kalsine edilmiş aktive edilmiş ve edilmemiş Al_2O_3 -Kaolen 'e ait % Mullit kristallenme miktarı.



Şekil.5.12. 2 Saat kalsine edilmiş aktive edilmiş ve edilmemiş Al_2O_3 -Kaolen 'e ait %Mullit kristallenme miktarı.



Şekil.5.13. 3 Saat kalsine edilmiş aktive edilmiş ve edilmemiş Al₂O₃-Kaolen 'e ait % Mullit kristallenme miktarı.



Şekil.5.14. 5 Saat kalsine edilmiş aktive edilmiş ve edilmemiş Al₂O₃-Kaolen 'e ait % Mullit kristallenme miktarı.

Chen ve arkadaşları alumina kaolen sisteminde 1300°C 'nin üzerinde olduğunu ve alumina ilavesinin ikincil mullit kristallerinin arttırdığını belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada; ikincil mullit miktarı 1500°C 'larda ve 6 saat sinterleme ile maksimum % 82 lere ulaşmışlardır. Bizim yapmış olduğumuz çalışmada mekanik aktivasyon ile ikincil mullit oluşumu ~ % 95 lik miktarlara ulaşmıştır [30].

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Kaolen-Alümina ve Kuvars-Alümina sistemlerinde yüksek sıcaklıklarda meydana gelen ve difüzyon kontrollü bir reaksiyon olan mullit oluşumuna mekanik aktivasyonun etkisi incelenmiştir. Mekanik aktivasyon işlemi minerallerin ve cevherlerin reaksiyona girme kabiliyetlerinde artışa neden olmaktadır. Bu artışın temel nedeni ise kristal yapısında meydana gelen bozunma yani amorflaşmadır. Bu çalışmada Alümina – Kaolen ve Alümina – Kuvars karışımları 2 saat süreyle aktive edildikten sonra 5, 10, 15 ve 20 °C/dak. farklı ısıtma hızlarında (TG/DTA) termal analiz yapılmış, 1250, 1300, 1325, 1350 ve 1375 °C 'de ısıtılma tabii tutulan numunelerin XRD analizi yapılmıştır. Yapılan çalışmalardan aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir.

1. Alümina – Kaolen sisteminde SEM görüntülerinde; Aktivasyon öncesi tozların 10µm üzerinde ve keskin köşeli tanelerin ağırlıkta olduğu görülmektedir. Mekanik aktivasyon sonrası tane boyutunun 10µm altına düştüğü ve mikron-altı tanelerin aglomera olarak oluşturdukları taneler görülmektedir.

2. Alümina – Kaolen ve Alümina- Kuvars sistemlerinin her ikisinde de aktive edilmemiş toz karışımının difraksiyon piklerinde alümina ve kaolen fazları görülürken, 2 saatlik mekanik aktivasyon işleminden sonra bu fazların pik şiddetlerinde önemli miktarlarda azalma gözlenmektedir. Bunun nedeni, mekanik aktivasyona bağlı olarak yapıda meydana gelen yoğun bozunma ve kısmi amorflaşmadır. Alümina-Kaolen sisteminde; alüminanın ve kaolenin amorflaşma %'si sırasıyla; %70 ve %95 olarak hesaplanmıştır.

3. Aktive edilmemiş karışımın analizinde 525°C'de metakaolen oluşumundan kaynaklanan bir endotermik bir pik ile yaklaşık 1000°C'de mullit oluşumundan kaynaklanan bir ekzotermik pik görülmüş, aktive edilmiş karışım analizinde ise metakaolenin oluşumundan kaynaklanan herhangi endotermik bir pike rastlanmazken, mullite oluşumunu gösteren ekzotermik reaksiyon sıcaklığının 960°C'ta düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca 1250° C' de ikincil mullit oluşumunu gösteren bir ekzotermik pik görülmektedir.

4. Alümina – Kaolen sisteminde mekanik aktivasyona tabi tutulmamış tozların aktivasyon enerjisi 1115 kJ/mol, mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlarda ise aktivasyon enerjisi 499 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

5. Çalışmada mekanik aktivasyon ile ikincil mullit oluşumu ~ %95 lik miktarlara ulaşılmıştır.

6. Sinterleme sıcaklığının artırılmasıyla mullit oluşum miktarında artış görülmüştür.

6.2. Öneriler

Benzer konularda çalışma yapacak araştırmacılara aşağıdaki öneriler sunulabilir:

1. Alümina ve kuvars gibi saf hammaddeler yerine daha düşük maliyetli doğal alümina ve silis kaynağı olan hammaddeler kullanılarak (kil, profillit vb.) mekanik aktivasyonun etkisi araştırılabilir.

2. Mekanik aktivasyon süresi arttırılıp veya azaltılarak sürenin etkisi çalışılabilir.

3. Çalışmada Al₂O₃ – Kaolen birlikte aktive edilmiştir, ayrı ayrı aktive edilerek mullit oluşumu üzerine etkisi incelenebilir.

4. Bu çalışmada kalsine edilmiş toz numuneler kullanılarak inceleme yapılmıştır. Toz numuneler yerine şekillendirilmiş (preslenmiş) numuneler kullanılarak yapılabilir.

KAYNAKLAR

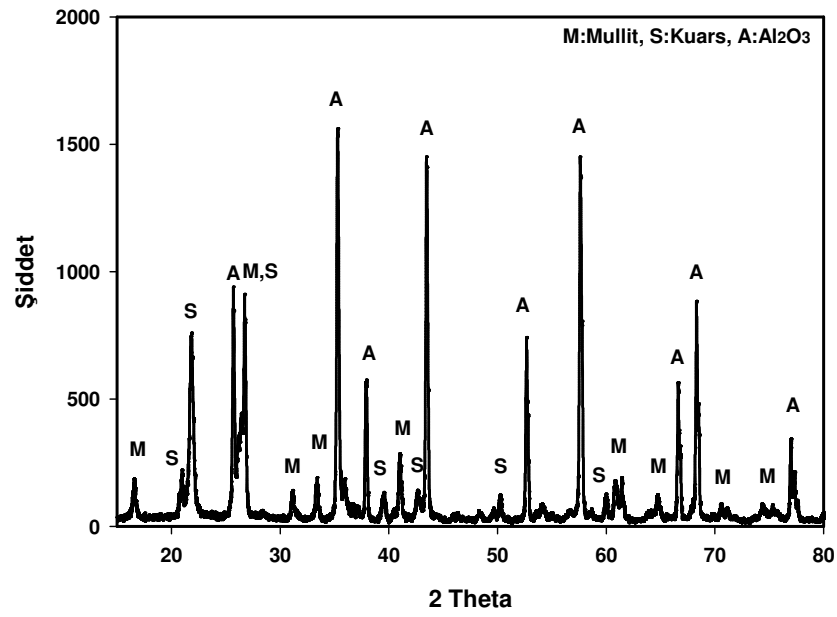
- [1] BAŞMAN, G., ATAR, E., KAYALIE, S., “Seramik Malzemelerin Aşınma Davranışı”, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Metalurji Dergisi, Sayı 127, 39, Aralık, 2001
- [2] KARA, F., Processing and Characterisations of Mullite Based Ceramics., Doktora Tezi., Cambridge Üniversitesi,1994.
- [3] BALAZ, P., Extractive Metallurgy of Activated Mineral, Elsevier Science B.V.,2000.
- [4] ÖZDEMİR, M., “Kaolen-Sepiyolit Katkılı Kordiyerit Üretimi”, A.K.Ü., Uşak Müh. Fak., Seramik Müh. Bölümü, Mezuniyet Tezi, Afyon, 2004.
- [5] HART, L. D. “History Of Alümina Chemicals”, Hart Associates 12 Shawbridge Lane Little Rock, AR 72212, Alümina Chemicals, Science and Tecnology Handbook, 3-6, The American Ceramics Society, İnc. Westerville, Ohio, 1990.
- [6] EMRULLAHOĞLU, Ö. F., ÇILHA, E., EMRULLAHOĞLU, S. B.; “Alümina SiC Seramik Kompozit Üretimi”, IV Uluslararası Toz Metalürjisi Sempozyumu, Sakarya, 18-22 Mayıs 2005.
- [7] KARA, M. “Alüminyum Oksitin Sürtünme ve Aşınma Davranışları”, Sakarya Üniversitesi., Yüksek Lisans Tezi, Eylül, 1998.
- [8] İPEK, M., “İki Farklı Yolla Üretilmiş Alumina-Zirkonya Kompozitlerin Sinterlenme Ve Kırılma Davranışlarının İncelenmesi”, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Mayıs, 2005.
- [9] WHITE, B. W., “Basic Science of Advenced Ceramics”, Handbook of Advanced Ceramics, Volume I, Metarials Science Metarials Resarch İnstitute, The Pennsylvanta State Üniversitesi, PA 16802, USA, 1990.
- [10] TAŞKIN, E., “Boksitten Alümina Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi”, Sakarya Üni. Fen Bilimleri, Yüksek Lisans Tezi, Eylül, 2005.

- [11] ALP, A., YILDIZ, K.,ve AYDIN, A.O., "Termal Analiz Yöntemleri" Metalurji Müh.Odası Dergisi, Cilt:21, No:108, 1997.
- [12] AKSAY , I.A., .PASK, J.A , "Stable and Metastable Equilibrium in the System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ", J.Am. Ceram.soc., 58 (11-12), 507-12 (1975).
- [13] WEFERS, K., "Nomenclature, Preparation and Properties of Aaluminum Oxides Oxide Hydroxides and Trihydroxides", Alümina Chemicals, Science and Tecnology Handbook, 13-20, Alcoa Tecnical Center, PA, 15069, 1990.
- [14] TOPLAN, H.Ö., "Kimyasal Yöntemle Üretilen Üretilen Düşük Voltaj Varistörlerinin Mkroyapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi", SAÜ Fen Bilimleri Doktora Tezi, 1998.
- [15] BİROL, B., SARIDERE, M.N., "Özel Alüminalar-2 Alüminyum Hidroksit Ve Aktif Alüminalar", Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri ve Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [16] Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak.Sanayii Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu.
- [17] SCHNEİDER, H., Foreword, Jouurnal of the European Ceramic Society, Vol.16,No.2, s99-100,1996.
- [18] Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu. Seramik –Refrakter- Cam Hammaddeleri ÇG Raporu Cilt- 3 Kuvars, Kuvarsit, Kuvars Kumu, Döküm Kumu
- [19] KINIKOĞLU, S., Mullit-Zirkonya Kompozitlerinin Reaksiyon Sinterlemesi Yöntemi ile Elde edilmesi ve SrO_2 İlavesinin Etkisi. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.1992.
- [20] OKADA, K., PASK, J.A., SCHNEİDER, H., Mullite and Mullite Ceramics, John Wiley and Sons,1994.
- [21] OKADA, K. and OTSUKA N., "Change in Chemical Composition of Mullite Formed from $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ Xerogels During the Formation Process", J. Am. Ceram. Soc. C245-C247, 1987.
- [22] KLUG, F.J., PROCHAZKA S., DOREMUS R.H., " $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ System in the Mullite Region", J.Am.Ceram.Soc.,70 [10], 750-59, 1987.
- [23] TROMANS, D., & MEECH J.A., Enhanced Dissolution of Minerals: Microtopography and Mechanical Activation, Minerals Engineering, Vol.12,No.6, 609–625, 1999.

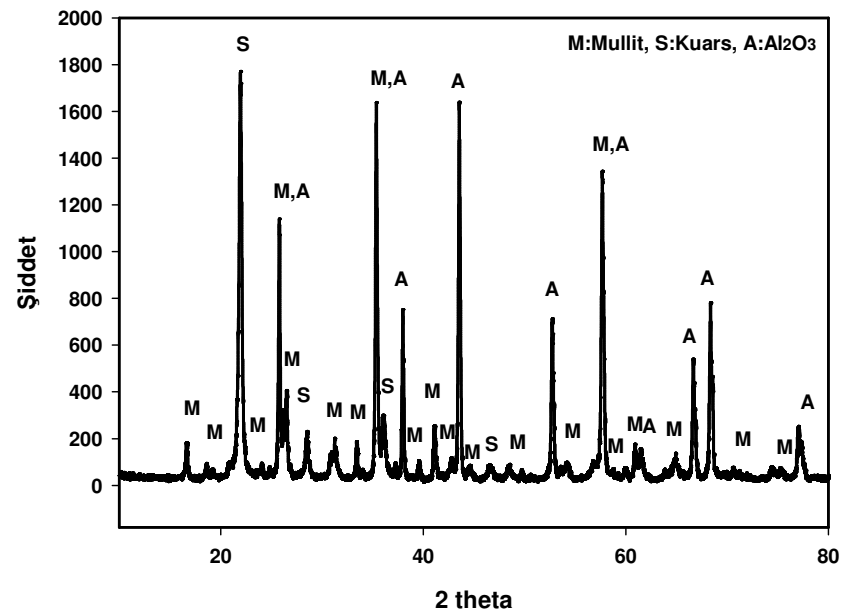
- [24] TROMAS, D. &MEECH J.A., Enhanced Dissolution of Minerals: Stored Energy, Amorphism and Mechanical Activation, Minerals Engineering, Vol.14,No.11, 1359–1377, 2001.
- [25] SMITH, F.,W.,Çeviren : KINIKOĞLU, G.,N.,”Malzeme Bilimi ve Mühendisliği “,Yıldız Teknik Üniversitesi ,pp.573-575, 2001
- [26] GÜNER,Y., ”Seramik”, pp. 34-35
- [28] ÖZKAN, O.T., KINIKOĞLU, S., TAŞAR, M.S. ”Seramik Hammaddelere Uygulanan Kimyasal Analiz ve Test Metodları “ TÜBİTAK Mam.
- [29] OKADA, K., KANEDA J., KAMESHİMA Y., YASUMORİ A.,TAKEİ T., “Crystallization Kinetics of Mullite from Polymeric Al₂O₃-SiO₂ Xerogels” Materials Letters, 57, 3155-3159, 2003.
- [30] CHEN, Y. F., WANG M. C., HON M. H . J., Euro. Ceram. Soc. , Vol.24, 2389–2397, 2004.

EKLER

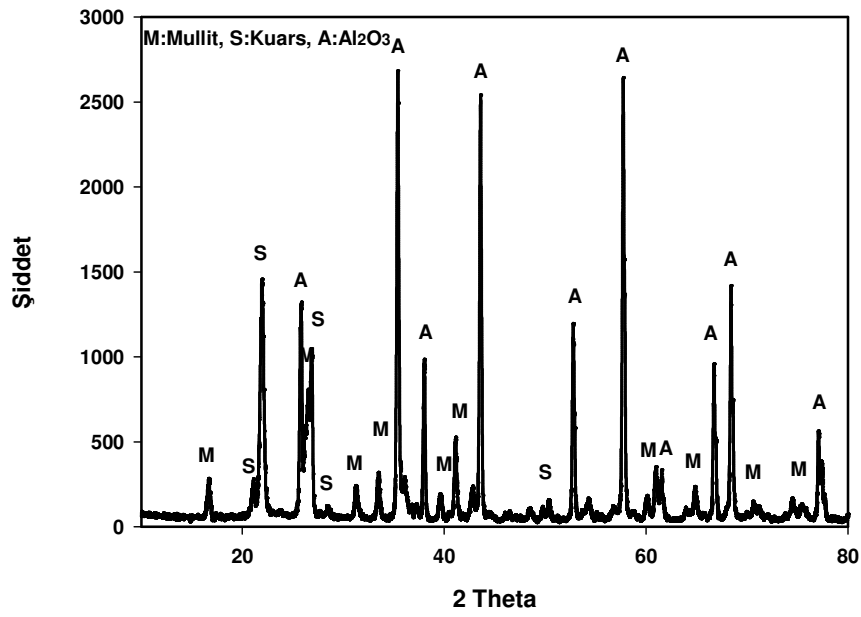
EK A 1250, 1300, 1325, 1350 ve 1375 °C' de 1, 2, 3, ve 5 saat sinterlenmiş numunelere ait Xrd analizleri verilmiştir.



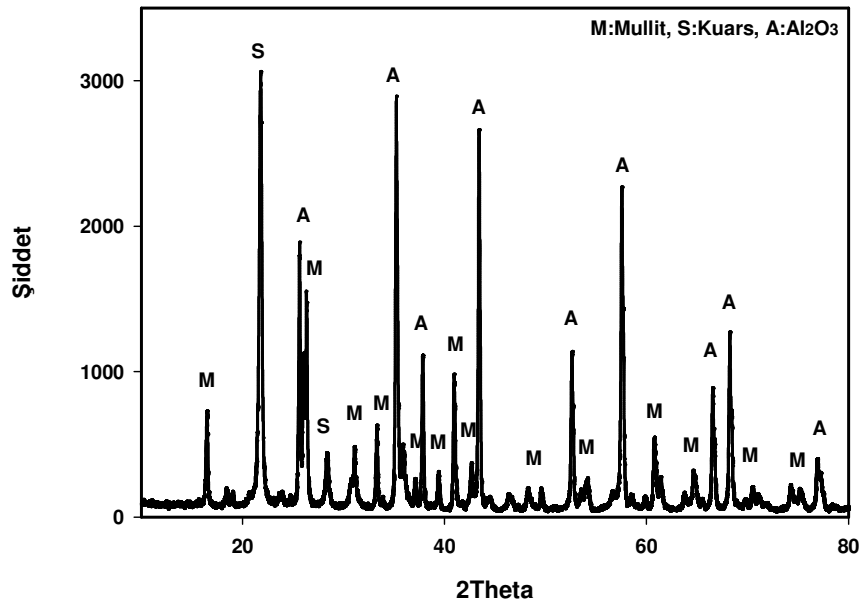
Şekil A.1. 1250°C 'de 1 saat sinterlenmiş Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



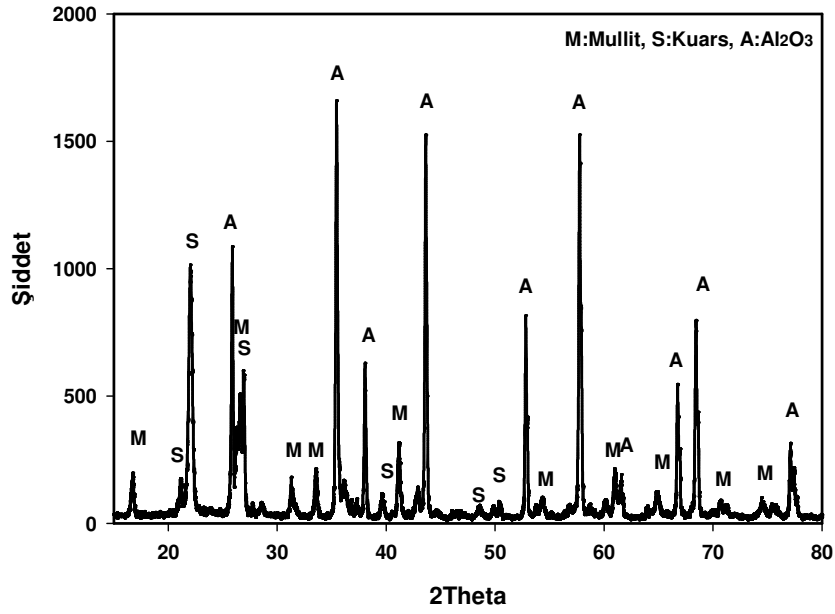
Şekil A.2. 1250°C 'de 1 saat sinterlenmiş Aktive Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



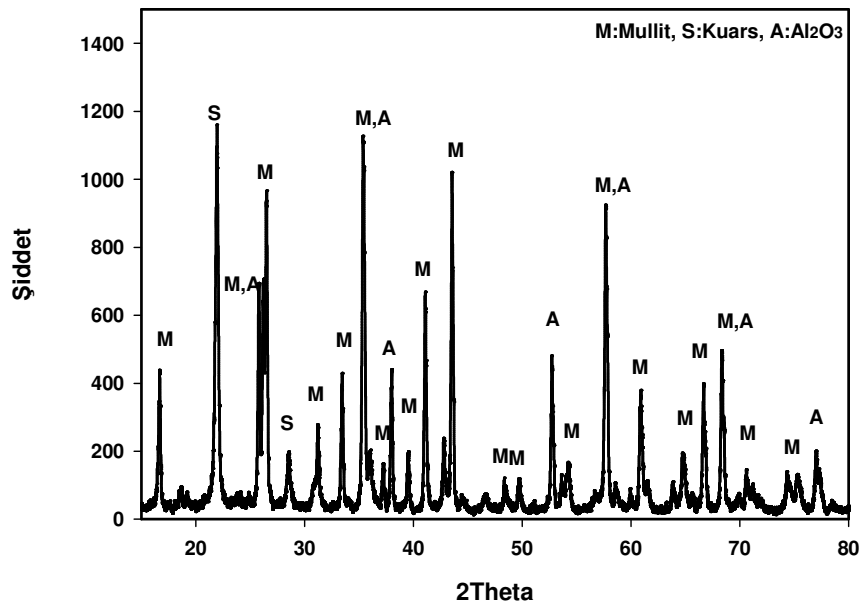
Şekil A.3. 1300°C 'de 1 saat sinterlenmiş Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



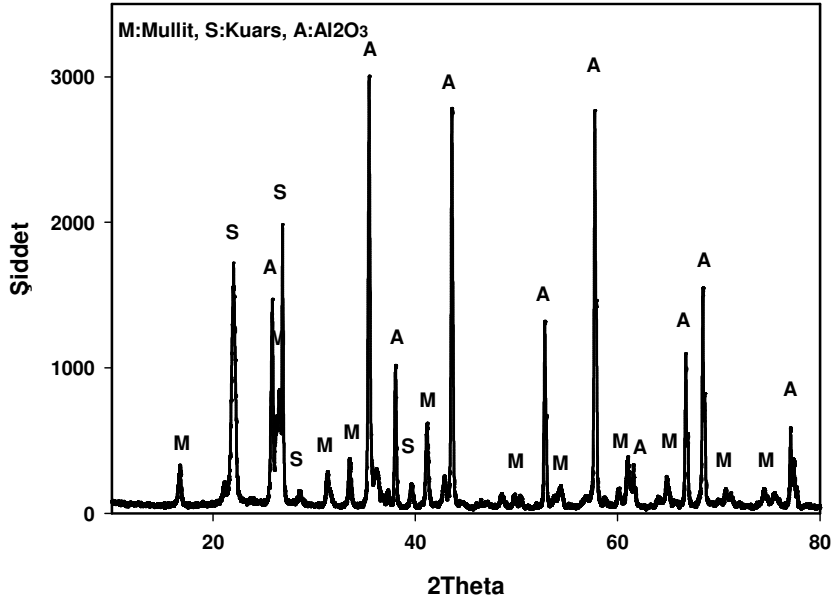
Şekil A.4. 1300°C 'de 1 saat sinterlenmiş Aktive Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



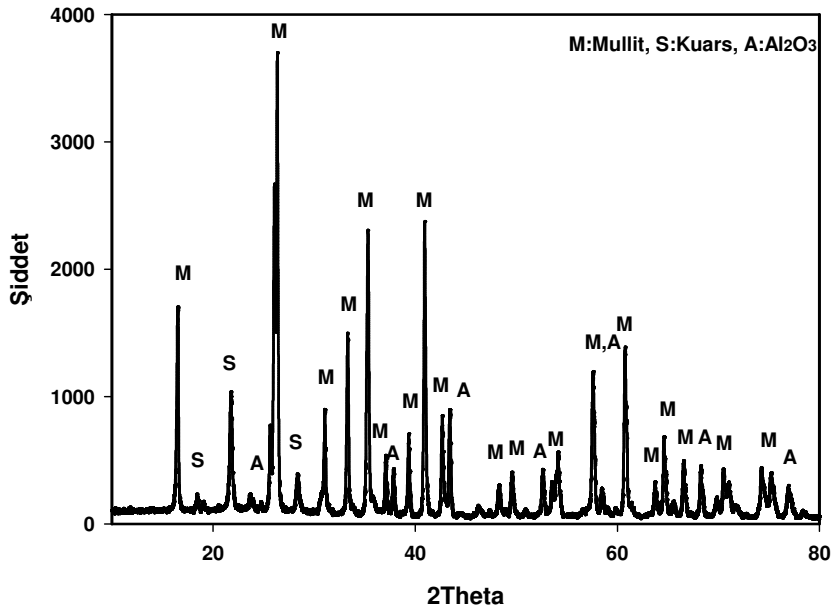
Şekil A.5. 1325 °C 'de 1 saat sinterlenmiş Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



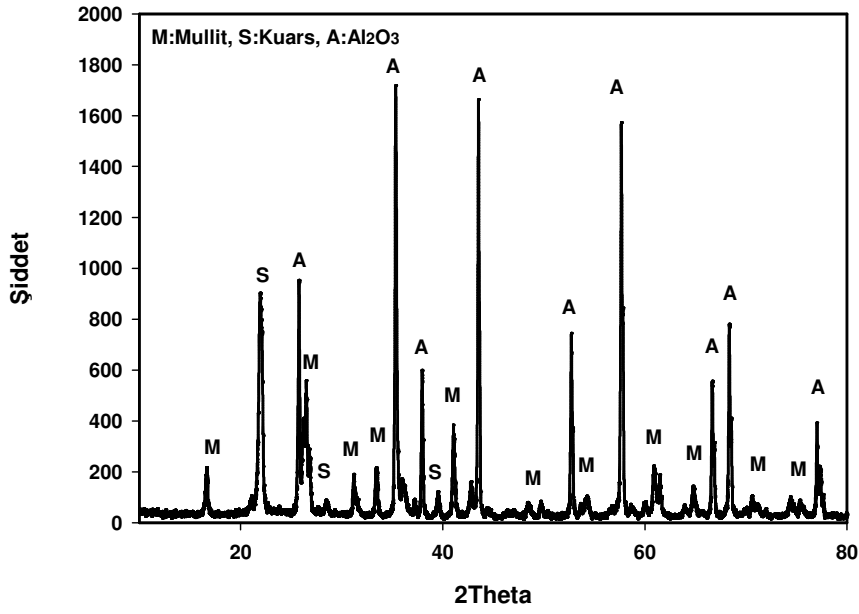
Şekil A.6. 1325 °C 'de 1 saat sinterlenmiş Aktive Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



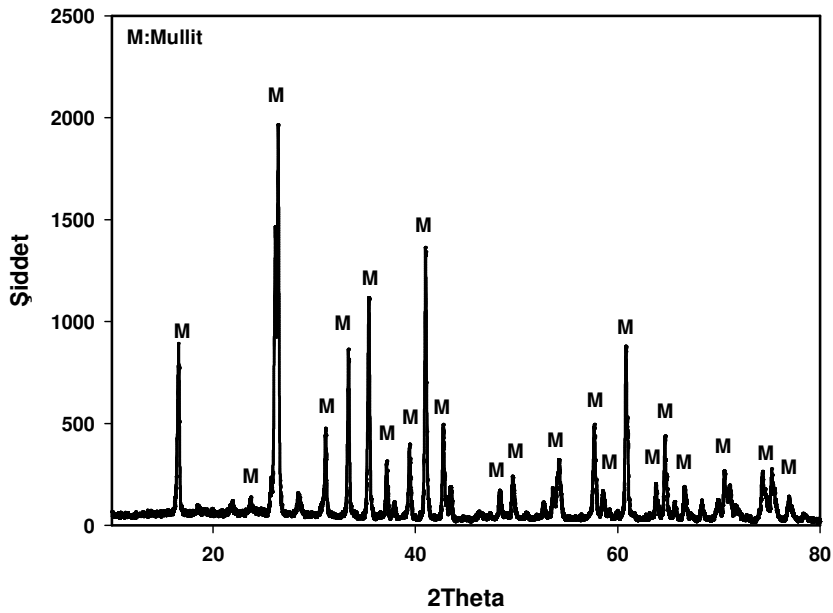
Şekil A.7. 1350°C 'de 1 saat sinterlenmiş Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



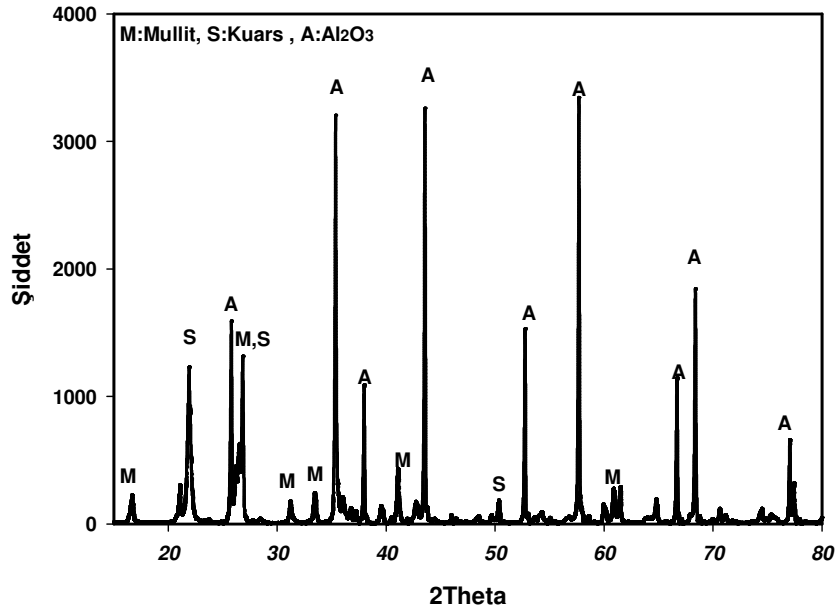
Şekil A.8. 1350°C 'de 1 saat sinterlenmiş Aktive Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



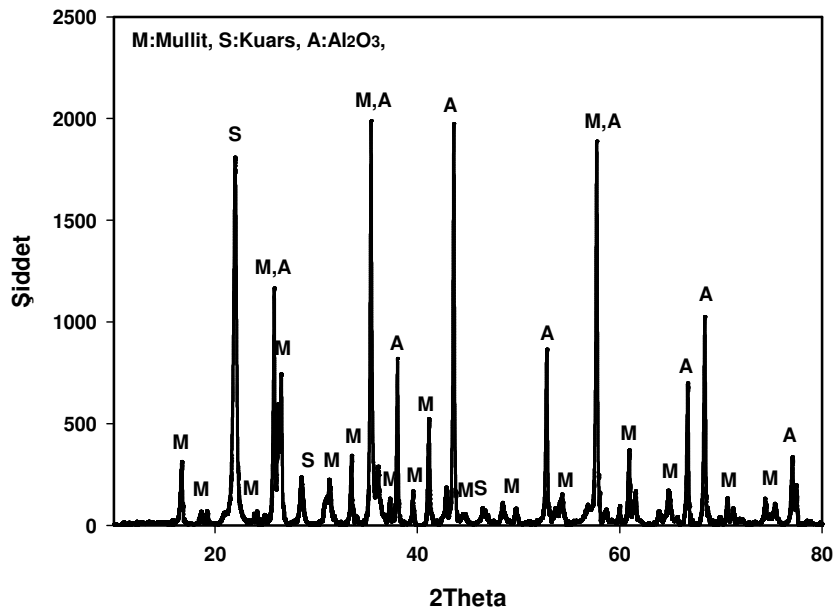
Şekil A.9. 1375°C 'de 1 saat sinterlenmiş Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



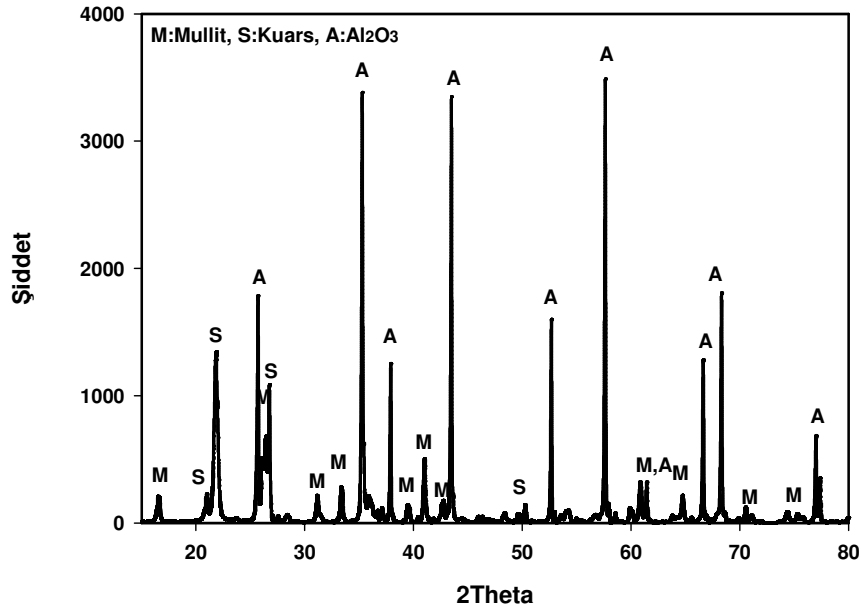
Şekil A.10. 1375°C 'de 1 saat sinterlenmiş Aktive Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



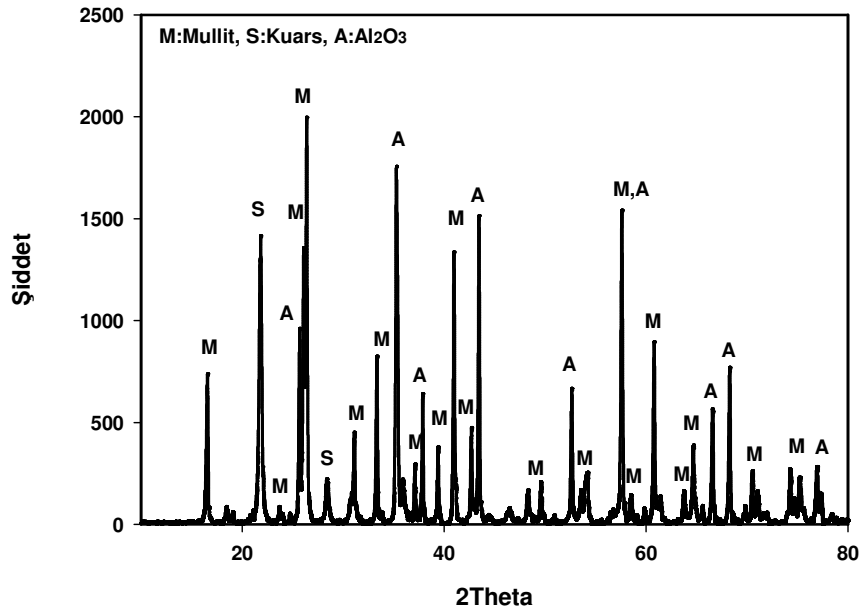
Şekil A.11. 1250°C 'de 2 saat sinterlenmiş Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



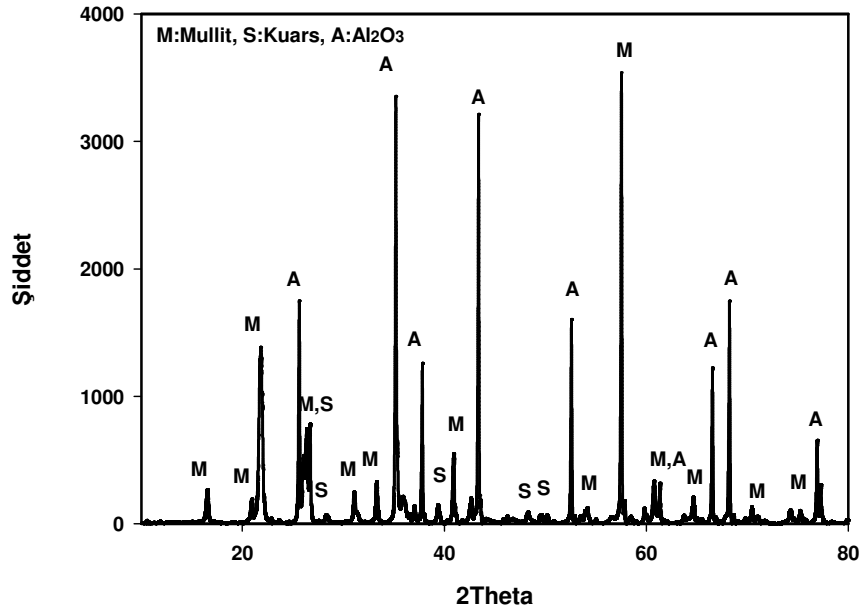
Şekil A.12. 1250°C 'de 2 saat sinterlenmiş Aktive Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



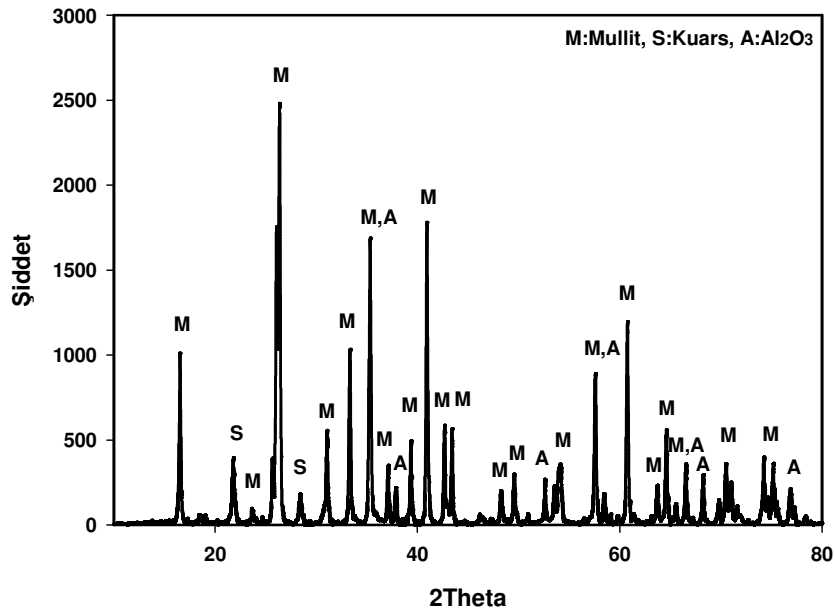
Şekil A.13. 1300°C 'de 2 saat sinterlenmiş Al_2O_3 -Kaolen'e ait XRD analizi



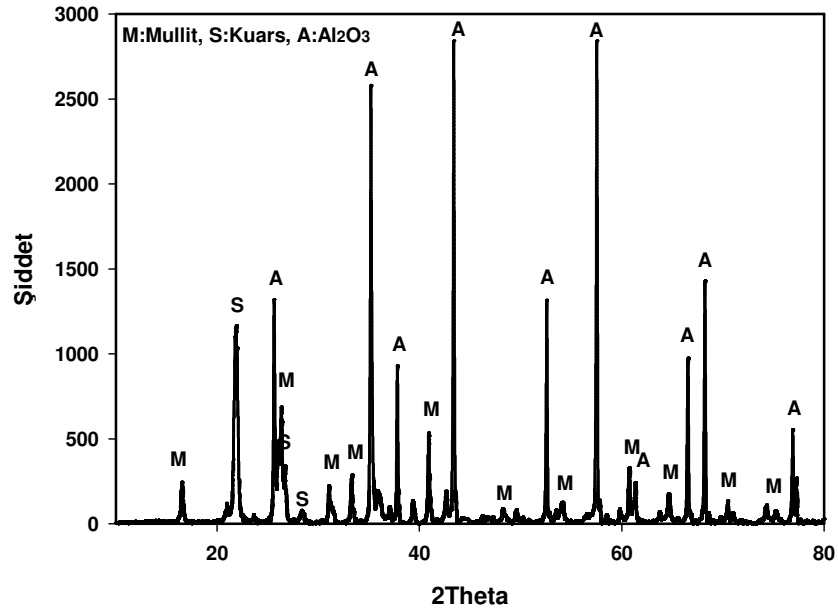
Şekil A.14. 1300°C 'de 2 saat sinterlenmiş Aktive Al_2O_3 -Kaolen'e ait XRD analizi



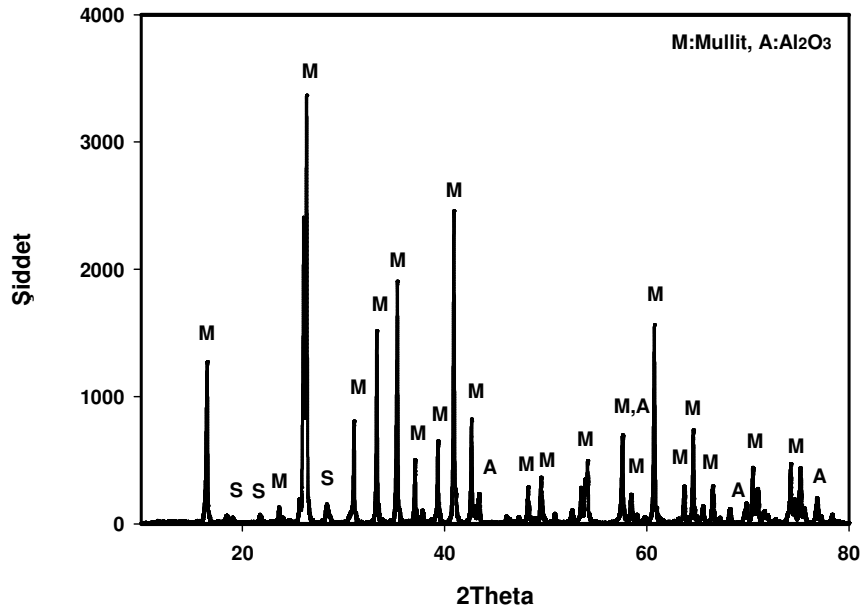
Şekil A.15. 1325°C 'de 2 saat sinterlenmiş Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



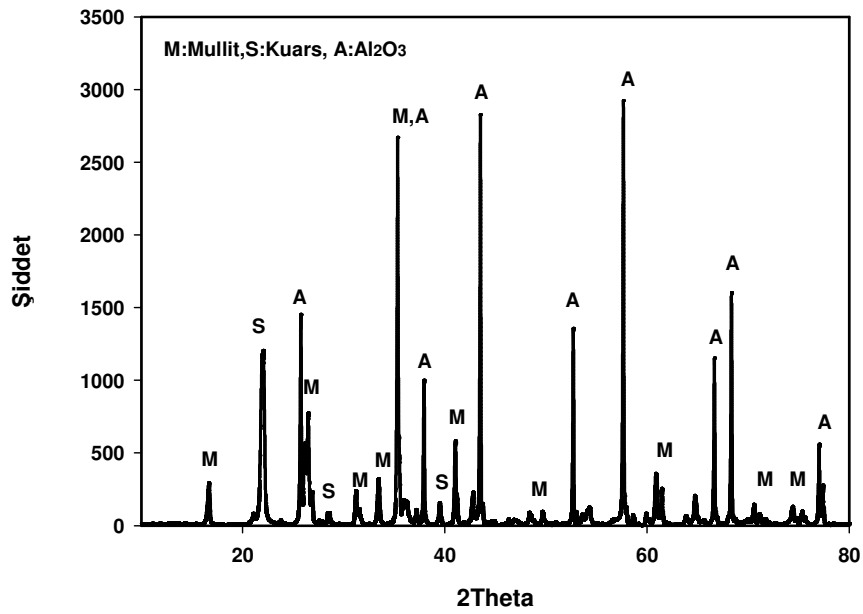
Şekil A.16. 1325°C 'de 2 saat sinterlenmiş Aktive Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



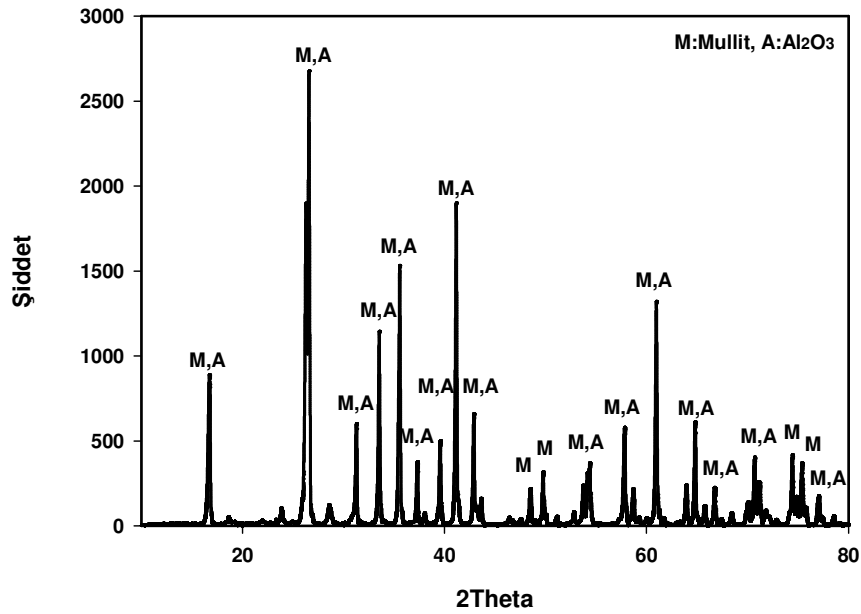
Şekil A.17. 1350°C 'de 2 saat sinterlenmiş Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



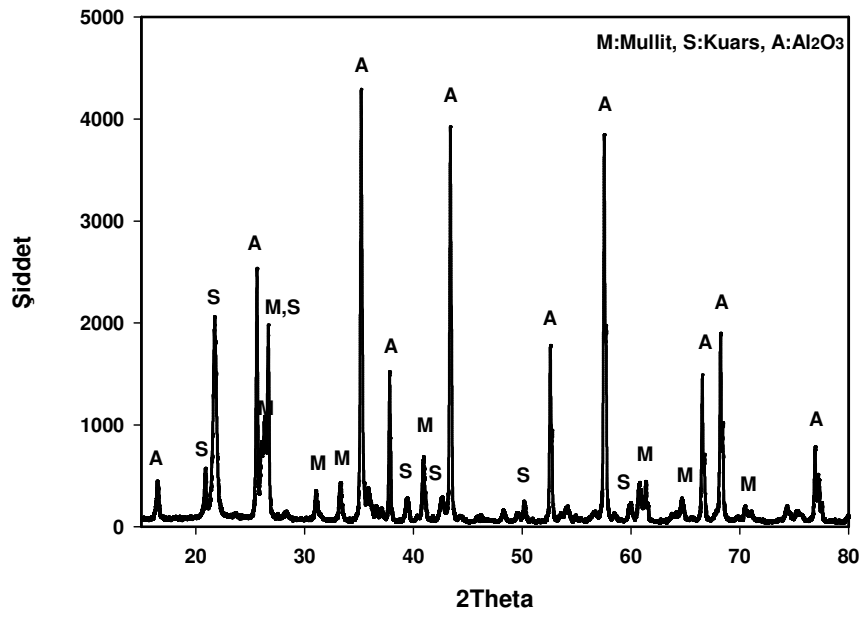
Şekil A18. 1350°C 'de 2 saat sinterlenmiş Aktive Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



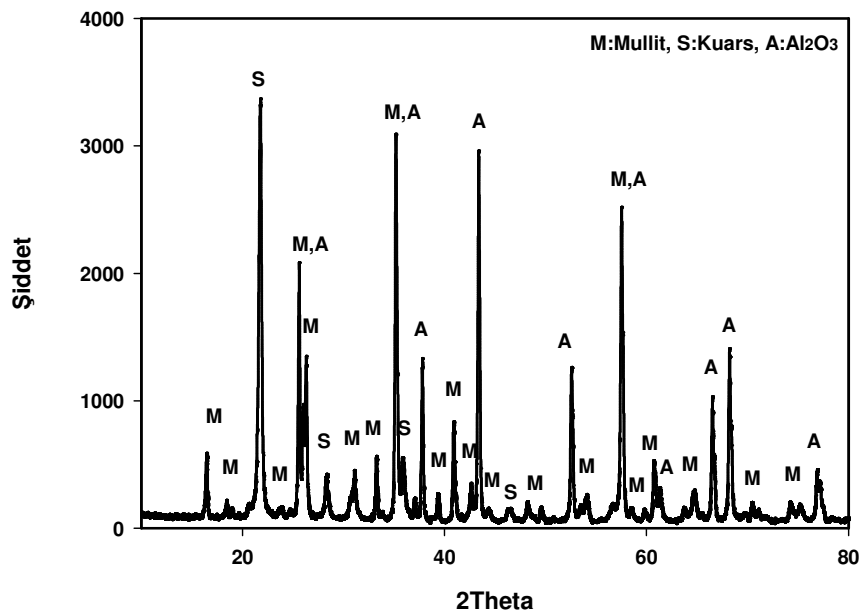
Şekil A.19. 1375 °C 'de 2 saat sinterlenmiş Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



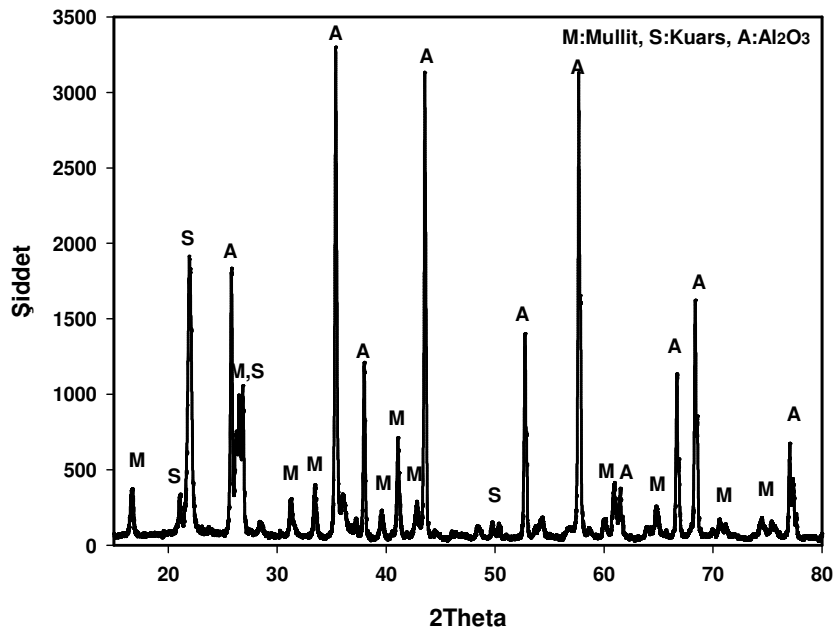
Şekil A.20. 1375 °C 'de 2 saat sinterlenmiş Aktive Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



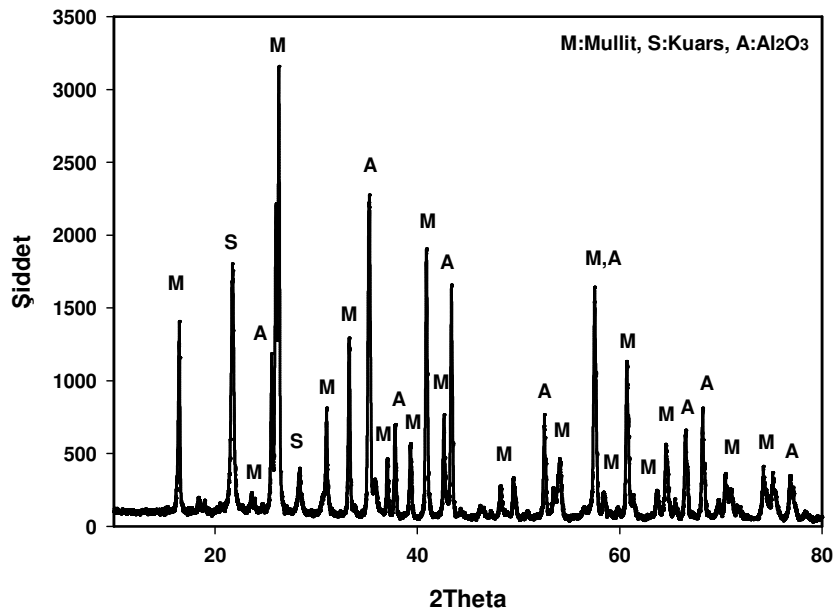
Şekil A.21. 1250°C 'de 3 saat sinterlenmiş Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD



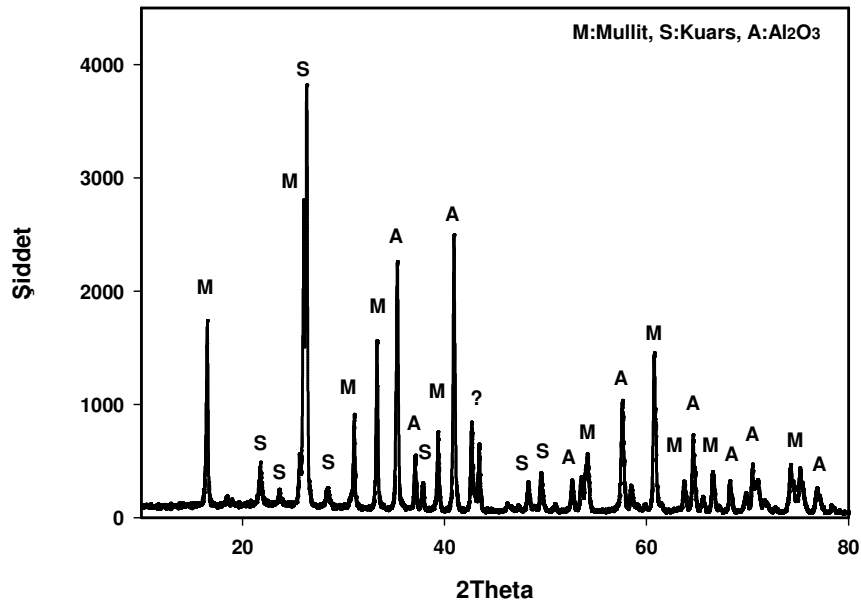
Şekil A.22. 1250°C 'de 3 saat sinterlenmiş Aktive Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



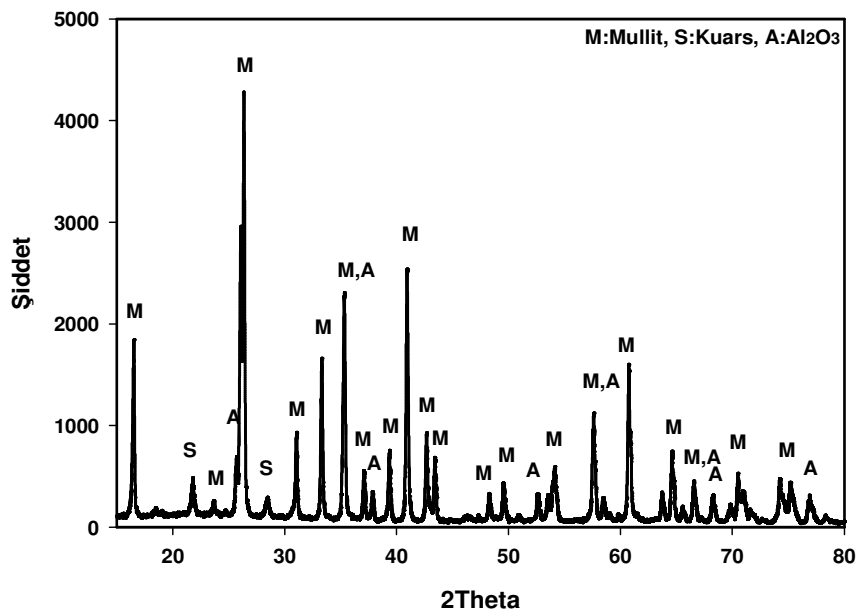
Şekil A.23. 1300°C 'de 3 saat sinterlenmiş Al₂O₃-Kaolen 'e ait XRD analizi



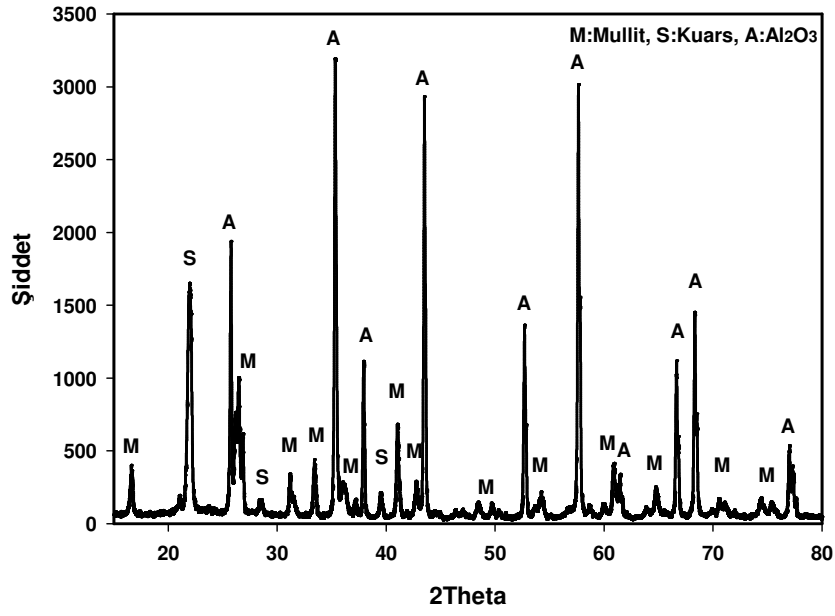
Şekil A.24. 1300°C 'de 3 saat sinterlenmiş Aktive Al₂O₃-Kaolen 'e ait XRD analizi



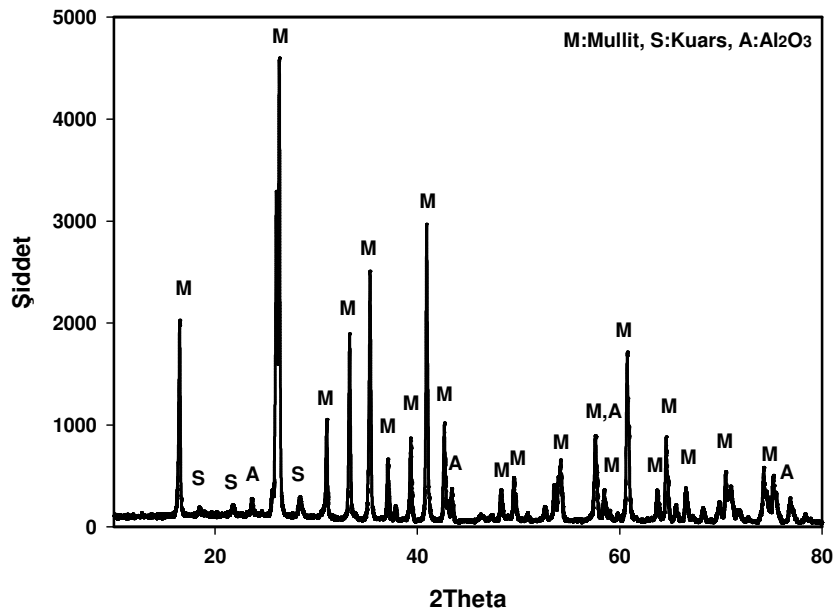
Şekil A.25. 1325°C 'de 3 saat sinterlenmiş Al₂O₃-Kaolen 'e ait XRD analizi



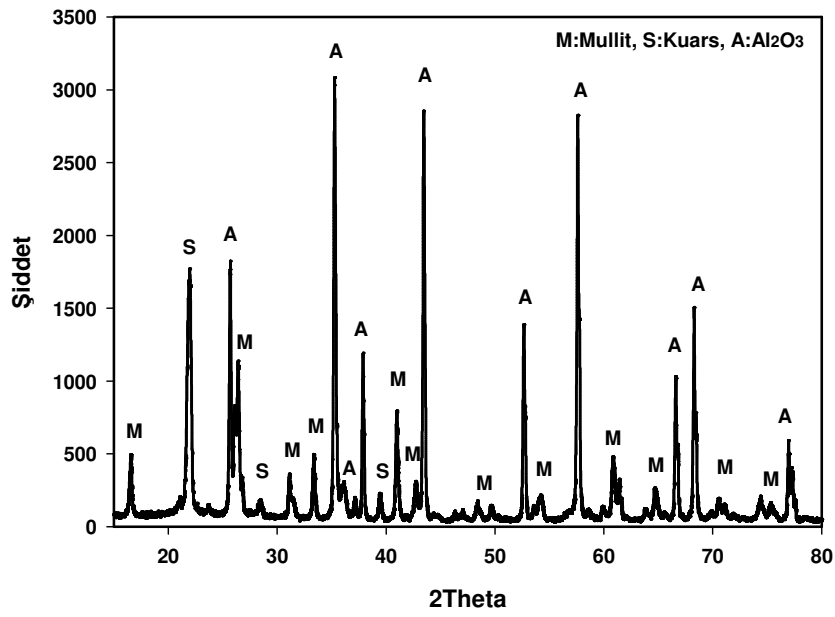
Şekil A.26. 1325°C 'de 3 saat sinterlenmiş Aktive Al₂O₃-Kaolen 'e ait XRD analizi



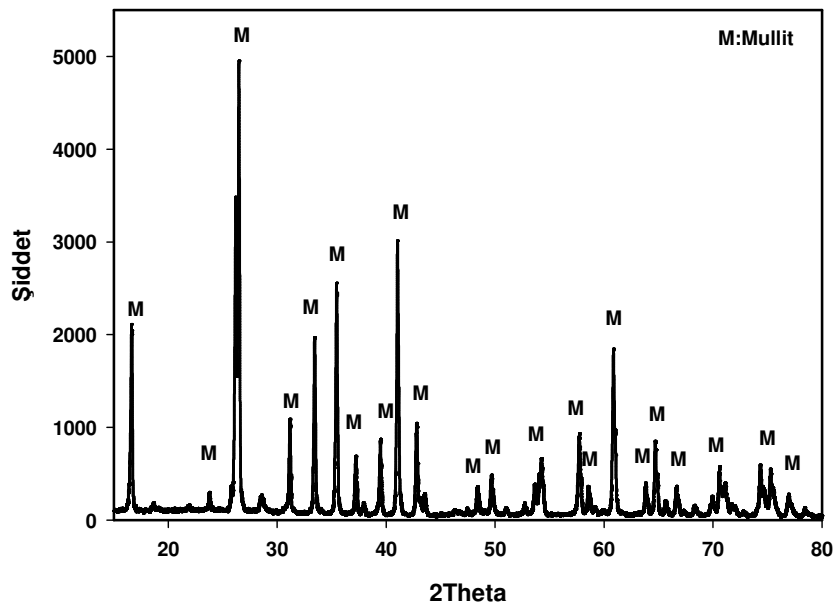
Şekil A.27. 1350°C 'de 3 saat sinterlenmiş Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



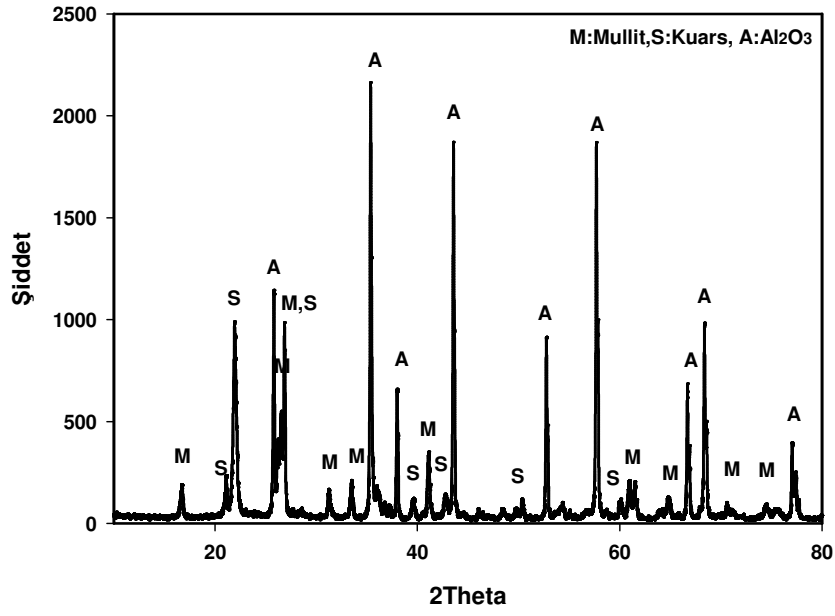
Şekil A.28. 1350°C 'de 3 saat sinterlenmiş Aktive Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



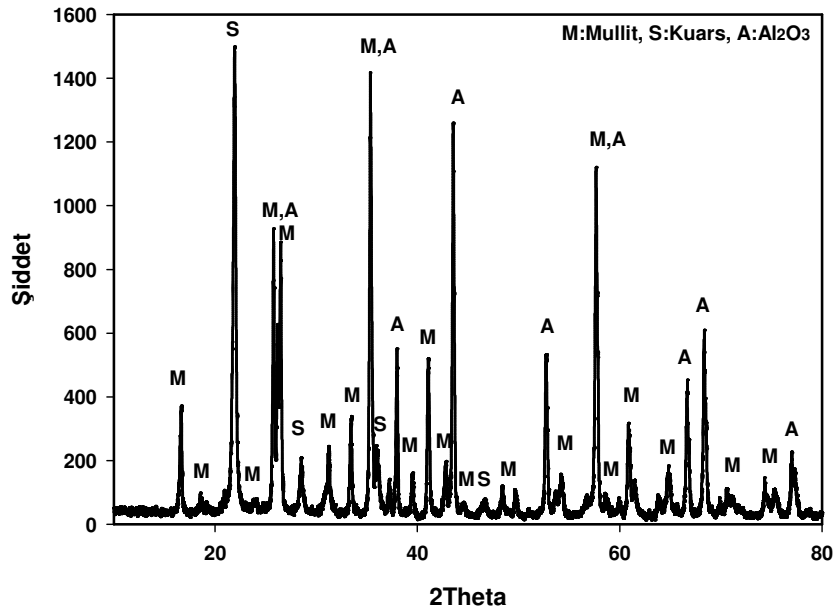
Şekil A.29. 1375 °C 'de 3 saat sinterlenmiş Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



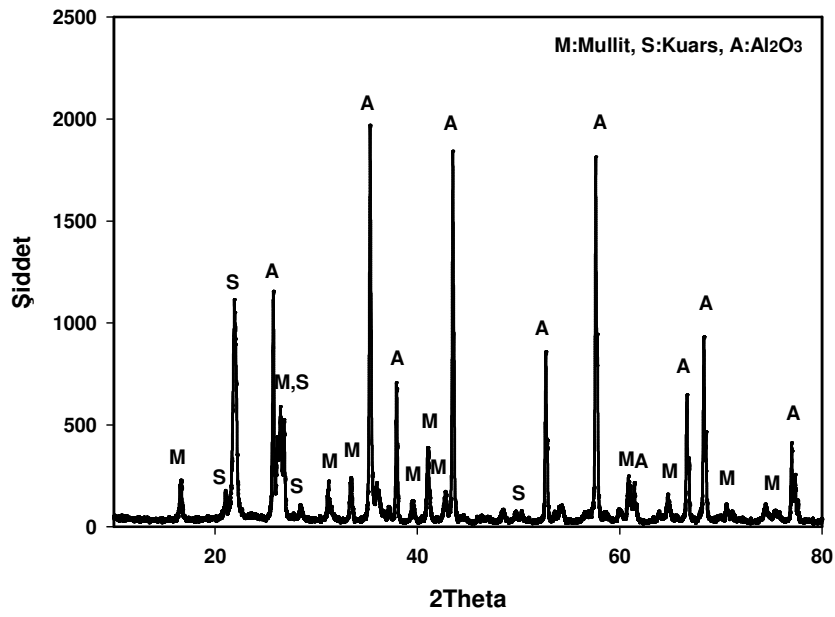
Şekil A.30. 1375 °C 'de 3 saat sinterlenmiş Aktive Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



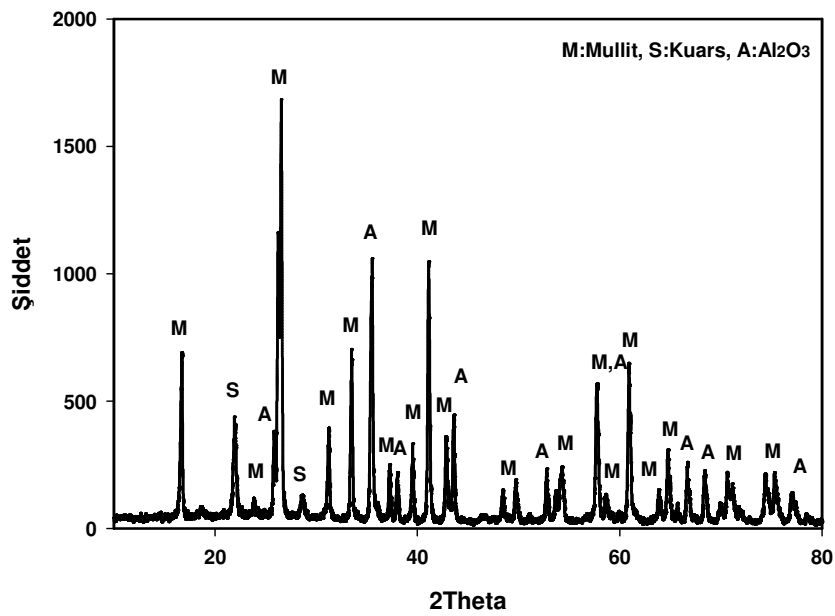
Şekil A.31. 1250°C 'de 5 saat sinterlenmiş Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



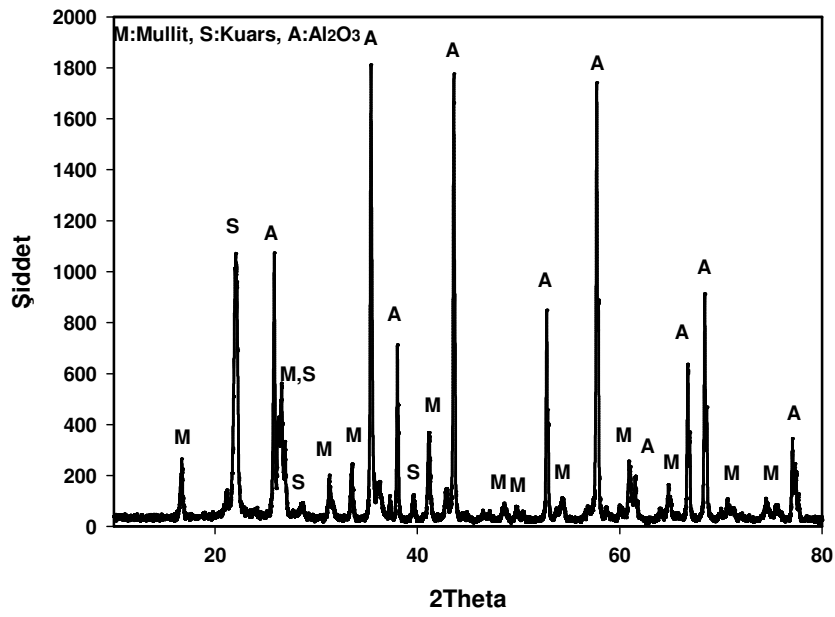
Şekil A.32. 1250°C 'de 5 saat sinterlenmiş Aktive Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



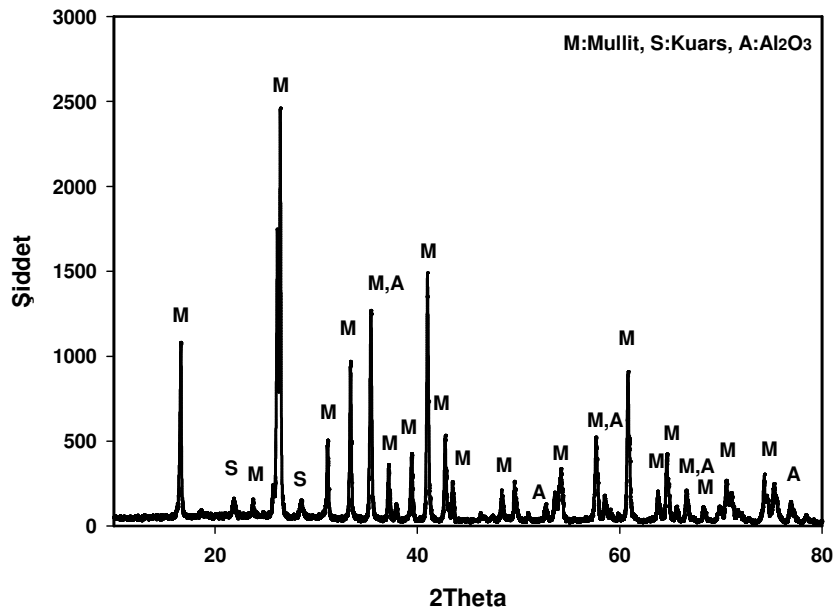
Şekil A.33. 1300°C 'de 5 saat sinterlenmiş Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



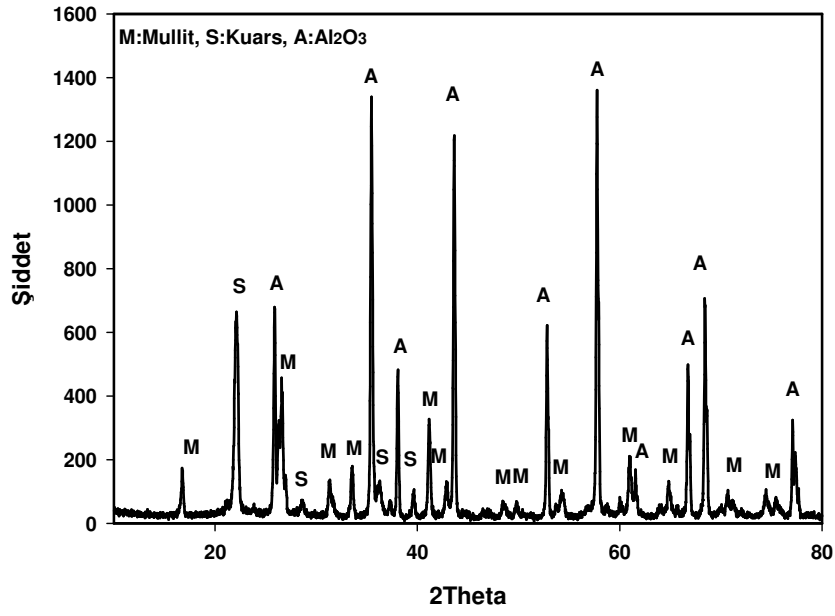
Şekil A.34. 1300°C 'de 5 saat sinterlenmiş Aktive Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



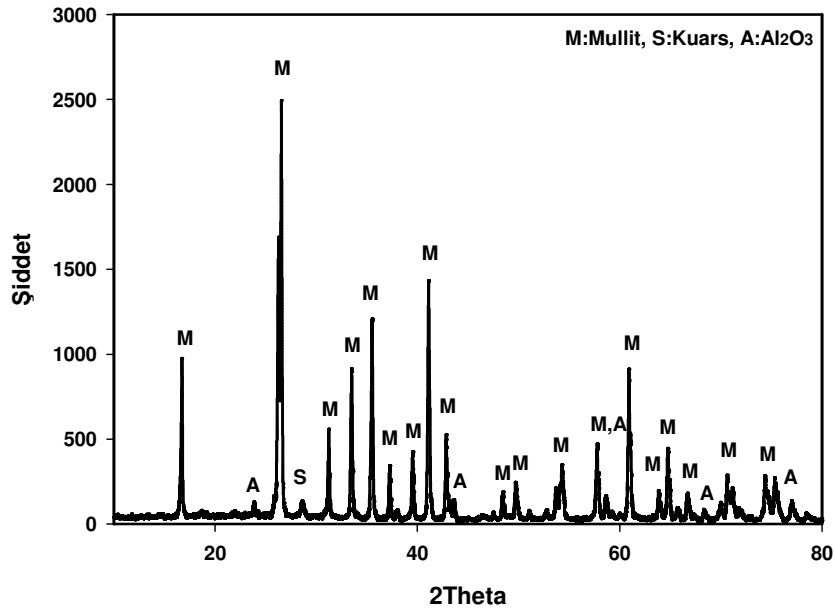
Şekil A.35. 1325°C 'de 5 saat sinterlenmiş Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



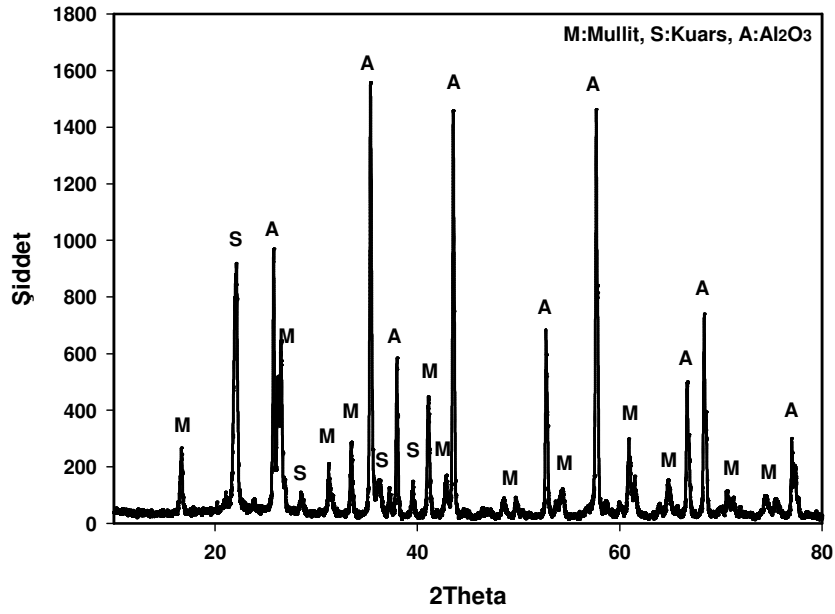
Şekil A.36. 1325°C 'de 5 saat sinterlenmiş Aktive Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



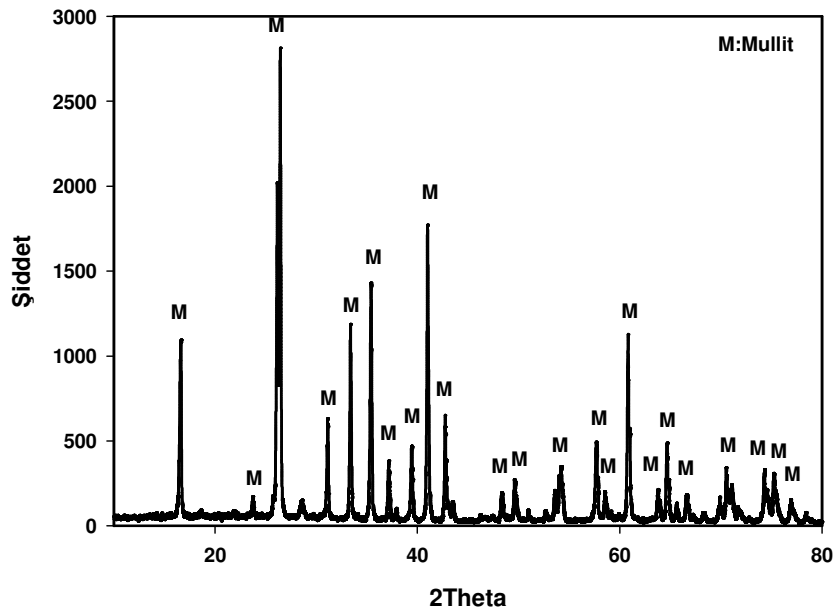
Şekil A.37. 1350°C 'de 5 saat sinterlenmiş Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



Şekil A.38. 1350°C 'de 5 saat sinterlenmiş Aktive Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



Şekil A.39. 1375°C 'de 5 saat sinterlenmiş Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi



Şekil A.40. 1375°C 'de 5 saat sinterlenmiş Aktive Al₂O₃-Kaolen'e ait XRD analizi

ÖZGEÇMİŞ

Eda ELMAS, 1984 yılında Çanakkale'nin Çan ilçesinde doğdu. İlkokulu 18 Eylül İlköğretim okulunda, orta ve liseyi Çan İbrahim Bodur Anadolu Lisesinde, 2002–2006 yılları arasında Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliğini bölümünü tamamladı. 2006 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisansa başladı. Halen Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Ser. San. A.Ş, İzolatör Fabrikası Ar-Ge Bölümünde çalışmaktadır.