



Bilecik/Söğüt bölgesi kaolininin termal davranışı üzerine aşırı öğütmenin etkisi

Effect of over grinding on the thermal behavior of kaoline of Bilecik/Söğüt region

Meryem Göktaş^{1,*} 

¹ Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Metalurji Programı, 11230, Bilecik Türkiye

Öz

Kaolin başta seramik sektörü olmak üzere birçok farklı uygulama alanına sahip alüminyum hidro silikat bileşimli en önemli kil minerallerinden biridir. Bu çalışmada İnhisar-Yakacık-Çaltı-Küre (Söğüt-Bilecik) Bölgesi kaolini kullanılmıştır. Ham kaolin ve mekanik aktivasyon (aşırı öğütme) işlemine maruz kalan (gezegensel değirmende 400 dev/dk. öğütme hızında, 1/30 Katı/bilya oranında ve 45 dk. öğütme süresinde elde edilen) örnekler 800, 900, 950, 1000 ve 1100°C sıcaklıkları arasında 60 dk. süreyle kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş, ham (ÖM) ve aktive edilmiş (1-30-45) kalsine kaolin örneklerinin XRF, XRD, TG-DSC ve SEM-EDX analizleri yapılmıştır. Mekanik aktive edilen örneklerin yapısal özellikleri üzerine kalsinasyonun etkisi aktive edilmemiş örnek ile karşılaştırılarak incelenmiştir. Sonuç olarak termal olarak aktifleştirilmiş aşırı öğütmeyle elde edilen örneğin mekanik aktivasyonu kil minerallerinin amorflaşmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Kalsine edilen ürünlerin analiz sonuçlarından mekanik aktive edilen örneklerin kalsinasyonu ile daha düşük pişme sıcaklıklarında seramik ürün elde edilebileceği ortaya konulmuştur.

Anahtar kelimeler: Kaolin, Aşırı öğütme, Kalsinasyon

Abstract

Kaolin is one of the most important clay minerals with aluminum hydro silicate composition, which has many different applications, especially in the ceramic industry. In this study, Kaolin from İnhisar-Yakacık-Çaltı-Küre (Söğüt-Bilecik) Region was used. Raw kaolin and samples subjected to mechanical activation (over-grinding) (obtained in a planetary mill at a grinding speed of 400 rpm, a solid/ball ratio of 1/30 and a grinding time of 45 minutes) 800, 900, 950, 1000 and 1100°C 60 minutes between temperatures. XRF, XRD, TG-DSC and SEM-EDX analyzes of raw (ÖM) and activated (1-30-45) calcined kaolin samples were calcined for a period of time. The effect of calcination on the structural properties of the mechanically activated samples was investigated by comparing them with the non-activated sample. As a result, it has been determined that the mechanical activation of the thermally activated over-milling sample causes amorphous clay minerals. From the analysis results of the calcined products, it has been revealed that ceramic products can be obtained at lower firing temperatures by calcination of mechanically activated samples.

Keywords: Kaolin, Over-grinding, Calcination

1 Giriş

Bilecik/Söğüt bölgesi kaolin kilinin Türkiye'de üretildiği ilk bölgedir. Seramik sektörünün artan kil ihtiyacı ile kil minerallerinin üretim miktarları artmıştır. Kaolin kili kağıt, plastik, lastik ve seramik sanayiilerinin en önemli hammaddesidir [1]. Kaolin kilinin en önemli kullanıma nedeni yüzey aktivitesinin yüksek olmasıdır. Killerin özellikleri önemli ölçüde mineral yapılarına ve bileşimlerine bağlı olarak değişir. Kaolin killerinin saflığı, vizkositesi, parlaklığı, aşındırıcılığı, tane boyu-şekli ve bunlara bağlı olarak reolojisi kullanım alanları için oldukça önemlidir. Bu özellikler kaolin kilinin üretiminden sonraki işlemler ile geliştirilebilir. Türkiye'de %75-80 kaolinit minerali içeren kaolin killeri esas olarak seramik sanayiinde kullanılmaktadır. Seramik sektöründe kullanılan kaolin kilinin homojen olmamasından kaynaklanan bazı problemler (pişme renginin temiz olmaması, serbest silis ve diğer safsızlıkları fazla içermesi v.b.) ortaya çıkmaktadır. [2]. Bu nedenle seramik sanayiinde kullanılan kaolin kilinin

mekanik aktivasyonu ve termal aktivasyonu ile özelliklerinin iyileştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Geleneksel teknolojik yöntemlerle karşılaştırıldığında öğütme işlemiyle mekanik aktivasyon işleminin çevre dostu olduğu kabul edilir. Mekanik aktivasyon yönteminin başlıca avantajları: (1) öğütme sırasında meydana gelen karmaşık olgulara rağmen yöntemin basitliği; (2) çevresel yönden güvenli çözümlerin kullanımına olanak sağlaması; ve (3) geleneksel teknolojik yöntemler kullanılarak ürün elde etme olasılığı zor (veya imkansız) olan yarı kararlı durumlarda kullanım kolaylığı sağlamasıdır [3-5]. Ayrıca öğütme işleminin kaolinin yapısal değişimine etkisi son yıllarda yayınlanan çok sayıda çalışmanın konusu olmuştur [6-15].

Yapılan çalışmalarda; mekanik aktivasyon işleminin tane boyutunu azalttığı ve öğütmenin ilk aşamasında özgül yüzey alanını arttırdığı tespit edilmiştir [16]. Uzun süreli öğütmenin, taneler arasında topaklaşmaya (aglomerasyona) neden olduğu belirtilmiştir [17]. Aşırı öğütme ile mekanik aktivasyon sonucunda yapısal bozukluk, kısmi

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: meryem.goktas@bilecik.edu.tr (M. Göktaş)
Geliş / Recieved: 03.01.2023 Kabul / Accepted: 08.05.2023 Yayınlanma / Published: 15.07.2023
doi: 10.28948/ngumuh.1229009

dehidroksilasyonun eşlik ettiği ve kaolinit fazının tamamen amorfizasyonunun gerçekleştiği bildirilmiştir [18, 19]. Kil mineralleri yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonu ile reaktivitesi arttırılır. Kaolin kilinin kalsinasyonu ile elde edilen ürüne metakaolin denilir [20]. Kil mineralleri yüksek sıcaklıklarda kalsine edilerek gözeneklilikleri ve sertlikleri artar. Sertlikleri arttıkça ortamda bulunan alumina silikatlar çatlamları engelleyerek sağlamlığı arttırır. Kaolin kalsine olduğunda sağlamlaşır ve bu sağlamlaşma iğne şeklindeki mullit kristallerinin varlığından kaynaklanır [21].

Bu çalışmada, öğütülmemiş ve optimum şartlarda mekanik aktive edilmiş kaolinin termal davranışları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda mekanik aktivasyon ve kalsinasyon işlemlerinin kaolinin yapısında meydana gelen fizikokimyasal değişimleri ve yüzey morfolojisi üzerine etkisi incelenmiştir. Böylece seramik testlerinde kullanılmak üzere aktive edilmiş kaolin elde edilmiştir.

2 Materyal ve metod

Çalışmada kullanılan ham kaolin Bilecik İli, Söğüt İlçesi, Has Özçelik Madencilik San. ve Tic. Ltd. Şti'den temin edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen ham kaolin örnekleri üzerinde mekanik aktivasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Gezegenel hareketli bilyalı değirmende (Planetary Ball Mill) 400 dev/dk hızında, çeşitli katı/bilya oranlarında (1/10, 1/20, 1/30) ve çeşitli sürelerde (0, 15, 30, 45, 60 dk.) kuru öğütme işlemi yapılarak kaolin örneklerinin mekanik aktivasyonu sağlanmıştır. Yapılan çalışmalarda katı/bilya oranının 1/30 ve öğütme süresinin 45 dk. olduğu öğütme sonucunda elde edilen örneğin (1-30-45 kodlu örnek) mekanik aktivasyon işleminin daha başarılı olduğu sonucuna varılmıştır [22].

Yapılan çalışmalarla mekanik aktivasyon yöntemi [23, 24] kullanılarak, 1-30-45 kodlu kaolin örneğinin yapısında amorflaşma sağlanmıştır [25]. Karakterizasyon çalışmalarında elde edilen veriler kullanılarak mekanik aktive edilmiş kaolinin optimum koşullar tespit edilmiş ve seramik sanayiinde kullanılabilir aktive edilmiş kaolin örnekleri elde edilmiştir [22]. Bu çalışma da ise ham kaolin ve önceki çalışmada elde edilen 1-30-45 kodlu aktive edilmiş kaolin örnekleri üzerinde farklı sıcaklıklarda (800, 850, 900, 950, 1000°C) kalsinasyon testleri yapılmıştır. Böylece seramik sanayiinde kullanım sırasında pişme sıcaklığının düşürülmesi hedeflenmiştir. Deneyler sonucu elde edilen mekanik olarak aktive edilmemiş ÖM ve aktive edilmiş 1-30-45 kodlu örnekler üzerinde XRF, XRD, TG-DSC ve SEM-EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen mekanik aktive edilmemiş ve mekanik aktive edilmiş örnekler X-Işını Kırınımı (XRD, PAN analitik, 5–80° tarama aralığında ve 1°/dk'lık tarama hızında Empyrean marka cihaz ile) CuK α ($\lambda=1.540590$ Å) radyasyonu kullanılarak karakterize edilmiştir. TG-DSC analizleri Netzsch Marka, Sta 449 F3 Jupiter Model Diferansiyel Taramalı Kalorimetri cihazı ile 10-20°C/dak ısıtma hızında ve 25-400°C sıcaklık aralığında inert atmosfer ortamında gerçekleştirilmiştir. SEM-EDX analizi, yüzey özelliklerini incelemek için Zeiss Supra 40 VP marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) 5 kV gerilimde gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon çalışmaları

için MSE furnace marka M-1800-12 (12L/1800°C) model fırın ve porselen krozeler kullanılmıştır. Örnekler üzerinde nonizotermal deneyler yapılmış ve ısıtma hızı 10°C/dakika seçilmiştir. Fırın sıcaklığı sabit sıcaklığa gelince örnekler 60 dk. süre ile kalsine edilmiştir. Kalsinasyon deneyleri sırasında 2 g örnek kullanılmıştır. Çalışmadaki tüm tartım işlemleri Mettler Toledo marka AB104-S model hassas terazi kullanılarak yapılmıştır.

Böylece, elde edilen sonuçlar ile ÖM ve mekanik olarak aktive edilmiş 1-30-45 kodlu kaolin örneklerinin yapılarında meydana gelen değişimler karşılaştırılmıştır. Mekanik aktive edilmemiş ve mekanik aktive edilmiş 1/30 oranlarındaki karışımların kalsinasyonu ile (800, 850, 900, 950, 1000°C'de 60 dk.) oluşan tanelerin temel özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

3 Bulgular ve tartışma

3.1 XRF Analizi ve kütle kaybı

Kaolin örneklerini aktif hale getirmek için termal aktivasyon işlemi yapılmıştır. Öğütmenin kalsinasyon işlemiyle kütle kaybı (%) değerlerine etkisinin belirlenmesi amacıyla öğütülmemiş ÖM kodlu ve öğütülmüş 1-30-45 kodlu kaolin örnekleri farklı sıcaklıklarda 60 dk. süre ile kalsine edilmiş ve elde edilen ürünlerin kütlesi, kalsinasyon öncesinde başlangıç kütlesine oranlanarak kütle kaybı miktarı hesaplanmıştır. **Tablo 1** ve **Tablo 2**'de sırasıyla çalışmada kullanılan İnhisar-Yakacık-Çaltı-Küre (Söğüt-Bilecik) öğütülmemiş (aktif edilmemiş) ÖM kodlu kaolinine [22] ve öğütülmüş (aktif edilmiş) 1-30-45 kodlu örneğe ait majör oksit bileşenlerinin yer aldığı XRF analiz sonuçları verilmiştir. Mebrek ve ark. [26] kaolinin SiO₂ (silika) ve Al₂O₃ (alümina) olmak üzere iki ana kimyasal yapıdan oluştuğunu ve ateşte kayıp oranının mineralin bünyesinde bulunan suyun varlığından kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Literatürde de bahsedildiği üzere, **Tablo 1**'de verilen ÖM örneğine ait XRF analiz sonuçlarından elde edilen % Al₂O₃ (% 17,02) ve SiO₂ (% 72,64) ve diğer bileşen içerikleri, yer karosu gibi seramik uygulamalarında uygun bir kil hammaddesi olduğunu göstermiştir [22, 27].

Tablo 1. ÖM örneğine ait majör oksit bileşenlerinin kimyasal analiz sonuçları (ağ.%) [22]

Oksit	Bileşim (%)
SiO ₂	72.64
Al ₂ O ₃	17.02
TiO ₂	0.68
Fe ₂ O ₃	1.70
CaO	0.44
MgO	0.35
K ₂ O	2.39
Na ₂ O	0.72
Kütle Kaybı	4.06

Artan safsızlık miktarı seramik üretimi sırasında bünye ve sırım yapısını etkileyerek bozulmasına sebep olmaktadır [27, 28]. **Tablo 2** incelendiğinde, kaolinin kalsinasyon sıcaklığı arttıkça Al₂O₃ ve SiO₂ miktarının arttığı görülmüştür. 1-30-45 kodlu örnekte 800°C'den itibaren Fe₂O₃ ve TiO₂ gibi renk veren oksitlerin de miktarlarının ise

artan kalsinasyon sıcaklığı ile azalmalar görülmüştür. 800°C de kalsine olan kaolininde %1,17 olan Fe₂O₃ içeriği 1100°C'de kalsinasyon sonucunda %0,62'ye düşürülmüştür. Sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [29].

Tablo 2. 1-30-45 kodlu örneğe ait majör oksit bileşenlerinin yer aldığı kalsinasyon sıcaklığına göre kimyasal analiz sonuçları (ağ.%)

Oksit Bileşim (%)	800 °C	900°C	950°C	1000°C	1100°C
SiO ₂	71.70	71.74	71.78	72.17	73.05
Al ₂ O ₃	17.07	17.10	17.15	17.17	17.33
TiO ₂	0.73	0.72	0.64	0.56	0.47
Fe ₂ O ₃	1.17	1.10	1.00	0.91	0.62
K ₂ O	2.14	2.16	2.26	2.18	2.11
Diğer	1.32	1.33	1.35	1.21	0.63
Kütle Kaybı	5.87	5.85	5.82	5.80	5.79

Öğütmenin kalsinasyon sırasındaki kütle kaybı (%) değerlerine etkisinin belirlenmesi amacıyla ÖM kodlu numune ve 1-30-45 kodlu kaolin örnekleri farklı sıcaklıklarda 60 dk. süre ile kalsine edilmiş ve ürünlerin kütle, kalsinasyon öncesi kaolinin başlangıç kütlelerine oranlanarak kütle kaybı (%) değerleri hesaplanmıştır. Kalsinasyon deneyleri sonucunda kütle kaybı stokiyometrik olarak en çok %5.87 bulunmuştur.

Şekil 1a ve b'de, ÖM kodlu numune ve 1-30-45 kodlu kaolin örneklerinin kalsinasyon sonrası kütle kaybı (%) değerleri verilmiştir. Şekil 1a'da Öğütülmemiş örneklerin 1000°C'de (ÖM-1000 kodlu numune) kütle kaybı miktarı ~%4 düzeyine yükselmiş olduğu tespit edilmiştir. Şekil 1a ve b karşılaştırıldığında; ÖM örneğine kıyasla 1-30-45 örneğinin daha yüksek kalsinasyon verimi ve düşük sıcaklıklarda kalsine edilmiş ürün elde edilebileceği düşünülmüş ve TG-DSC analizleriyle de bu durum tespit edilmiştir. Kalsinasyon deneyleri sırasında 514 °C' de kaolinit dehidroksilasyonu sonucu yapı metakaolinite dönüşmüş, 1000°C'nin üzerinde ise mullit oluşumu belirlenmiş ve kütle kaybı değerlerinde uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır [27].

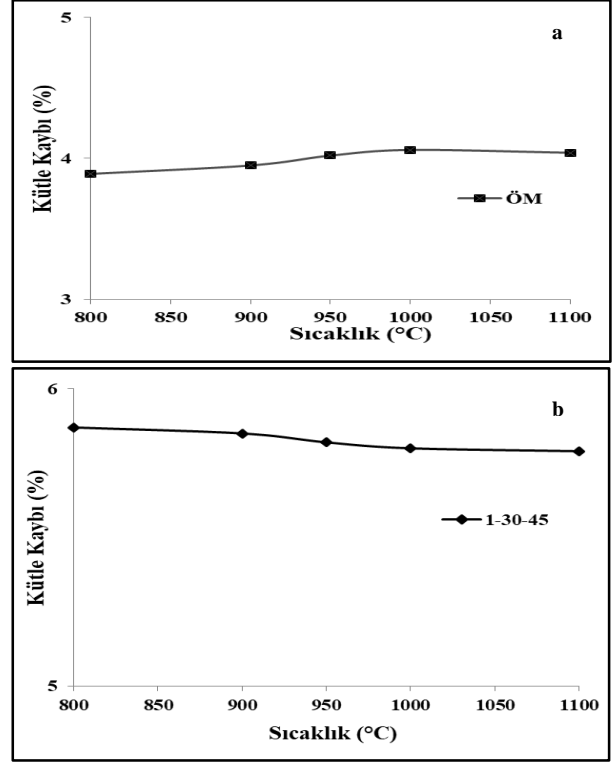
3.2 XRD analizi

ÖM kodlu kaolin örnekleri üzerinde farklı sıcaklıklarda (800, 900, 950, 1000 ve 1100°C'de) 60dk. süre ile kalsinasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kalsine olmamış ÖM örneğine ait XRD deseni Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2 incelendiğinde ÖM örneğinin difraksiyon paterninden, kaolinite () ait pikler ★ açık bir şekilde gözlenmiştir. ÖM örneğinin 12.4°'de rastlanan belirgin kaolinit pikinin yanında çok sayıda kaolinit piki tespit edilmiştir [22, 30]. Kaolinit piklerinin yanında kristobalite (▲) ve kuvarsa (●) ait piklerde görülmüştür [22, 31].

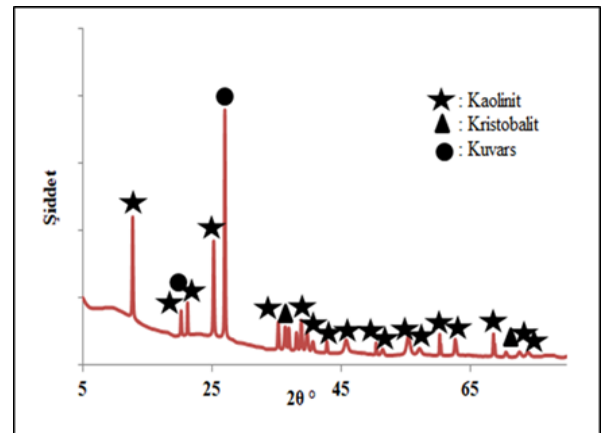
XRD analizinden yapıdaki amorflaşma yüzdeleri tespit edilmeye çalışılmış ve kaolinit pikleri göz önüne alınarak aşağıda verilen Denklem (1)'deki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Amorfluk Derecesi} = 100 - [(UoIx / IoUx) \cdot 100] \quad (1)$$

Burada Io öğütülmemiş cevher için difraksiyon pikinin alanı, Ix öğütülmüş cevher için difraksiyon pikinin alanı, Uo öğütülmemiş cevher için difraksiyon pikinin zemin değeri, Ux öğütülmüş(mekanik aktive edilmiş) cevher için difraksiyon pikinin zemin değerleridir.



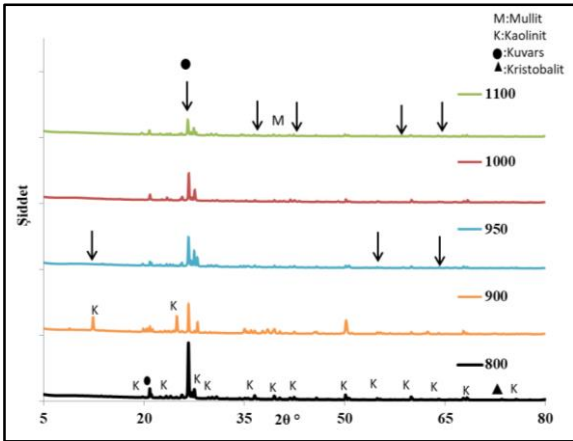
Şekil 1. a) ÖM ve b)1-30-45 kodlu kaolin örneklerinin kalsinasyon sonrası kütle kaybı (%)



Şekil 2. ÖM kodlu kalsine olmamış ham kaolin örneğine ait XRD analiz sonuçları [22]

Daha önce yapılan çalışmada elde edilen veriler ışığında öğütme (mekanik aktivasyon) süresi ve katı/bilya oranı arttıkça % amorflaşma derecelerinin arttığı görülmüştür. 1-30 katı/bilya oranında ve 45 dk. mekanik aktivasyon sonrası amorflaşma derecesi % 80,61 olarak hesaplanmıştır [22]. Elde edilen amorflik derecesi sonuçları ile XRD desenleri birlikte değerlendirilmiş ve özellikle kaolinit mineralinin en

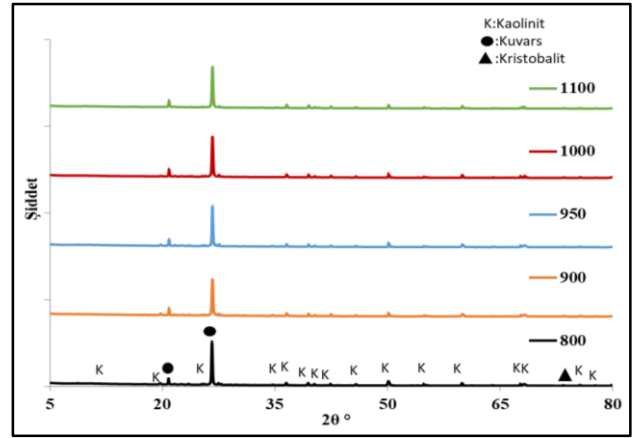
fazla, kuvars mineralinin ise en az amorfleştiği öğütme koşullarındaki örneğin 1-30-45 kodlu örnek olduğu sonucuna varılmıştır. Katı/bilya oranının 1-30 ve öğütme süresinin 45 dk. olduğu öğütme koşullarında elde edilen 1-30-45 kodlu örneğin mekanik aktivasyon işleminin yapıyı yoğun şekilde bozması ve kısmi amorfizasyon sağlaması nedeniyle daha başarılı olduğu sonucuna varılmıştır [22]. Şekil 3’ de ÖM kodlu kaolin örneklerinin farklı sıcaklıklarda kalsinasyonu ile elde edilen ürünlerin XRD desenlerinin karşılaştırılmıştır. XRD paternleri incelendiğinde genel anlamıyla kuvarsin kristal yapısını koruduğu gözlemlenmiştir. Şekil 3 incelendiğinde kuvars, kaolinit, metakaolin, silis ve mullit gibi minerallerin pikleri tespit edilmiştir. 800°C kalsinasyon sıcaklıklarında elde edilen XRD desenlerinde kuvars, kaolinit, silis, kristobalit piklerinin varlığı görülmüştür. Şekil 3 de verilen XRD analiz sonucunda görüldüğü üzere ÖM örneğinin 900°C kalsinasyonu sıcaklıklarında elde edilen XRD desenlerinde metakaoline ait pikler belirgin şekilde gözlemlenirken kristobalit varlığı da tespit edilmiştir [32, 33]. Ancak 950, 1000 ve 1100°C sıcaklıklarda metakaolinin yapısı değişmiş, silis ve mullite (M) ait piklerin varlığı saptanmıştır [33, 34]. XRD sonuçlarına göre örneklerden elde edilen birbirinden farklı değerler ve kalsinasyon sıcaklığındaki değişimler çıktıkları etkilemiştir. Elde edilen bu sonuçlar, kalsinasyon sırasındaki yüksek sıcaklığın kaolinin kristal yapısının bozulmasına neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır [35]. Şekil 2 ve 3 birlikte değerlendirildiğinde kalsine edilmemiş ÖM kaolin örneği ile karşılaştırıldığında, kalsine edilmiş ÖM kodlu kaolin örneklerinin XRD sonuçlarında, önemli değişiklikler olduğu görülmüştür. Kalsinasyon ile kuvars pik şiddetleri düşmüş ve kaolinit piklerinin çoğu gözden kaybolmuştur. Bunun nedeni, yapının yoğun bir şekilde bozulması ve kısmen amorfleşmesidir. Bu azalmalar literatürle uyumluydu [36, 37].



Şekil 3. ÖM kodlu kaolin örneklerinin farklı sıcaklıklarda kalsinasyonu ile elde edilen ürünlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması

1-30-45 kodlu kaolin örneklerinin farklı sıcaklıklarda (800, 900, 950, 1000 ve 1100°C’de) kalsinasyonu ile elde edilen ürünlerin XRD desenleri Şekil 4’de karşılaştırılmıştır. Şekil 4 incelendiğinde 800–1000 °C sıcaklık aralıklarında kaolin mineralinin dehidroksilasyonu sonucu metakaolin

oluşumu gözlemlenmiştir [38]. Kısacası, 800°C’den itibaren kaolin bünye suyunu kaybetmiş ve dehidroksilasyonu ile kristal kaolin metakaoline dönüşmüştür [39]. 900 ve 950°C’de kalsine edilen ürünlerin XRD desenlerinde farkedilebilir bir değişim gözlemlenmemiştir. Bunun yanında 1000-1100°C’de (yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında), metakaolinin kristal yapısının bozulduğu görülmüştür. 1-30-45 kodlu örneğin XRD analiz sonuçlarından daha düşük kalsinasyon sıcaklıklarında amorfleşme sağlandığı görülmüştür. Bu durum mekanik aktive olmuş örneklerin (1-30-45) aktive edilmemiş (ÖM) örneklerle kıyasla kalsinasyon sırasında daha düşük sıcaklıklarda aktivitelerinin arttığını göstermiştir.

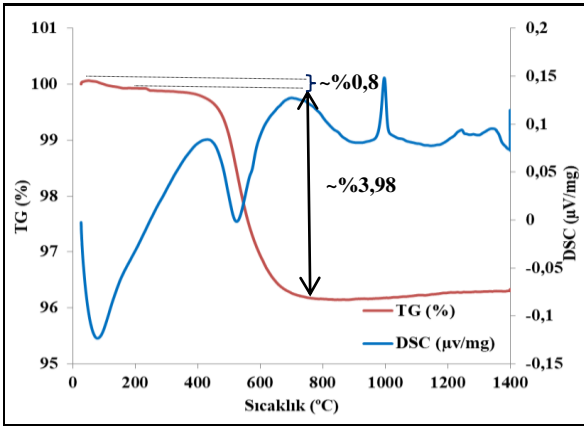


Şekil 4. 1-30-45 kodlu kaolin örneklerinin farklı sıcaklıklarda kalsinasyonu ile elde edilen ürünlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması

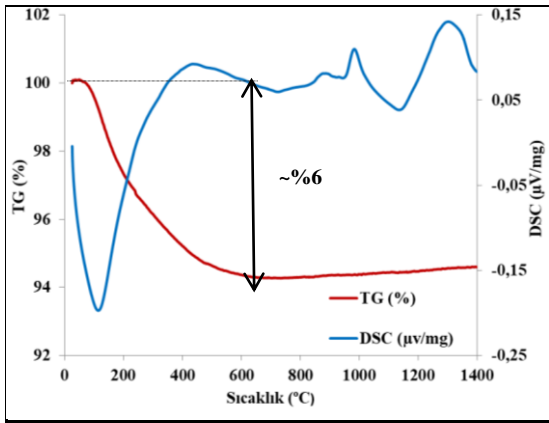
3.3 TG-DSC analizi

Şekil 5. ve Şekil 6. da verilen TG-DSC analiz sonuçları incelendiğinde bir dizi termal olay gözlemlenmiştir. ~100 °C’de kaolinitin bünye suyunu kaybetmesinden kaynaklanan kütle kaybı gerçekleşmiş ve bu durum örneklerin dehidrasyonu nedeniyle yaklaşık ~350 °C ye kadar sürmüştür [40]. 450°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda kaolinitin termal dehidroksilasyonundan (kristal fazdan amorf faza dönüşümünden) kaynaklanan kütle kaybı görülmüştür [41]. Endotermik bir tepesi ile karakterize edilen DSC eğrisinde gösterilen ~514 °C’de kaolinit dehidroksilasyonu sonucu metakaolinite dönüşmüştür [42]. XRD sonuçlarında benzer sonuçlar gözlemlenmiştir. Dehidroksilasyon sıcaklığındaki değişimler öğütme süresine ve kütle kaybına bağlı olarak değişmiştir [43]. ~990 °C’de gözlemlenen ekzotermik tepesi yeni bir kristal faz olan mullitin oluşumunu göstermiştir [36, 44]. Elde edilen TG-DSC sonuçları XRD sonuçlarını destekler niteliktedir. ÖM örneğinde ~1005 °C’de gözlemlenen ekzotermik pik birincil mullit oluşumuna atfedilmiştir. Mekanik aktive edilmiş 1-30-45 örneğinde ise aynı oluşum ~990°C’de gerçekleşmiştir. Bu durum kaolinin artan öğütme süresi ile dehidroksilasyonun arttığını göstermiştir [43]. Literatürde 1300°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda ikincil mullit fazının oluştuğunu ve katı oranı ilavesi ile ikincil mullit fazının kristallenmesinin arttığı ifade edilmiştir [45]. ÖM örneğinde ~1327°C’de ikincil mullit oluşumunu

gösteren ekzotermik pik gözlemlenirken aynı pik mekanik aktive edilmiş 1-30-45 örneğinde ~1260 °C' de görülmüştür [36]. Bu durum, yeni bir kristal faz olan mullit oluşumunun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine mekanik aktivasyonun neden olduğunu göstermiştir [37, 46, 47]. ÖM ve 1-30-45 örneklerinin TG verileri birlikte incelendiğinde absorbe edilen suyun buharlaşmasından kaynaklanan ve ilk endotermik tepe noktasına karşılık gelen ~% 0.8'lik bir kütle kaybı hesaplanmıştır. İkincil kütle kaybı ~514 °C'de ikincil endotermik tepe noktası ile ilişkili, 450 °C ile 750 °C sıcaklık aralığında meydana gelmiş (~%6) ve bu durum kaolinitin dehidroksilasyonundan kaynaklanmıştır [25, 26]. TG eğrilerinin daha düşük sıcaklıklara kaymasının, öğütme ile ilişkili olduğu görülmüş ve aynı eğilim DSC eğrilerindeki kaymalar için de gözlenmiştir. TG ve DSC analizi sonuçlarından 1-30-45 kodlu örnekte aşırı öğütmenin etkisiyle kütle kaybının daha düşük sıcaklıklarda meydana geldiği belirlenmiştir [22].



Şekil 5. ÖM örneğine ait TG/DSC analiz sonuçları

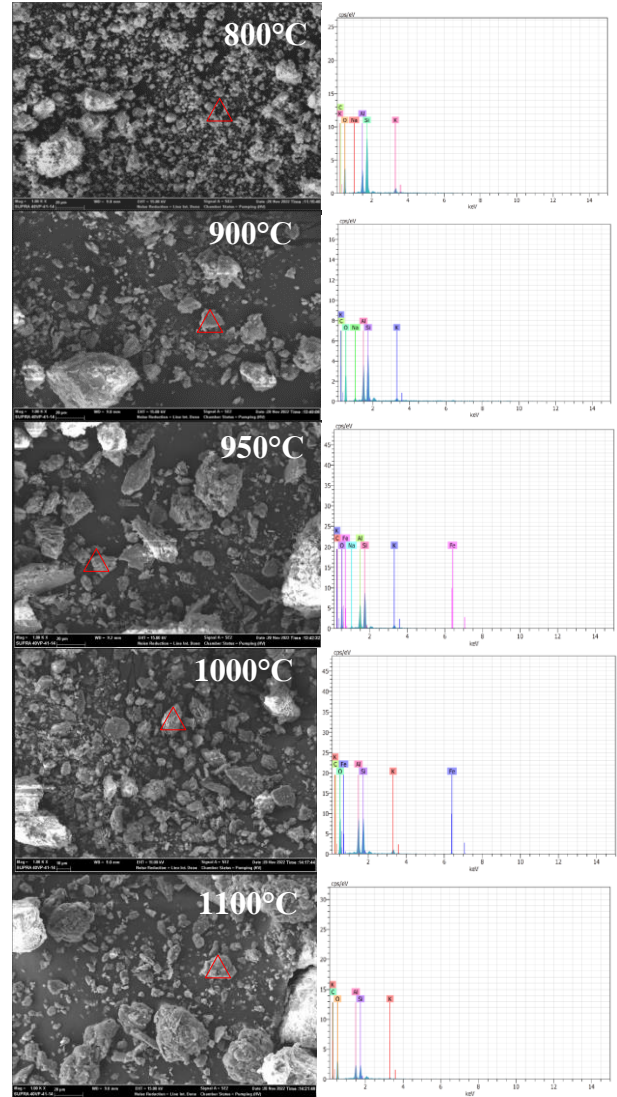


Şekil 6. 1-30-45 örneğine ait TG-DSC analiz sonuçları

3.4 SEM-EDX analizi

ÖM ve 1-30-45 kodlu kaolin örneklerinden alınan 40 g'lık numuneler 1 saat süre ile 800, 900, 950, 1000, 1100°C'de kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonucu elde edilen öğütülmemiş ÖM kodlu ve 1-30-45 kodlu kalsinasyon ürünlerinin yapısal değişimleri SEM-EDX analizi yapılarak gözlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen ÖM örneklerine ait SEM ve EDX görüntüleri Şekil 7'de

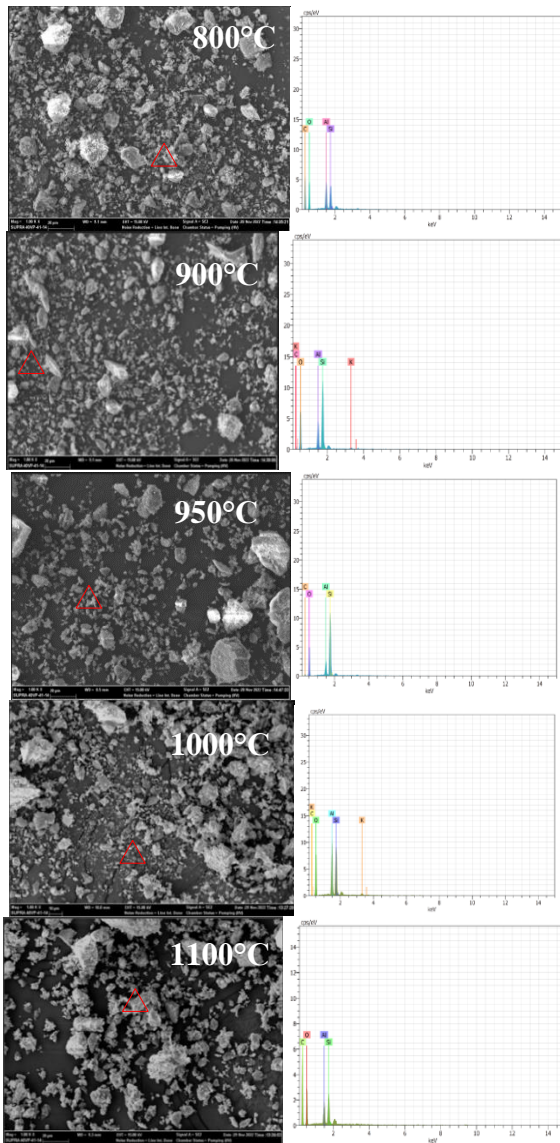
verilmiştir. Örneklere ait EDX analizinde tüm örnekler için ana elementler olarak O, Si, Al, K, C, Na ve Fe seçilmiştir. Ayrıca Şekil 7'de verilen 1-30-45 örneğine ait SEM-EDX analizleri incelendiğinde büyük miktarda ağırlıkça % 45.16 O, 25.40 Si ve 22.11 Al içeriğinin sahip olduğu belirlenmiştir. 1-30-45 örneğinin EDX analizi sonucundan seramik sanayii için fayans ve karo üretiminde kullanılabilecek oranda %Al içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir [48]. Şekil 7'de verilen ÖM örneğinin kalsinasyon öncesi 1.00 KX büyütmede SEM görüntüsü incelendiğinde küçük boyutlu tanelerin büyük boyutlu taneler arasında (farklı boyutlarda düzensiz şekillerden oluşan büyük ve küçük taneler) yer aldığı [26] ve bu tanelerin yaprağımsı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür [30].



Şekil 7. Kalsinasyon sonrası ÖM örneğine ait SEM-EDX görüntüleri (1KX büyütme)

SEM-EDX analizi sonucunda kalsinasyon işlemiyle kaolin kilinin tabakalarında açılma ve gözenekli yapı gözlenmemiştir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen 1-30-45 kodlu örneklere ait SEM-EDX görüntüleri Şekil 8'de verilmiştir. Şekil 8'de verilen 1-30-45 kodlu örneğin

kalsinasyon sonrası 1.00 KX büyütmede SEM-EDX görüntüsü incelendiğinde 950 ve 1000 °C'de kalsine edilen örneklerle gerçekleştirilen deneylerde kaolin yanında metakaolin oluşumuna rastlanırken, 800 ve 900 °C'de kalsine edilen örneklerle yapılan deneylerde metakaolin yanında mullit ve kristobalit oluşumu tespit edilmiştir. Sonuçlar XRD analiz sonuçlarını desteklemektedir. Şekil 8'de 1-30-45 kodlu öğütülmüş kalsine kaolinin ince tane boyutuna, yüksek yüzey alanına sahip olması ve yapısındaki müllit sayesinde yüksek sıcaklıklarda kararlı olması nedeniyle seramik sır kompozisyonlarında kullanılabilmesi bildirilmiştir [49]. Kalsine kaolin kullanımının alümina içeriği bakımından, yüzey alanını iyileştirmesi, sırda, pişme öncesi kuru küçülmeyi azaltması, sıran bünye ile uyumunu sağlaması, kimyasal ve aşınma dirençlerini iyileştirmesi gibi birçok avantajı bulunmaktadır [49].



Şekil 8. 1-30-45 kodlu örneğin kalsinasyon sonrası SEM-EDX Görüntüleri (1KX büyütme)

4 Sonuçlar

ÖM ve mekanik aktive edilmiş 1-30-45 kodlu örnekler üzerinde XRF, XRD, TG-DSC ve SEM-EDX analizleri yapılarak farklı sıcaklık ve sürelerde kalsine etmenin mekanik aktivasyon üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

-XRD analiz sonuçlarına göre; aktivasyondan sonra piklerin şiddetlerinde önemli miktarlarda azalmalar kaydedilmiştir. Bunun nedeni, mekanik aktivasyona bağlı olarak yapıda meydana gelen yoğun bozulma ve kısmi amorflaşmanın olmasından kaynaklanmaktadır. 1000-1100°C'de (yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında), metakaolinin kristal yapısının bozulduğu görülmüştür. 1-30-45 kodlu örneğin XRD analiz sonuçlarından daha düşük kalsinasyon sıcaklıklarında amorflaşma sağlandığı görülmüştür. Bu durumun sonucu mekanik aktive olmuş 1-30-45 kodlu örneklerin aktive edilmemiş ÖM örneklerine kıyasla kalsinasyon sırasında daha düşük sıcaklıklarda aktivitelerinin artmasıdır.

-TG ve DSC analizi sonuçlarından ÖM örneği ile karşılaştırıldığında 1-30-45 kodlu örnekte aşırı öğütmenin etkisiyle kütle kaybının daha düşük sıcaklıklarda meydana geldiği belirlenmiştir.

-SEM-EDX analizi; aktive edilmemiş ÖM kodlu kaolinde mikron boyutlu tanelerin daha büyük taneler arasında yığıldığı ve özellikle yaprağımsı yapılardan oluştuğunu göstermiştir. Mekanik aktivasyona maruz kalan 1-30-45 kodlu kaolinin SEM-görüntülerinde mikron boyutlu tanelere rastlanırken, 60 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş kaolin örneklerinin SEM resimlerinde ise gelişmiş güzel dağılmış kaolin taneleri arasında aglomera olmuş tanelere rastlanmıştır. XRD, TG-DSC ve SEM-EDX sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, kaolinin yapısal özelliklerinin mekanik aktivasyona bağlı olduğunu ancak, kalsinasyon sıcaklığının kaolinin mekanik aktivasyonu ile düşürüldüğünü göstermiştir.

Sonuç olarak 1-30-45 kaolininin 900°C'de kalsinasyonu ile üretilen kalsine kaolin yani seramik endüstrisinde bilinen adı ile şamot seramik opak sır ve firtilerde çeşitli amaçlarda kullanılabilmesi belirlenmiştir. Pişme sıcaklığını düşüreceği öngörülmüştür.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %9

Kaynaklar

- [1] S. Chandrasekhar and P.N. Pramada, Investigation on the synthesis of zeolite NaX from Kerala kaolin, Journal of Porous Materials. 6, 283-297, 1999. <https://doi.org/10.1023/A:1009632606671>.
- [2] Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayii Hammaddeleri I (Seramik-Killeri-Kaolen-Feldspat-Pirofillit-Wollastonit-Talk). Çalışma Grubu Raporu, Ankara, ISBN 975 – 19 – 2837 - 0 (basılı nüsha), 2001.

- [3] E. Avvakumov, M. Senna and N. Kosova, *Soft mechanochemical synthesis*, Springer. Berlin, 2002. <https://doi.org/10.1007/0-306-47646-01>.
- [4] P. Baláž, *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering*. Springer, Verlag, Berlin, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-74855-7>.
- [5] V.V. Boldyrev, *Mechanochemistry and mechanical activation of solids*, Russian Chemical Reviews. 75, 177–189, 2006. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n03ABEH001205>.
- [6] E.F. Aglietti, J.M. Porto Lopez and E. Pereira, *Mechanochemical effects in kaolinite grinding. I. Textural and physicochemical aspects*, International Journal of Mineral Processing. 16, 1–2, 125–133, 1986. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(86\)90079-7](https://doi.org/10.1016/0301-7516(86)90079-7).
- [7] F. Gonzalez Garcia, M. Ruiz Abrío, and M. Gonzalez Rodriguez, *Effects of dry grinding on two kaolins of different degrees of crystallinity*, Clay Minerals. 26(4), 549–565, 1991. <https://doi.org/10.1180/claymin.1991.026.4.09>.
- [8] É. Kristóf, A.Z. Juhász and I. Vassányi, *The effect of mechanical treatment on the crystal structure and thermal behavior of kaolinite*, Clays Clay Minerals. 41, 608–612, 1993. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410511>.
- [9] K. Sugiyama, J.M. Filio, F. Saito and Y. Waseda, *Structural change of kaolinite and pyrophyllite induced by dry milling*, Mineralogical Journal. 17, 28–41, 1994.
- [10] G. Suraj, C.S.P. Iyer, S. Rugmini, M. Lalithambika, *The effect of micronization on kaolinites and their sorption behaviour*, Applied Clay Science. 12, 111–130, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(96\)00044-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(96)00044-0).
- [11] J.L. Bombazaro, A.M. Bernardin, *Improving plasticity of kaolins by high-energy milling for use in porcelain tile compositions*, Open Ceramics. 10, 100256, 2666–5395, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100256>.
- [12] P.J. Sánchez-Soto, M.C. Jiménez de Haro, L.A. Pérez-Maqueda, I. Varona, J.L. Pérez-Rodríguez, *Effects of dry grinding on the structural changes of kaolinite powders*, The American Ceramic Society. 83, 1649–1657, 2000. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01444.x>.
- [13] F. Perrin-Sarazin, M. Sepehr, S. Bouaricha and J. Denault, *Potential of ball milling to improve clay dispersion in nanocomposites*, Polymer Engineering and Science. 49, 651–665, 2009. <https://doi.org/10.1002/pen.21295>.
- [14] C. Vizcayno, R.M. de Gutiérrez, R. Castello, E. Rodriguez and C.E. Guerrero, *Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin*, Applied Clay Science. 49, 405–413, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.09.008>.
- [15] F. Dellisanti and G. Valde, *The role of microstrain on the thermostructural behaviour of industrial kaolin deformed by ball milling at low mechanical load*, International Journal of Mineral Processing. 102–103, 69–77, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.09.011>.
- [16] N. Salahudeen, A. S. Ahmed, A. H. Al-Muhtaseb, M. Dauda, S. M. Waziri, B. Y. Jibril and J. Al-Sabahi, *Synthesis, characterization and adsorption study of nano-sized activated alumina synthesized from kaolin using novel method*, Powder Technology. 280, 266–272, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.04.024>.
- [17] A. Mitrović and M. Zdujić, *Preparation of pozzolanic addition by mechanical treatment of kaolin clay*, International Journal of Mineral Processing. 132, 59–66, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.09.004>.
- [18] P.J. Sanchez-Soto, M.C.J. Haro, L. A. Perez-Maqueda, I. Varona and J. L. Perez-Rodríguez, *Effects of dry grinding on the structural changes of kaolinite powders*, Journal of the American Ceramic Society. 83, 7, 1649–57, 2000. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01444.x>.
- [19] G. Suraj, C.S.P. Iyer, S. Rugmini and M. Lalithambika, *The effect of micronization on kaolinites and their sorption behaviour*, Applied Clay Science. 12, 111–130, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(96\)00044-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(96)00044-0).
- [20] K. Güçlüer, *Zeolit metakaolin ve yüksek fırın cürufunun birlikte kullanımının gazbeton özelliklerine etkisinin araştırılması. Doktora Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Ocak, 2019.*
- [21] H. H. Taşıyan ve Z. Mete, *Seramik teknolojisi ve uygulamaları*. 232, İzmir, 1988.
- [22] M. Gökteş, *İnhisar-Yakacık-Çaltı-Küre (Söğüt-Bilecik) Bölgesi Kaolininin Mekanik Aktivasyonu. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Birimi, 2021-01.BŞEÜ.11-05, 2022.*
- [23] P. Baláž, *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*. Elsevier, 2000.
- [24] M. Şener and M. Erdemoğlu, *Effect of mechanical activation on thermal behavior of gypsum*, Mining. 53(4), 3-4, 19-26, 2014.
- [25] M. Gökteş, *Mechanical activation applications in mineral processing*, Mining. 57, 1, 57-66, 2018. <https://doi.org/10.30797/madencilik.422881>.
- [26] A. Mebrek, H. Rezzag, S. Benayache, A. Azzi and Y. Bouchoucha, *Effect of chamotte on the structural and microstructural characteristics of mullite elaborated via reaction sintering of Algerian kaolin*, Journal of Materials Research and Technology. 8(5), 4010–4018, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.009>.
- [27] G. Kakali, T. Perraki, S. Tsvilis and E. Badogiannis, *Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity*, Applied Clay Science. 20, 1-2, 73-80, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00040-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00040-0).
- [28] T. Uçar, *Sanatsal seramiklerin yapımında kullanılan çamura fiber katkısı sonucu ürün özelliklerinin incelenmesi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı Ana Bilim Dalı, Seramik, Haziran, 2008.

- [29] İ. Tatar, N. Ediz ve A. Aydın, Bahkesir bölgesi alunitli kaolininin kalsinasyon ile zenginleştirilmesi ve puzolanik malzeme olarak kullanımı, Journal of Science and Technology of Dumlupınar University. 036, 13-24, 2016. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/dpufbed/issue/35812/401289> .
- [30] E. C. Leonel, E. J. Nassar, K. J. Ciuffi, M. J. dos Reis and P. S. Calefi, Effect of high-energy ball milling in the structural and textural properties of kaolinite, *Cerâmica*. 60, 267-272, 2014. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132014000200016> .
- [31] F. Kart, Geology, mineralogy, geochemistry and genesis of kaolin deposits in pegmatitic and aplitic granite and granodiorite complex and overlain sedimentary units of the İnhisar-Yakacık-Çaltı-Küre (Söğüt-Bilecik) Region, Master of Science Thesis, Eskişehir Osmangazi University, Department of Geological Engineering, August, 2007.
- [32] G. Görhan, Geopolimer harç özelliklerine metakaolin kalsinasyon sıcaklığının etkisi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi. 20, 015601, 83-89, 2020. <http://dx.doi.org/10.35414/akufemubid.591117> .
- [33] H. El-Diadamony, A. A. Amer, T. M. Sokkary and S. El-Hoseny, Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes. *HBRC Journal*, 14, 150-158, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hbrj.2015.05.005> .
- [34] O. E. Kök, H. Vapur ve Y. Erdoğan, Sındırgı-Balıkesir kaolenlerinin termal karakterizasyonu, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*. 42, 40-45, 2022. <http://dx.doi.org/10.31590/ejosat.1189007> .
- [35] A. Gültekin ve K. Ramyar, Mikrodalga ısı işlemi uygulanan kaolinin puzolanik aktivitesinin incelenmesi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi. 11(3), 758-765, 2022. <http://dx.doi.org/10.28948/ngmuh.1144737> .
- [36] S. Yürüyen, Talk-kaolen-alumina seramik sisteminde kordiyerit oluşumuna mekanik aktivasyonun etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs, 2011.
- [37] T. Uysal ve M. Erdemoğlu, Profillit cevherinden alüminyum titanat üretimi, *Journal of Polytechnic*. 25, 313-319, 2022. <http://dx.doi.org/10.2339/politeknik.773466> .
- [38] K. Kaya, S. Soyer-Uzun, K. Kaya and S. Soyer-Uzun, Evolution of structural characteristics and compressive strength in red mud-metakaolin based geopolymer systems, *Ceramics International*. 42, 6, 7406-7413, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.144> .
- [39] İ. Ozer, and S. Soyer-Uzun, Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios, *Ceramics International*. 41, 8, 10192–10198, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.12> .
- [40] J. Ondruška, Š. Csáki, V. Trnovcová, I. Štubňa, F. Lukáč, J. Pokorný, L. Vozár and P. Dobroň, Influence of mechanical activation on dc conductivity of kaolin, *Applied Clay Science*. 154, 36–42, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.038> .
- [41] A. Shvarzman, K. Kovler, G.S Grader and G.E. Shter, The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite, *Cement and Concrete Research*. 33, 405–416, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-8846\(02\)00975-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-8846(02)00975-4) .
- [42] Y.F. Chen, M.C. Wang and M.H. Hon, Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*. 24, 2389-2397, 2004. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00631-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00631-9) .
- [43] E. Horváth, R. L. Frost, É. Makó, J. Kristóf and T. Cseh, Thermal treatment of mechanochemically activated kaolinite, *Thermochimica Acta*. 404, 227–234, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00184-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00184-9) .
- [44] D.R. Pinheiro, L.R. Gonçalves, R.L. Pacheco de Sena, M. Cruz Martelli, R. Freitas Neves and N. Fernando da Paixão Ribeiro, Industrial kaolin waste as raw material in the synthesis of the SAPO-34 molecular sieve, *Materials Research*. 23, 1980-5373, 2020. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0043> .
- [45] Y.F. Chen, M.C. Wang and M.H. Hon, Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*. 24, 2389-2397, 2004. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00631-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00631-9) .
- [46] R. Hamzaoui, F. Muslim, S. Guessasma, A. Bennabi and J. Guillin, Structural and Thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process, *Powder Technology*. 271, 228–237, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.11.018> .
- [47] A. Mitrović, M. and Zdujić, Mechanochemical treatment of Serbian kaolin clay to obtain a highly reactive pozzolana, *Journal of the Serbian Chemical Society*. 78, 4, 579–590, 2013. <http://dx.doi.org/10.2298/JSC120829107M> .
- [48] İ. Tezcan, Türkiye’de seramik madenciliği, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yer Bilimleri Dergisi. Jeoloji Eğitiminde 60. Yıl Özel Sayısı, 8, 1-2-3, 1991,1992,1993.
- [49] A. E. Kaplan, Vitrikiye seramik beyaz opak sırlarında zirkonyum silikat miktarının kalsine kaolin kullanılarak azaltılması, Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Bartın, 2017.

