



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



Pirofillit cevherinden alüminyum titanat üretimi

Production of aluminum titanate from pyrophyllite ore

Yazar(lar) (Author(s)): Turan UYSAL¹, Murat ERDEMOĞLU²

ORCID¹: 0000-0003-1643-6725

ORCID²: 0000-0003-2922-7965

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Uysal T. ve Erdemoğlu M., "Pirofillit cevherinden alüminyum titanat üretimi", *Politeknik Dergisi*, 25(1): 313-319, (2022).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.773466

Pirofillit Cevherinden Alüminyum Titanat Üretimi

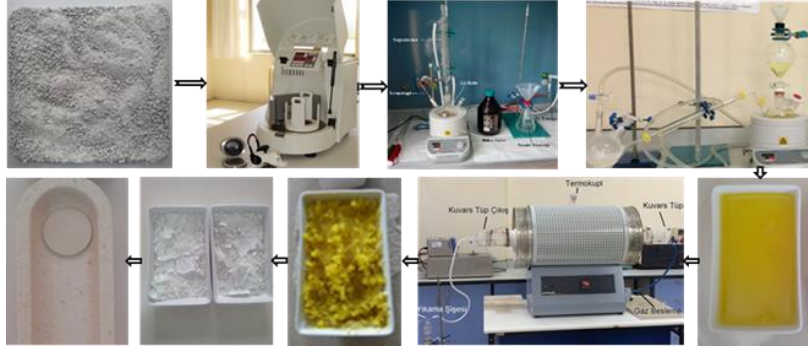
Production of Aluminum Titanate from Pyrophyllite Ore

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Pirofillitten hidrometalurjik süreçlerle γ -alümina üretimi / γ -alumina production from pyrophyllite by hydrometallurgical processes
- ❖ γ -alüminadan alüminyum titanat üretimi / Aluminum titanate production from γ -alumina
- ❖ Mekanik aktivasyonun alüminyum titanat üretimine etkisi / Effect of mechanical activation on aluminum titanate production

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Pirofillit cevherinden hidrometalurjik yöntemlerle üretilen alüminadan, alüminyum titanat üretilmiştir. / Aluminum titanate was produced from alumina produced by hydrometallurgical methods from pyrophyllite ore.



Şekil. Pirofillit cevherinden alüminyum titanat üretimi / **Figure.** Aluminum titanate production from pyrophyllite ore

Amaç (Aim)

Bu çalışmanın amacı, pirofillit cevherinden hidrometalurjik yöntemlerle elde edilen alüminadan yüksek katma değerli alüminyum titanat üretiminin araştırılmasıdır. / The aim of this study is to investigate the production of high-value-added aluminum titanate by using the alumina obtained in the hydrometallurgical processing of pyrophyllite ore.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Pirofillit cevherinin HCl liçi ile elde edilen yüklü çözeltisinden çöktürülen alüminyum klorür tuzunun kavrulması sonucu üretilmiş alümina kullanılmıştır. Alüminyum titanat üretmek amacıyla alümina ve ticari rutil karışımı aşırı öğütülmüş, şekillendirilmiş ve sinterlenmiştir. / Alumina produced by roasting of aluminum chloride salt precipitated from the loaded solution obtained by HCl leaching of pyrophyllite ore was used. Mixture of the alumina and commercial rutile was intensively milled, shaped and then sintered to produce aluminum titanate.

Özgünlük (Originality)

Sinterleme öncesi kullanılan mekanik aktivasyonun etkisi ve alümina kaynağı olarak pirofillit cevherinin kullanılması çalışmaya özgünlük kazandırmaktadır. / The use of pyrophyllite ore as a source of alumina and the effect of mechanical activation used before sintering give originality to the study.

Bulgular (Findings)

Alüminyum titanatın oluşum sıcaklığındaki hafif düşüş, daha az mikro çatlaklarının ve gözeneklerinin olması mekanik aktivasyonun sonucu olarak değerlendirilmiştir. / The slight decrease in the formation temperature of aluminum titanate, having less microcracks and pores were evaluated as a result of mechanical activation.

Sonuç (Conclusion)

Pirofillit cevherinden elde edilen alümina kullanılarak yüksek katma değerli alüminyum titanat başarıyla üretilebileceği belirlenmiştir. / High value-added aluminum titanate can be successively produced by using the alumina recovered from pyrophyllite ore.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

Pirofillit Cevherinden Alüminyum Titanat Üretimi

Araştırma Makalesi / Research Article

Turan UYSAL*, **Murat ERDEMOĞLU**

İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye

(Geliş/Received : 08.0.2021 ; Kabul/Accepted : 27.02.2021 ; Erken Görünüm/Early View : 07.03.2021)

ÖZ

Alüminyum titanat (Al_2TiO_5), alümina (Al_2O_3) ve titanyum oksit (TiO_2) bileşenlerinden yapay olarak üretilen ileri seramik bir malzemedir. Bu çalışmada alüminyum titanat üretmek için pirofillit cevherinden üretilen alümina ve ticari rutil kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan alümina, pirofillit cevherinin HCl liçi ile elde edilen yüklü çözeltiden çöktürülen alüminyum klorür tuzunun kavrulması sonucu elde edilmiştir. Elde edilen alümina ve ticari rutil karışımı alüminyum titanat üretmek amacıyla aşırı öğütülmüş, şekillendirilmiş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Sinterleme sonucu alüminyum titanat oluşumu öğütülmüş karışımda $1359\text{ }^\circ\text{C}$ iken öğütülmemiş karışımda $1367\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Aşırı öğütülmüş karışımdan daha düşük sıcaklıkta alüminyum titanat oluşması, mikroçatlak ve gözenekliliğin daha az olması mekanik aktivasyonun etkisini açıkça göstermektedir. Sonuç olarak pirofillit cevherinden hidrometalurjik süreçlerle kazanılan alüminadan, katma değeri daha yüksek olan alüminyum titanat üretilebileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Pirofillit, alümina, mekanik aktivasyon, alüminyum titanat.

Production of Aluminum Titanate from Pyrophyllite Ore

ABSTRACT

Aluminum titanate (Al_2TiO_5) is an advanced ceramic material produced artificially from the alumina (Al_2O_3) and titanium oxide (TiO_2) components. In this study, alumina which is produced from pyrophyllite ore and commercial rutile were used to manufacture the aluminum titanate. The alumina used in the study was obtained by roasting the aluminum chloride salt precipitated from the loaded solution obtained by HCl leaching of the pyrophyllite ore. The resulting alumina and commercial rutile mixture is intensively milled, shaped and sintered at different temperatures to produce aluminum titanate. The result of sintering is that aluminum titanate formation is at $1359\text{ }^\circ\text{C}$ in the milled mixture and at $1367\text{ }^\circ\text{C}$ in the unmilled mixture. Formation of aluminum titanate at a lower temperature than the unmilled mixture, much less presence of microcracks and lack of pores clearly demonstrate the effect of mechanical activation. As a result, it has been shown that aluminum titanate with high added value can be produced from alumina recovered from pyrophyllite ore by hydrometallurgical processes.

Keywords: Pyrophyllite, alumina, mechanical activation, aluminum titanate.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

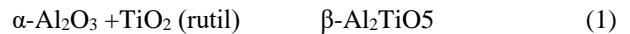
Pirofillit, $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ mineralojik formülüyle gösterilen yaklaşık %28 Al_2O_3 içeren bir kil mineralidir. Sahip olduğu bazı termal üstünlükler nedeniyle değişik seramik ve refrakter malzeme üretiminde katkı olarak ve daha çok beyaz çimento üretimi için kullanılmaktadır. Bu çalışmada pirofillit cevherinden alümina ve alüminyum titanat gibi ileri seramik malzemelerin üretimi ve bu üretim sürecine mekanik aktivasyonun etkisi araştırılmıştır.

Alüminyum titanat (Al_2TiO_5) ise alümina (Al_2O_3) ve titanyum oksit (TiO_2) bileşenlerinin eşit stokiometrik oranda bulunduğu katı çözeltiden yapay olarak üretilen ileri seramik bir malzemedir. Alüminyum titanat, yüksek termal şok direnci, düşük ısıl iletkenliği ve iyi kimyasal direncine ek olarak, ihmal edilebilir ısıl genleşme katsayısına sahip olması gibi önemli özellikleriyle ısıl şoklara karşı dayanıklılık açısından kullanılabilir temel malzemedir. Tüm bu özelliklerinden dolayı; termal

izolasyon paneli, dizel motorlarda kurum partikül filtresi, döküm potaları, elektrik ve elektronik cihazların yüksek ısıl işlem gerektiren aşamalarında ve cam sanayi gibi birçok teknolojik uygulama alanlarına sahiptir.

Ayrıca otomotiv endüstrisinde ısı kayıplarının minimize edilmek istendiği turbo dönüştürücülerde izolasyon malzemesi olarak ve nükleer reaktörlerde zırhlama malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Alüminyum titanat ($\beta-Al_2TiO_5$), $\alpha-Al_2O_3$ ve TiO_2 'nin $1280\text{ }^\circ\text{C}$ üzerinde tepkimeye girmesi sonucu Eş. 1'de görüldüğü üzere oluşur [1].



Alüminyum titanatın mineral adı tialit, kristal yapısı ortorombik ve kafes parametreleri $a=3,591\text{ \AA}$, $b=9,429\text{ \AA}$, $c=9,636\text{ \AA}$ 'dur. Bu yapıda her bir Al^{3+} ve Ti^{4+} katyonu 6 tane oksijen atomu tarafından çevrelenmiştir. Alüminyum titanatın fiziksel özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir. Alüminyum titanat, $1280\text{ }^\circ\text{C}$ 'den ergime sıcaklığı olan $1860\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar termodinamik olarak kararlıdır. $1280\text{ }^\circ\text{C} - 800\text{ }^\circ\text{C}$ arasında ötektoid reaksiyonla $\alpha-Al_2O_3$ ve TiO_2 olmak üzere iki temel oksite ayrışır. Bu

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : turan.uyosal@inonu.edu.tr

ayrışmayı kontrol edebilmek için alüminyum titanat seramikler, katı çözelti yapısını kararlı hale getirmek için genellikle MgO, Fe₂O₃, SiO₂ ve ZrO₂ stabilize edici oksit ile katkılanmaktadır [2, 3, 4, 5]. Ancak ne var ki düşük mekanik mukavemet ve 1280 °C'nin altındaki termodinamik kararsızlığı, bu malzemenin teknolojik kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu sebeple de, mekanik mukavemet alüminyum titanat/spinel, alüminyum titanat/alümina gibi kompozit malzemeler hazırlanarak artırılabilir [6].

Çizelge 1. Alüminyum titanatın fiziksel özellikleri (Physical properties of aluminum titanate) [6]

Fiziksel Özellikler	Değer
Kütle Yoğunluk, g/cm ³	3,70
Ergime Sıcaklığı, °C	1860
Isıl İletkenlik, W/mK	1,5-2,5
Isıl Genleşme Katsayısı, x10 ⁻⁶ /°C	9,2-10,2
Vickers Sertliği, GPa	10-20
Elastik Modülü, GPa	4-20
Bükülme Modülü, GPa	25-40
Isıl Şok Direnci, W/m	500

Alüminyum titanat genellikle geleneksel seramik üretim (sinterleme) yöntemi, sol-jel yöntemi veya mekanokimyasal sentez ile üretilmektedir [7, 8]. Mekanik aktivasyon, mekanik enerji aktarımının gerçekleştiği öğütme işlemi boyunca kimyasal yapısı değişmeden kalan bir katının tepkimeye girme yeteneğinde "artış" olarak tanımlanmaktadır. Bununla birlikte, öğütücü içinde, plastik deformasyon ve yeniden kaynaklanma sonucu katının kimyasal yapısında değişim meydana geliyorsa sürecin ismi artık "mekanokimyasal sentez" olmaktadır. Mekanik aktivasyon durumunda mineral, elden geçirileceği kalsinasyon [9], kavurma [10] veya liçing [11] gibi bir metalürjik süreç sırasında daha aktif olarak davranmakta ve bu durum sürecin sıcaklığını düşürmekte ya da hızını artırmaktadır.

Bu çalışmada pirofillit cevherinden üretilen γ -alüminadan mekanokimyasal sentez ile alüminyum titanat üretilebilirliği ve alüminyum titanat üretiminde mekanik aktivasyonun sinterleme davranışına etkisi incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

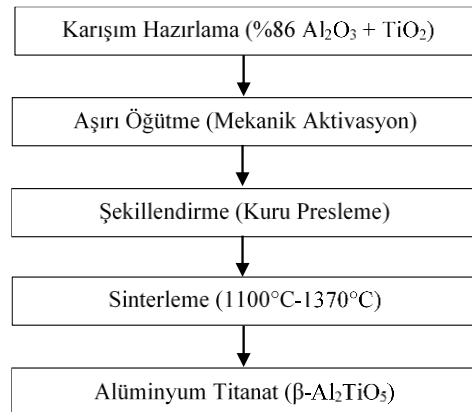
2.1. Pirofillitten Hidrometalurjik Süreçlerle Alümina Üretimi (Production of Alumina from Pyrophyllite by Hydrometallurgical Processes)

Bu çalışmada, Pütürge (Malatya) pirofillit yatağından alınan %23,6 Al₂O₃ içerikli cevherden asit liçi işlemiyle alüminyum (Al) kazanımı gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, başlangıçta tüvenan cevher ile kesikli liç

işlemleri yapılmış ve ideal liç parametreleri belirlenmiştir. Kesikli liç işlemi, 500 cm³ yatak hacmine sahip balon ısıtıcı cihazına yerleştirilmiş 500 cm³ cam balonda, manyetik karıştırıcıyla karıştırılabilen 200 cm³ çözelti kullanılarak, geri soğutucu altında, çözelti sıcaklığının sürekli olarak gözetlendiği, çeker ocak içerisinde kurulmuş bir düzeneğe gerçekleştirilmiştir. Liç süresi sonunda, ısıtma ve karıştırma düzeneği hemen durdurularak vakum süzme yoluyla katı-çözelti ayırımı yapılmıştır. Elde edilen yüklü çözülden Al kazanımı gravimetrik yöntem ile tayin edilmiştir. Buna göre göreceli olarak en yüksek alüminyum kazanımının elde edildiği ideal liç parametreleri belirlenmiştir. Belirlenen ideal liç koşulları; HCl derişimi 4 M, liç sıcaklığı 108 °C, liç süresi 24 saat, çözelti-cevher oranı 20 l/kg, tane boyutu -0,5 mm, karıştırma hızı 600 devir/dakika'dır. Bir sonraki aşamada, belirlenen bu koşullarda aşırı öğütülmüş cevher liç edilmiştir. Tüvenan ve aşırı öğütülmüş (500 devir/dakika değirmen hızında, 20 dakika) cevherin kesikli liçi sonucu maksimum alüminyum kazanım değerleri sırasıyla %10,57 ve %86,53 olarak bulunmuştur [12, 13]. Kesikli liç sonucu elde edilen yüklü liç çözeltisindeki hidroklorik asidin ve suyun önemli bir kısmı evaporasyon düzeneği kullanılarak buharlaştırılmış ve AlCl₃ bakımından doygun yüklü liç çözeltisi üretilmiştir. Elde edilen derişik liç çözeltisi öncelikle 160 °C'de kurutulmuş ve ardından alüminyum klorür tuzunun 900 °C'de tüp fırında (Protherm PTF14/105/45 model) kavrulması sonucu %86 Al₂O₃ saflığına sahip bir alümina üretilmiştir.

2.2. Alüminyum Titanat Üretimi (Aluminum Titanate Production)

Alüminyum titanat üretimi için pirofillitten üretilen γ -alümina (%86 Al₂O₃) ve ticari rutil (\geq 99 TiO₂) karışımı üzerinde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Karışım eşit stokiometrik oranda alümina ve ticari rutil bileşenlerinden oluşmaktadır. Çizelge 2'de alüminyum titanatın düşük sıcaklıkta ayrışmaya uğramasını engellemek amacıyla seçilen alüminanın stabilize edici oksit olarak SiO₂, Fe₂O₃ ve MgO içeriği ve ticari rutil içeriği görülmektedir. Alüminyum titanat üretim süreci ise Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Pirofillit cevherinden alüminyum titanat üretim süreci (Process of producing aluminum titanate from pyrophyllite ore)

Çizelge 2. Alüminyum titanat sentezinde kullanılan alümina ve rutilin kimyasal bileşimi (Chemical composition of alumina and rutile used in aluminum titanate synthesis)

Kimyasal Bileşim, %	Pirofillitten Üretilen Alümina	Ticari Rutil
Al ₂ O ₃	86,1	-
K ₂ O	3,03	-
SiO ₂	0,99	-
Fe ₂ O ₃	0,80	-
TiO ₂	0,01	≥99
MgO	0,51	-
*A.K.,%	6,40	≤0,5

*A.K.: Ateşte Kayıp (1000 °C)

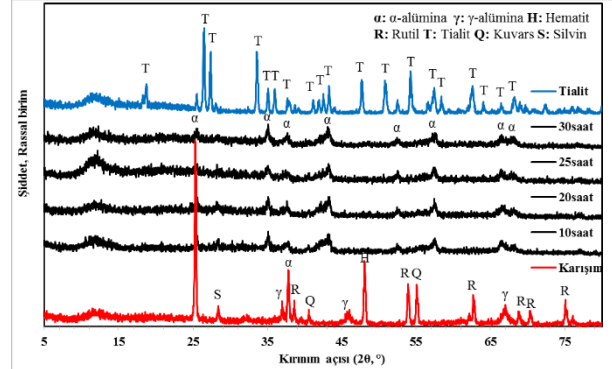
Hazırlanan karışımdan mekanokimyasal sentez ile alüminyum titanat oluşabilirliğini veya mekanik aktivasyonun sinterleme davranışı üzerine etkisini belirlemek amacıyla karışım aşırı öğütülmüştür. Aşırı öğütme işlemi, enerji verimi yüksek hava soğutmalı olarak tasarlanmış gezegensel bilyeli değirmende (Fritsch Pulverisette 6 Mono Mill model), iç hacmi 250 cm³ olan korund havan ve öğütme sırasında bilye aşınmasından dolayı karışımın saflığının bozulmaması için 10 mm çaplı alümina bilyeler kullanılmıştır. Tüm numuneler yüzey nemini uzaklaştırmak amacıyla öğütülmeden önce 105 °C’de en az 1 saat kurutulmuş ve sonrasında desikatörde soğutulmuştur. Değirmende oluşabilecek ısınmayı önlemek için 30 dakika öğütme, 5 dakika bekleme programı uygulanarak öğütme süresi tamamlanmıştır. Bilye ağırlığının cevher ağırlığına oranı bilye-cevher oranı olarak verilmiştir. Öğütme sonucunda bilye ve çeperlerde yapışma olduğu ve bunun sonucunda serbest toz miktarının azaldığı gözlenmiştir. Bunun için öğütme yardımcısı olarak ağırlıkça beslenen cevher miktarının %1’i kadar Sodyum oleat kullanılmıştır. Şekillendirme işlemi ise el presinde 10 ton yük uygulanarak kuru olarak gerçekleştirilmiştir. Şekillendirilmiş karışım 1600 °C kapasiteli Protherm marka su soğutmalı tüp fırında sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi, farklı sıcaklıklarda (1100, 1200, 1250, 1300, 1350, 1370 °C), 10 °C/dakika ısıtma hızında 30 dakika boyunca yapılmıştır.

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. Aşırı Öğütme Çalışmaları (Excessive Milling Studies)

Aşırı öğütme koşullarını belirlemek için 400 devir/dakika öğütme hızında farklı bilye-cevher oranında (20, 30, 50) ön öğütme çalışmaları yapılmıştır. Öğütme çalışmaları sonucu elde edilen karışımın XRD desenlerine göre bilye-cevher oranı değişiminin piklerde

belirgin bir değişime neden olmadığı ve öğütme verimliliği açısından 30 bilye-cevher oranı uygun değer olarak seçilmiştir. Ayrıca 30 bilye-cevher oranında farklı öğütme sürelerinde 10, 20, 25, 30 saat boyunca karışım öğütülmüş ve öğütme sonucu elde edilen XRD desenleri Şekil 2’de verilmiştir.



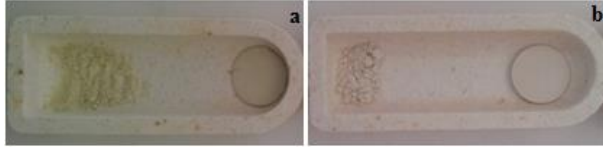
Şekil 2. Farklı sürelerde öğütülmüş karışımın XRD desenleri (XRD patterns of the milled mixture at different times)

Şekil 2’deki XRD desenlerine göre karışımın γ -alümina, rutil, kuvars, hematit ve silvinden oluştuğu belirlenmiştir. Karışımın aşırı öğütülmesi sonucu tüm piklerin kaybolduğu ve α -alüminaya dönüştüğü görülmektedir. Aşırı öğütme işlemi sonucu minerallerin amorflaşması ve α -alüminaya dönüşmesinden dolayı yapılan öğütme işleminin mekanik aktivasyona neden olduğu anlaşılmaktadır. Ancak öğütme sürelerinin artmasına rağmen alüminyum titanat piklerinin oluşmadığı yani mekanokimyasal sentezin gerçekleşmediği belirlenmiştir. Mekanokimyasal sentezin gerçekleşmeme sebebinin oluşum sıcaklığının çok yüksek olması (yaklaşık olarak 1300 °C) ve α -alüminanın öğütmeye karşı çok dirençli olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Öğütme süreleri kıyaslandığında ise 10 saat öğütme ile 30 saat öğütme süresi arasında belirgin bir farkın gözlenmemesi dolayısıyla öğütme süresi 10 saat olarak seçilmiştir.

Faz dönüşümünün (γ - α) sinterleme ile sağlandığı bununla birlikte faz dönüşümünün mekanik aktivasyon esnasında da oluşabileceği bilinmektedir. Nitekim Şekil 2’de öğütme sonunda tüm fazların α -alüminaya dönüşmesi bu faz değişiminin mekanik aktivasyonla gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Mekanik aktivasyon ile alüminanın faz dönüşümü üzerine literatürde birçok çalışma mevcuttur. Örneğin Kostić vd. [14], gezegensel bilyeli değirmende öğütmeye bağlı olarak γ - α alümina faz geçişini incelemişlerdir. γ fazın 2 saatlik öğütme işleminden sonra α fazına dönüşmeye başladığı ve 10 saat öğütmeden sonra 1000 °C’de 4 saat ısıtma işlemi tabi tutulduğunda %96 dönüşüm olduğu belirlenmiştir. Zielinski vd. [15] yaptıkları çalışmada SPEX 8000 tipi değirmende 10 saat öğütme sonucunda γ - α alümina faz geçişinin gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Buna benzer olarak alüminanın faz geçişi diğer araştırmacılar tarafından da araştırılmıştır [16, 17, 18].

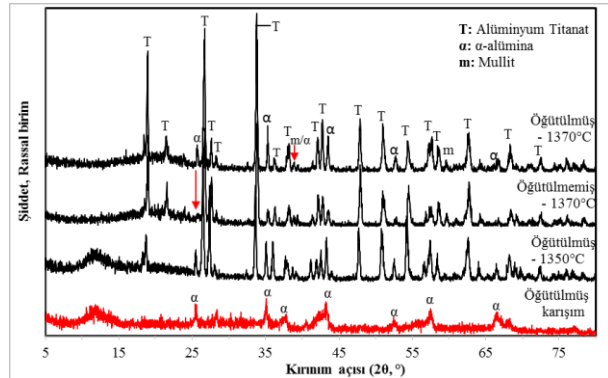
3.2. Şekillendirme ve Sinterleme Çalışmaları (Shaping and Sintering Studies)

Şekillendirme işlemi öğütülmüş ve öğütülmemiş karışımlar üzerinde el presinde gerçekleştirilmiştir. Presleme işlemi 10 MPa basınç altında 5 dakika boyunca, bağlayıcısız ve nemlendiricisiz olarak gerçekleştirilmiştir. Preslenen karışımlar Alüminyum titanat oluşumunun gerçekleştiği 1370 °C'de sinterlenmiş ve sinterleme sonucu preslenmemiş (toz) ve preslenmiş karışımların görüntüleri Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. Toz ve preslenmiş karışımların 1370 °C'de sinterlenmesi sonucu a. öğütülmemiş karışım b. öğütülmüş karışımın görüntüleri

Şekil 3'de görüldüğü üzere öğütülmemiş karışım sarımsı toprak renginde ve yüzeysel çatlaklar mevcut iken, öğütülmüş karışım krem renginde ve sağlam durumdadır. Öğütülmüş karışımdan oluşan peletin daha sağlam, yüzeyinde çatlak ve kırık olmadığı gözlenmiştir. Bu durum aşırı öğütme ile tane boyutu küçüldükçe sinterleme davranışının olumlu etkilenmesinden kaynaklanmaktadır. Preslenmiş öğütülmüş ve öğütülmemiş karışımların XRD desenleri ise Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. Preslenmiş öğütülmemiş (1370 °C) ve öğütülmüş karışımın (0-1100-1200-1300-1350-1370 °C) sinterlenmesi sonucu elde edilen XRD desenleri (XRD patterns obtained as a result of sintering of unmilled (1370 °C) and milled mixture (0-1370 °C))

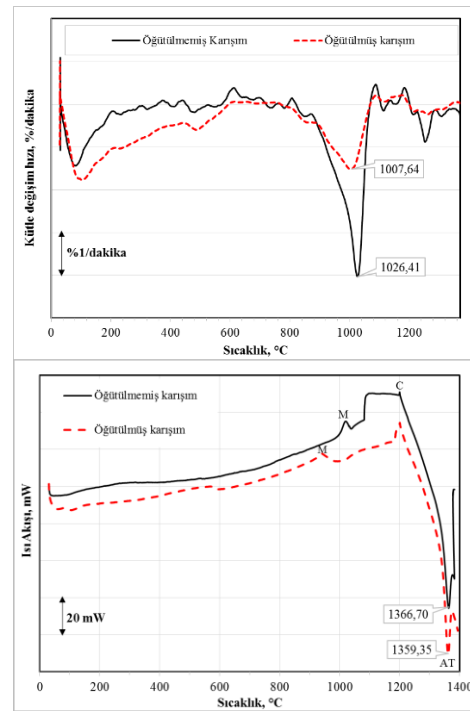
Sinterlenmiş örneklerin XRD analizi sonuçlarına göre; 1300 °C'ye kadar karışım α-alümina ve rutilden oluştuğu, bu sıcaklıktan sonra α-alümina ve rutil pik şiddetlerinin belirgin şekilde düştüğü gözlenmiştir. 1350 °C'de alüminyum titanatın kısmen oluştuğu, 1370 °C'de ise daha belirgin ve keskin piklerin oluştuğu gözlenmiştir. Aynı zamanda 1370 °C'de tüm piklerin alüminyum titanat piklerinden oluşmadığı, düşük pik şiddetlerinde α-alümina ve çok düşük pik şiddetlerinde mullit piklerinin var olduğu belirlenmiştir. Buna göre

alüminyum titanat/alümina gibi kompozit bir malzeme oluştuğu belirlenmiştir ve bununda mekanik mukavemeti artırıcı bir etki oluşturduğu düşünülmektedir.

Öğütülmemiş karışımın 1370 °C'de sinterlenmesi sonucu da alüminyum titanatın oluştuğu ancak öğütülmüşe göre alüminyum titanat piklerinin daha düşük şiddette olduğu görülmektedir. Öğütülmüş örnekte öğütülmemişe göre α-alümina pik şiddetlerinin daha büyük olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum öğütme işleminde kullanılan alümina bilyelerin aşınmasından kaynaklanmakta hatta 1370 °C'de hala alümina piklerinin gözlenmesine de bu durumun sebep olduğu düşünülmektedir (Şekil 4). Yani alüminyum titanat üretimi için stokiyometrik olarak gereken alüminadan fazla olmasından dolayı tepkimeye girmemiş alüminanın varlığından kaynaklanmaktadır.

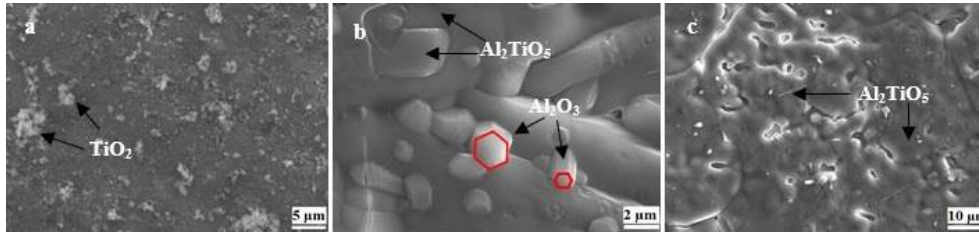
3.3. Alüminyum Titanatın Termal Analizi (Thermal Analysis of Aluminum Titanate)

Karışımların termal değişimini ve alüminyum titanat oluşum sıcaklığını tam olarak belirleyebilmek için DTG ve DSC analizleri yapılmıştır (Şekil 5). Karışımların DTG eğrileri incelendiğinde 60 °C'den başlayıp 600 °C'de tamamlanan ve 800 °C'den başlayıp 1060 °C'de tamamlanan 2 farklı kütle kaybı bölgesi oluşmuştur. Dehidroksilasyon nedeniyle kütle kaybı 1008 °C'de kütle değişim hızı %-0,15/dakika iken, öğütülmemiş karışımında 1026 °C'de kütle değişim hızı %-0,41/dakika'dır. Bu durum öğütmenin etkisiyle kütle değişim hızının daha düşük sıcaklıklarda ve daha yavaş meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 5. Öğütülmemiş ve öğütülmüş karışımların DTG ve DSC eğrileri (M: Mullit, C: Kristobalit, AT: lüminyum titanat) (DTG and DSC curves of unmilled and milled mixtures)

Şekil 5'deki DSC analizine göre, öğütülmüş karışımda ekzotermik alüminyum titanat piki 1359 °C'de daha belirgin iken, öğütülmemiş karışımda 1367 °C'de nispeten küçük bir pik görülmektedir. Mullit pikleri öğütülmemiş karışımda 1030 °C iken, öğütülmüş karışımda 942 °C'de görülmüştür. Öğütülmüş karışımda alüminyum titanat ve mullit oluşumunun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine mekanik aktivasyonun neden olduğu açıktır. Literatürde alüminyum titanat oluşum sıcaklığı yaklaşık olarak 1300 °C olarak verilmektedir [1, 19]. Bu çalışmada alüminyum titanat oluşum sıcaklığı 1359 °C olarak bulunmuştur. Bu farkın başlangıç alümina tozunun %86 Al₂O₃ saflığına sahip kimyasal içeriği nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 6. Sinterlenmemiş ve sinterlenmiş karışımların (1370 °C) SEM resimleri (a: Sinterlenmemiş karışım b: Sinterlenmiş karışım, c: Öğütülmüş sinterlenmiş karışım) (SEM images of non-sintered and sintered mixtures (1370 °C))

Şekil 6.a'daki SEM görüntüsünde sinterlenmemiş karışım yüzeyinde rutil, küçük topaklar halinde gözlenmektedir. Şekil 6.b'de sinterlenmiş karışımın SEM görüntüsünde görülen alüminanın XRD desenlerinde de görülmesi alüminanın varlığını desteklemektedir. Ayrıca Şekil 6.b'de alüminanın karakteristik hegzagonal kristal yapısı ve anormal tane büyümesi dikkat çekmektedir. Şekil 6.c'de ise alüminyum titanat oluşumu ve hegzagonal yapı alüminanın tane büyümesi sonucunda çok fazla büyüyen anormal tanelerin içinde, taneler arasında ve tane sınırlarında yoğunluk başta olmak üzere malzeme özelliklerini olumsuz etkileyen poroziteler göze çarpmaktadır. Bu durum, oluşan Al₂TiO₅ fazının termal anizotropisinden kaynaklanmaktadır. Oluşan Al₂TiO₅ fazı ile Al₂O₃ ve TiO₂'nin termal genişleme katsayıları arasındaki farkın buna neden olduğu düşünülmektedir. Al₂O₃, TiO₂ ve Al₂TiO₅'in termal genişleme katsayıları sırasıyla $8,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $-4,18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ve $-3,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 'dir [24]. Bu rakamlar dikkate alındığında TiO₂ ile Al₂TiO₅'in termal genişlemeleri uyum içerisinde olduğu halde Al₂O₃'ün termal genişleme katsayısının TiO₂ ve Al₂TiO₅'e kıyasla çok yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum Al₂O₃ ile Al₂TiO₅ arasında termal gerilmeye neden olarak kırılmanın Al₂O₃-Al₂TiO₅ ara yüzeyi boyunca meydana gelmesine neden olmaktadır. Bu eğilimi en aza indirmek için kullanılan başlangıç tozunun, kritik tane boyutuna küçültülmesi (1-2,5 µm), Al₂TiO₅ seramiklerinin mekanik mukavemetini artırdığı bilinmektedir [25, 26]. Buna ek olarak Al₂TiO₅ parçalanmasını engellemek için ise MgO, SiO₂ veya ZrO₂ gibi katkı maddelerinin olumlu etkilerinin bulunduğu birçok araştırmacı tarafından kanıtlanmıştır [8, 27, 28].

3.4. Alüminyum Titanatın SEM Analizi (SEM Analysis of Aluminum Titanate)

Sinterlenmemiş ve sinterlenmiş karışımların SEM resimleri Şekil 6'da verilmiştir. Alüminyum titanat yapısal olarak başlangıç malzemesinin kompozisyonuna göre birçok farklı formda oluşabilir. Örnek olarak çubuksu (rod-like) ve düzensiz (irregular) form verilebilir [20, 21]. Buna benzer olarak sıcaklık ve difüzyonun artışına bağlı olarak alümina tanelerinin büyüdüğü, hatta yüksek sinterleme sıcaklıklarında alüminanın anormal tane büyümesi gösterdiği bilinmektedir [22, 23].

Bu çalışmada yapılan mekanik aktivasyon ve stabilize edici oksit katkısının alüminyum titanatın parçalanmasını engellediği düşünülmekte ve Şekil 3'deki peletlerde bu görüşü desteklemektedir. Mikroçatlakların ve gözeneklerin en az olduğu karışımın, aşırı öğütülmüş sinterlenmiş karışım olması mekanik aktivasyonun etkisini açıkça göstermektedir. Ayrıca stabilize edici oksit katkısının etkisini belirleyebilmek için ise oksit katkısı olmayan ticari alümina ile karşılaştırma yapılması daha kesin bilgi sunacaktır. Bu çalışma kapsamında ticari alümina ile çalışma yapılmadığından stabilize edici oksit katkısının etkisi tam olarak açıklanamamaktadır.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Pirofillit cevherinden Alüminyum titanat üretimi için yapılan deneysel çalışmalar sonucunda;

1. Alüminyum titanatın oluşum sıcaklığı 1359 °C olarak bulunmuştur. Alüminyum titanatın literatüre göre (1300 °C) daha yüksek sıcaklıkta oluşması başlangıç alümina tozunun saflığının (%86 Al₂O₃) düşük olmasından kaynaklanmaktadır.
2. Karışım çok uzun sürelerde ve farklı öğütme parametrelerinde aşırı öğütülmesine rağmen alüminyum titanat oluşmadığı yani mekanokimyasal sentezin gerçekleşmediği, ancak yapılan öğütme işleminin mekanik aktivasyona neden olduğu belirlenmiştir.
3. Alüminyum titanat oluşumu öğütülmemiş karışımda 1367 °C iken, aşırı öğütülmüş karışımda 1359 °C'dir. Mekanik aktivasyon sonucu alüminyum titanat oluşum sıcaklığında çok belirgin düşüş gözlenmemiştir. Mekanik aktivasyon sonucunda oluşum sıcaklığında hafif düşüş, γ - α alümina faz dönüşümünün

gerçekleşmesi, mikroçatlak ve gözenekliliğin daha az olması mekanik aktivasyonun başarısını göstermektedir. Ayrıca SEM ve XRD analizi sonucuna göre alüminyum titanat/alümina gibi kompozit bir malzeme olduğu belirlenmiş ve bununda mekanik mukavemeti artırıcı bir etki oluşturduğu düşünülmektedir.

4. Sonuç olarak bu çalışmada pirofillit cevherinden katma değeri daha yüksek ileri seramik malzemelerden olan alüminyum titanat üretilebileceği ve alüminyum titanat üretimine mekanik aktivasyonun etkisi ortaya konulmuştur.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Yazarlar, bu makalenin hazırlanmasına temel olan araştırma projesine verdiği destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (Proje No: 214M432) teşekkür ederler.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Turan UYSAL: Deneyleri yapmış ve sonuçlarını analiz etmiştir.

Murat ERDEMOĞLU: Deneyleri yapmış ve sonuçlarını analiz etmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Freudenberg B., "Etude de la reaction à l'état solide: $Al_2O_3+TiO_2 - Al_2TiO_5$ ", *Tesis Doctoral*, École Polytechnique, Lausanne, (1987).
- [2] Yoleva A., Djambazov S., Arsenov D., Hristov V., "Effect of SiO_2 addition on thermal hysteresis of aluminum titanate", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 45 (3), 269-274, (2010).
- [3] Cecilia C., Flávio S., Thiago F., Luis A., "Formation of aluminum titanate with small additions of MgO and SiO_2 ", *Materials Research*, 19 (2), 384-388, (2016).
- [4] Tsetsekov A., "A comparison study of tialite ceramics doped with various oxide materials and tialite-mullite composites: microstructural, thermal and mechanical properties", *Journal of European Ceramic Society*, 25 (4), 335-348, (2005).
- [5] Jiang L., Chen X., Hang G., Meng Y., "Effect of additives on properties of aluminium titanate ceramics", *Transactions of Nonferrous Metal Society of China*, 21 (7), 1574-1579, (2011).
- [6] Arenas I.B., "Reactive Sintering of Aluminum Titanate, Sintering of Ceramics—New Emerging Techniques", *Arunachalam Lakshmanan* (Ed.), 505-523, (2012).
- [7] Ananthakumar S., Jayasankar M., Warriar K.G., "Microstructural, mechanical and thermal characterisation of sol-gel derived aluminium titanate-mullite ceramic composites", *Acta Materialia*, 54, 2965-2973, (2006).
- [8] Preda M., Ianculescu A., Crisana M., Jitianua A., Crisana D., Zaharescu M., "Reaction mechanisms of tialite formation in the presence of mineralizers", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2, 563-568, (2000).
- [9] Uysal T., Şener M., Toptaş H., Karamazı Ş.S., Yazıcı S., Eroğlu Y., Erdemoğlu M., "Mechanically induced changes on crystal structure and thermal behaviour of industrial minerals: case studies for colemanite, pyrophyllite and quartz", *International Journal of Ore Dressing*, 17, 8-14, (2015).
- [10] Gökteş M., "Mermer sanayi atıklarından yapay kalsiyum silikat üretiminde aşırı öğütmenin etkilerinin seramik malzemeler üzerinde araştırılması", *Doktora Tezi*, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, (2013).
- [11] Erdemoğlu M., "Carbothermic reduction of mechanically activated celestite", *International Journal of Mineral Processing*, 92, 144-152, (2009).
- [12] Erdemoğlu M., Birinci M., Uysal T., Bilici E., Barry T.S., "Mechanical activation of pyrophyllite ore for aluminum extraction by acidic leaching", *Journal of Material Science*, 53:13801–13812, (2018).
- [13] Uysal T., "Asit liç yöntemi ile pirofillit cevherinden alümina üretiminde aktifleştirme koşullarının araştırılması", *Doktora Tezi*, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, (2018).
- [14] Kostić E., Kiss S., Bosković S., Zec S., "Mechanical activation of the gamma to alpha transition in Al_2O_3 ", *Powder Technology*, 91, 49–54, (1997).
- [15] Zielinski P.A., Schulz R., Kaliaguine S., Van Neste A., "Structural transformations of alumina by high energy ball-milling", *Journal Material Research*, 8, 2985–2992, (1993).
- [16] Tonejc A., Stubicar M., Tonejc A.M., Kosanović K., Subotić B., Smit I., "Transformation of $\gamma-AlOOH$ (boehmite) and $Al(OH)_3$ (gibbsite) to $\alpha-Al_2O_3$ (corundum) induced by high-energy ball-milling", *Journal Material Science Letter*, 13, 519–520, (1994).
- [17] Kosanović C., Stubicar M., Tonejc A.M., Subotić B., Smit I., "Equivalence of ball-milling and thermal treatment for phase-transformation in the Al_2O_3 ", *Journal of Alloys and Compounds*, 204, L1–L3, (1994).
- [18] Panchula M.L., Ying J.Y., "Mechanical synthesis of nanocrystalline $\alpha-Al_2O_3$ seeds for enhanced transformation", *Nanostructural Material*, 9, 161–164, (1997).
- [19] Lang S., Fillmore L., "The system Berillia-Alumina-Titania: phase relations and general physical properties of three components porcelains", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 48 (4), 301-321, (1952).

- [20] Park S.Y., Jung S.W., “The effect of starting powder on the microstructure development of alumina–aluminum titanate composites”, *Ceramics International*, 29:707–712, (2003).
- [21] Chen C.H., Awaji H., “Mechanical properties of Al₂TiO₅ ceramics”, *Key Engineering Materials*, 336, 1417- 1419, (2007).
- [22] Barsoum M.W., “Fundamentals of Ceramics”, *Series in Materials Science and Engineering*, New York, 624, (1997).
- [23] Kalpakjian S., Schmid R.S.“Manufacturing Processes for Engineering Materials”, *Pearson Education Inc*, Sixth Edition, USA, 950, (2010).
- [24] Aneziris C.G., Scharfl W., Ullrich B., “Microstructure evaluation of Al₂O₃ ceramics with Mg-PSZ and TiO₂ additions”, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 3191-3199, (2007).
- [25] Ohya Y., Hamano K., Nakagawa Z., “Crack healing and bending strength of aluminum titanate ceramics at high temperature”, *Journal of The American Ceramic Society*, 91(6), 289, (1983).
- [26] Parker F.J., Rice R.W., “Correlation between grain size and thermal expansion for aluminum titanate materials”, *Journal of the American Ceramic Society*, 72, 2364-2366, (1989).
- [27] Zuharecu M., Crisan M., Preda M., Fruth V., Preda S., “Al₂TiO₅-Based ceramics obtained by hydrothermal process”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5, 1411–1416, (2003).
- [28] Wei H., Yu L., Wang Z., Bu J., Ma S.L., Wang Y., “Improvement in the thermal shock resistance of zirconia ceramic by the addition of aluminum titanate”, *Advanced Materials Research*, 194-196, 1724-1727, (2011).