S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi Sayı 21 (2003) 79-88 KONYA

Kil Minerallerinde Parçacık Büyüklük Dağılımının Warren-Averbach Yöntemiyle İncelenmesi

Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ[1] , Mehmet TAŞER[1]

Özet: Bu çalışmada kullanılan kil örneği, Giresun-Şebinkarahisar bölgesinden temin edilmiştir. XRD ve XRF analiz sonuçlarından kil örneğinin kaolinit türünde olduğu tespit edilmiştir. İncelenen örneğin x-ışını toz kırınım desenindeki yapısal olmayan etkiler, çeşitli yöntemlerle giderildikten sonra, 00λ yansımalarına Warren-Averbach yöntemi uygulanmıştır. Uygulanan bu yöntemle, 00λ yansıma piklerinde genişlemeye neden olan parçacık büyüklük ve strain dağılımı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kil mineralleri, kaolinit, Warren-Averbach yöntemi, parçacık büyüklük dağılımı, strain.

A Study of Particle Size Distribution in Clay Minerals By Warren-Averbach Method

Abstract: The clay sample used in this work was obtained from Giresun-Şebinkarahisar region. The results of XRD and XRF analyses showed that the clay sample is kaolinit type. After non-structural effects in x-ray powder pattern of the clay sample were removed by various methods, Warren-Averbach's method was applied to the 00λ reflections of this pattern. By using this method, particle size and strain distribution causing the broadening of 00λ reflections was determined.

Keywords: clay minerals, kaolinite, Warren-Averbach's method, particle size distribution, strain.

Giriş

Kil mineralleri gibi çoğunlukla incelenebilecek büyüklükte tek kristali elde edilemeyen maddelerin x-ışınları ile incelenmesinde, toz örnekleri kullanılır. Bu incelemede, elde edilen toz kırınım deseninden maddenin kristal yapısı (birim hücre parametreleri, atomların birim hücredeki dağılımı) belirlenmeye çalışılır. Bu nedenle, incelenen maddenin saf kristal yapısını temsil eden kırınım desenine ihtiyaç duyulur. Oysa, deneysel olarak kaydedilen x-ışını kırınım desenine; (1) toz örnekte yansıma düzlemlerine dik doğrultudaki parçacık büyüklüğü, (2) parçacıkların yansıma düzlemine dik doğrultudaki deformasyonu (*strain*), (3) *Lorentz-polarizasyon* faktörü, (4) özellikle

[1] Selçuk Üniv., Fen-Ed. Fakültesi, Fizik Bölümü [42031] Kampüs/KONYA

difraktometreden kaynaklanan etkiler ile küçük açılarda çok fazla olan fon (background) saçılması gibi faktörler de etki etmektedir.

Bu faktörler, kırınım desenindeki piklerin genişlemesine neden olurlar. Bu genişlemede en fazla pay sahibi olan da toz örnekteki parçacık büyüklüğü ve strain etkisidir. Yukarıdaki faktörlerden (1) ve (2) dışındakilerin etkisi, kullanılan deneysel düzeneğe bağlı olduklarından, bilinen yöntemlerle kırınım deseninden uzaklaştırılabilirler. Sadece incelenen örneğe bağlı olan parçacık büyüklüğü ve strain etkilerinin belirlenmesi için de çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanı *Warren-Averbach* yöntemidir [1, 2].

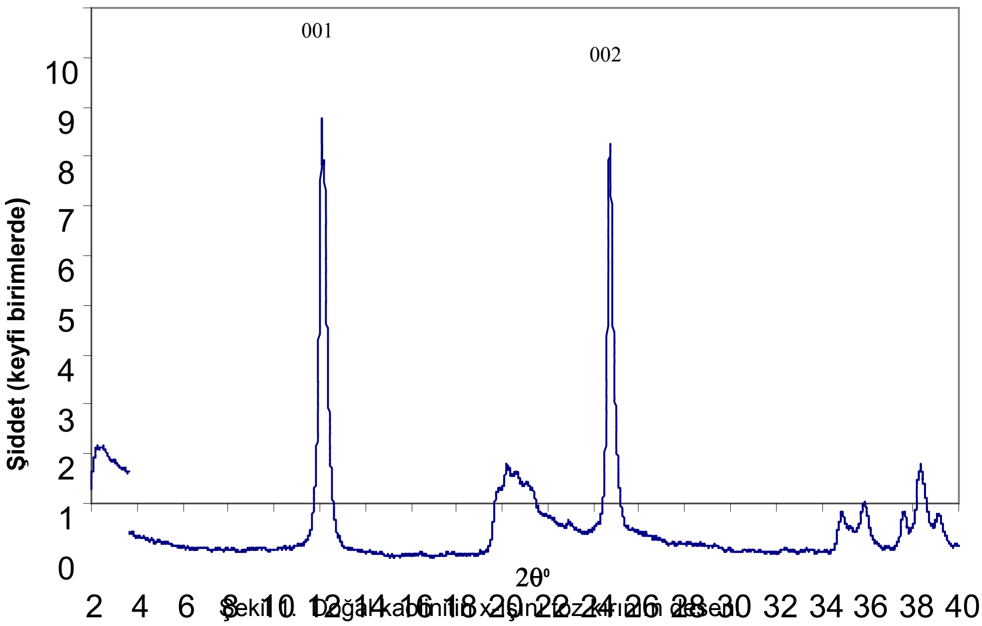
Materyal ve Metot

Bu çalışmada kullanılan kil örneği, Giresun-Şebinkarahisar yöresinden alınmıştır. Alınan örneğin XRF (Çizelge 1) ve XRD (Şekil 1) analizlerinden, kaolinit türünde olduğu belirlenmiştir. İncelenen örneğin bu çalışma için yeterince saf olduğu kabul edilerek ek bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

Parçacık büyüklük ve strain dağılımı genellikle bütün $hk\lambda$ yansımaları için belirlenebilmekle birlikte, bu çalışmada, incelenen örneğin sadece *001* ve *002* pikleri kullanılmıştır. Ayrıca, difraktometreden kaynaklanan etkiler ihmal edilerek, pik genişlemesinin sadece parçacık büyüklüğü ve strain'den ileri geldiği kabul edilmiştir.

Çizelge 1. Doğal kaolinitin oksit yüzdeleri cinsinden XRF analiz sonuçları

Oksit	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	CaO	K_2O	Ti_2O	P_2O_5	MnO	KK	Toplam
Miktar(%)	45.84	38.30	1.50	0.31	0.06	0.03	0.01	0.01	0.004	14.08	100.13



Şekil 1. Doğal kaolinitin x-ışını toz kırınım deseni

Bir Boyutta Kırınım Bağıntısı

Özdeş katmanlı kil minerallerinden bir boyutta kırınım, bu pikleri temsil eden değişken parametreli teorik bir şiddet bağıntısı,

$$I_{ool}(\theta)=\frac{(1+\cos^2 2\theta)F^2_{ool}(\theta)}{32\pi\Omega\sin^2\theta/\lambda^2}\sum_{M=M_{\min}}^{M=M_{maks.}}\frac{\alpha(M)}{\overline{M}}\frac{\sin^2(M\pi 2d_{oo1}\sin\theta/\lambda)}{\sin^2(\pi 2d_{oo1}\sin\theta/\lambda)} \qquad (1)$$

ile verilir [3]. Burada M, toz örnek içindeki bir parçacığın (*00*λ) yansıma düzlemlerine dik doğrultudaki katman sayısını; $\overline{M}$, toz örnekteki parçacıkların ortalama katman sayısını; $\alpha(M)$, M katmanlı parçacıkların toz örnek içindeki kesrini; Ω, birim hücrenin $|\vec{a}\times\vec{b}|$ alanını; d_{oo1}, birim katman kalınlığını ve $F_{ool}(\theta)$ de birim hücrenin yapı faktörünü tanımlamaktadır.

Eğer birim katman kalınlığı d_{oo1} birbirinin aynı ise, yani herhangi bir deformasyon (strain) yoksa, incelenen toz örnek içindeki M katmanlı parçacıkların (*00*λ) düzlemlerine dik doğrultudaki büyüklüğü $L=Md_{oo1}$, bunların kesri de $\alpha(M)$ ile verilir. Toz örnek içinde farklı büyüklükte çok sayıda parçacık bulunduğundan, bunların *00*λdoğrultusundaki şiddete katkıları $\alpha(M)$ de farklı olacaktır. Bu nedenle incelenen örneğin kırınım desenindeki *00*λ pikleri, bu katkıların toplamından oluşmaktadır. Buradan; iri taneli parçacıklardan oluşan toz örneğin piklerinin daha şiddetli ve dar, küçük taneli toz örneğin aynı piklerinin daha zayıf ve geniş olacakları öngörülebilir. Gerçekten de deneysel sonuçlar bunu doğrulamaktadır.

Eğer yansıma düzlemlerine dik doğrultudaki birim katman kalınlığı gerilme ya da sıkışma ile deformasyona uğramış ise aynı katman sayısına sahip olan parçacıkların bu doğrultudaki büyüklükleri birbirinden farklı olacaktır. Böylece pik genişlemesine strain katkısı da eklenecektir.

Yukarıdaki teorik şiddet bağıntısında toplamlı terim, toz örnekteki parçacıkların katmanları arasındaki girişimi ifade eden girişim fonksiyonu olup, strain'in varlığında

$$G^t_{ool}(\theta)=1+2\sum_{n=1}^{M_{maks.}-1}A_{n,l}\cos(4\pi n d_{oo1}\sin\theta/\lambda) \qquad (2)$$

ile verilir

Teorik şiddet bağıntısındaki (Denk. 1) $F^2_{ool}(\theta)$ yapı faktörü ve $Lp(\theta)=\dfrac{1+\cos^2 2\theta}{2\sin^2\theta}$

Lorentz-polarizasyon faktörünün θ açısı ile değişimleri, $G_{ool}(\theta)$ girişim fonksiyonunun değişimi ile karşılaştırıldığında çok yavaş kalırlar. Bu nedenle bu iki faktör ve diğer sabit katsayılar background olarak değerlendirilebilir.

Deneysel Girişim Fonksiyonunun Elde Edilmesi

Bu kabullerden sonra deneysel kırınım desenindeki *001* ve *002* pikleri; 2θ açısına göre N inci dereceden polinomla temsil edilen background ve bunun üzerine binmiş pik merkezi $2\theta_{ool}$'a göre simetrik bir *Lorentz fonksiyonu* ile

$$I_{ool}(\theta)=a_o+a_1(2\theta)+a_2(2\theta)^2+...+a_N(2\theta)^N+\frac{a_{N+1}}{[1+a_{N+2}(2\theta-a_{N+3})^2]} \qquad (3)$$

temsil edilebilirler [4]. Burada, $a_o, a_1, a_2, ..., a_N$ backgroundu temsil eden polinomun katsayıları; a_{N+1} pik yüksekliğ, $a_{N+2}=\dfrac{4}{w^2}$ tam pik yüksekliğinin yarısındaki açısal genişlik w'ya bağlı bir katsayı, $a_{N+3}=2\theta_{ool}$ de *00*λ piklerinin merkezini tanımlayan açıdır. Denklem (3) ile verilen teorik şiddet modeli, lineer olmayan en küçük kareler yöntemi ile *001* ve *002* piklerine hem şiddet hem de profil bakımından uydurulur. Bu uyum sonucunda her bir pik için elde edilen $a_o, a_1, a_2, ..., a_N$, $a_{N+1}, a_{N+2}, a_{N+3}$ değerler yerine konularak şiddet değerleri yeniden hesaplatılır. Buradan da her bir pik için deneysel girişim fonksiyonu, toplam şiddetden background'un çıkarılmasıyla bulunur:

$$G_{ool}^{d}(\theta) = I_{ool}(\theta) - [a_o + a_1(2\theta) + a_2(2\theta)^2 + ... + a_N(2\theta)^N] = \frac{a_{N+1}}{[1 + a_{N+2}(2\theta - a_{N+3})^2]} . \quad (4)$$

Warren-Averbach Yöntemi

$2\theta_{ool}$ 'a göre simetrik olan deneysel girişim fonksiyonu, incelenen açısal bölgede Fourier serisi ile temsil edilir:

$$G_{ool}^{d}(\theta) = A_{o,l}^{'} + 2 \sum_{n=1}^{n=M_{maks}-1} A_{n,l}^{'} \cos(4\pi n d_{ool} \sin\theta / \lambda) . \quad (5)$$

Buradaki n ; Fourier açılımında harmonik sayısını, M katmandan oluşan bir parçacıktaki katman komşuluk sayısını temsil etmektedir. $A_{o,l}^{'}$ ve $A_{n,l}^{'}$ katsayıları bilinen yöntemle deneysel girişim fonksiyonundan hesaplanır. Daha sonra, bütün $A_{n,l}^{'}$ katsayıları $A_{o,l}^{'}$ ye bölünür ve 1'e normlanmış yeni katsayılar $A_{o,l} = 1$, $A_{n,l} = \frac{A_{n,l}^{'}}{A_{o,l}^{'}}$ elde edilir. Yeni katsayılar cinsinden deneysel girişim fonksiyonu:

$$G_{ool}^{d}(\theta) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{n=M_{maks.}-1} A_{n,l} \cos(4\pi n d_{ool} \sin\theta / \lambda) . \quad (6)$$

Denklem (6) daki kosinüs katsayıları $A_{n,l} = A_n^P A_{n,l}^S$ şeklinde iki bileşenin çarpımından oluşmaktadır[5]. Burada A_n^P , toz örnekteki parçacık büyüklüğünden gelen kısım olup yansıma mertebesi λ den bağımsız ve sadece komşuluk sayısına bağlıdır. $A_{n,l}^S$ ise strain'den gelen katkı olup, hem komşuluk sayısı n ye hem de yansıma mertebesi λ ye bağlıdır.

(*00*λ) düzlemlerine dik doğrultudaki ortalama strain $A_{n,l}^S = < \cos(2\pi l Z_n) >$ ile verilir[2]. n ve λ nin küçük değerleri için $A_{n,l}^S = < \cos(2\pi l Z_n) > \cong 1 - 2\pi^2 \lambda^2 < Z_n^2 >$ yaklaşımı yapılabilir. $A_{n,l} = A_n^P A_{n,l}^S$ katsayılarının birbirlerinden ayrılabilmesi için her iki tarafın logaritması alınırsa $\ln A_{n,l} = \ln A_n^P + \ln A_{n,l}^S = \ln A_n^P - 2\pi^2 \lambda^2 < Z_n^2 >$ elde edilir. *00*λ yansıma piklerinin her biri için elde edilen $A_{n,l}$ katsayılarının logaritmaları λ^2 ye göre çizildiğinde (Şekil 2) bunların eğimlerinden $-2\pi^2 < Z_n^2 >$ değerleri bulunur ve buradan

$$< Z_n^2 > = \frac{\ln(A_{n,1} / A_{n,l})}{2\pi^2(\lambda^2 - 1)}, \lambda \geq 2 \quad (7)$$

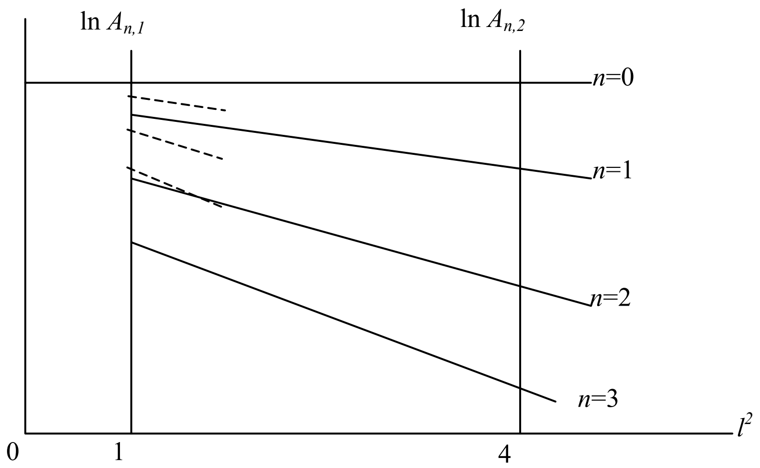
elde edilir. Şekil 2 deki logaritmik eğrilerin λ= 0 daki kesim noktalarından parçacık büyüklük katsayısının logaritması $\ln A_n^P$ bulunur. Böylece parçacık büyüklüğü ve strain'den gelen katkılar sırasıyla $A_n^P = A_{n,l} e^{2\pi^2 \lambda^2 < Z_n^2 >}$, $A_{n,l}^S = e^{-2\pi^2 \lambda^2 < Z_n^2 >}$ şeklinde hesaplanır. Denklem (6) daki Fourier katsayısı $A_{n,l} = A_n^P A_{n,l}^S$ olur. Denklem (2) den parçacık büyüklük katsayısı,

$$A_n^P = \sum_{M=n+1}^{M_{maks}} \frac{(M-n)\alpha(M)}{\overline{M}} \tag{8}$$

toz örnekteki M katmanlı parçacık büyüklüklerinin ($L = Md_{oo1}$) kesrini ifade eden katman sayılarının dağılım fonksiyonu cinsinden elde edilir. Bu dağılım fonksiyonu da

$$\frac{\alpha(M)}{\overline{M}} = A_{M-1}^P - 2A_M^P + A_{M+1}^P \tag{9}$$

şeklinde tanımlanmıştır.



Şekil 2. Parçacık büyüklük ve strain dağılımını ayırmak için kullanılan logaritmik çizim.

Araştırma Sonuçları

Doğal kaolinit örneğinin deneysel kırınım desenindeki *001* ve *002* piklerinin girişim fonksiyonunu elde etmek için, Denklem (3) de tanımlanan fonksiyon her iki pike lineer olmayan en küçük kareler yöntemiyle uydurulmuştur.

Bu uyumda *001* piki için, background mertebesi N =2 alınarak 0.01^o adımlarla $2\theta = 10^o - 14^o$ bölgesi tarandığında elde edilen şiddet ifadesi

$$I_{oo1}(\theta) = 2.9569 - 0.4938(2\theta) + 0.0203(2\theta)^2 + \frac{4.3737}{[1 + 44.7715(2\theta - 12.2191)^2]} \tag{10}$$

şeklinde elde edilmiştir. Bu uyum χ^2 = 1.4954 mertebesinde gerçekleşmiştir. Buradan girişim fonksiyonu (Şekil 3):

$$G_{oo1}^d(\theta) = \frac{4.3737}{[1 + 44.7715(2\theta - 12.2191)^2]}\,. \tag{11}$$

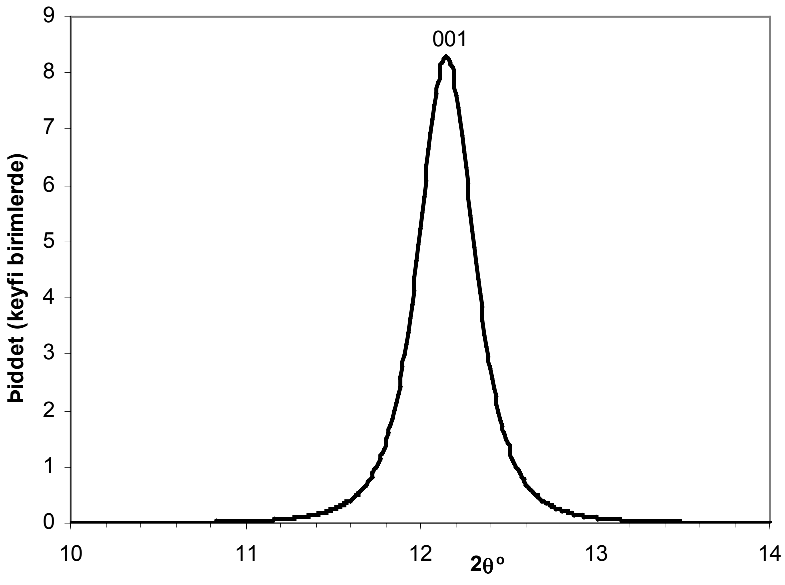
002 piki için, background mertebesi N =2 alınarak 0.01^o adımlarla $2\theta = 23.5^o - 26^o$ bölgesi tarandığında elde edilen şiddet ifadesi

$$I_{oo2}(\theta) = 48.9282 - 3.9580(2\theta) + 0.0801(2\theta)^2 + \frac{2.8364}{[1 + 40.6362(2\theta - 24.7587)^2]} \tag{12}$$

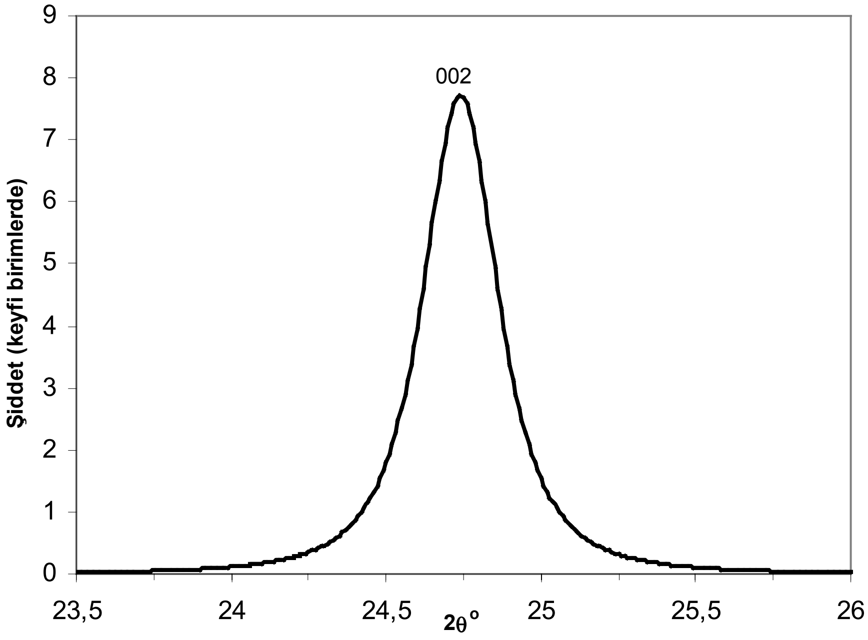
şeklinde elde edilmiştir. Bu uyum da $\chi^2 = 1.2903$ mertebesinde gerçekleşmiştir. Buradan elde edilen girişim fonksiyonu (Şekil 4):

$$G^d_{oo2}(\theta) = \frac{2.8364}{[1 + 40.6362(2\theta - 24.7587)^2]}. \tag{13}$$

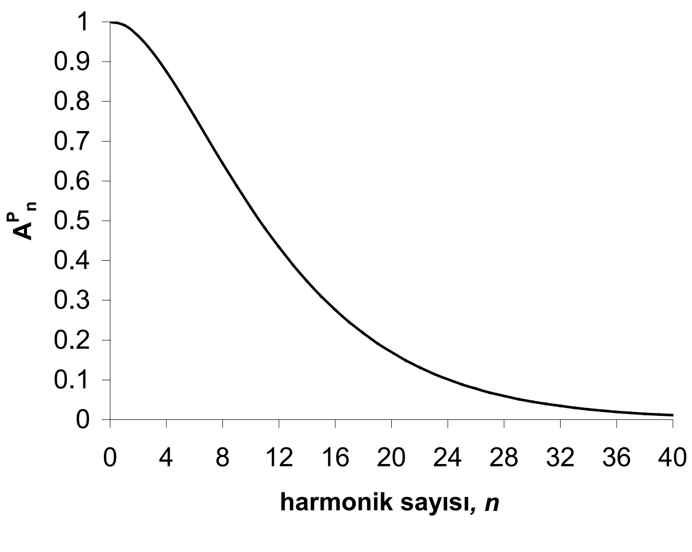
Denklem (11) ve (13) ile tanımlanan girişim fonksiyonlarını, Denklem (5) deki gibi bir Fourier serisi şeklinde ifade etmek için $A'_{o,l}$ ve $A'_{n,l}$ katsayıları hesaplanmıştır. Hesaplanan bu katsayılar 1'e normlandıktan sonra parçacık büyüklük katsayıları ve strain katsayıları şeklinde ayrılarak n ve λ'ye göre Çizelge 2 de verilmiştir. Her iki pikten türetilen parçacık büyüklük katsayılarının A^P_n nin n ile değişimi de Şekil 5 de verilmiştir. Parçacık büyüklük katsayılarının M ye göre ikinci türevleri alınarak elde edilen $\alpha(M)$ dağılım fonksiyonu da Şekil 6 da verilmiştir.



Şekil 3. 001 pikinin girişim fonksiyonu



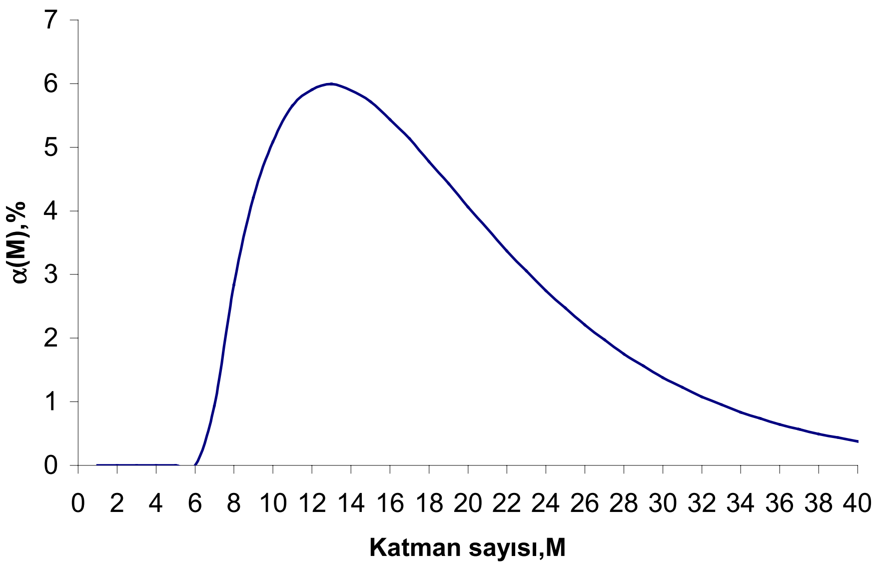
Şekil 4. *002* pikinin girişim fonksiyonu



Şekil 5. *001* ve *002* piklerinden elde edilen parçacık büyüklük katsayısı A_n^P nin n ile değişimi

Çizelge 2. 001 ve 002 yansımalarından elde edilen parçacık büyüklüğü ve strain katsayılarının n ve λ ile değişimi.

n	$A_{n,1}$	$A_{n,2}$	A_n^P	$A_{n,1}^S$	$A_{n,2}^S$	$< Z_n^2 >$
0	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	0.00E+00
1	0.99105	0.98875	0.99182	0.99922	0.9969	3.93E-05
2	0.96395	0.96114	0.96489	0.99903	0.99611	4.93E-05
3	0.92503	0.92603	0.9247	1.00036	1.00144	-1.82E-05
4	0.87809	0.8862	0.8754	1.00307	1.01234	-1.55E-04
5	0.82615	0.84385	0.82034	1.00709	1.02866	-3.58E-04
6	0.77153	0.80019	0.76221	1.01223	1.04983	-6.16E-04
7	0.71601	0.75628	0.70307	1.0184	1.07568	-9.24E-04
8	0.6609	0.71271	0.64448	1.02548	1.10586	-1.27E-03
9	0.60718	0.67005	0.58756	1.03339	1.14038	-1.66E-03
10	0.55554	0.62858	0.53313	1.04203	1.17903	-2.09E-03
11	0.50646	0.58861	0.48171	1.05139	1.22193	-2.54E-03
12	0.46022	0.55026	0.43361	1.06137	1.269	-3.02E-03
13	0.417	0.51367	0.38901	1.07196	1.32044	-3.52E-03
14	0.37686	0.47885	0.34794	1.08311	1.37623	-4.05E-03
15	0.33978	0.44588	0.31036	1.09481	1.43667	-4.59E-03
16	0.3057	0.41471	0.27615	1.10701	1.50177	-5.15E-03
17	0.2745	0.38535	0.24515	1.11972	1.57193	-5.73E-03
18	0.24603	0.35773	0.21718	1.13288	1.64717	-6.32E-03
19	0.22016	0.33181	0.19202	1.14653	1.72798	-6.93E-03
20	0.19671	0.30752	0.16949	1.1606	1.81439	-7.55E-03
21	0.17551	0.28481	0.14935	1.17514	1.90701	-8.18E-03
22	0.15638	0.26358	0.13141	1.19008	2.00586	-8.82E-03
23	0.13918	0.2438	0.11545	1.20547	2.11168	-9.47E-03
24	0.12372	0.22535	0.10131	1.22125	2.22443	-1.01E-02
25	0.10986	0.20819	0.08878	1.23748	2.34505	-1.08E-02
26	0.09746	0.19222	0.07771	1.25408	2.47344	-1.15E-02
27	0.08638	0.1774	0.06795	1.27113	2.61073	-1.22E-02
28	0.07648	0.16363	0.05936	1.28854	2.75673	-1.28E-02
29	0.06767	0.15088	0.0518	1.30641	2.91282	-1.35E-02
30	0.05982	0.13904	0.04516	1.32462	3.07871	-1.42E-02
31	0.05285	0.1281	0.03934	1.3433	3.25608	-1.50E-02
32	0.04665	0.11795	0.03424	1.36232	3.44444	-1.57E-02
33	0.04115	0.10859	0.02978	1.38182	3.6459	-1.64E-02
34	0.03628	0.09991	0.02589	1.40165	3.85969	-1.71E-02
35	0.03197	0.09191	0.02248	1.42197	4.08845	-1.78E-02
36	0.02815	0.08451	0.01951	1.4426	4.33101	-1.86E-02
37	0.02477	0.0777	0.01692	1.46376	4.59075	-1.93E-02
38	0.02179	0.0714	0.01467	1.48522	4.86592	-2.00E-02
39	0.01916	0.0656	0.01271	1.50723	5.16079	-2.08E-02
40	0.01684	0.06024	0.01101	1.52952	5.47292	-2.15E-02



Şekil 6. İncelenen kaolinit örneğindeki parçacıkların *M* katman sayıları cinsinden dağılımı

Şekil 6 daki parçacıkların katman sayılarına göre dağılımı, $L = Md_{oo1}$ bağıntısına göre, parçacıkların büyüklük dağılımını da temsil etmektedir. Bu dağılım incelendiğinde, 00λ doğrultusunda 7 katmanlıdan daha az hiçbir parçacığın bulunmadığı görülmektedir. Toz örnek içinde %6 oranı ile 13 katmanlı parçacıkların sayısı en fazladır. Katman sayısı 13 ten fazla veya az olan parçacıkların oranı da yine hızla azalmaktadır. Bu hesaplamalarda maksimum katman sayısı 40 alınmıştır. Ortalama katman sayısı $\overline{M}$ =13.051 olarak hesaplanmıştır. Kaolinit türü killerin birim katman kalınlığı d_{oo1} =7.15 Å olduğundan incelenen toz örneğin ortalama parçacık büyüklüğü $\overline{L} = \overline{M}d_{oo1} =$ 93.31 Å dir.

Kaynaklar

1. Warren, B.E., Averbach, B.L. **“The Effect of Cold-Work Distorsion on X-ray Patterns”**, J.Appl. Phys., 21,595-599, (1950).
2. Warren, B.E., Averbach, B.L. **“The Seperation of Cold-Work Distorsion and Particle Size Broadening in X-ray Patterns”**, J.Appl. Phys., 23(4),497,(1952).
3. Besson, G. **“Doktora Tezi”**, D’Orleans University, (1980).
4. Toraya, H. **“Whole-Powder-Pattern Decomposition Method”**, The Rikagu Journal, 6(2), (1989).
5. Warren, B.E. **“X-Ray Diffraction”**, Dover Publications Inc., New York, (1969).