

FARKLI KAYNAKLARDAN ELDE EDİLEN DEMİR ATOMUNUN, DÖKÜM KİLİ İLE ELDE EDİLEN MULLİT YAPISI İÇİNDE ABSORPLANMA DERESESİNİN BELİRLENMESİ

Zeynep Gizem SARITAŞ^{1*}, Rasim CEYLANTEKİN²

¹ Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kütahya, ORCID No: <https://orcid.org/0000-0003-0084-3617>

² Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kütahya, ORCID No: <https://orcid.org/0000-0002-5561-5008>

| Anahtar Kelimeler | Öz |
|---|---|
| Kil Mullit Demir Demir Çözünürlüğü SAN-90 | <i>Bu çalışmada; seramik ve porselen sektörünün önemli hammaddelerinden biri olan kilin daha temiz ve kaliteli bir şekilde yumuşak porselen üretimi sektörüne kazandırılması amaçlanmaktadır. Bu çalışmanın en büyük amaçlarından biri geleneksel seramik endüstrisinde kullanılan killerde yüksek oranlarda bulunan demirin renklenmesini engellemektir. Çalışmada; SAN-90 kiline ağırlıkça %0, %2, %4, %6, %8, %10 oranlarında iki tip demir (Fe_2O_3 ve $FeCl_3$) ilave edilmiştir. Demirin mullit ile etkileşimi incelenmiştir. Fe kristal yapıya girdiğinde FeO parçalanacak ve renklenme etkisi önlenecektir. Belirtilen formülasyonlar ile hazırlanan numuneler 1200°C 'de pişirilmiştir. SAN-90 kilinin kimyasal özelliklerini belirlemek için XRF (X-Işını Floresansı), XRD (X-ray Kırınımı) analizi ve termal özelliklerini belirlemek için TG/DTA (Termal Gravimetri ve Diferansiyel Termal Analizi) analizleri yapılmıştır. Daha sonra sinterlenen numunelerin yoğunluk, su emme ve porozite testleri yapılarak $L^*a^*b^*$ değerleri ölçülmüştür. Bunlara ek olarak sinterlenmiş numuneler üzerinde XRD analizi yapılarak demir ilavesinin sıcaklık ile davranışı incelenmiştir. Ayrıca mullitin kristal parametreleri hesaplanarak mullitteki demir çözünürlük limiti belirlenmiştir. Yüzey görüntüleri ve mullit kristallerinin büyümesi SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi ile incelenmiştir. Çalışma kapsamında SAN-90 killerin porselen/seramik endüstrisinde kullanılabilirliği, yüksek demir çözünürlüğünü barındıran yüksek mullitleşme oranı ile avantajlar sağlamaktadır.</i> |

DETERMINATION OF THE DEGREE OF ABSORPTION OF IRON ATOMS OBTAINED FROM DIFFERENT SOURCES IN THE MULLITE STRUCTURE OBTAINED WITH CASTING CLAY

| Keywords | Abstract |
|--|---|
| Clay Mullite Iron Iron Solubility SAN-90 | <i>In this study; It is aimed to bring clay, which is one of the important raw materials of the ceramic and porcelain sector, to the soft porcelain production sector in a cleaner and higher quality way. One of the major aims of this study is to prevent the coloration of iron, which is found at high rates in the clays used in the traditional ceramic industry. In the study; Two types of iron (Fe_2O_3 ve $FeCl_3$) were added to SAN-90 clay at the rates of 0%, 2%, 4%, 6%, 8%, 10% by weight. The interaction of iron with mullite was investigated. When Fe enters the crystal structure, FeO will be broken down and the coloration effect will be prevented. The samples prepared with the specified formulations were fired at 1200°C. XRF (X-ray Fluorescence), XRD (X-ray Diffraction) analyzes were performed to determine the chemical properties of SAN-90 clay and TG/DTA (Thermal Gravimetry / Differential Thermal Analysis) analyzes were performed to determine its thermal properties. Then, density, water absorption and porosity tests of the sintered samples were performed and $L^*a^*b^*$ values were measured. In addition to these, the behavior of iron addition with temperature was investigated by performing XRD analysis on sintered samples. In addition, the iron solubility limit in mullite was determined by calculating the crystal parameters of mullite. Surface images and growth of mullite crystals were investigated by SEM (Scanning Electron Microscopy) analysis. Within the scope of the study, the usability of SAN-90 clays in the porcelain/ceramic industry provides advantages with its high mullitization rate, which contains high iron solubility.</i> |



Bu eser, Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) hükümlerine göre açık erişimli bir makaledir.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Araştırma Makalesi

Başvuru Tarihi : 13.06.2023
Kabul Tarihi : 03.07.2024

Research Article

Submission Date : 13.06.2024
Accepted Date : 03.07.2024

* Sorumlu yazar: zeynepsaritas@yahoo.com
<https://doi.org/10.31796/ogummf.1313473>

1. Giriş

Günümüzde seramik ve porselen sektöründe hızlı bir büyüme görülmektedir. Sanayinin bu kolunda görülen büyüme, kullanılan hammadde tüketimini de oldukça artırmaktadır (Koroğlu, 2007; Ozguven, 2011; Sümer, 2002). Seramik ve porselen sektörünün en önemli hammaddelerinden birini kullanılan killer oluşturmaktadır. Son zamanlarda yaşanan hammadde krizleri de bu konulardaki çözüm arayışlarını artırmaktadır.

Killer doğal olarak beyaz, gri, kahverengi, sarı, kırmızı ve siyah tonlarında olabilirler. Fakat bu renkler pişirim esnasında değişir. Doğal hali kırmızı, siyah veya kahverengi olan bir kil pişirimden sora beyaz rengi alabilir. Pişirme rengini en çok etkileyen maddeler killerin içinde bulunan demir, mangan ve titan oksit içerikli bileşiklerdir. Bunlara ek olarak pişirim esnasındaki sinterleşme sıcaklığı arttıkça renk kompozisyonu artar.

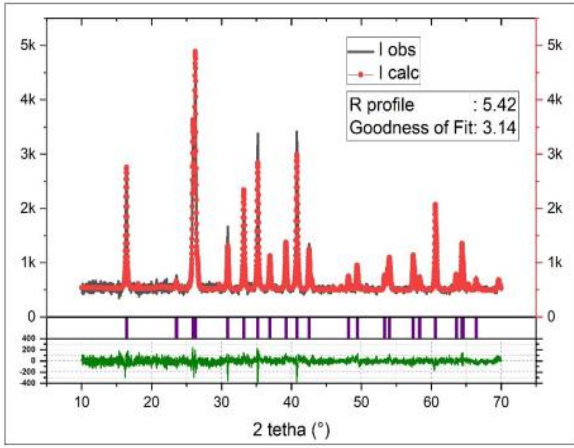
Seramik ve porselen sektöründe temiz ve beyaz bir bünye oldukça önemlidir (Akıl & Tuncuk, 2006). Beyaz ve temiz bir üretim istenen seramik ve porselenlerde kullanılan killerin içerisinde saf olmayan malzemeler ve empüritelere bulunmaktadır. Bu empüritelerin başlıcaları da Al, Si, Fe, Ca, Na, Mg, K gibi elementlerdir. Killerin yapısına giren bu tür bileşikler olumsuz etki eder ve üretimde istenmez. Özellikle Fe₂O₃ gibi safsızlıklar fiziksel, kimyasal ve estetik görünüm gibi önemli yan etkilere sahip olabilirler. Bu renk verme etkisini engellemek için yapıda mullit kristalleri oluşturularak demir mullit kristallerinin içerisine hapsedilebilir (Ceylantekin ve Başar, 2018; Schneider, Hartmut, Fischer ve Schreuer, 2015). Doğal mullit, yabancı bileşenler olarak demir, titanyum ve bunlara ek olarak bazen krom içerir (Duval, Risbud ve Shackelford, 2008; Schneider, 1987). Yabancı katyon içeriği genellikle düşüktür, fakat Fe₂O₃ ve TiO₂ bakımından zengin mullit varlığı da tanımlanmıştır. Literatür verileri, mullitin yaklaşık %12 ye kadar Fe₂O₃ içerdiğini göstermektedir (She ve Ohji, 2003). Demirin mullit içine dahil edilmesi nispeten düşük a'ya, ancak daha güçlü b ve c kafes sabit genişlemelerine neden olur (Elmas, 2009). Elektron mikroprob analizleri, demirin mullitin dış kenarlarında zenginleştirildiğini, iç kristallerin alanlarının ise daha az demir içerdiğini göstermektedir (Ilić ve diğ., 2020; Lee ve Iqbal, 2001)

Bu çalışmada da, temiz hammaddenin istenildiği sektörde kullanılan killerde yüksek oranlarda karşılaşılan demirin renk vermesini engellemek için

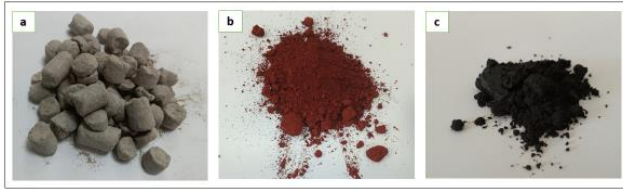
çalışmalar yapılmıştır. Oluşturulan mullit kristalleri ile fiziksel/ kimyasal dayanıksızlık ve renk değişimlerinin önüne geçilebilmektedir (Saritas, 2023).

2. Yöntem

Bu çalışmada, temiz ve beyaz bir bünyenin istendiği seramik/porselen endüstrisinde kullanılan killerde yüksek oranda karşılaşılan demirin renklendirici etkisinin önlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Hammadde olarak SAN-90 kili kullanılmıştır. Ayrıca demir kaynağı olarak Demir (III) Oksit (Fe₂O₃) ve Demir (III) Klorür (FeCl₃) kullanılarak mullit kristalleri oluşturulmuştur. Toplam 12 formül oluşturulmuştur. Numuneler, ağırlıkça %5 su ile nemlendirilmiş 3N ile 40 Ø mm'lik tozlar halinde preslenmiştir. Preslenen numuneler NAVY -FN-500 kurutucuda 80 °C'de kurutulduktan sonra MSE_M1300 fırınında 1200 °C'de 3 saat sinterlenmiştir. Isıtma ve soğutma döngüleri 5 °C/dak dır. SAN-90 kilinin kimyasal özelliklerini belirlemek için Panalytical/Axios MAX marka cihaz ile XRF (X-Işımları Floresansı) analizleri, termal özelliklerini belirlemek için SETARAM/labSys evo marka cihaz ile TG/DTA (Termal Gravimetri ve Diferansiyel Termal Analizi) analizleri yapılmıştır. Ham kil ve pişmiş numuneler için PANalytical EPMYREAN marka cihaz ile XRD (X-Işımları Kırınım) analizi yapılmıştır. XRD verilerinin toplanması için numuneler 10°- 70° (2θ) arasında 0.02 adım büyüklüğünde anol 0,04 radyan sollar yarıkları ve ½" ve ¼" saçılma önleyici yarıklar ile taranmıştır. Faz tanımlaması için Uluslararası Kristal Yapı Veri Tabanı (ICSD) kullanılmıştır. Numunelerin nicel faz analizi, HighScore plus yazılımı (Panalytical, Lisans Numarası:100 4501) kullanılarak Rietveld yöntemi ile hesaplanmıştır. Ağırlıkça %2 Fe₂O₃ içeren rafine numune örneği Şekil 1'de verilmiştir. Daha sonra standart Arşimet ve su emme yöntemleri ile pişirilen numunelerin yoğunluk, su emme ve gözeneklilik testleri yapılmıştır. L*a*b* değerleri, X-Rite spektrofotometre ile ölçülmüştür. Kırılan yüzeylerin mikro yapıları %10 HCl ile aşındırıldıktan sonra FEI Nova Nano SEM 650 ile analiz edildi. Bu analiz ile numunelerin kristalografik ve morfolojik incelemeleri ile elementel incelemeleri yapılmıştır. Kullanılan hammaddeler Şekil 2'de, formülasyonları Tablo 1'de verilmiştir. Bu çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.



Şekil 1. SAN-90 Kiline Ait Rietveld Grafiği

Şekil 2. Hammaddeler; (a) SAN-90 Kili; (b) Fe₂O₃; (c) FeCl₃.

Tablo 1. Hazırlanan Formülasyonlar (% ağırlıkça).

| MALZEMELER | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|-------|-------|-------|
| SAN-90 KİLİ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Fe ₂ O ₃ | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | | | | | | |
| FeCl ₃ | | | | | | | 0 | 4,05 | 8,10 | 12,16 | 16,21 | 20,26 |

3. Bulgular

SAN-90 kilinin kimyasal analiz sonucu Tablo 2'de verilmiştir. Kilde %55,51 SiO₂, %27,68 Al₂O₃ ve demir miktarının da düşük olduğu görülmektedir. Alümina miktarının fazla olması, Fe₂O₃ ve TiO₂ oranlarının düşük olması seramik/porselen sektörü uygulamalarında kullanılabilirlik açısından avantaj sağlamaktadır.

Tablo 2. SAN-90 Kilinin Kimyasal Analiz Sonuçları.

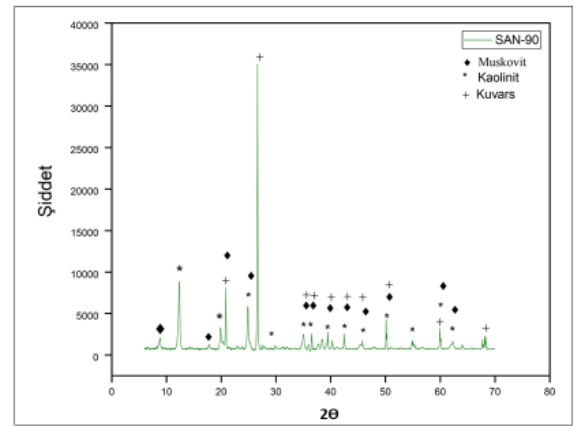
| Bileşenler | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | Fe ₂ O ₃ | MgO | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | Na ₂ O | Ateş Zaiyatı (%) |
|------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| (%) | 55,51 | 27,68 | 2,16 | 1,04 | 0,32 | 0,06 | 1,29 | 0,3 | 11,3 |
| Bileşenler | CaO | Rb ₂ O | SO ₃ | PbO | ZrO ₂ | ZnO | NiO | Cr ₂ O ₃ | Toplam (%) |
| (%) | 0,16 | 0,02 | 0,05 | 0,03 | 0,03 | 0,01 | 0,03 | 0,02 | 100,01 |

Ham SAN-90 kilinin mineral analizi Şekil 3'de gösterilmiştir; hammadde de kaolinit (ICSD # 98-006-

8698), muskovit (ICSD # 98-007-7497) ve kuvars (ICSD # 98-007-0007) mevcuttur. Kaolinit, %44,1 ile en fazla bulunan ana fazdır (Tablo 3).

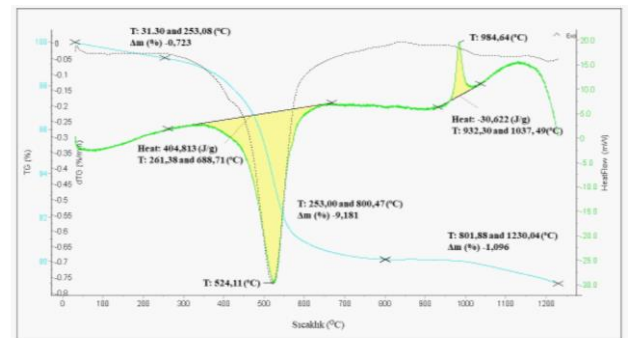
Tablo 3. SAN-90 Kilinin Kimyasal Analiz Verileri.

| Fazlar | % Ağırlıkça |
|----------|-------------|
| Kuvars | 36,7 |
| Kaolinit | 44,1 |
| Muskovit | 19,3 |
| Toplam | 100 |



Şekil 3. SAN -90 Kilinin XRD Görüntüsü.

SAN-90 kiline ait TG/DTA eğrileri Şekil 4'de verilmiştir. DTA eğrisine göre 524°C'de OH grubu molekülleri uzaklaşmaya başlamış ve endotermik pik oluşmuştur. 984°C'de ekzotermik pik görülmektedir. TG grafiğine bakıldığında 250°C'de ağırlık kaybının başladığı görülmektedir ve sıcaklığın artmasıyla birlikte hızlıca kütle kaybının 800°C 'ye kadar devam ettiği görülmektedir. 800- 1100°C sıcaklıkları arasında kütle kaybı yavaş olarak devam etmektedir.



Şekil 4. SAN-90 Kiline Ait TG/DTA Grafiği.

1200°C 'de sinterlenen formülasyonların yoğunluk, su emme ve gözeneklilik değerleri Tablo 4'te verilmiştir.

Fe₂O₃ ve FeCl₃ ilavesi ile katkısız SAN-90 kiline göre su emme değerlerinin azaldığı görülmektedir. % porozite değerleri incelendiğinde ise Fe₂O₃ ilaveli formülasyonlarda genel olarak azalma görülürken, FeCl₃ ilavesi ile değişkenlik göstermektedir. % su emme değerlerindeki azalmanın sebebi, demir içeriğinin artması ile demirin daha yüksek sıcaklıklarda bir ergitici gibi davranmaya başlamasıdır. İlave edilen demir kaynakları ve oranlarına göre yoğunluk değerlerinin yaklaşık olarak aynı kaldığı gözlenmiştir.

Tablo 4. Formülasyonlara Ait Yoğunluk, Su Emme ve Porozite Değerleri.

| Reçete No | % Su Emme | % Porozite | Yoğunluk | Reçete No | % Su Emme | % Porozite | Yoğunluk |
|-----------|-----------|------------|----------|-----------|-----------|------------|----------|
| 1 | 1,42 | 3,40 | 2,39 | 7 | 1,42 | 3,40 | 2,39 |
| 2 | 0,65 | 1,62 | 2,47 | 8 | 2,12 | 5,00 | 2,36 |
| 3 | 1,04 | 2,60 | 2,50 | 9 | 1,98 | 4,72 | 2,39 |
| 4 | 0,10 | 0,27 | 2,56 | 10 | 0,49 | 1,20 | 2,46 |
| 5 | 1,07 | 2,70 | 2,53 | 11 | 3,23 | 7,67 | 2,38 |
| 6 | 0,11 | 0,28 | 2,62 | 12 | 2,85 | 6,80 | 2,38 |

1200°C 'de sinterlenmiş numunelerin L*a*b* değerleri Tablo 5' te verilmiştir. SAN-90 kilinin L* değerinin 76,49 olduğu ve demir ilaveleri ile birlikte azalmaya başladığı görülmektedir. Bunlara ek olarak demir eklendikçe a* değeri arttıkça kırmızılık artmaktadır. Bunun sebebinin de yüksek demir içeriklerinde, serbest demirin camı faz içerisine girmesi ve bünye renginin kırmızıya dönmesine neden olmasıdır.

Tablo 5. Formülasyonların L*a*b* Değerleri.

| Reçete No | L* | a* | b* | Reçete No | L* | a* | b* |
|-----------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|
| 1 | 76,49 | 2,40 | 15,87 | 7 | 76,49 | 2,40 | 15,87 |
| 2 | 58,38 | 4,69 | 17,59 | 8 | 56,30 | 5,57 | 19,08 |
| 3 | 45,29 | 6,48 | 9,03 | 9 | 35,74 | 18,10 | 16,53 |
| 4 | 37,44 | 8,06 | 6,72 | 10 | 40,41 | 11,88 | 13,47 |
| 5 | 37,57 | 9,55 | 6,97 | 11 | 32,95 | 12,51 | 7,24 |
| 6 | 35,98 | 10,37 | 7,43 | 12 | 39,12 | 15,59 | 10,47 |

Tablo 6'da formülasyonlara ait nicel analiz verileri verilmiştir. SAN-90 kiline ait verilere bakıldığında %6 Fe₂O₃ ilavesi ile hematit fazı ortaya çıktığı görülmektedir. FeCl₃ ilaveli formülasyonlarda ise %4'den itibaren hematit fazı görülmektedir. Her iki demir kaynağı ilaveleri arttıkça mullit ve kuvars azalmış, kristobalit miktarı artmıştır.

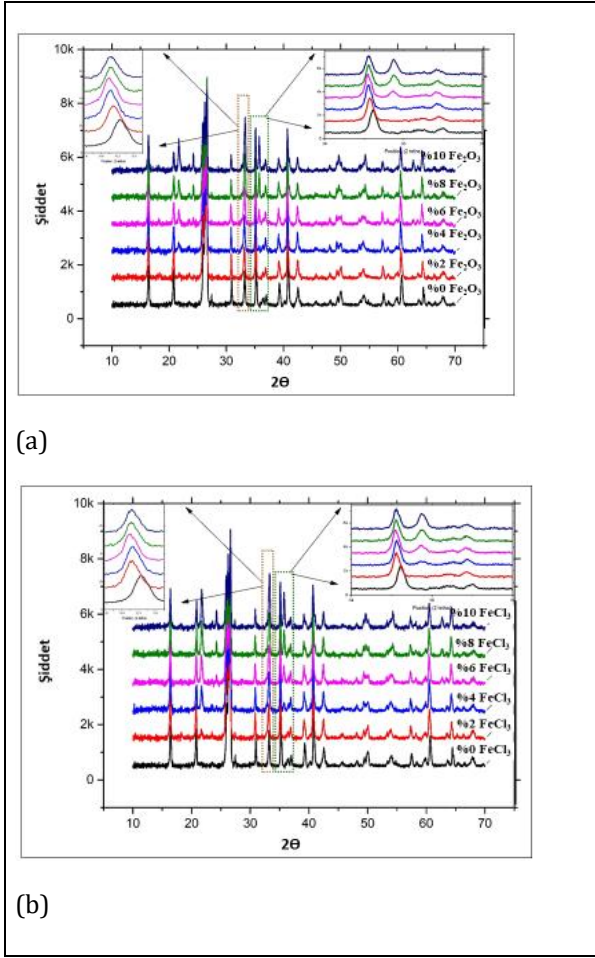
Kademeli olarak demir ilavesi ile mullit miktarı değişkenlik göstermekle beraber, kuvars miktarı

azalırken kristobalit miktarının da arttığı gözlenmiştir. Bu durumun sebebi olarak; demirin yalnız mullit yapısına değil kuvarsın yapısının içerisine girdiğini de göstermiş ve kuvarsın kristobalite dönüşmesini sağlamıştır.

Tablo 6. SAN-90 Kiline Ait Nicel Analiz Verileri.

| Reçete No | Mullit | Kuvars | Toplam Kristobalit | Magnetit | Hematit | Toplam |
|-----------|--------|--------|--------------------|----------|---------|--------|
| 1 | 72,33 | 27,14 | 0,33 | 0,00 | 0,19 | 99,99 |
| 2 | 76,97 | 22,42 | 0,6 | 0,01 | 0,00 | 100,00 |
| 3 | 77,79 | 18,98 | 1,51 | 0,94 | 0,78 | 100,00 |
| 4 | 74,77 | 18,22 | 2,39 | 1,13 | 3,49 | 100,00 |
| 5 | 70,94 | 18,59 | 3,14 | 0,68 | 6,66 | 100,01 |
| 6 | 68,56 | 14,91 | 6,27 | 0,64 | 9,62 | 100,00 |
| 7 | 72,33 | 27,14 | 0,33 | 0,00 | 0,19 | 99,99 |
| 8 | 75,47 | 22,96 | 1,49 | 0,00 | 0,08 | 100,00 |
| 9 | 76,57 | 18,16 | 4,03 | 0,02 | 1,22 | 100,00 |
| 10 | 73,1 | 17,23 | 5,06 | 0,75 | 3,85 | 99,99 |
| 11 | 70,04 | 15,69 | 6,52 | 0,94 | 6,81 | 100,00 |
| 12 | 67,88 | 13,49 | 7,84 | 1,02 | 9,76 | 99,99 |

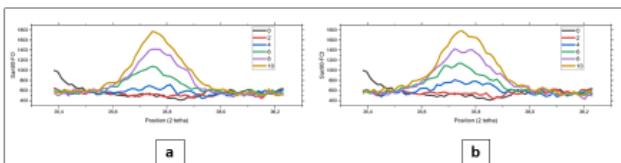
Şekil 5'te SAN-90 kili içerisine sırasıyla % Fe₂O₃ ve FeCl₃ eklenmiş numunelerin XRD görüntüleri verilmiştir. Sağ üst köşede yer alan grafik incelendiğinde kil içerisine %6 Fe₂O₃ ilavesi ile hematit piki net bir şekilde görülmektedir. Diğer demir kaynağında ise %4 FeCl₃ ilavesi ile hematit piki görülmeye başlanmaktadır. Bu veriler kantitatif analiz verileri ile desteklenmektedir.



Şekil 5. (A) Fe_2O_3 ve (B) $FeCl_3$ İlavesiyle 1200 °C 'de sinterlenmiş SAN-90 Kilinin XRD görüntüleri.

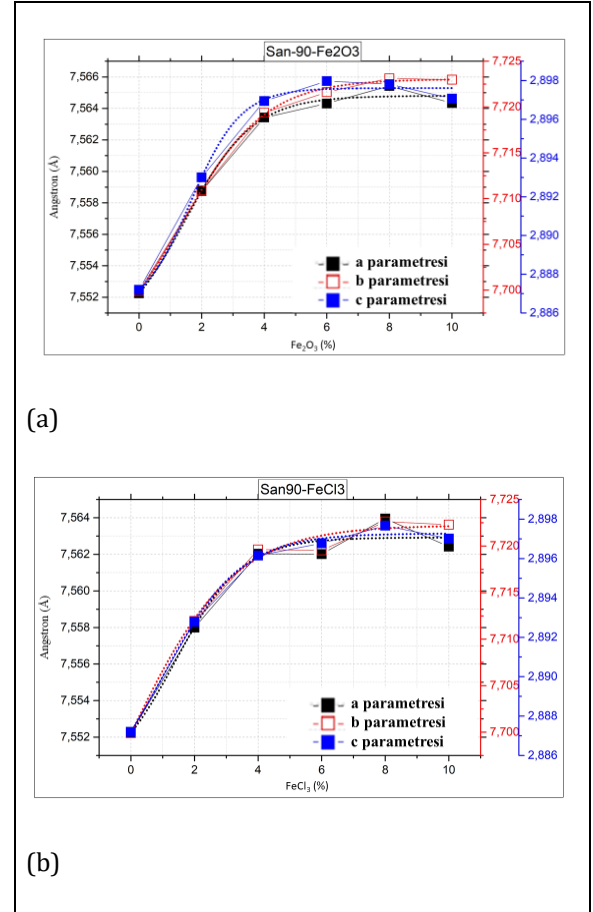
SAN-90 kili için; demir kaynağı olarak $FeCl_3$ tercih edildiğinde daha az kullanım ile de mullit içerisinde girebildiği belirtilebilir.

Şekil 6'da SAN-90 kiline ilave edilen % ağırlıkça ve $FeCl_3$ miktarına bağlı hematit faz gelişimi verilmiştir. Şekil 6(a)'da %6 Fe_2O_3 ilavesi ile yapıda hematit görülmeye başlamış ve kantitatif analiz sonuçlarına göre bu oran 3,49 'dur (Tablo 6). Şekil 6(b)'de %4 $FeCl_3$ ilavesinden ile hematit daha net görülmeye başlanmakta ve ilave miktarı arttıkça hematit oranı kademeli olarak artmaktadır.



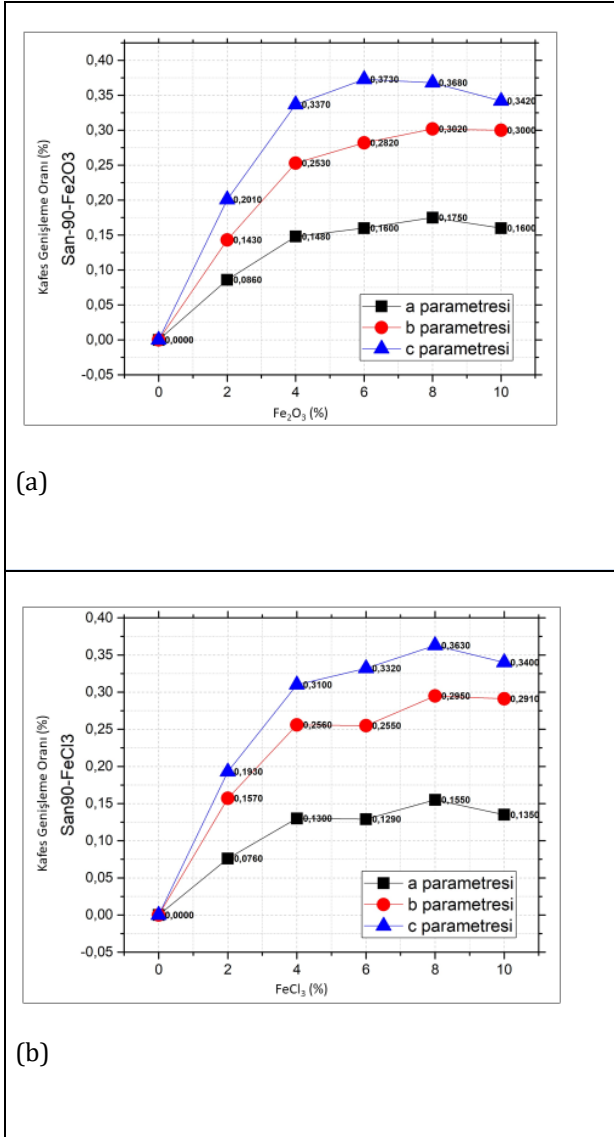
Şekil 6. (A) Fe_2O_3 ve (B) $FeCl_3$ Miktarlarına Bağlı Olarak Hematit Gelişimi.

Şekil 7'de SAN-90 kili içerisinde kademeli olarak Fe_2O_3 ve $FeCl_3$ ilavesi eklendikçe mullitin kafes parametreleri verilmiştir. SAN-90 kiline ilave edilen Fe_2O_3 oranı %6'ya kadar büyüdüktan sonra sabit kalmıştır. $FeCl_3$ ilavesinde ise %4'e kadar büyüdüktan sonra sabit kalmış ve ardından %8 ilave ile kafes parametrelerinde tekrar büyüme gözlemlenmektedir. a, b ve c parametrelerinde yaklaşık olarak aynı büyüme gerçekleşmiştir.



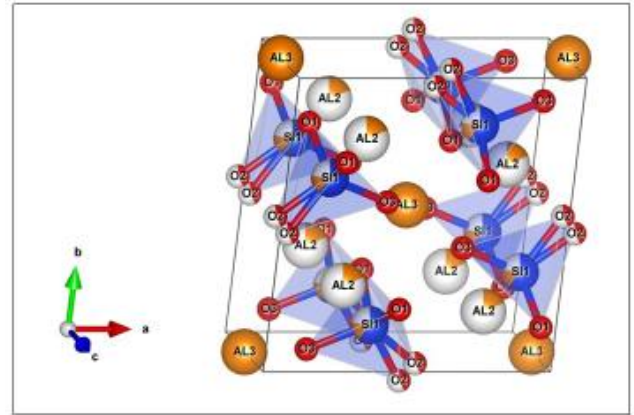
Şekil 7. (A) Fe_2O_3 ve (B) $FeCl_3$ İlavesiyle SAN-90 Kili İçerisindeki Mullitin Kafes Parametreleri.

Şekil 8'de mullitin kafes parametrelerinin genişleme oranları, SAN-90 kiline ağırlıkça % $Fe_2O_3/FeCl_3$ kademeli olarak eklenerek verilmiştir. SAN-90 kili içerisinde ilave edilen yaklaşık %6-8 Fe_2O_3 'e kadar kafes genişleme oranının arttığı ve daha fazla demir ilavesiyle yaklaşık olarak sabit kaldığı görülmektedir. $FeCl_3$ ilave edildiğinde ise %8'e kadar arttığı gözlemlenmektedir. Bu durum SAN-90 kilinin %8 ilavesine kadar $FeCl_3$ 'ün yapıya girdiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 8. (A) Fe₂O₃ ve (B) FeCl₃ İlavesiyle SAN-90 Kili İçerisindeki Mullitin Kafes Parametrelerinin Genişleme Oranı.

Çok çeşitli geçiş metali katyonları, katı çözeltiler oluşturan mullit kafesindeki tetrahedral veya oktahedral bölgelerdeki Al³⁺ iyonunun yerini alabilir (Şekil 9). Bu bağlamda, geçiş metal oksitlerinin mullit içindeki çözünürlük sınırı, bir oksidasyon durumuna ve ikame edilmiş iyonun yarıçapına bağlıdır. Tüm bunlar dikkate alındığında c parametresinin daha fazla artmasının sebebinin Şekil 9'un sol alt köşesinde Al³⁺ atomunun bulunması olduğu düşünülmektedir. Bu durumun Fe³⁺ atomlarının boşluğa geçmesinden veya yerine Fe³⁺ ve Al³⁺ atomlarının geçmesinden kaynaklandığı söylenebilir.

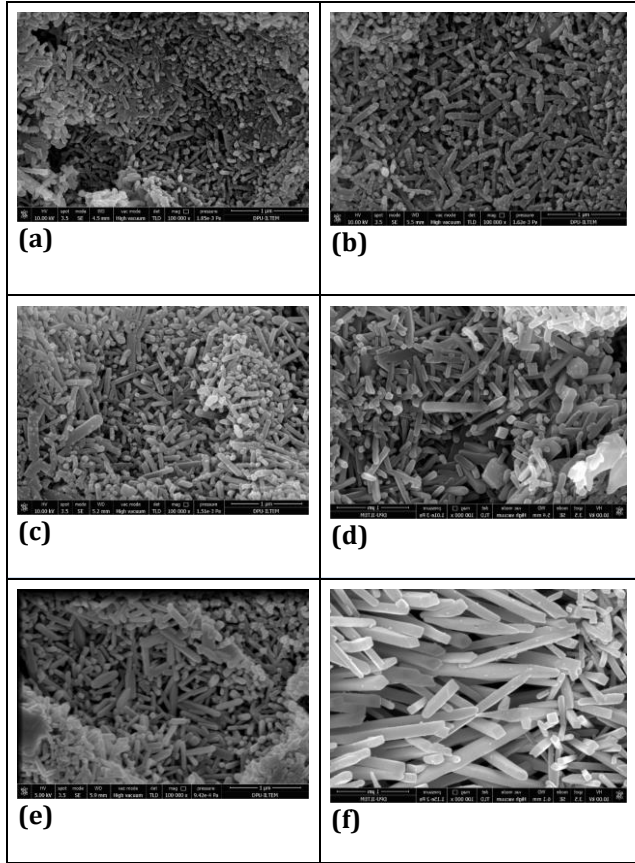


Şekil 9. SAN-90 Kili İçerisindeki Mullitin Birim Hücresi.

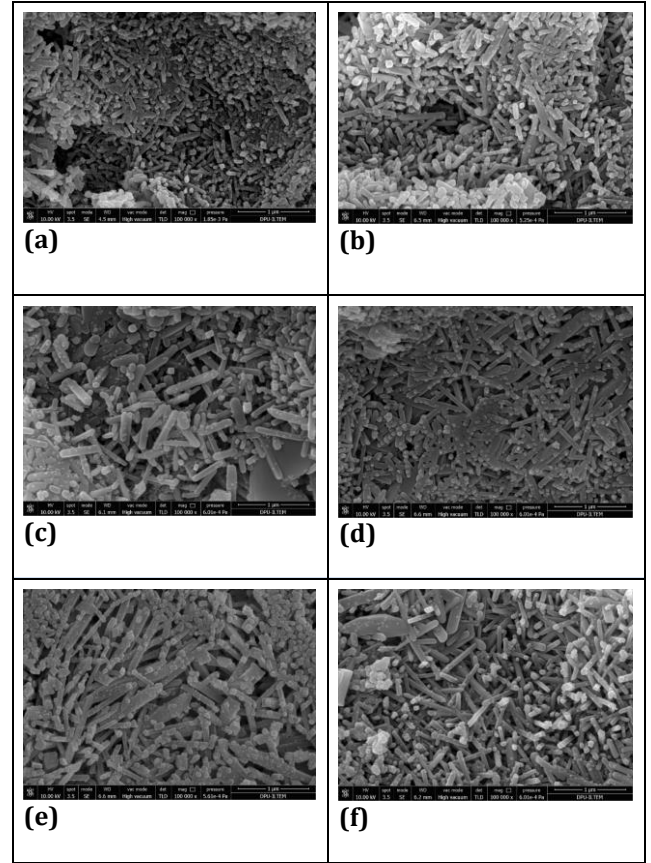
Genel olarak tüm mikroyapılarda müllit kristalleri net bir şekilde görülmektedir (Şek.10 ve Şek.11). Mullit kristalleri, güçlü bir şekilde anizotropik bir eğilime sahiptir. Oluşan kristaller büyük veya iğne görünümündedir. Yapıda oluşan demir ve diğer safsızlıkların avantajları da bulunmaktadır. Taneler arasındaki gözenekleri doldurur ve sinterleme sürecini iyileştirerek sıvı fazın oluşum sıcaklığını düşürürler. Ayrıca sıvı faz miktarını da artırırlar. Kristaller ne kadar büyük olursa, sıvı faz o kadar kontrol edilebilir. Oluşan mullit yapısının boyutu ve morfolojisi çalışma kolaylığı sağlayacağından, mullit yapıları ne kadar uzun ve büyükse, sıvı fazda o kadar tolere edilebilir. İğnemi yapıya sahip morfoloji, düşük demir içeriğine sahip mullit için tipikken, yüksek demir içeriğine sahip mullit kristallerinde çubuksu mullit taneleri ortaya çıkar. SEM görüntülerinde mullitin iğnemi ve çubuksu yapıları net bir şekilde görülmektedir. Bünyeye eklenen demir oranları arttıkça müllit kristallerinin büyümesi de artmıştır. Aynı zamanda, kristal parametrelerinin büyümesi ile mullitlerin büyümesi birbirini desteklemektedir.

Şekil 10'da sırasıyla katkısız SAN-90 kili, %2 Fe₂O₃, %4 Fe₂O₃, %6 Fe₂O₃, %8 Fe₂O₃ ve %10 Fe₂O₃ katkılı SAN-90 kiline ait SEM görüntüleri verilmiştir. %10 Fe₂O₃ katkılı SAN-90 kiline ait görüntüde mullit kristallerinin oldukça büyük çubuk halinde olduğu görülmektedir. Bu durum da yapıya giren demir oranı ve mullitlerin kristal büyümeleriyle doğru orantılıdır.

Şekil 11'de sırasıyla katkısız SAN-90 kili, %2 FeCl₃, %4 FeCl₃, %6 FeCl₃, %8 FeCl₃ ve %10 FeCl₃ katkılı SAN-90 kiline ait SEM görüntüleri verilmiştir. Yapıya giren FeCl₃ miktarı ile doğru orantılı olarak mullit kristalleri iğnemi yapıdan çubuksu yapıya dönüştüğü görülmektedir.

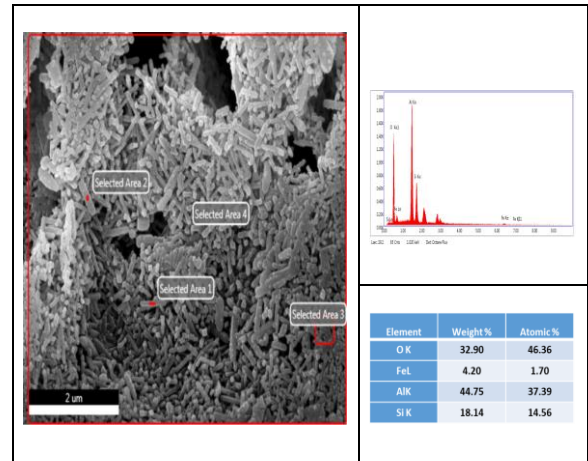


Şekil 10. (a) Katkısız SAN-90 Kili; (B) %2 Fe_2O_3 Katkılı SAN-90 Kili; (C) %4 Fe_2O_3 Katkılı SAN-90 Kili; (D) %6 Fe_2O_3 Katkılı SAN-90 Kili; (E) %8 Fe_2O_3 Katkılı SAN-90 Kili; (F) %10 Fe_2O_3 Katkılı SAN-90 Kili SEM Görüntüleri.

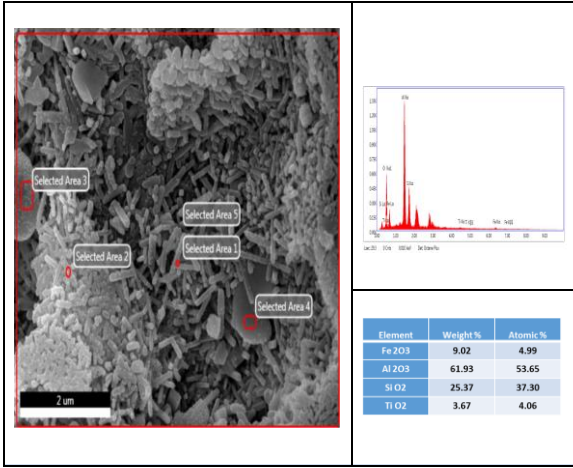


Şekil 11. (a) Katkısız SAN-90 Kili; (B) %2 FeCl_3 Katkılı SAN-90 Kili; (C) %4 FeCl_3 Katkılı SAN-90 Kili; (D) %6 FeCl_3 Katkılı SAN-90 Kili; (E) %8 FeCl_3 Katkılı SAN-90 Kili; (F) %10 FeCl_3 Katkılı SAN-90 Kili SEM Görüntüleri.

Şekil 12 ve Şekil 13’de SAN-90 kili içerisine sırasıyla %3 Fe_2O_3 ve %3 FeCl_3 ilave edilmiş numunelerin EDX analiz sonuçları yer almaktadır. Analiz sonuçlarına göre demir atomları mullit kristalleri içerisinde çözünmektedir. %3 FeCl_3 ilave edilmiş SAN-90 kilinde %3 Fe_2O_3 ilave edilmiş kile göre TiO_2 fazının oluştuğu gözlemlenmektedir.

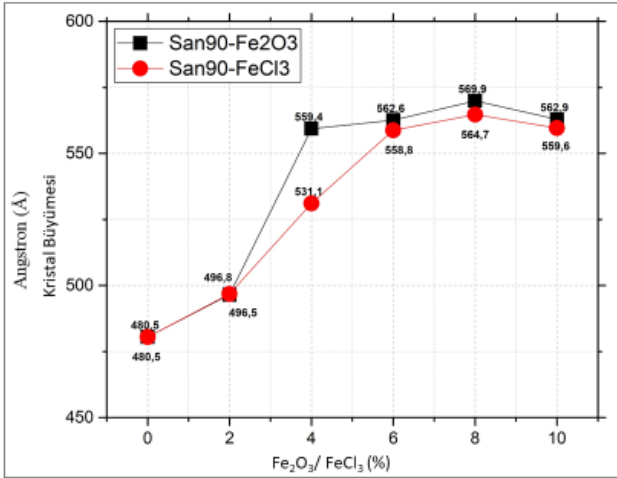


Şekil 12. Ağırlıkça %3 Fe_2O_3 İlave Edilmiş SAN-90 Kiline Ait EDX Analiz Sonuçları.



Şekil 13. Ağırlıkça %3 FeCl₃ İlave Edilmiş SAN-90 Kiline Ait EDX Analiz Sonuçları.

Şekil 14'te SAN-90 kilinin bünyesine giren demir kaynağına bağlı kristal büyüme verilmektedir. SAN-90 kiline ait grafik incelendiğinde her iki demir kaynağı ilavesinde de büyüme oranlarının yakın olduğu ve demir kaynağının çok da önemli olmadığı sonucu çıkarılabilir.



Şekil 14. Fe₂O₃ ve FeCl₃ Katkılı SAN-90 Kilinin Kristal Büyümesi.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada; farklı tipte demir kaynaklarının SAN- 90 kili içerisinde mullit oluşumu ve renklenmesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmanın sonuçları aşağıdaki gibidir.

- %2'ye kadar Fe₂O₃/FeCl₃ ilavesiyle renk değişimi çok fazla etkilenmemiştir.
- Aynı zamanda demir kaynakları eklendikçe su emme oranları düşerken mullit oranları artar.

- Mullit oranının yüksek, kristobalit miktarının düşük olduğu görülmüştür.
- Demir ilavesi mullit oluşumunu artırır.
- %6 Fe₂O₃ ilavesi ile hematit görülmeye başlanmış ve bu değer kantitatif analiz sonuçlarına göre de 3,49'dur. FeCl₃ ilavesinde ise %4'de hematit daha net gözlemlenmektedir.
- SAN-90 kili içerisine ilave edilen demir kaynakları ile beraber güçlü bir mullit oluşumu gerçekleşmektedir.
- SAN-90 kili için; demir kaynağı FeCl₃ olduğunda daha az kullanım ile mullit içerisine girebilir.
- Genel olarak her iki demir kaynağı ilavesi sonucu kafes parametresi genişleme oranları artmaktadır. Bu durum aynı zamanda demirin yapıya girdiğini kanıtlamakta ve bu veriler kantitatif analiz sonuçları ile desteklenmektedir.
- Analiz sonuçları yüksek oranda mullit kristallerinin oluşmakta ve demir atomları mullit kristalleri içerisinde çözünmektedir. Bu sonuçlar da birim hücre kafes parametrelerinin genişlemesi ile desteklenmektedir.
- SAN-90 kili içerisine ilave edilen her iki demir kaynağı ilavesinde de büyüme oranlarının yakın olduğu ve demir kaynağının çok da önemli olmadığı sonucu çıkarılabilir.

Teşekkür

Bu çalışma, Dumlupınar Üniversitesi'nin Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP) tarafından sağlanan maddi destekle gerçekleştirilmiştir (Proje No: 2022-61). Sağladıkları destekten dolayı BAP birimine teşekkürlerimizi sunarız.

Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar

- Akcıl, A. ve Tuncuk, A. (2006). Kaolenlerin Safsızlaştırılmasında Kimyasal ve Biyolojik Yöntemlerin İncelenmesi. Kil Bilimi ve Teknolojisi Dergisi. 1(2). 59-69.
- Ceylantekin, R. ve Başar, R. (2018). Solid solution limit of Fe₂O₃ in mullite crystals, produced from kaolin by solid state reactions. Ceramics International, 44(7), 7599-7604. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.01.178>
- Duval, D. J., Risbud, S. H. & Shackelford, J. F. (2008). Mullite. Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing, 27-39.

https://doi.org/10.1007/978-0-387-73362-3_2/COVER

- Elmas, E. (2009). Mullit oluşumunda mekanik aktivasyonun etkisi. (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Ilić, S., Ivanovski, V. N., Radovanović, Ž., Egelja, A., Kokunešoski, M., Šaponjić, A., & Matović, B. (2020). Structural, microstructural and mechanical properties of sintered iron-doped mullite. *Materials Science and Engineering: B*, 256, 114543. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2020.114543>
- Koroğlu, Ç. (2007). Ağaçlı-Bolluca (İstanbul) yöresi seramik killerin malzeme özelliklerinin araştırılması. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sarıtas, Z. (2023). Farklı Tipteki Killerden Oluşturulan Mullit İçinde Demir Çözünürlüğünün Belirlenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Lee, W. E. ve Iqbal, Y. (2001). Influence of mixing on mullite formation in porcelain. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(14), 2583–2586. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00274-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00274-6)
- Ozguven, F. E. (2011). Bir bentonitik kil içindeki simektit mineralinin nicel olarak belirlenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Schneider, H. (1987). Solubility of TiO₂, Fe₂O₃ and MgO in mullite. *Ceramics International*, 13(2), 77–82. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(87\)90042-3](https://doi.org/10.1016/0272-8842(87)90042-3)
- Schneider, Hartmut, Fischer, R. X., & Schreuer, J. (2015). Mullite: Crystal structure and related properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(10), 2948–2967. <https://doi.org/10.1111/JACE.13817>
- She, J. H. ve Ohji, T. (2003). Fabrication and characterization of highly porous mullite ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 80(3), 610–614. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(03\)00080-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00080-4)
- Sümer, A. (2002). Şile bölgesi yüksek tabanlı demirli taban killerin zenginleştirilmesi. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.