

Talk-Kaolen-Alumina Seramik Sisteminde Kordiyerit Oluşumuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi

Süha YÜRÜYEN, Nil TOPLAN, Kenan YILDIZ, H. Özkan TOPLAN

Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Sakarya

Geliş Tarihi:22.10.2012; Kabul Tarihi:11.11.2013

Özet

Anahtar kelimeler

Mekanik Aktivasyon
Kordiyerit
Termal Analiz
Kissinger Metodu

Talk-Kaolen-Alumina karışımı 1 saat süreyle gezegensel bir değirmende mekanik olarak aktive edilmiştir. Elde edilen aktive edilmiş ve aktive edilmemiş numuneler farklı ısıtma hızlarında DTA ile analiz edilerek kordiyerit faz dönüşümü sıcaklığı incelenmiştir. Mekanik aktivasyon işlemine uğratılmış numunelerde aktive olmamış numuneye oranla daha düşük sıcaklıklarda kordiyerit fazının dönüşümünün oluştuğu gözlenmiştir. Kissinger eşitliği kullanılarak kordiyerit oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisi aktive edilmemiş numunelerde 663 kJ/mol olarak hesaplanırken aktive edilmiş numunelerde 553 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

The Effect of Mechanical Activation on Cordierite Formation in Talc-Kaoline-Alumina Ceramic System

Abstract

Keywords

Mechanical Activation
Cordierite
Thermal Analysis
Kissinger Method

The mixture of talc-kaoline-alumina was mechanically activated in a planetary mill for 1 h. The non-activated and activated samples were analyzed with differential thermal analysis (DTA) at different heating rates and the temperatures of cordierite formation were studied. Comparing with the non-activated sample, it was observed that cordierite formation in the activated sample was actualized at lower temperatures. Using Kissinger equation, the activation energy for cordierite formation was calculated non-activated and activated samples as 663 kJ/mol and 553 kJ/mol respectively.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Günümüzde yüksek performans sistemlerinde altlık malzemesi olarak kullanılan alümina malzemelerin yerine birçok alümina silikat bazlı seramikler ilgi görmektedir. Bu uygulama için seramik malzemeler termal, mekaniksel ve özellikle elektriksel özellikleri bünyelerinde bulundurmaları zorundadırlar. Kordiyerit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) ve kordiyerit bazlı camlar yüksek sıcaklıklarda, yüksek elektriksel direnç, düşük termal genişleme katsayısı ($\alpha=1-2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) ve düşük dielektrik sabiti ($\epsilon=5-6$) gösterdiği için en uygun aday konumundadır [Azin et al (2005) ve Camerucci and Cavaalieri (1998)].

Isıtıcı eleman, filtre ve membran, entegre devre altlıkları, elektriksel, ısı ve ses yalıtımları, refrakter kaplamalar, mikrodalga ve elektromanyetik dalga absorbanları gibi pek çok kullanım alanına sahip kordiyerit esaslı seramiklerin özellikleri üretim

yöntemine, başlangıç malzemelerine, empürite varlığına, katkı kullanımına ve ikincil fazların sinterlenmiş bünyede oluşumuna bağlıdır [Kurama and (2008), Gören et al. (2006), Yamuna et al. (2004)].

Mekanik aktivasyon ise disperse malzemelerin fiziko-kimyasal özelliklerinde modifiye edici etkiye sahip olup toz teknolojisinde sıkça kullanılmaktadır. Yüksek enerjili öğütmeyle sağlanan işlem, bir araya gelmiş bir prosesler bütünü olup; başlıca malzemenin tahribatı, tahrip olan malzemede yeni yüzey oluşumu, ince öğütme ve tamamen farklı bir yapıya sahip yeni bir malzemeye dönüşüm olmak üzere dört kademe içermektedir. Bununla birlikte mekanokimyasal işlemler en çok gelecek vaat eden düşük sıcaklıktaki sentez metodlarından birisidir. Çekirdeklenmeler oda sıcaklığında başlarken,

geleneksel katı hal metotlarıyla karşılaştırıldığında daha homojen dağılım, daha geniş spesifik yüzey alanı ve daha küçük partikül boyutu sağlanmaktadır[Nikolic et al. (2001), Marinkovic et al. (2005)].

Bu çalışmada, talk-kaolen-alumina karışımı 1 saat süreyle mekanik aktive edilerek farklı ısıtma hızlarında DTA analizleri yapılarak kordiyerit oluşum sıcaklıkları belirlenmiş ve Kissenger eşitliği kullanılarak kordiyeritinkristallenmesi için gerekli aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

2. Deneysel Çalışmalar

Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Tablo 1’de verilmiştir. Kordiyerit bileşimine uygun stokiometrik olarak hazırlanan tozlar 2 saat süreyle zirkonyabilyalı değirmenlerde homojen olarak karıştırılmıştır. Daha sonra Fritsch marka gezegensel değirmende, WC kap ve aynı malzemeden 10 mm çapındaki bilyalar kullanarak, numune/bilya ağırlık oranı 1/20, kabın dönme hızı 600 rpm olacak şekilde 1 saat süreyle mekanik aktivasyona tabi tutulmuşlardır.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri

	Talk	Kaolen	Alumina
SiO ₂	63	48	-
Al ₂ O ₃	0.40	37	100
Fe ₂ O ₃	0.25	0.75	-
CaO	0.40	-	-
K ₂ O	0.04	1.85	-
Na ₂ O	0.08	-	-
MgO	30	-	-
TiO ₂	-	0.02	-
A.Z.	4.83	12.2	-

Elde edilen numunelerin X-ışınları difraksiyon analizleri CuK α ışını kullanılarak RigakuUltima X-ray difraktometresinde gerçekleştirilmiştir. X-ışınları paternlerinden mekanokimyasal sentez sonucunda meydana gelen yapısal bozulmanın derecesi 1 nolu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır [Palaz (2000)].

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

eşitlikte “%A” yapısal bozulma derecesi

(amorflaşma miktarı)“I_o” mekanik aktive edilmemiş mineralin difraksiyon pik alanı, “B_o” ise mekanik aktive edilmemiş mineralin background değeri, “I_x” ve “B_x” ise mekanik aktive edilmiş mineralin difraksiyon pik alanı ve background değerleridir. Çalışmamızda kordiyeritinkristallenme sıcaklığını belirlemek amacıyla STD Q 6000 marka termal analiz cihazı kullanılmıştır. Toz halindeki karışımlar 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında 1400°C ye kadar ısıtılarak karışımların kordiyerit oluşum sıcaklıkları tespit edilmiştir.

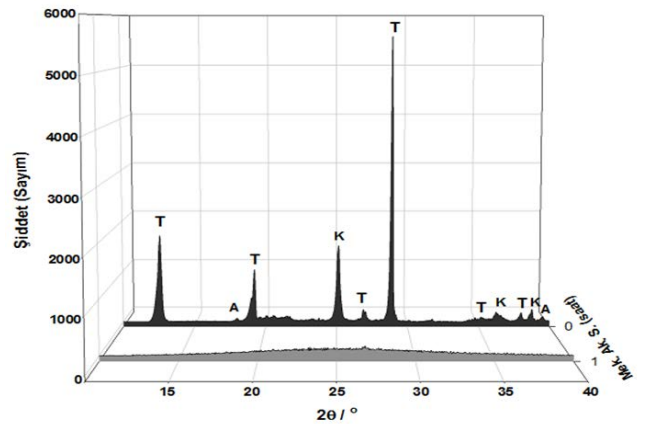
Farklı ısıtma hızlarında yapılan DTA sonuçlarından Kissinger eşitliği (2 nolu eşitlik) kullanılarak kordiyeritinkristallenmesi için gerekli aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır [Okada et al. (2003)].

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

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

3. Deneysel Sonuçlar

Sadece bilyalı değirmenlerde 2 saat karıştırılmış ve herhangi bir işleme tabi tutulmamış karışım ile bilyalı değirmenlerde 2 saat karıştırıldıktan sonra 1 saat süreyle mekanik aktivasyon işlemine tabii tutulmuş Talk-kaolen-alumina karışımlarının X-ışınları difraksiyon paternleri Şekil 1’de verilmiştir.



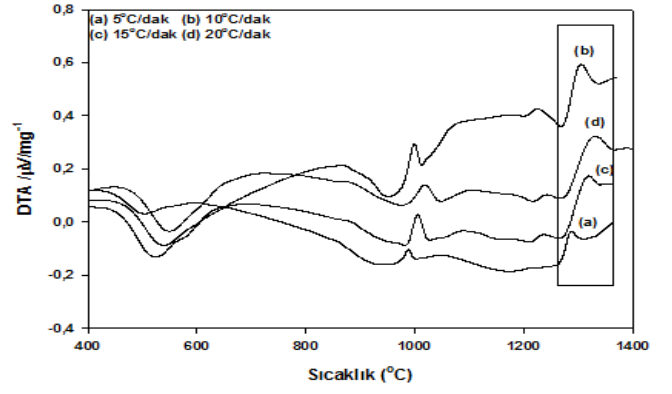
Şekil 1. Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş Talk-Kaolen-Alumina Karışımının XRD Paternleri (T: Talk, A: Alumina, K: Kaolen)

Şekil 1 incelendiğinde mekanik aktivasyona

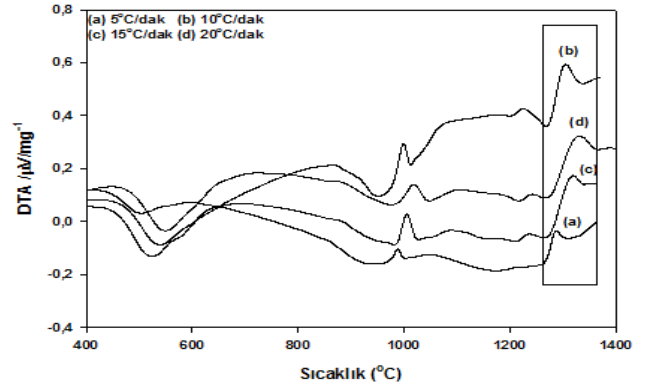
uğramamış karışımın toz difraksiyon piklerinde talk, kaolen ve alumina fazları görülmektedir. 1 saatlik mekanik aktivasyon sonrası yapılan XRD analizinde yapıda herhangi bir kristalin faza rastlanmamaktadır. Bunun nedeni, mekanik aktivasyona bağlı olarak yapıda meydana gelen yoğun amorflaşmadır. XRD analizlerinden elde edilen sonuçlardan 1 nolu eşitlik yardımıyla karışımı oluşturan talk, kaolen ve alumina tozlarının her biri için % amorflaşma derecesi hesaplanabilir, fakat her bir amorflaşma derecesi hesaplanırken literatürde ifade edildiği gibi en şiddetli 6 pik gözü önüne alınması gerekir. Bununla birlikte Şekil 1'den de anlaşılacağı gibi aktivasyon sonrası herhangi bir kristalin faza rastlanmamıştır. Bu durumda karışımı oluşturan tüm tozların tamamının amorflaştığını söyleyebiliriz.

Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş Talk-Kaolen-Alumina karışımlarının farklı ısıtma hızlarında çekilmiş DTA analizleri sırasıyla Şekil 2 ve Şekil 3'de verilmiştir. Aktive olmamış karışımında kordiyerit oluşum gösteren ekzotermik pik sıcaklığı 1288-1331°C sıcaklık aralığında değişirken, aktive olmuş toz karışımında ise kordiyerit oluşumunu gösteren ekzotermik pik 1217-1261°C sıcaklık aralığındadır. Her iki grafikte de ısıtma hızı arttıkça pik sıcaklıkları da artmaktadır. Tablo 2'de farklı ısıtma hızlarında çekilen DTA eğrilerinde elde edilen pik sıcaklıkları verilmiştir. Behmanesh ve ark. (2008) yaptığı çalışmada mekanik aktivasyonun partikül boyutunu düşürdüğünü belirtmişlerdir. Yine aynı araştırmacılar bazı durumlarda kimyasal reaksiyonların aktivasyon sırasında olabileceğini ve bazı durumlarda ise reaksiyon sıcaklıklarını düşürebileceğini vurgulamışlardır.

Yalamaç ve Akkurt (2006), Talk-Kaolen-Al(OH)₃ karışımını mekanik olarak aktive etmişler ve kordiyerit oluşumuna mekanik aktivasyonun yanı sıra ağırlık % 5 Magnezyum Boratın etkisini de incelemişlerdir. Yapılan çalışmada katı hal reaksiyonları ile 1300°C'lerde üretilebilen kordiyerit 1 saatlik mekanik aktivasyonla 1150°C'lerde, Magnezyum Borat ilavesi ile de 1000°C'lere düşürmüşlerdir.



Şekil 2. Mekanik olarak aktive edilmemiş Talk-Kaolen-Alumina karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri



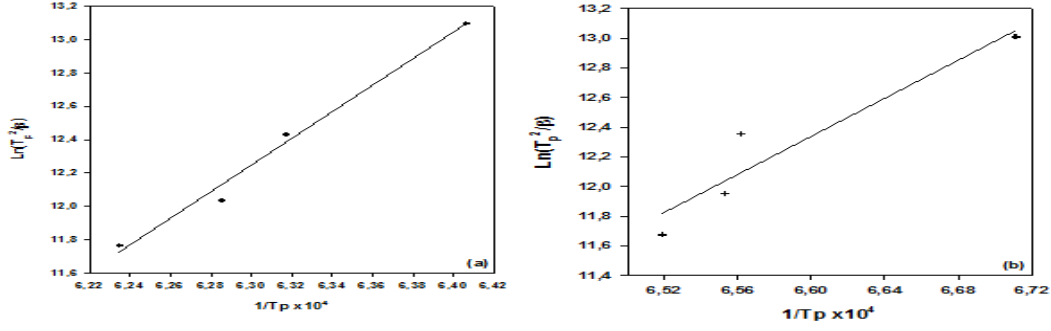
Şekil 3. Mekanik olarak aktive edilmiş Talk-Kaolen-Alumina karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri

Tablo 2. DTA eğrilerinden elde edilen pik sıcaklıkları ve kristallenme aktivasyon enerjileri

Isıtma Hızı (□)	Aktive olmamış Karışım		Aktive olmuş karışım	
	Pik Sıc. (°C)	Q(kj/mol)	Pik Sıc. (°C)	Q(kj/mol)
5	1288		1217	
10	1310	663	1251	535
15	1318		1253	
20	1331		1261	

E_a: Kordiyerit Kristallenme Aktivasyon enerjisi

Kissinger eşitliğinden (eşitlik 2) yararlanılarak çizilen $\ln(T_p^2/\beta)$ ile $10^4/T$ arasındaki eğrinin eğiminden kordiyerit fazının kristallenme aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Şekil 4(a,b). Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş Talk-kaolen-Alumina toz karışımının $\ln(T_p^2/\beta)$ ile $10^4/T$ arasındaki ilişki verilmiştir. Yapılan hesaplamada aktive edilmemiş Talk-kaolen-Alumina toz karışımında kordiyeritin kristallenmesi için gerekli aktivasyon enerjisi 663 kJ/mol olarak hesaplanırken, aktive edilmiş toz karışımı için kordiyerit kristallenme aktivasyon enerjisi 535 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. Mekanik aktive edilmemiş (a) ve mekanik aktive edilmiş Talk-kaolen-Alumina karışımının $\ln(T_p^2/\beta) - 10^4/T$ grafiği

Kurama ve Kurama (2008), kordiyerit seramikleri üretmek için iki farklı karışım hazırlamıştır. Birinci karışımda Talk-kaolinit-seydişehir alüminası, ikinci grupta kaolinit yerine kimyasal ön işleme silika içeriğinin arttırıldığı pirinç kabuk küllerini silika kaynağı olarak kullanmışlardır. Yapılan çalışmada kordiyerit oluşumunun birinci grup karışım için 1250 °C'lerde ikinci grupta ise 1150°C gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Araştırmacılar sıcaklık düşüşünü aktif silikanın yüksek yüzey alanına ve ince tane boyutu sahip olmasına bağlamışlardır. Birinci karışımda kordiyerit oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisi 480 kJ/mol iken ikinci karışımda 205 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

4. Tartışma ve Sonuçlar

Bu çalışmada, Talk-kaolen-alumina seramik sisteminde kordiyerit oluşumuna mekanik aktivasyonu etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. Mekanik aktivasyon sonrası toz karışımında herhangi bir kristalin faza rastlanmamıştır.
2. Mekanik aktivasyon sonrası kordiyerit oluşumu 70-80°C daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.
3. Aktive edilmemiş tozlarda kordiyerit oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisi 665kJ/mol iken aktive edilmiş tozlarda 554 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Kaynaklar

- Azin, N.J.,Camerucci, M. A., Cavalieri, A.L., 2005, Crystallization of non-stoichiometriccordieriteglasses, *Ceramics International*, 31, 189-195.
- Behmanesh, N., Heshmati-Manesh, S., Ataie, A. (2008), Role of Mechanical Activation of Precursors in Solid State Processing of Nano-Structured Mullite Phase, *Journal of Alloys and Compounds* 450, 421-425.
- Balaz, P., 2000, *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*,Elsevier Science, Amsterdam.
- Camerucci, M.A.,Cavalieri, A.L., 1998, Processparameters in attritionmilling of cordieritepowders, *Journal of SynthesisandProcessing*, Vol. 6, No. 2.
- Gören, R., Özgür, C., Göçmez, H., (2006), Thepreparation of cordieritefromtalç, flyash, fusedsilicaand alümina mixtures, *Ceramics International*, 32, 53-56.
- Kurama , S. And Kurama, H., 2008, Thereactionkinetics of ricehuskbasedcordieriteceramics, *Ceramics International*, 34, 269-272.
- Marinkovic, Z. V., Mancic, L., Vulic, P., Milosevic, O., 2005, Microstructural Characterization of Mechanically Activated ZnO-Cr₂O₃ System" *Journal of EuropeanCeramicsSociety*, Vol.25, 2081-2084.
- Nikolic, N., Sreckovic, T., Ristic, M.M., 2001, Influence of Mechanical Activation on Zinc Stannate Spinel Formation *Journal of EuropeanCeramicsSociety*, Vol.21, 2071-2074.
- Okada, K., Kaneda, J., Kameshima, Y., Yasumori, A., Takej, T., 2003, Crystallization Kinetics of Mullite from Polymeric Al₂O₃-SiO₂Xerogels, *Materials Letters*, 57, 3155-3159.
- Yalamaç, E., Akkurt, S., (2006), Additive and Intensive grinding Effects on the Synthesis of Cordierite, *Ceramic International*, 32, 825-832.
- Yamuna, A., Johnson, R., Mahajan, Y.R., Lalithambika, M., (2004), Kaolin

basedcordieriteforpollutioncontrol, Journal of
EuropeanCeramicsSociety, 24, 65-73.