

622(061.3)

B 595 km

1975

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

V. BİLİM KONGRESİ  
MÜHENDİSLİK ARAŞTIRMA GRUBU  
TEBLİĞLERİ  
(MADEN VE METALURJİ SEKSİYONLARI)

29 - Eylül, 2 - Ekim 1975

İSTANBUL

TÜRKİYE  
BİLİMSEL VE TEKNİK  
ARAŞTIRMA KURUMU  
KUTUPHANESİ

622 / 62

DİSLİK ARAŞTIRMA GRUBU

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

622 (061.3)  
B 585 km.  
1975

V. BİLİM KONGRESİ  
MÜHENDİSLİK ARAŞTIRMA GRUBU  
TEBLİĞLERİ  
(MADEN SEKSİYONU)

29 - Eylül, 2 - Ekim 1975  
İSTANBUL

MÜHENDİSLİK ARAŞTIRMA GRUBU

«Bu Kitabın tamamen veya kısmen, aynan veya değiştirilerek  
yeniden basılması, tercümesi Kurumun iznine bağlıdır.»

TBTAK Yayınları No. : 315

M A G Seri No. : 40

TBTAK Fotoğraf Kılışe Laboratuvarı ve Ofset Teşisleri 1976  
ATATÜRK BULVARI 221, KAVAKLIDERE ANKARA

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa :

### MADEN SEKSİYONU

S.ALPAN, Türkiye'de Maden Prospeksiyonu ve Etüdlerinde Yeni Yöntemlerin Uygulanması .....	1
G.ÖNAL, Mazıdağ Fosfat Cevherlerindeki Uranyum Miktarının Tesbiti ve Konsantrelerdeki Uranyumun Kazanılması <sup>x</sup> .....	21
M.H.ERTEN, G.ÖZBAYOĞLU, Lületaş Artıklarının Aglomerasyonu ve Değerlendirilmesi*.....	41
M.T.UTİNE, Öğütme Kinetiği .....	55
Ş.ESKİKAYA, Garp Linyitleri İşletmesi Tunçbilek Bölgesi Ana Linyit Damarının Kazı Yetenekleri ve Mekanizasyon Olanakları*.....	77
E.YÜZER, Taşların Litolojik Bileşimi ve Süreksizlikleri İle Mekanik Parametreleri Arasındaki İlişkiler .....	93
M.Z.DOĞAN, C.UNAN, E.ATABEY, Kalkopirit Mineralinin Bakterilerde Çözünür Hale Getirilmesi*.....	111
B.YARAR, T.ÖZGÜR, Amorf Yapıdaki Magnezitin Silikadon Koagülasyon Yolu ile Ayrılması .....	131
E.YİĞİT, Cezayirin Cebel Gustar Yöresindeki Oksitli Kurşun-Çinko Cevherlerinin Bazı Flotasyon Özellikleri .....	151
A.DEMİRCİOĞLU, Kolemanit Cevheri Sülfürik Asit Değeri ve Satış Bedeli Hesaplanmasında Yeni Bir Yöntem .....	169
T.AYOK, R.TOLUN, Kolemanit Flotasyonu ve Poliollerin Etkisi...	189

### METALURJİ SEKSİYONU

E.SELÇUK, L.MERİÇ, Alçak Basıncılı Pres Döküm .....	205
A.F.ÇAKIR, Curuf Gazlaştırma Metodu ile Metalik Çinko ve Kurşun Üretimi İçin Bir Kompüter Modeli .....	215
A.SAATÇİ, $Fe+H_2S=FeS+H_2$ Reaksiyonunun Direkt Redüksiyon Açısından Önemi ve Bu Reaksiyonun Kimyasal Denge Durumunun Yeni Bir Deney Yöntemiyle İncelenmesi .....	239

x TBTAK Tarafından Desteklenen Projeler.



O.ADDEMİR, V.AYTEKİN, F.Y.BOR, Metal-Kükürt-Oksijen Üçlü Sistemlerinin Termodinamik Etüdü ve Faz Bölgelerinin Hesaplanması .....	251
E.N.ÇAVUŞOĞLU, % 1 Manganezli Alüminyum Alaşımında Toparlanma Tavından Sonra Oluşan Sabstrüktürün Çekme Deneyi Özellikleri ile İlişkileri .....	269
A.GEVEÇİ, Borik Asit ( $B_2O_3$ ) ve Kolemanit ( $2CaO.3B_2O_3$ ) Katkılarının Murgul Reverber Fırını Çurularındaki Denge Bakır Miktarına Etkileri .....	289
M.AYDIN, Saf demir Kristali Mössbauer Spektrumunda Nükleer Zeeman Çizgilerinin İzaî Şiddetlerinin Tayini .....	309
A.E.GEÇKİNLİ, C.R.BARRETT, Süperplastik Malzemede İç Gerilimler .....	323
T.N.DURLU, Periyodik Isı İşlemlerinin Austenite ve Martensite Fazlardaki Fe-Ni-C Alaşımlarının Sertliğine Etkisi .....	337
M.ÖZKILIÇCI, F.DİKEÇ, V.AYTEKİN, Düşük Karbonlu Çeliklerde Çökme Yaşlanması Etüdü .....	349
Ö.E.ATASOY, Demir Vanadyum Alaşımlarının Nitrürlenme Kinetiği* .....	365
T.ERTÜRK, Telle Kuvvetlendirilmiş Metal Matrisli Kompozit Malzemelerin Mekanik Biçimlendirilmesi-Biçimlendirme Limiti Kriteriyumları .....	381
T.N.DURLU, Fe-Ni-C Alaşımlarında Zorlama İle Oluşan Martensite Türleri Üzerinde Çalışmalar .....	393
T.ERTÜRK, Soğuk Şekillendirme İşlemleri İçin Bir Kopya Kriteriyumu .....	403
A.SAATÇI, $Fe+H_2S \rightarrow FeS+H_2$ , $Fe+CO \rightarrow FeS+CO$ $FeS+H_2 \rightarrow Fe+H_2S+VE$ $FeS+CO \rightarrow Fe+CO$ Reaksiyonlarının Kinetiğinin Direkt Redüksiyondaki Kükürt Problemi Açısından Önemi ve Deneysel Olarak İncelenmesi .....	415

**TÜRKİYE'de MADEN PROSPEKSİYONU VE  
ETÜDLERİNDE YENİ YÖNTEMLERİN UYGULANMASI**

**Sadrettin ALPAN**  
**Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü**  
**Genel Direktörü, Ankara**

**ÖZET**

Yurdumuz, maden- endüstriyel hammadde ve doğal enerji kaynakları yönünden zengin bir ülkedir. Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, bilim ve teknolojinin en son metod - araç ve gerecine dayalı jeolojik, jeofizik, teknolojik ve diğer arama ve araştırma yöntemlerini uygulayarak, bu hammadde kaynaklarını ortaya çıkarmakta, ön fizibilite ve fizibilite raporlarıyla Endüstrimize sunmaktadır. Tebliğ, bu alanda uygulanmakta olan yeni yöntemleri tanıtmayı öngörmüştür.

**1. GİRİŞ :**

Kalkınma sürecindeki ülkelerin ekonomik güçleri, doğal kaynaklarının zenginliklerine ve bunlardan büyük ölçüde yararlanılmasına bağlı olmaktadır. Maden yatakları ile enerji hammadde kaynakları ise doğal kaynakların en önemlilerindendir. M.T.A. Enstitüsü, ülkemizin madenlerinin değerlendirilmek üzere ortaya çıkarılması amacıyla 1935 yılında kurulmuştur. Enstitüsü, kuruluşundan buyana ülkemizin madenlerinin ve enerji hammadde kaynaklarının aranmasına etkin bir biçimde sürdürmektedir.

Bu arama işlemlerinde, maden yatakları, ön aramalardan ayrınılı aramalar ile teknolojik ve ekonomik değerlendirmelere kadar her düzeyde, her boyutta yapılmaktadır.

Aramalarda, üretime geçilebilme olasılığı yüksek olan yataklara öncelik verilmekte ve çalışmalar yoğunlaştırılmaktadır. Ancak, günün koşullarında potansiyel olarak kalan ve ileride değerlendirilmesi ümit edilen madenler ile enerji hammaddelerinin aranmasına da yer verilmektedir.

Bilim ve teknolojiye görülen hızlı yenilikler takip edilerek modern aygıtlarla yeni yöntemler uygulanmaya çalışılmaktadır. Müessesemin faaliyetlerindeki bilim ve teknik düzey ile yeniliklerden,

faaliyet konularımıza göre, kısa ve kabaca bahsedilmesi bu tebliğin konusunu teşkil etmiştir.

## **2. JEOLJİK ETÜDLER ve TEMEL ARAŞTIRMALAR :**

Tüm maden aramalarının temelini oluşturan jeoloji çalışmaları uzun zamandan beri 1/25.000 ölçek standartlarına göre Enstitümüz tarafından yapılmaktadır. Çalışmalarda yer seçimi şu üç ana unsura dayandırılmaktadır : a) ekonomik bakımdan önem; b) bölgesel jeolojinin aydınlanmasında kilit olma; c) mevcut teknik eleman potansiyeli ve ihtisası. Şimdilik Türkiye'yi kapsayan 6050 civarındaki 1/25. 000 ölçekli paftalardan 2000'i tamamlanmış durumdadır ve bunlar peyderpey 1/50.000 ölçekte basılmaktadır. Üniversitelerle anlaşmalı olarak bir yandan araştırmacılara imkânlar verilmekte, diğer taraftan 1/25.000 ölçekli haritaların tamamlanmasının çabuklaştırılması sağlanmaktadır. Halen, master veya yükseklik yapanların dışında 75 civarında araştırmacı Enstitümüze bağlı olarak çalışmaktadır.

Büyük ölçekli harita alımı dışında yeni üniversitelerimizin; çeşitli kuruluşlarımız, CEMTO ve I.U.G.S.'in UNESCO desteğini aldığı çeşitli bilimsel araştırma projelerine katılmaktadır. Bunlar arasında Türkiye Stratigrafi Komitesi, Türkiye Tektonik Harita Komitesi, T.U.G.C.B. ve Üniversiteler ile yürütülen Jeodinamik Projesi, CEMTO'nun çeşitli araştırma projeleri, 1/1.500.000 ölçekli Avrupa Jeoloji, 1/2.500.000 ölçekli Avrupa metamorfizma ve tektonik ve metallojenik haritalarının Türkiye kısmı; Ortadoğu ülkeleri 1/2.500.000 ölçekli jeoloji haritası; I.G.C.P.'in birçok projeleri söylenebilir.

Jeoloji ilminin son 10 yıldır, veribilimlerinin diğer branşlarının özellikle jeofizik ilminin yardımıyla yapmış olduğu ilerleme, plâka tektoniği kavramının sağlam temeller üzerine oturmasını sağlamıştır. Türkiye jeolojisi de bu açıdan tekrar ele alınmış ve devletimiz için genel olmasa da belli bölgeleri kapsayan plâka tektoniği modelleri teklif edilmiştir. Biryandan Türkiye'nin jeotektonik evrimini daha gerçekçi açıdan belirleyecek olan bu tür araştırmalar, diğer taraftan metallojenik provenans ve epokları daha kesin sınırlıyacağından, maden aramalarımıza da yeni bir yön verecektir.

Ayrıca modern yaşantının oluşturduğu problemlerin çözümlenmesi, ihtiyaçların günümüzde ve gelecekte karşılanması konusunda jeoloji çalışmaları da ele alınmış bulunmaktadır. Üretim fazlası ve tüketim artışı maddelerin depolanması için gerekli büyük çaptaki

yapıların maliyetlerinin yüksekliği gözönüne alınarak bunların tabii depolarda muhafazasını sağlayacak yerlerin tespiti için yapılacak özel litoloji ve yapı haritaları; kentleşme sorununa çözüm getirecek özel jeoloji haritaları (çevre potansiyel haritaları) bu konuda zikredilebilir.

Yeraltı doğal kaynaklarının derinliklere doğru inenlerini aramak ve bulmak ancak yer kabuğunu oluşturan litosferik levhaların konfigürasyonunu, levhaların birbirleri ile ilişkilerini ve çeşitli jeolojik zamanlardaki paleojeolojik ve paleocoğrafik durumlarını köklü bilimsel araştırmalarla ortaya çıkarmakla mümkündür. Bu nedenlerle eksikliği duyulan bu temel verileri sağlayacak temel araştırmalara Enstitümüz gerekli önemi vermektedir. Deniz ve kıyı araştırmaları, sismotektonizma, paleomanyetizma ve ısı akışı çalışmaları, paleocoğrafik ve paleontolojik çalışmalar v.b. bu alanda sayılabilir.

### 3. JEOKİMYASAL ETÜDLER :

Cevre potansiyeline sahip sahaların saptanması aşamasında ön jeolojik etütlerin yanı sıra jeokimyasal prospeksiyon çalışmalarına geniş yer verilmektedir. Jeokimyasal prospeksiyonun uygulama sahasının genişletilmesinde, numune alımı, analizleme ve jeokimyasal değerlendirme yöntemlerinin geliştirilmesinin en önemli rolü olmuştur. Jeokimyasal yöntemlerle yapılan çalışmalar; ümitli sahaları en ucuz ve en hızlı bir şekilde sistemli olarak ele alıp, jeolojik verilerin ışığı altında jeokimyasal değerlendirilmesi yapılarak, cevher potansiyelinin varlığı saptanmaktadır.

Jeokimyasal anomali bulunan, yani yüksek metal değerleri içeren sahaların cevher olasılığı kuvvetli olanları seçilerek ayrıntılı jeokimyasal ve jeolojik etütlere geçilmektedir. Jeokimyasal etütler sırasında toplanan numunelerin jeokimyasal analizlenmeleri merkez veya arazi laboratuvarlarında kalorimetrik yöntemlerle veya atomik absorpsiyon spektrofotometre aygıtı ile yapılmaktadır. Bu işlemler için merkez laboratuvarlarında 2 adet PE 303 AAS aygıtı, arazi laboratuvarlarında EEL 140 ve PE 209 B aygıtları, civa analizleri içinde MAS-50 civa analizörü kullanılmaktadır.

Jeokimyasal değerlendirmelerin bilgi-sayar merkezlerinden yararlanılarak daha hızlı ve sıhhatli bir şekilde yapılması sağlanmış olup, 70 000 km<sup>2</sup> lık bir alanın jeokimyasal prospeksiyonu yapılarak anomali haritaları hazırlanmıştır.

#### 4. JEOPİZİK ETÜDLERİ :

##### 4.1. Havadan prospeksiyon çalışmaları

M.T.A. Enstitüsü'nün Jeofizik Şubesi, 2 si Türk Hava Kuvvetlerinden kiralanmış, 2 si M.T.A. Enstitüsünün olan 4 adet uçak ile havadan jeofizik prospeksiyon etüdlerini yürütmektedir. Bu uçaklardan ikisi demir aramaları amacıyla manyetometrik, biri demir, bakır, kurşun, çinko aramaları amacıyla manyetik ve elektromanyetik, diğeri de radyoaktif mineral aramaları için spektrometre ağıtları ile donatılmıştır.

1975 yılında, Jandarma Komutanlığından kiralanen ve elektromanyetik ağıtlarla donatılan bir helikopter ile Karadeniz Bölgesinde havadan bakır aramalarına başlanılmıştır.

Doğu Marmara Bölgesinin muhtemel petrol sahalarının yapılarını saptıyabilmek için havadan manyetik etütleri yapılmıştır. Krom madenlerinin aramalarında da jeofizik etütlerdende geniş bir şekilde yararlanılmaya başlanılmıştır.

Off-shore petrol etütleri olarak Saros Körfezi ile civarının ve Marmara denizinin havadan manyetik etütleri tamamlanmıştır.

##### 4.2. Off - Shore Jeofizik Etütleri

1975 Yılında dünyada oluşan petrol krizi ve bu arada Ege denizinde Türkiye'nin kamuullarıyla olan problemlerinin çok ciddi olarak ortaya çıkması, ve hiçbir yabancı jeofizik arama firmalarının bu ihtilaflı sahada etütlere iştirak etmek istemeyişi, arama işini kendimizin yapması gereğini ortaya çıkarmıştır.

Bunun sonucu olarak 3 Ocak 1975 tarihli ve 15107 sayılı Resmî Gazetede yayınlanan Bakanlar Kurulu Kararnamesinin 221 inci ve Tedbirler Bölümünün 10'uncu maddeleriyle M.T.A. Enstitüsüne kararlarca yapmış olduğu jeofizik etütlere paralel olarak denizlerde de petrol için jeofizik etüdler yapma görevi verilmiştir.

Bismik araştırmalar için gerekli teçhizat, dijital kayıt sistemleri, navigasyon aletleri, air-gun enerji kaynağı, streamer katlosu vs. gibi bütün malzeme satın alınmıştır. Bunların bir kısmı yurda varmış bir kısmı yolda çıkmak üzeredir.

Aletleri iyi şekilde çalıştırıp en doğru verileri elde edebilmek için fizikçi ve jeofizikçi elemanlarımız cihazların satın alındığı firmalarda gerekli kursları görmüş, ve görmekte, bakım ve tamirleri ve bütün montajları yapacak şekilde hazırlanmaktadır.

Etütlere 1975 sonunda başlanılabilecektir.

#### 4.3. Remote Sensing Çalışmaları

Uzay uçuşları başladıktan sonra yeryüzü kaynaklarının uzaydan değerlendirilmesi yeryüzünün çeşitli maksatlarla araştırılması bilim adamlarının son yıllarda çok önem verdikleri bir konu olmaktadır.

Görüntü adı verilen ve güneş ışığının farklı dalga boyu bileşenleri ile çekilen bu fotoğraflar, diğer bilgilerle de birleştirilerek, mineral, petrol ve tabii gaz yapılarının dağılımlarını, yeraltı su kaynaklarının durumunu, ortaya çıkarmakla orman envanterinin yapılması toprak sınıflandırılması, tarım ve orman hastalıkları ile mücadele, oseonografik etüd, çevre sorunları gibi diğer birçok konularda bilgi kazanılmasını sağlamaktadır.

Enstitümüzün konusu olan yeraltı kaynaklarının değerlendirilmesi, uzay görüntüleri, mevcut jeolojik ve jeofizik bilgilerin ışığı altında yeni yeni bilgiler toplamak şeklinde yapılmaktadır.

Remote Sensing adı verilen bu yeni teknolojik çalışmaya, 1971 yılında, M.T.A. Enstitüsünün teşebbüsü ile ve yine M.T.A. Enstitüsünün Başkanlığı altında 24 Kuruluşun temsilcilerinin oluşturduğu bir Çalışma Grubu kurularak başlanmıştır. Grubun sekreterlik görevi M.T.A. Enstitüsünce yürütülmektedir.

Remote Sensing Çalışma Gurubunu teşkil eden kuruluşların her biri uzay görüntülerinden kendi konuları yönünden faydalanabilmek maksadı ile ayrıca birer Remote Sensing ünitesi kurarak araştırmalarını yapmaktadırlar.

Şu ana kadar ERTS-A'dan alınan 1/1.000.000 luk uzay görüntüleri vasıtası ile Remote Sensing tekniğinden yararlanılarak Batı Anadolu ve Marmara bölgesinde bazı kısımlar'ın 1/500.000 lik jeolojik formasyon sınırları, bitki örtüsü sınırları, drenaj sistemleri tetkik edilip değerlendirilmiş ve sonuçlar rapor şekline getirilmiştir.

Aynı şekilde bir çalışma, Kıbrıs için yapılarak; bitki örtüsü, jeolojik formasyon, sulak arazi sınırları saptanmış ve diğer tarım imkânları etüd edilerek sonuç bir rapor halinde Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığına sunulmuştur.

Alınan bu olumlu sonuçların verdiği teşvik sonucu Türkiye bir Millî Proje şeklinde şu anda yapılmakta olan ERTS-B uzay uçuşlar Projesine iştirak etmiştir.

Ayrıca Remote Sensing değerdendirilmelerinde daha ileri bir teknolojinin daha sıbhatlı bir şekilde ve daha fazla maksatlarla kullanılmasını temin için M.T.A. Enstitüsünde Türkiye Remote Sensing Merkezinin kurulmasına karar verilmiş ve bu yönde çalışmalara bağlanmıştır.

##### 5. GÜNEŞ ve DİĞER ÇEVRESEL ENERJİ KAYNAKLARI ve BİYOGAZ KONUSUNDAKİ ÇALIŞMALAR :

Dünyada, büyük bir hızla artmakta olan enerji açığını karşılamak üzere, konvansiyonel enerji kaynaklarının dışında yeni enerji kaynakları aranmağa bağlanmıştır. Bu gün için üzerinde en çok durulan primer enerji kaynağı güneştir.

Turdumuz ise güneş enerjisinden maksimum bir şekilde yararlanılabilecek bir coğrafi konuma sahip olup yılda takriben  $804 \times 10^{12}$  kilo kalerilik enerjiye maruz kalmaktadır. Enstitümüz, güneş enerjisinden yararlanma konusunu ele almış, uzun vadeli bir proje hasırlayarak tatbikatına geçmiş bulunmaktadır.

İlk olarak, atölyelerimizde bir prototip su ısıtıcı yapılmış ve yeni tip bir su ısıtıcısı geliştirilmiştir. Bu ısıtıcılardan bir seri hasırlanarak, Enstitümüz Atölye Şefliği binasına yerleştirilecek ve içcilerimizin sıcak su ihtiyacı buradan karşılanacaktır.

Devlet Metroleji İşleri Genel Müdürlüğü, İstanbul Üniversitesi Tıp Fakültesi Hidroklimatoloji Enstitüsü ve İstanbul Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi ile işbirliği yapılarak turdumuzun bir güneş ve rüzgar durumu haritası hasırlanacaktır. Hazırlıklar tamamlanmış ve denelerin değerdendirilmesi safhasına gelinmiştir.

Turdumuzun çok güneşlenen bir bölgesinde, bir güneş enerjisi araştırma merkezi kurmak hususundaki çalışmalarımız hızla ilerlemektedir. 1-2 yıl içinde tamamlanması beklenen bu merkezde, araştırma laboratuvarları ve atölyeler tesis edilecek ve enerji üretimine dönük araştırmalar yapılacaktır. Burada, güneş ve rüzgar enerjileri: düzlem kollektörler, güneş havuzları ve aeromotorlar yardımı ile, aydınlanma, su pompajı v.s. günlük ihtiyaçları karşılamak üzere elektriksel ve mekanik enerjilere dönüştürülecektir.

Evlerin ısıtılması konusunu incelemek üzere "Zero Energi House" lar yapılacaktır. Fotopil, termiyonik pil, termokupl ve rejeneratif yakıt hücreleri gibi güneş pilleri üzerinde bilimsel araştırmalara üniversitelerimiz ve diğer kuruluşlarla birlikte yönelinecektir.

Yüksek sıcaklıklar elde edilebilmesi için çeşitli sabit ve döner odaklı kollektörler üzerinde çalışmalar yapılacaktır.

Hayvan gübresinin verimli olarak kullanılması ve fermantasyon yoluyla yanıcı gaz (metan) ve tarla için besin değeri yüksek gübre elde edilmesi konusundaki araştırmalarımıza, Birleşmiş Milletlerle işbirliği yaparak, bir proje halinde başlamış bulunmaktayız. Böylece küçük köy toplumlarının yakıt enerjisi, ve gübre sorununu kendi açımızdan çözümleme çabası içindeyiz.

#### 6. SONDAJ FAALİYETLERİNDEKİ GELİŞMELER :

Enstitümüz kuruluşunda (1935 yılında) 1327 m.lik sondaj ile faaliyetine başlanmış iken 1974 de 104 026 metreye ulaşmıştır. Sondaj metrajındaki bu büyük artış şu üç gruptaki aşamalardan dolaydır :

##### 6.1. Teknik Eleman Eğitimi

Enstitümüzün genç sondaj mühendisleri, teorik ve pratik olarak uzmanlaşmış elemanlarımız tarafından eğitilmektedir. Ayrıca UNDP ile müştereken, çok sayıda teknik elemanımızın, sondaj tekniği gelişmiş ülkelerde eğitimleri sağlanmıştır.

Sondörlerimiz merkezi eğitime tabii tutulmakta ve yeni teknik bilgiler verilmektedir. Sondörler, son yıllarda lise ve sanat okulu mezunlarından eğitim ve sınavla sondörlüğe istidatlı olanlardan seçilerek yetiştirilmektedir.

##### 6.2. Makina ve Donatımında Yenilikler

Hammadde gereksinmesinin hızla artması, maden arama faaliyetlerinin yeryüzünün daha derin ve bakir kısımlarına doğru yönelmektedir. Buna bağlı olarak sondaj makina parkı, kapasiteleri yüksek ve tekniği çok üstün makinalarla tamamlanmış bulunmaktadır.

Gelmekte olan 5 adet havalı sondaj tekniği ile de çalışabilecek özellikteki makinalarımızla beraber Rotary sondaj makinalarımız 36 ya ulaşacaktır. Bu Rotary sondaj makinalarımız 200 m. den 500 m. derinliğine kadar inmektedir.

Elmaslı sondaj makinalarımız 1975 te 95 e ulaşmaktadır. Bunların 25 adedinin kapasitesi 800 m. ile 1200 m. arasındadır. Ancak şimdiye kadar Türkiye'de yapılan en derin elmaslı sondaj 700 m.dir. Elmaslı sondajlarımız % 100 randımanda karot alabilmekte ve sapmalar 1 derecenin altında kalacak şekilde başarılabilmektedir.



Elmaslı sondaj makinalarımız, yeni teknik olan wire-line takımlarıyla donatılmış olup, under-reamer, casing-cutter ve pilot-reamer gibi çok ileri sondaj tekniğine ait ekipmanların da siparişi yapılmıştır.

### 6.3. Sondaj Tekniğinde Aşamalar

Problemlerli sahalarda ve derin yapılan sondajlarda, sondaj mühendisliği açısından arazinin etüd verilerine göre Neek -bit ve takım dizisi seçilmekte, çamur, çimento programları hazırlanmaktadır. Kullanılan kaçak önleme maddeleri, laboratuvarlarda deneysel olarak saptanmakta ve elde edilen verilere göre kaçak problemleri halledilmektedir.

Elmaslı sondajlarda, çamurun kontrollü bir şekilde uygulanmasıyla kuyu yıkıntı, takım sıkışması, tahlisiye, borulama ve çimentolama gibi ciddi arızalar ve işlemler asgariye indirilmiş durumdadır.

### 7. ENDÜSTRİYEL HAMMADDELERİN ARANMASI :

Çeşitli sanayi dallarında metalik olmayan minerallerden eluğan hammadde kaynaklarının aranması, bunların kalite-rezerv ve tenörlerinin tesbit edilip işletilebilir bir hale getirilmesi için gerekli ön fizibilite raporlarının hazırlanmasına enstitümüzce büyük bir hız verilmiş bulunmaktadır. Fosfat, gübre sanayinin en büyük ihtiyaç hammaddesidir ve ithalatı büyük döviz kayıplarına sebep olmaktadır. Fosfatın yurdumuzda ciddi bir şekilde araştırılmasına 1960 yılından itibaren başlanılmış ve son yıllarda en önemli yatak Mardin-Mazıdağı, Batı Kasrık bölgesinde bulunmuştur. Yapı malzemeleri (perlit, mermer, kireçtaşı, tuğla-kiremit hammaddeleri v.b.), Seramik ve Refrakter Endüstrisi Mineralleri (kil, kaolen, feldispat, mika v.b.) Suni gübre ve tuzları (fosfat tuzlarının yanı sıra, bor tuzları v.b.), Endüstri ve Metallurji (manyazit, grafit v.b.) etüdlerimizin bir bölümünü teşkil etmektedir.

### 8. RADYOAKTİF MINERALLERİN ARANMASI :

Türkiye'de uranyum aramalarına, granit ve siyenit gibi asit karakterli masiflerin prospeksiyonu ile başlanmış, 1960 dan itibaren sedimanter yatakların aranmasına daha çok ağırlık verilmiş olup Türkiye'nin % 80 ine yakın bir kısmı havadan etüd edilmiştir. Bulunan radyoaktif anomalilerin büyük bir kısmında karadan detay prospeksiyonu tamamlanmıştır.

1970 başından itibaren, uranyum prospeksiyonunda yeni bir çalışma yöntemi uygulanmaya başlanmış ve yeni çalışmalarda şu sıra izlenmektedir :

- Bölge seçimi : Uranyumca zengin masiflerin yakın çevresinde, yeraltı suyunun sirkülasyonuna uygun ve gerekli hidrojeolojiye sahip sedimanter sahalar prospeksiyon için seçilmektedir.

- Haritalama : Seçilen bölgede uranyum yataklanmasına uygun litolojik birimler haritalanmakta ve röper teşkil edecek seviyeler işaretlenmektedir.

- Jeokimya ve Radon Etüdü : Bölgedeki bütün kuyulardan alınan su numunelerinde radon ölçülmekte ve uranyum analizleri yapılmaktadır. Böylece, yeraltı suyunun uranyum içerikleri saptanarak elde edilen veriler sondaj programlarının hazırlanmasında kullanılmaktadır. Derelerden toplanan sedimanlarının jeokimyasal sonuçları ise uranyum anomalilerinin değerlendirilmesinde kullanılmaktadır.

- Sondaj Çalışmaları : Jeolojik, jeokimyasal verilerin ve maden ölçülerinin değerlendirilmesinden sonra en ümitli sahalar da sondajlı aramalara başlanmaktadır. Uranyum yataklanmasının oluştuğu, oksitleyici ortamdan redükleyici ortama geçiş zonları istikşaf sondajları ile belirlenmekte, ve cevherleşme zonunda cevherin varlığı yine istikşaf sondajlarıyla saptanmaktadır.

#### 9. JEOTERMAL ENERJİ ÇALIŞMALARI :

Gittikçe artan enerji ihtiyacını karşılamak üzere, yeni olmakla beraber ucuz ve çok uzun ömürlü enerji kaynağı olan jeotermal enerji kaynaklarının ortaya çıkarılması ve değerlendirilmesi zorunlu olmuştur.

Türkiye çapında termal kaynak envanterinin yapımı ile bağlantılan çalışmaları, 52.190 km<sup>2</sup>, 1/25 000 lik, 188 km<sup>2</sup>. 1/10 000 lik jeolojik harita; 53.500 km<sup>2</sup>, gravite ve 6.547 noktada rezistivite etüdüleri; 9 120 km<sup>2</sup>, manyetik; ve 190 km. sismik etüdler, 770 adet hidrojeoşimik analiz; 18.659 m. gradyan sondajı ve toplam 15.386 m. istikşaf sondajı yapılmıştır.

Bu etüdlerin sonucunda çoğunlukla Batı Anadolu'da yer alan "gimdilik" 14 jeotermal saha tesbit edilmiş olup, bunlardan Kızıldere sahasında 0,5MW lık deney santraliyle elektrik enerjisi üretilerek çevredeki köy ve tesislere verilmektedir. Bunun yanısıra 10 MW lık (yarı endüstriyel çapta) bir pülot santralın ön fizibilite raporu hazırlanmış ve kurulması konusunda T.E.K ile işbirliği-

ne geçilmiştir. Ayrıca jeotermal enerjinin diğer kullanım olanaklarının deneyleri amacıyla bir sahada yer ısıtılmakta, iki saha kaplıca olarak değerlendirilmekte ve bir saha da mesken ve şehir ısıtması deneylerine girilmiş bulunmaktadır:

Jeotermal enerji çalışmaları uzun dönemli çalışma programları içerisinde alınmış bulunmaktadır.

#### **10. TEKNOLOJİ ÇALIŞMALARI :**

Maden arama faaliyetlerinin detaylandırılmasına geçilirken yararlanılan teknolojik etüdler ile yer altı kaynaklarımızın işletilebilmesini sağlayacak teknolojik değerlendirmeler teknoloji Şubesinde yapılmaktadır. Teknolojik çalışmaların Teknik düzeyi ve kapsamı kabaca şöyledir.

- Metal cevheri çalışmaları : Çeşitli evsafaiki demir cevherlerinden yüksek fırına verilebilecek nitelikte konsantreler üretimine ilişkin konsantrasyon ve aglomerasyon deneylerini pilot çapta ve belirli standartlara uygun olarak yapılabilecek uniteler kurulmuş bulunmaktadır.

Bugün için Unitelerde Hasançelebi cevheri üzerinde çalışılmakta çok büyük rezervli (1,2 milyar ton) fakat çok düşük tenörlü (%15 Fe) olan bu yatağa ait cevherden sinter ve pellet ürünleri elde etmek imkân ve şartları araştırılmaktadır. Ayrıca diğer sahaların düşük tenörlü demir numuneleri ön değerlendirme çalışmaları yapılmaktadır. Bakır, kurşun, çinko cevherlerinin ve komplekslerinin zenginleştirilme deneyleri çeşitli yataklar için yapılmaktadır. Bu amaçla 3 ton cevher/gün kapasiteli flotasyon pilot tesisi ile fisibilite düzeyinde ve kompleksi olan yataklar için yapılmaktadır.

Metal dışı maddelerin teknolojik çalışmaları :

Batı Kasrık fosfat yatakları cevherlerinin yıkama yöntemiyle değerlendirilmeyen kısımlarının kalsinasyon yöntemiyle değerlendirilebilmesi olanakları araştırılmaktadır.

Seramik ve çeşitli sanayi hammaddeleri üzerinde kalite kontrolü kalite işleme konularında çalışmakta, perlit genleştirme pilot tesisi geliştirilmektedir.

Düşük kaliteli linyitlerimizden hava kirlenmesini yaratmayacak evsafa yakıt üretimi çalışmaları Seyit Ömer ve Baypazarı linyitleri için tamamlanmıştır. Muğla kömürleri ve diğer linyitler için aynı teknolojik çalışmalar yapılmaktadır. Elbistan lin-

yitleri için tamamlanmıştır. Muğla kömürleri ve diğer linyitler için aynı teknolojik çalışmalar yapılmaktadır. Elbistan linyitlerinin bir kısmının biriktelenerek çevrenin yakıt ihtiyacını karşılayabilmesi çalışmaları devam etmektedir.

Linyit Taşkömürü karışımlarının koklaştırılması deneyleri yapılmakta olup, Amasra kömürlerinin %30 oranında Zonguldak kömürüne katılarak kok üretiminde kullanılabileceği saptanmıştır.

Radyoaktif ve Nadir Mineraller : Salihli'de kurulan pilot tesisimiz Hücre-Liçing, yığın liçing ve gösücü ile çekme ünitelerinden oluşmaktadır. Halen Kasar tipi cevher ile çalışmakta ve belli bir miktarda sarı-pasta üretimi yapılmaktadır. Üretilen sarı pastanın arıtılması ve nükleer yakıt maddesi dioksit ( $UO_2$ ) haline dönüştürülmesi planlanmış ve gerekli hazırlıklara başlanmıştır. Ayrıca, Eskişehir-Beylikahır yöresinde bulunan toryum ve nadir toprak mineralleri üzerinde teknolojik değerlendirme çalışmaları sürdürülmektedir.

#### 11. LABORATUVARLAR :

Enstitümüzün Laboratuvarlar Şubesi çeşitli yöntemlerle analiz ve araştırma yapan Laboratuvarlar Servislerinden oluşmaktadır. Bunlar : Analitik Kimya, Jeo-Kimya, Spektro-Kimya, Mineroloji ve Petrografi, Yakıtlar Laboratuvarlarıdır. Laboratuvarlarımızdaki modern analiz ve araştırma cihazlarının yanı sıra, kısa zamanda alınması düşünülen yeni cihazlar uygulanması ön görülen yeni analiz yöntemleri ve kurulması düşünülen laboratuvar üniteleri şunlar olacaktır. Spektro-Kimya ünitemizi, sıvı analizatör, grafit fırını ve X-ışınları dispersiyon spektrometresi ile takviye edeceğiz. Mineroloji ve Petrografi ünitemize bir adet Mikroprob (mikrozonde) cihazı sipariş edilmektedir. Böylece çok küçük boyutlardaki minerallerin metal olgıların fazlarının yaklaşık 1 mikron analizlerinin yapılabilmesi mümkün olacak, mineralojik ve metallurjik problemlerin çözümüne daha büyük yaklaşım sağlanabilecektir.

Ayrıca, Jeokronoloji Laboratuvarı nötron aktivasyon analiz üniteleri kurulması, kolen kromatograf analizleri yapacak üniteler ile ilgili etüdlere başlanmıştır.

#### 12. JEOLÖJİK HARİTA ve FOPOMEKANİK TEKNIĞİ ile İLGİLİ

##### UYGULAMALAR :

Kartografya Ünitemiz kapsamında ilmi araştırma ve eğitime

dayanan çartlar içinde, özel malzeme ve teçhizat ile çalışmalarını yürüten bir servistir. Muhtelif ölçekte topoğrafik, jeolojik, jeomorfolojik, maden, petrol haritaları, çeşitli diyagramlar, renk kılavuzları ve sistem standartları çalışmaları yapılmaktadır.

Kartoğrafya Servisinin çalışmaları, stabilen sistemde ve tamamen özel malzeme ile yürütölmektedir. Son derece dikkat, hassasiyet ve özel bilgi isteyen çalışmalar, Türkiye'mizde bu konuda mevcut kuruluşlar içinde teknik, sistem ve personel yönünden en önde gelmektedir.

Halen Bilimsel Dekümantasyon ve Yayın Şubesinin servislerinde mevcut modern cihazların başlıcaları 100X100 ebadında repredüksiyon (fotograf) makinası (kalıpları ve diğer aksamı ile komple) Myle-Print tipe baskı, klişe cihazı, telefon baskı makinası, monotype dizgi makinası, elektronik kağıt kesme makinaları mevcut olup bu yönde tekniğin en son gelişmeleri de yakından takip edilerek uygulamaya geçilmektedir. Önümüzdeki yıllarda dört renkli resim yapma işleri de programa alınmış bulunmaktadır.

Enstitümüz zengin bir kütüphaneye sahiptir; 75.000. kitap ve yurt içi yurt dışı 816 bilimsel ve teknik komularda sürekli yayın bulunmaktadır. 11.200 adet faaliyetlerimizle ilgili raporlar bütün ilgililerin tetkiklerine hazırdır. Ayrıca, bu raporların özetleri karteksler halinde de sistematik bir informasyon kaynağı haline getirilmektedir.

### 13. SONUÇ :

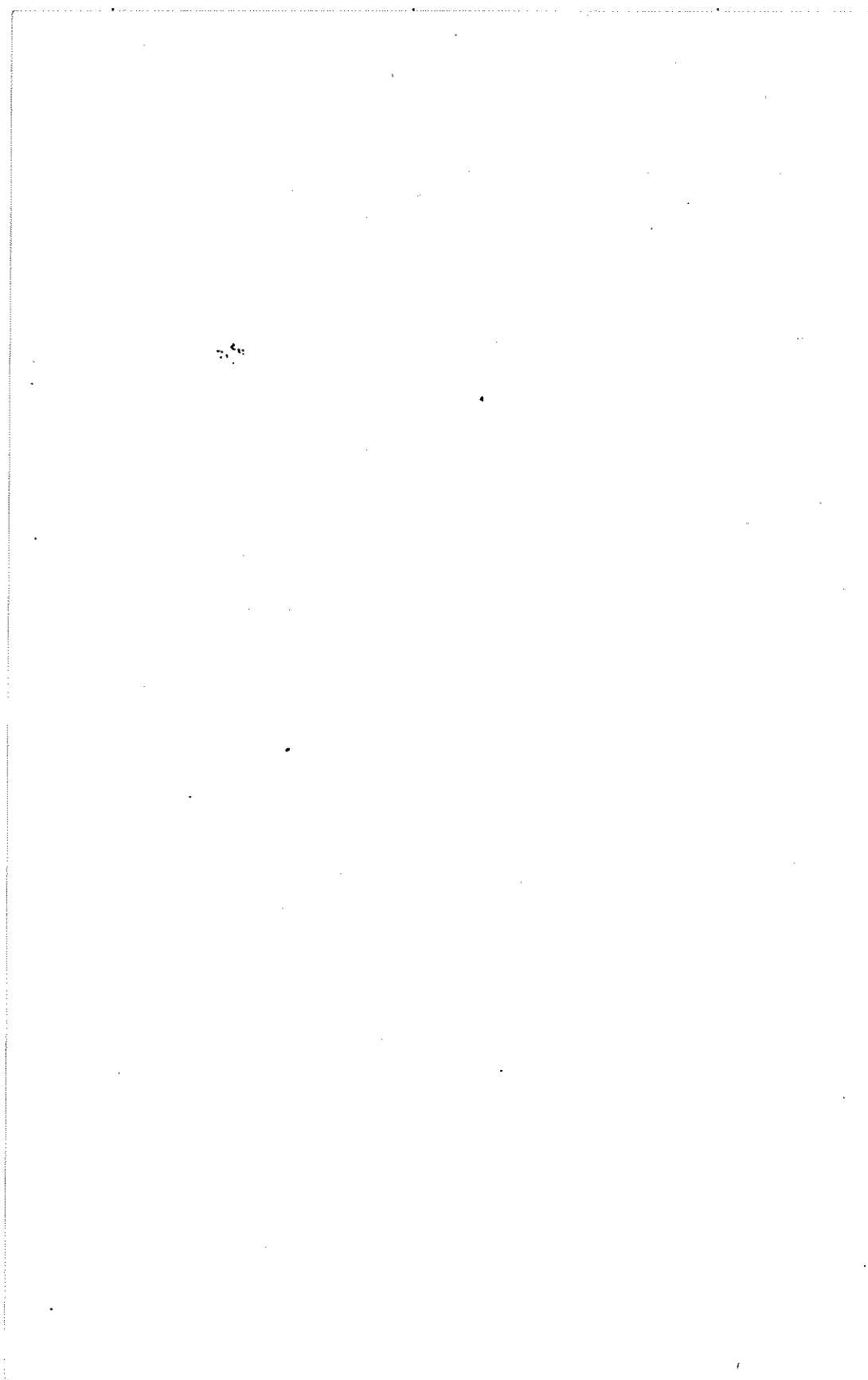
Yurdumuzun Jeolojik yapısını ortaya çıkarmak, metalik ve metalik olmayan yeraltı kaynaklarını aramak-bulmak ve değerlendirmek yöntemlerini saptamak Enstitümüze verilmiş bir görevdir. Bu şekilde M.T.A. Enstitüsü, Jeolojik harita yapımı ve prospeksiyondan sonra detay jeolojik, jeoşimik, jeofizik etüdler, sondaj ve diğer madencilik çalışmaları, Laboratuvar analizleri, cevher zenginleştirme ve pilot tesis çalışmaları yaparak, bulunan rezervlerin ekonomik durumunu belirten ön fizibilite raporlarını ortaya çıkaracak güçlü bir düzüydü ulaşmıştır.

Gerek Enstitü içi ve gerekse memleketimizdeki madencilik alanındaki faaliyetleri takip ederek, ayrıca dünya maden üreti-

mindeki arz-talep ve fiyat konjüktürlerini devamlı izliyerek plan ve projelerimizi hazırlamaktayız. Gayemiz, memleketimizin kurulmuş ve kurulacak Endüstrisine gerekli maden, yakıt ve doğal enerji kaynaklarını en kısa sürede bulup verebilmektir. Bulduğumuz maden, yakıt, endüstriyel hammadde ve enerji kaynakları ile ilgili ön fizibilite ve fizibilite raporlarımızı, ilgili kuruluşlara sunmaktayız. Arzumuz, maden ve enerji hammadde kaynakları ile ilgili bütün kuruluşların, Enstitümüzün arama safhasında da işbirliği ve proje çalışmalarımıza katılmalarıdır. Ancak, böylece yakın bir gelecekte bütün dünyayı kapsayacak olan enerji ve hammadde bunalımından, yurdumuzu en az zararla kurtarabileceğiz.

Yurdumuz maden ve yakıt hammadde kaynakları yönünden zengindir. En modern metodları uygulayarak ve temel jeolojik etüdlere dayanarak ve çok sayıda sondaj yaparak bu zenginlikleri ortaya çıkarmak hedefimizdir.

Enstitümüzün yaptığı çalışmalar, bir sanayi kuruluşunun çalışması gibi göze çarpmamakla beraber bu durumun dünyanın her tarafında maden arayan kuruluşların şansı olduğunu da kabul ediyor ve vatandaşlarımızdan çalışmalarımıza daha büyük ilgi ve anlayış bekliyoruz.



## T A R T I Ş M A

### Y.AYTEKİN :

1- Büyük bir memnuniyetle karşılamak gerekir ki Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü son zamanlarda teknolojik safhadaki çalışmalara da önem vermektedir.

Köprübaşı-Salihli'deki MTA liçleme tesislerinde halen elde edilen Sarı pasta,  $U_3O_8$  bileşiminde ham madde ihtiva ediyor. Bundan sonra  $UO_2$  üretimine geçileceğine göre, enerji üretimine  $UO_2$  den mi geçilecek yoksa önce U-235 mi elde edilecek?

2- Konuşmanızın başında fosfatlar içinde olduğu şekilde Türkiye linyitleri içinde de Uranyum bulunduğunu belirtti-  
niz. Fosfat konsantresi elde edilirken Uranyumda fosfat konsantresi içinde zenginleşmesi söz konusu olduğuna göre ve linyitte bu husus söz konusu olmayacağına göre linyitlerdeki Uranyum nasıl değerlendirilebilir?

3- Fosforik asit tesisinde U üretimi maliyet bakımından nasıl olacaktır?

4- Halen dünyada fosforik asitten U üretimi var mı? Nere-  
lerde var?

### GEVAP :

1- Enstitümüz Teknoloji Şubesi tarafından sürdürülen Pilot çalışmaların bir örneği de, Köprübaşı-Salihli Bölgesinde bulunan düşük tenörlü ( % 0,03  $U_3O_8$  ) Uranyum Cevherlerinden Sarı pasta (  $Mg U_2O_7$  ) üretimini amaçlayan çalışmalardır. Bu sarıpastadan doğal nükleer yakıt elde etmek üzere  $UO_2$  üretimi de planlanmış ve gerekli malzemeler için sipariş yapılmıştır.  $UF_6$  üzerinden geçerek zenginleştirilmiş yakıt üretimi ise (U-235'ce zengin) henüz yaygınlaşmış bir teknoloji olmayıp, belli ülkelerin patenti altındadır.

2- Linyitlerin yakılmasından arta kalan küllerde genellikle  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  gibi maddeler yanında bazen Uranyum tuzları bulunabilmektedir. Bu tuzlar linyitin oluşumu sırasında mevcut tatlısu göllerini çevreleyen magmatik ve metamorfik kayalardan yıkanarak, eriyik halinde göle taşınmış ve burada tekrar konsantre olmuşlardır. Linyit küllerinin bu Uranyumun değerlendirilebilmesi için uranyum tuzlarının asit ortamda kolaylıkla çözeltiye alına-



bilmeleri özelliğinden yararlanılır. Yani linyit külleri mineral asitlerle leach edilerek Uranyum çözeltiye alı - nır ve bilahare çöktürülür.

3- Fosforik asit tesisinde üretilen fosforik asit gübre yapımında kullanılmadan önce, içerdği uranyumu kazanmak üzere organik çözücülerle ekstraksiyona tabi tutulabilir. Bu tip proseste, maliyete tesir eden en önemli faktör sarf edilen organik çözücü kaybıdır.

4- Dünyada fosforik asitten endüstriyel çapta uranyum üretimi Amerika Birleşik Devletlerinde yapılmaktadır. Ame - rika'nın Florida Bölgesinde bulunan fosfat yataklarından yılda 1000 ton  $U_3O_8$  üretilmektedir.

MTA Enstitüsü olarak, Türkiye'de mevcut fosforik asit fabrikalarından örnekler alınarak, fosforik asit içeri - sinde bulunabilecek Uranyumu kazanmaya yönelik çalışma - lar yapılması plânlanmaktadır.

#### A.ERCAN :

- 1- En ucuz enerji kaynağı nedir?
- 2- Gravite ve resistivite metodlarından ayrı jeothermal arama yöntemleri var mıdır? Nelerdir?
- 3- Enerjinin yurt çapında transferi nasıl olur?
- 4- Deniz yüzü ve dibindeki ısı farkından dolayı meydana gelen su sirkülasyonundan dolayı meydana gelen akım, ener - ji kaynağı olarak kullanılabilir mi?
- 5- MTA'nın Üniversitelerle olan işbirliği nelerdir?

#### CEVAP :

1- Her enerji türü için maliyet, ülkeden ülkeye ve günün ekonomik şartlarına göre oldukça büyük değişimler göster - mekle beraber, maksimum ve minimum limit değerler gözönü - ne alınmak suretiyle elektrik üretiminde şöyle bir mali - yet mukayesesi yapmamız mümkündür:

<u>Enerji Türü</u>	<u>Maliyet : Mils/KW/h.</u>
Jeotermal Enerji .....	3.00 - 4.00
Konvansiyonel termoelektrik.....	5.47 - 7.74
Nükleer enerji .....	5.42 -11.57
Hidroelektrik .....	5.00 -11.36

(Not: 1 Mil = 1/1000 ¢ = 1,5 kuruş)

Ancak kaydetmek yerinde olur ki bugün projesi yapılmış dev nükleer santraller, 1980 lerde modern-klâsik santrallere ekonomi yönünden rakip olacağı benzerler. Meselâ Oyster creek (Jersey Power company) santralleri için 3,33 mils/kw/h. lik bir maliyet fiatı öngörülmüştür. Bununla beraber bu nükleer tesisler ancak, kalabalık halk topluluğunun bulunduğu ve ileri endüstrileşme gösteren bölgelerde uygulanabilir.

Jeotermal enerjiye gelince, yukarıdaki mukayese tablosuyla birlikte, muhtelif ülkelere ait birim listeleri göz önüne alındığında şöyle bir sonuca varılabilir: Endüstrileşmiş ülkelerde, santralin hiç olmazsa 30 MW.lık bir kapasiteye ulaşmasından itibaren ki jeotermal enerji, diğer bütün klâsik enerji kaynaklarına karşı üstünlük sağlar. Fakat gelişme yolundaki ülkelerde bu sınır çok düşer; öyle ki 6 MW. gücünde bir santral bile hâlâ en iyi ve en uygun bir enerji piyasası teşkil eder.

2- Jeotermal enerji aramaları esas itibarıyla jeoloji biliminin başlıca dallarının (stratigrafi, petrografi, volkanoloji, yapısal jeoloji vb.) hep birlikte uygulaması ile başlar. Bu arada hidrojeoloji, hidrojeşimi, jeşimi ve alterasyon etüdleri de bunlara paralel olarak yürütülür.

Daha sonra, yukarıdaki etüdlere sonra belirebilecek bazı yapısal problemlerin açıklığa kavuşturulması için yerine göre jeofizik metodlardan biri veya birkaçı (yani gravimetre ve rezistivite ile bazı hallerde sismik ve hatta manyetik etüdler uygulanır. Daha sonra gradyan sondaajları ile jeotermal saha test edilir. Nihayet derin sondaajlar ile çeşitli verim testleri yapılarak rezervuarın kapasitesi ortaya çıkarılmaya çalışılır.

3- Bilindiği gibi enerjinin en az kayıp ve en çok verimle bir yerden diğer bir yere iletilebileceği en uygun biçim elektrik enerjisidir.

4- Denizlerde çeşitli olaylar sonucu ortaya çıkan akıntılar, özellikle okyanuslarda, büyük bir potansiyel olarak dikkati çekmekte ve bu potansiyelden yararlanılması düşünceci gün geçtikçe daha belirgin hale gelmektedir. Henüz tasarı halinde bulunan bu konuda, araştırmalar iler-

lenmemiştir. Yurdumuzda da İstanbul Boğazında bu tür bir akıntı mevcuttur. Enstitümüzün alternatif enerji araştırmaları konusunda, deniz akıntıları yer almamaktadır.

5- MTA Enstitüsü genellikle kendi çapında karakterine uygun biçimde eğitim yapan üniversitelerimizle yakın bir işbirliği içindedir.

Üniversitelerimizdeki araştırmacı potansiyelinden yararlanmak; Enstitümüzün ve üniversitelerimizin karşılıklı olarak ihtiyaç duydukları konularda mevcut araştırmaları desteklemek, yeni araştırma konularını geliştirmek; Enstitümüzün ve yurdumuzun yerbilimleri ile ilgili teknik eleman ihtiyacını karşılamak ile bu işbirliğine büyük önem vermekteyiz.

Halen temel araştırmalar ile ilgili konularda (Mikrodeprem, manyetizma, kıyı morfolojisi, Ankara metropoliten sahasında çevre jeolojisi çalışmaları vs.) işbirliği yapılarak; Öğretim üyelerine lisans üstü, doktora ve doçentlik çalışmalarında bazı imkanlar sağlanarak, burslar verilerek ve stajyer kabul edilerek; MTA'da çalışan uzmanlarla üniversite öğretim kadroları desteklenerek, sözkonusu işbirliği sürdürülmektedir.

Z.DOĞAN :

Sayın Dr. Alpan'dan Birleşmiş Milletlerle MTA'ca müştereken yürütülen Merzifon-İspir Projesi hakkında bilgi rica edeceğim. Genellikle bu bölgede porfüreze bir yatak bulunduğu anlaşılmaktadır. Bu yatağın ekonomik potansı nedir? Acaba bu yatakta bakır ve molibden tenörleri ne kadardır?

CEVAP :

MTA Enstitüsü ile Birleşmiş Milletler tarafından birlikte yürütülen Merzifon-İspir Projesi Mayıs 1970 de başlamış ve 1974 yılı sonuna kadar devam etmiştir.

Merzifon-İspir Proje sahasında, Merzifon-Bakırçay ile İspir-Ulutaş sahaları porfiri tip bakır cevherleşmesi yönünden ele alınmış ve sondajlı olarak incelenmiştir. Bakırçay sahasında 9 adet kuyuda toplam 1800 m.lik sondaj yapılmış olup günümüz koşullarında ekonomik olabilecek bir cevherleşme tesbit edilememiştir. Bakırçay mineralizasyon sahasına ait araştırmaların neticesi, pontid kuşağında porfiri tip bakır yatağı bulma olasılığı yönünden ilginçtir.

Ulaşaş mineralizasyonu ise 1973 yılında detaylı bir biçimde incelenmiş ve 1.8 Km<sup>2</sup> lik bir alanda belirli aralıklarla yapılan 14 adet sondaj (toplam 3047 m. ) neticesinde sistematik olarak çatlaklara bağlı ve dissemine karakterde ortalama %0.12 Cu ve %0.01 Mo tenörlü 200 milyon ton bir cevherleşmeden söz etmek mümkündür. Yer yer yüksek Cu ve Mo değeri içeren zonlara da rastlanmaktadır.

C.BİRÖN :

şırmak'taki asfaltitin Uranyum muhtevası nedir? Bir santral yapılarak bu imkândan faydalanılacak mı ?

CEVAP :

şırmak asfaltitlerinde % 0,02 ile % 0,01 arasında Uranyum bulunmaktadır. Ayrıca asfaltit külleri kıymetli elementler ihtiva etmektedir. şırmak asfaltitlerinden sıvı hidrokarbürler elde edilmesi de, diğer bir yararlanma yoludur. Bu nedenle şırmak asfaltitlerinin (termik santralde yakılması, küllerinden azami ölçüde yararlanılması, sıvı hidrokarbürlere dönüştürülmesi gibi çok yönlü yararlanma yolları, Enstitümüzün teknoloji laboratuvarlarında incelenmektedir.

E.YİĞİT :

Marmara denizinde bir zaman önce yabancı bir şirket tarafından yapılan petrol sondajı ile MTA'nın ilişkisi nedir ve netice ne olmuştur?

CEVAP :

1975 senesinde Marmara denizinde yapılan petrol sondajının ruhsat sahibi "Marathon Petroleum Turkey Ltd. ve ortakları" olup MTA Enstitüsü ile ilişkisi yoktur. 2275 metreye kadar yapılan bu sondaj kuru olarak terkedilmiştir. Kuyu ile ilgili detay aşağıda verilmiştir.

Kuyunun adı : : Marmara - 1

Kuyunun Lokasyonu : Enlem : (N) : 40° 41' 00''  
Boylam (E) : 28° 17' 10''

Kuyunun açıldığı yıl : : 1975

Ruhsat Sahibi : : Marathon Petroleum Turkey Ltd.  
ve Ortakları

Kulenin ismi : Global Marine European Ltd.  
Geminin Cinsi : Yüzer cinsten  
Lokasyondaki su derinliği : 85.95 metre  
Sondajın son derinliği : 2275 metre  
Netice : Kuyu kuru olarak terkedildi.

STRATİGRAFİ

Derinlik

0-126 m.

126-238 m.

238-2174 m.

2174-Son derinliğe kadar:

Y a ş

Modern sedimantasyon (Kuvater-  
ner)

Pliyosen

Alt pliyosen + üst miyosen - üst  
oligosen (ayrılmamış)

Üst kretase (metamorfik)

MAZIDAĞ FOSFAT CEVHERLERİNDEKİ URANYUM KONSANTRESİİN  
TESBİTİ VE KONSANTRELERDEKİ URANYUMUN KALAMİLLASİ<sup>x</sup>

Güven ÖNAL

İ.T.Ü Maden Fakültesi, İstanbul

ÖZET

Bu tebliğin konusu, Mazıdağ Bölgesi fosfat yataklarında uranyum mevcudiyetini ve fosfat konsantrelerindeki uranyumun, fosforik asit üretimi sırasında, yan ürün olarak değerlendirilmesi olanaklarının araştırılmasını kapsamaktadır.

Sülfürik asit ile yapılan liç deneylerinde; asit konsantrasyonu, liç süresi, pülp sıcaklığı, pülp yoğunluğu ve oksitleyici reaktif miktarının, uranyum çözünme verimine etkileri incelenmiş, optimum koşullar altında elde edilen fosforik asit çözeltilisi içindeki uranyum, organik çözündürme ile ayrılarak sarı pasta halinde çöktürülmüştür.

I.GİRİŞ

İkinci Dünya Savaşını izleyen yıllarda gerçekleşen ve hızla artan nükleer enerji üretimi, halen büyük enerji sorunu ile karşı karşıya bulunan insanlık için, gelecekteki en önemli umut kaynaklarından biri olarak kabul edilmekte ve başlıca nükleer yakıt olan uranyumun önemi her geçen gün artmaktadır.

1972 yılında 60.000 megavat olan (11) nükleer enerji üretiminin, 2000 yıllarında 500.000 megavata ulaşacağı tahmin edildikten (3), 1970 yılında 28.000 ton olan uranyum konsantresi üretiminin, 1980 yıllarında 100.000 tona ulaşması beklenmektedir. (12)

Artan uranyum ihtiyacı, bilinen klasik yatakların dışında yeni rezervlerin bulunmasını zorunlu kıldığından; özellikle, geniş alanlara yayılan fosfat ve linyit yataklarındaki düşük tenörlü uranyumdan, yan ürün olarak yararlanma olanaklarının

<sup>x</sup>MAG 344 Nolu Proje olarak T.B.T.A.K tarafından desteklenmiştir.

saptanması, geniş ölçüde araştırma konusu olmaktadır.

Konunun, enerji sorunu ile karşı karşıya bulunan ülkemiz açısından da önemi açıktır. Bu durumda, klasik yataklar dışındaki uranyum rezervlerimizin ve nükleer yakıtın öz kaynaklarımızdan sağlanması olanaklarının araştırılması büyük önem kazanmaktadır.

Ayrıca, fosfat cevherleri içindeki uranyumun değerlendirilmesi ancak fosfatlarla birlikte düşünüldüğünde, ekonomik olacağından, bu araştırma, Mazıdağ fosfatlarının değerlendirilmesi konusunda yıllardır süren tartışmalara yeni bir görüş açısı kazandırabilecektir.

Yukarıdaki görüşlerden hareketle, planlanan araştırmada, ilk olarak Mazıdağ Bölgesindeki fosfat yataklarının ortalama uranyum tenörleri saptanıp, bilinen fosfat rezervleri esas alınarak, bölgesinin uranyum rezervi hesaplanmıştır. İkinci olarak taşıt cevherinden elde edilen fosfat konsantresi yağ yöntemle fosforik asit üretimi teknolojisi gözönüne alınarak, sülfürlük asit liçine tabi tutulup, maksimum uranyum çözünme verimini sağlayacak liç koşulları araştırılmış, bulunan en uygun koşullar, Taşıt kalsine konsantresi ile Batı-Kasrik konsantresine de uygulanmıştır. Son olarak ticari fosforik asit üretilip, fosforik asit içindeki uranyum, sarı pasta adı ile bilinen uranyum konsantresi halinde elde edilmiştir.

## 2. MAZIDAĞ FOSFATLARININ URANYUM YÖNÜNDEN ÖNEMİ

### 2.1- Mazıdağ Bölgesindeki Fosfat Yataklarında Uranyumun Bulunması

Mazıdağ Bölgesindeki fosfat yataklarının farklı seviyeleri den alınan numuneler üzerinde yapılan analizler  $U_3O_8/P_2O_5 \approx 3$  e değişmez bir oranın varlığını gösterdiğinden, fosfat mineraller ile uranyum arasında yakın bir ilişkinin bulunduğu ortaya çıkmıştır.

ve gang mineralleri de uranyum içermelikleri de ayrıca saptanmıştır.

Yukarıdaki bulgular ve Taşit yatağına ait numunelerin Royal School of Mines (London) da Gececan cihazı ile incelenmesi sonucunda herhangi bir uranyum mineraline rastlanmaması, uranyumun iyonik yer de istirme ile, karbonat-fluor apatit strüktüründeki bir kation  $U^{+2}$  verince  $U^{+4}$  olarak geçtiği yolundaki iddialara (5), Lazıdağ Fosfatlarındaki uranyum bulunuşunun açıklanması yönünden de ayrıntıya bakılmaktadır.

#### 3. - MAZIDAĞ BÖLGESİNİN URANYUM RESERVİ

Bilinen Taşit ve Batı-Karlık yatakları ile depolanarak pazar edilen Mazıdağ Bölgesi uranyum rezervinin Taşit ve Batı-Karlık yataklarında, 10.440 ton  $U_3O_8$  bulunur, 9904 ton  $U_3O_8$  mümkün ve muhtemel olmak üzere, 20.344 ton  $U_3O_8$  olduğu, Doğu-Karlık ve Akraz yatakları da göz önüne alındığında 30.500 ton  $U_3O_8$ 'e ulaşacağı söylenebilir.

#### 3. MAZIDAĞ FOSFATLARINDAKİ URANYUMUN YAN ÜRÜN OLARAK KAZANILMASI

Gerek Taşit ve gerekse Batı-Karlık cevherleri ile, fosforik asit ve fosfatlı gübreler üretimine elverişli konsantreler sağlamak için yapılan zenginleştirme enerjileri, uranyumunda fosfatla birlikte zenginleştirilmesini ve uranyumla fosfatın zenginleşme verimlerinin edit olduğunu göstermiştir.

Mazıdağ Fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesi konusunda uzun yıllardır muhtelif araştırmacılar çalışmış ve özellikle Taşit cevherinin, flotasyon, kalsinasyon-vıkama (1,10) yöntemlerinden biri ile zenginleştirilebileceği anlaşılmıştır.

#### 3.1- Deneylere Esas Olan Taşit Flotasyon Konsantresinin Özellikleri

Uranyum liç çalışmaları için kullanılacak olan ve Flotasyonla



elde edilen Taşıt fosfat konsantresinin komple kimyasal analizi (Tablo:1) da, uranyum dağılımı yönünden de değerlendirilen boyut analizi sonuçları da, (Şekil:1) de verilmiştir.

uranyum tenörünün tane boyutuna göre değişimi lineer karekterli olarak görülmekte ve iri boyuttan küçük boyuta doğru azalmaktadır.

### 3.2- Yöntem Seçimi

Mazıdağ fosfatları, düşük uranyum içerikleri nedeniyle, doğrudan doğruya uranyum cevheri olarak kabul edilemeyeceğinden fosfatlarla birlikte değerlendirilmeleri gerekmektedir. Bu durum, uranyumun kazanılması için seçilecek yöntemin fosforik asit üretim teknolojisi ile paralel olarak düşünülmesini zorunlu kılmaktadır.

Fosfat cevherlerinden fosforik asit üretiminde, geniş ölçüde uygulanan yaş yöntem, sülfürik asit ile liç dayandığından (2) ve elde edilen fosforik asite geçen uranyumun kazanılması söz konusu olduğundan, deneylerde sülfürik asit ile liç yönteminin uygulanması gerekmektedir.

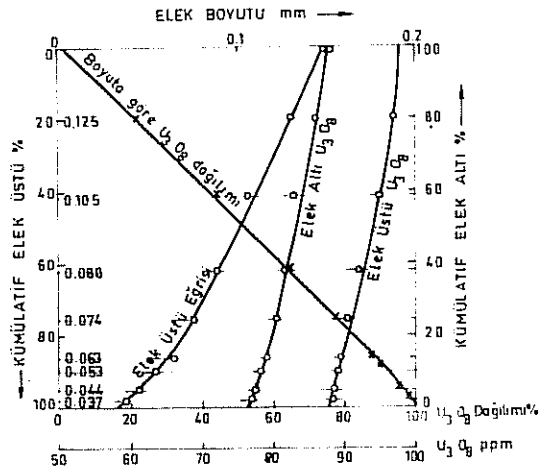
Mazıdağ fosfat cevherlerinin fosfatça zenginleştirilmesi (Uranyum için de bir ön zenginleştirme olmaktadır.) sonucunda sağlanan konsantrelerin boyutlarında gözönüne alındığında, en uygun liçin karıştırma liçi olduğu ortaya çıkmaktadır.

### 3.3- Taşıt Flotasyon Konsantresi ile Yapılan Liç Deneyleri

Taşıt cevherinde elde edilen flotasyon konsantresi üzerinde yapılan liç deneylerinde, fosforik asit üretimi sırasında maksimum uranyum çözünme verimini sağlayacak koşulları saptamak amacıyla, SÜLFÜRİK ASİT KONSANTRASYONU, LİÇ SÜRESİ, PÜLP SICAKLIĞI, PÜLP YOĞUNLUĞU, OKSİTLEYİCİ ( $MnO_2$ ) İLAVESİ gibi liç etkenleri incelenmiştir.

Tablo: 1- Taşıt Flotasyon Konsantrasyonunda  
Komple Kimyasal Analizi Sonuçları.

MADDE	MİKTAR %
$U_3O_8$ .....	38 ppm
$P_2O_5$ .....	28.70
$CaO$ .....	48.85
$MgO$ .....	1.06
$SiO_2$ .....	1.94
$R_2O_3$ .....	1.10
$SO_3$ .....	2.15
" .....	1.40
Cl .....	Eser
Kızdırma kayan .....	14.57
T o p l a m .....	99.77



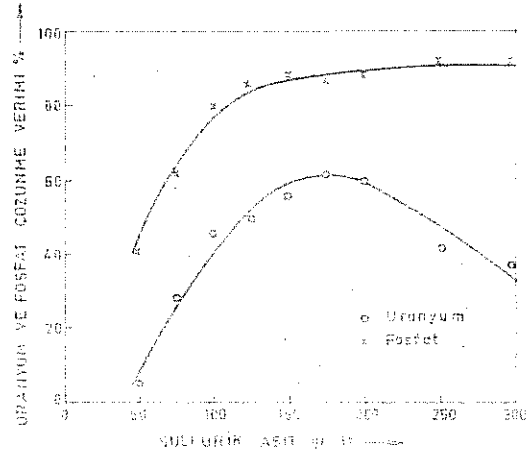
ekil: 1- Taşıt Flotasyon Konsantrasyonunda  
Elekt Boyutuna Göre  $U_3O_8$  Tenörü  
ve Dağılımı.

Liç deneyleri Laboratuvar tipi mekanik karıştırıcılar kullanılarak, 250 cc'lik beherler içinde yapılmış, karıştırma hızı bütün deneylerde sabit tutulmuştur. Deneyler sonunda katı-sıvı ayırması filtrasyon ile gerçekleştirilmiş ve uranyum analizleri çözeltiler üzerinden yapılarak, sonuçlar değerlendirilmiştir.

### 3.3.I- Sülfürik Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Taşıt flotasyon konsantresi ile oda sıcaklığında (20°C) yapılan deneylerde liç süresi 60 dakika, pülp yoğunluğu % 10 katı olarak sabit tutulup, sülfürik asit konsantrasyonu 50- 300 gr/lt arasında değiştirilmiştir.

(Şekil: 2) de gösterilen sonuçlar incelendiğinde, maksimum bir değerden geçen (150-175 gr/lt  $H_2SO_4$ ) uranyum çözünme veriminin sülfürik asit konsantrasyonu artışı ile azaldığı görülmektedir. Bu durum, asit konsantrasyonu artışı ile, 4 değerlikli uranyumun çözümlülüğünün azalması gerisinde açıklanabilir. (7)



Şekil: 2. Uranyum ve Fosfat Çözünme Verimlerinin Sülfürik Asit Konsantrasyonuna Göre Değişimi

### 3.3.2- Liç Süresinin Etkisi

Liç süresinin, sıcaklık, asit konsantrasyonu, cevherin özellikleri ve karıştırma şekli ile ve ilişkisi bulunduğundan, bu deneylerde sabit sıcaklık ve sabit karıştırma şekli ile farklı asit konsantrasyonlarında sürenin etkisi incelenmiştir.

Oda sıcaklığında yapılan deneylerde, pülp yoğunluğu % 10 katı olarak sabit tutulmuş 50 - 200 gr/lt arasında değişen sülfürik asit konsantrasyonlarında, liç süresi 15 - 120 dakika arasında değiştirilmiştir.

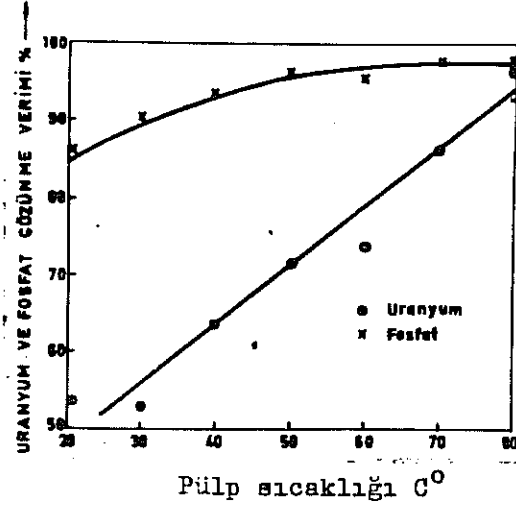
(Şekil: 3) de verilen deney sonuçlarından 50 ve 100 gr/lt asit konsantrasyonlarında, liç süresinin uzaması ile, çözünen uranyumun tekrar çökeldiği görülmektedir. Bu anormal duruma pH yükselmesinin neden olduğu, deneyler sırasında yapılan pH ölçmeleri ile saptanmış ve çözünen uranyumun, pH 1.2 nin üstüne çıktığı zaman, fosfat kompleksleri halinde çöktüğü anlaşılmıştır. (7)

### 3.3.3- Pülp Sıcaklığının Etkisi

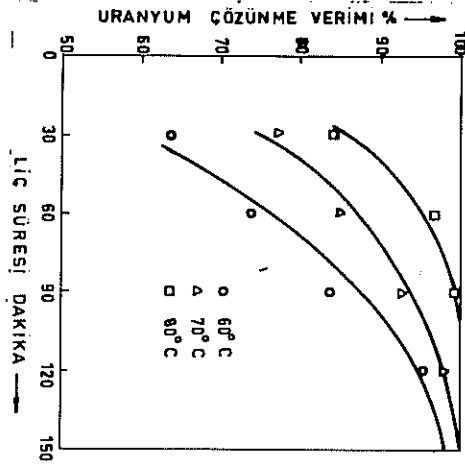
Liç süresi ile yakın ilişkisi bulunan sıcaklığın etkisini incelemek üzere yapılan deneylerde, sülfürik asit konsantrasyonu (150 gr/lt), pülp yoğunluğu (% 10 katı) ve liç süresi (60 dakika) sabit tutulup, pülp sıcaklığı 20°-80°C arasında değiştirilmiştir.

Deney sonuçları (Şekil: 4), uranyum çözünme veriminin sıcaklık ile lineer olarak arttığını ve 80°C de % 95 civarına ulaştığını göstermektedir.

Pülp sıcaklığı ile liç süresi arasındaki yakın ilişki göz önüne alınarak, 60°C, 70° ve 80° de, Liç süresi 30 - 120 dakika arasında değiştirilerek yapılan deneyler, 60°C pülp sıcaklığında, Liç süresi 120 dakikaya çıkartıldığında, % 95'e ulaşan uranyum çözünme verimi elde edilebileceğini göstermiştir. (Şekil:5)



Şekil: 4- Uranyum ve Fosfat Çözünme Verimlerinin Pülp Sıcaklığı ile değişimi

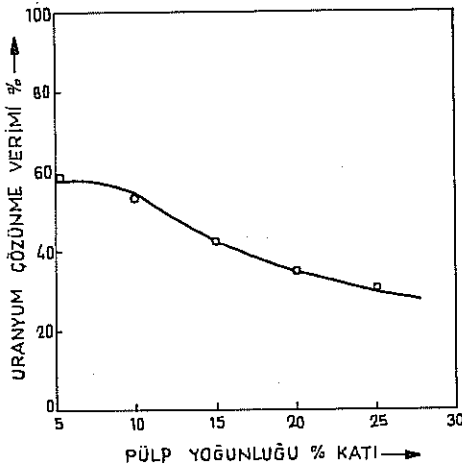


Şekil: 5- Uranyum Çözünme Veriminin 60°C, 70°C, 80°C Pülp Sıcaklıklarında Liç Süresi ile değişimi

### 3.3.4- Pülp Yoğunluğunun Etkisi

Pülp yoğunluğunun etkisini incelemek üzere oda sıcaklığında yapılan deneylerde liç süresi (60 dakika) ve kullanılan sülfürik asit miktarı (900 kg/ton) sabit tutularak, pülp yoğunluğu % 5 - 25 katı arasında değiştirilmiştir.

(Şekil: 6) da verilen deney sonucu, pülp yoğunluğu artışının uranyum çözünme veriminde azalışa neden olduğunu ve % 10 katı'lık bir pülp yoğunluğunun uygun olacağını göstermektedir.



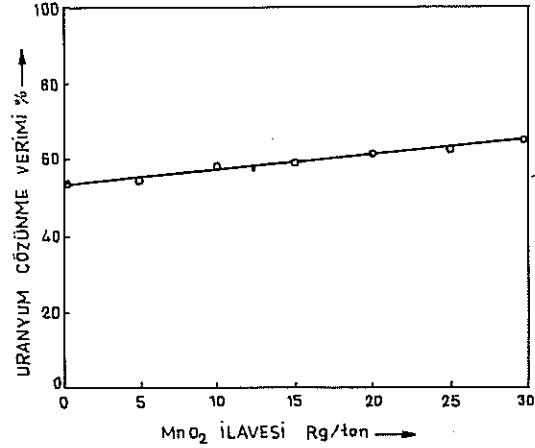
Şekil: 6- Uranyum Çözünme Veriminin  
Pülp Yoğunluğuna Bağlı Olarak Değişimi

### 3.3.5- Oksitleyici İlavesinin Etkisi

Fosfat konsantresinde herhangi bir uranyum mineralinin bulunmamasının ve uranyumun  $U^{4+}$  iyonu halinde olmasının, oksitleme nedenini ortadan kaldırdığı söylenebilir. Ancak bir fikir edinmek amacıyla, oksitleyici olarak mangandioksit'in etkisi incelenmiştir.

Oda sıcaklığında (20°C) yapılan deneylerde, pülp yoğunluğu (% 10 katı) liç süresi (60 dakika) ve sülfürik asit konsantrasyonu (150 gr/lt) sabit tutularak, 5 - 30 kg/ton mangandioksit ilavesi

ile uranyum çözünme veriminin değişimi incelenmiş ve Mangandio sit ilavesinin, uranyum çözünme verimini çok az etkilediği, ar şın lineer olduğu görülmüştür. (Şekil:7)



Şekil: 7- Uranyum Çözünme Veriminin  
MnO<sub>2</sub> ilavesi ile Değişimi

#### 3.4- Taşıt Kalsine ve Batı-Kasrık Konsantrelerinin Lici

Taşıt flotasyon konsantresinin liçinden bulunan optimum koşullar, Taşıt kalsine ve Batı-Kasrık konsantrelerine uygulanmış, her iki konsantredeki uranyumun % 95 in üstünde verimle ç zeltiye geçtiği anlaşılmıştır. Ayrıca konsantrelerin kalker iç riklerine bağlı olarak asit sarfiyatının azaldığı görülmüştü

#### 3.5- Fosforik Asitteki Uranyumun Kazanılması

Uygun liç koşulları uygulandığı takdirde, % 95 civarında uranyumun çözünerek, liç sıvılarına alınabileceği deneyler sonucunda anlaşılmıştır.

##### 3.5.1- Uygun Liç Koşullarında Elde Edilen Fosforik Asitlerin Özellikleri

Liç deneyleriyle bulunan uygun koşullar uygulanarak Taşıt

Flotasyon ve Batı-Kasrık konsantrelerinden, uranyumun kazanılmasına esas olacak, ticari fosforik asit elde edilmiş, sonuçlar (Tablo:2) de fosforik asitlerin özellikleri (Tablo: 3) de verilmiştir.

Filtrasyon ile yapılan katı-sıvı ayırması işleminde, Taşıtlı numunesinde % 6.1 Batı-Kasrık numunesinde de % 4.9,  $U_3O_8$  kaybı olduğu saptanmıştır.

Tablo: 2- Taşıtlı Flotasyon ve Batı-Kasrık Konsantrelerinin İçinde Kullanılan Uygun Koşullar ve Elde Edilen Sonuçlar.

KOŞULLAR ve SONUÇLAR	TASIT KONSANTRESİ	BATI-KASRIK KONSANTRESİ
Konsantre miktarı .....	250 gr	500 gr
Konsantrenin uranyum ten.	88 ppm $U_3O_8$	94 ppm $U_3O_8$
Konsantre içinde uranyum mi.	22 mg $U_3O_8$	47 mg $U_3O_8$
Konsantrenin tane boyutu	0.149 mm altı	0.210 mm altı
$H_2SO_4$ konsantrasyonu.....	150 gr/lt	100 gr/lt
Pülp sıcaklığı .....	60°C	60°C
Liç Süresi .....	120 dakika	120 dakika
Pülp yoğunluğu .....	% 10 katı	% 12 katı
$H_2SO_4$ sarfiyatı .....	900 kg/ton	800 kg/ton
Nihai pH .....	0.9	1.0
Liç sıvılarında uranyum mik.	20.7 mg	44.7 mg
Uranyum çözünme verimi ....	% 94.1	% 95.1

### 3.5.2- Organik Çözündürme (Solvent-Extraction)

Fosforik asitteki uranyumun kazanılması için daha çok organik çözündürme yöntemi kullanılmakta olup, en selektif organik çözündürücülerde alkil pirofosfatlar olarak bilinmektedir. (4,5)

Deneylerde, laboratuvarında hazırlanan oktil pirofosforik asitin (ticari ismi OPA'dır) kerosen içindeki % 1 ve % 2'lik çözeltileri kullanılmıştır.



Tablo: 3- Taşıt Flotasyon ve Batı-Kasrık Konsantrelerinden Elde Edilen Fosforik Asitlerin Özellikleri.

ÖZELLİKLERİ	TAŞIT FOSFORİK ASİTİ	BATI-KASRIK FOSFORİK ASİTİ
Fosforik asit mik.	215 cc	400cc
Renk .....	Kahverengi	Kahverengi
Yoğunluk .....	1.25	1.28
Uranyum muhtevası..	90 mg/lt $U_3O_8$	106 mg/lt $U_3O_8$
Vanadyum muhtevası.	34 mg/lt V	42 mg/lt V
PO <sub>4</sub> "	495 gr/lt	522 gr/lt
SO <sub>4</sub> "	50 gr/lt	60 gr/lt
Fe "	2.1 gr/lt	1.5 gr/lt
F "	5 gr/lt	6 gr/lt
Si "	0.9 gr/lt	1.3 gr/lt
Uranyum-fosforik asit		
İçine geçme verimi	% 88.0	% 90.2

Uranyumun OPPA İçine Alınması (Yükleme) Deneyleri: Taşıt ve Batı-Kasrık Fosforik asit numuneleri üzerinde yapılan ön deneylerle, yükleme için çalkalama süresinin 5 dakika olduğu, en uygun OPPA-fosforik asit oranının 1: 10 olacağı ve işlemin 4 etapta yapılmasının uygun olacağı saptanmıştır.

Deney sonuçları, % 2'lik OPPA çözeltisi kullanılması halinde, fosforik asitlerdeki uranyumun % 98'inin OPPA fazına alınabileceğini göstermiştir.

Sıyırma (Stripping): OPPA fazındaki uranyumu tekrar sulu faza almak için 10 m HCl kullanılmıştır. OPPA-HCl oranı 1:1 alınıp, 45 dakikalık çalkalamadan sonra iki faz ayrılmıştır. Yapılan analizler Taşıt fosforik asitinden yüklenen OPPA'daki uranyumun % 89'u, Batı-Kasrık fosforik asitinden yüklenen OPPA'daki uran-

yumun ise % 90.4'unün HCl fazına alınabildiğini göstermiştir. Çalkalama süresinin uzatılmasıyla bu verimlerin daha da artacağı ve dört saatlik çalkalama ile uranyumun % 97-98'inin HCl fazına alınabileceği belirtilmektedir. (6)

Sıyırmayı takiben HCl çözeltileri buharlaştırılarak, uranyum muhtevaları 5 gr/lt  $U_3O_8$  civarına çıkarılmış (Taşıt'ta 4.3 gr/lt, Batı-Kasrik'ta 5.1 gr/lt) ve çöktürülmeye hazır hale getirilmiştir.

Çöktürme : 5 gr/lt civarında  $U_3O_8$  içeren HCl çözeltileri amonyum karbonat ile nötralleştirilerek pH: 3-4 arasında uranyum sarı pasta halinde çöktürülmüştür.

Taşıt konsantresinden % 58  $U_3O_8$  tenörlü, Batı-Kasrik konsantresinden de % 63  $U_3O_8$  tenörlü sarı pastalar elde edilmiştir. Çöktürme verimlerinin % 95 civarında olduğu saptanmıştır.

#### 4-SONUÇLAR

1- Mazıdağ Bölgesinde bilinen fosfat rezervlerine göre, yaklaşık olarak, 10.500 ton görünür, 10.000 ton mümkün ve muhtemel olmak üzere 20.600 ton  $U_3O_8$  rezervi bulunduğu saptanmıştır.

2- Mazıdağ Bölgesi fosfatlarında herhangi bir uranyum minerali tesbit edilmemiş, uranyumun fosfat mineralleri strüktüründeki  $Ca^2$  yerine  $U^4$  olarak geçtiği saptanmıştır.

3- Yapılan deneyler göstermektedir ki, Mazıdağ fosfat konsantrelerinden uranyum üretiminin mümkün en yüksek verimle yapılabilmesi, fosforik asit üretimi sırasında bazı koşulların sağlanmasına bağlı olmaktadır.

Bunlar :

- Fosforik asit üretiminde, sülfürik asit konsantrasyonu, fosfat cevherinin özelliğine göre belirli bir değerden

fazla olmamalıdır (Taşıt konsantresinde 150-175 gr/l

-Liç süresi 2 saatten fazla olmamalıdır.

-Isı tatbik edilmelidir, ancak sıcaklık 50°C - 60°C aralığında tutulmalıdır.

-Liç sırasında pülp yoğunluğu % 5 - 15 katı arasında olmalıdır. Ancak, kalsine konsantre ile çalışmada veya pH:4 civarında yapılacak bir ön liç işlemiyle kalkerin uzaklaştırılması halinde pülp yoğunluğunun bir miktar arttırılabileceği söylenebilir.

-Liç ve Liç sonrası işlemler sırasında pH'yı kritik değeri olan 1.2'nin altında tutmak ve bunun için gerekli fazla asiti ortamda bulundurmak, uranyumun tekrar çökmesini önlemek için, zorunlu olmaktadır.

-Fosfat konsantrelerinin liçi sırasında, oksitleyici reaktif ilavesine gerek yoktur.

-Fosfat konsantrelerinin uygun koşullardaki liçinde uranyumun % 95 civarında bir verimle liç çözeltilerine geçebileceği saptanmıştır.

4- Ticari fosforik asit üretmek üzere yapılan sıvı-katı ayırması (filtrasyon) işleminde % 5 civarında uranyum kaybı olduğu ve Taşıt konsantresinden % 88 verimle 90 mg/lt  $U_3O_8$ , Batı-Kasrık Konsantresinden de % 90.2 verimle 106 mg/lt  $U_3O_8$  içeren ticari fosforik asitler üretilebileceği saptanmıştır.

5- Organik çözündürme (solvent-extraction) ve çöktürme uygulanarak, Taşıt fosforik asitindeki uranyum, % 83.3 verimle % 58  $U_3O_8$ 'lik, Batı-Kasrık fosforik asitindeki uranyum ise, % 84.2 verimle % 63  $U_3O_8$ 'lik uranyum konsantresi haline getirilebilecektir.

6- Mazıdağ fosfat cevherlerinden fosfat konsantresi ve fo

Fosforik asit üretimi sırasındaki verim kayıpları da gözönüne alındığında, Taşit cevherinden % 64.3 verimle % 58  $U_3O_8$ 'lık konsantre, Batı-Kasrık cevherinden de % 60.7 verimle % 63  $U_3O_8$ 'lık uranyum konsantresi üretilebilecektir.

7- Mazıda fosfatlarında vanadyumun da mevcudiyeti ve fosforik asite intikal ettiği saptanmış ise de proje konusu aşısında kaldığından incelenmemiştir. Vanadyumun da ayrı bir yan ürün olarak kazanılmasının yararlı olacağı kanısındayız.

## REFERANSLAR

- 1- AYIŞKAN, Ü., -"Mazıdağı Fosfat Cevherlerinin Zenginleştirilmesinde Kalsinasyon Metodunun Tatbikatı ve Problemleri". Maden Müh. Odası, Madencilik Derg, Temmuz 1972, s. 107-118.
- 2- BADGER, W.L., BAKER, E.N., -"Inorganic Chemical Technology" 1941 McGraw-Hill Book Comp.Inc. Newyork, pp 126-132
- 3- De Darlo, J.A., SHORTT, C.E. -"Uranium". Mineral Facts and Problems. 1970, Bureau of Mines. 650 U.S. Government Printing Office, pp 219-241.
- 4- DELEON, A., LAZAREVIĆ, M. -"Possibilities of Recovery of Uranium as a byproduct of Phosphate Fertilizer and Triphosphate" Institute for Technology of Nuclear and Other Minerals Raw Materials. Beograd, 1970.
- 5- HEINICH, E.M., -"Mineralogy and Geology of Radioactive Raw Materials". 1958, McGraw-Hill Co., Newyork, pp 128. 453-487.
- 6- LONG, R.S., ELLIS, R.H. -"Recovery of Uranium from Phosphates by Solvent Extraction". 1955, Pub, United Nations. N.Y., Vol.8 pp. 77-80
- 7- MERRITT, R.C. -"The Extractive Metallurgy of Uranium". 1971, United States Atomic Energy Com.
- 8- ÖNAL, G., -"Mazıdağı Fosfat Cevherleri in Petrografik Etüdü ve Zenginleştirilmesi". 1970, İ.T.Ü Maden Fakültesi yayını
- 9- ÖNAL, G. -"Mazıdağı Fosfat Cevherlerindeki Uranyum Miktarlarının Tesbiti ve Konsantrelerdeki Uranyumun Kazanılması".

Mag. 344 nolu proje 1974.

10- TOLUN, R. -"Türkiye Fosfatlarının Kıymetlendirilmesi".

TBTAK.Araştırma Projesi, Mag-29, 1967.

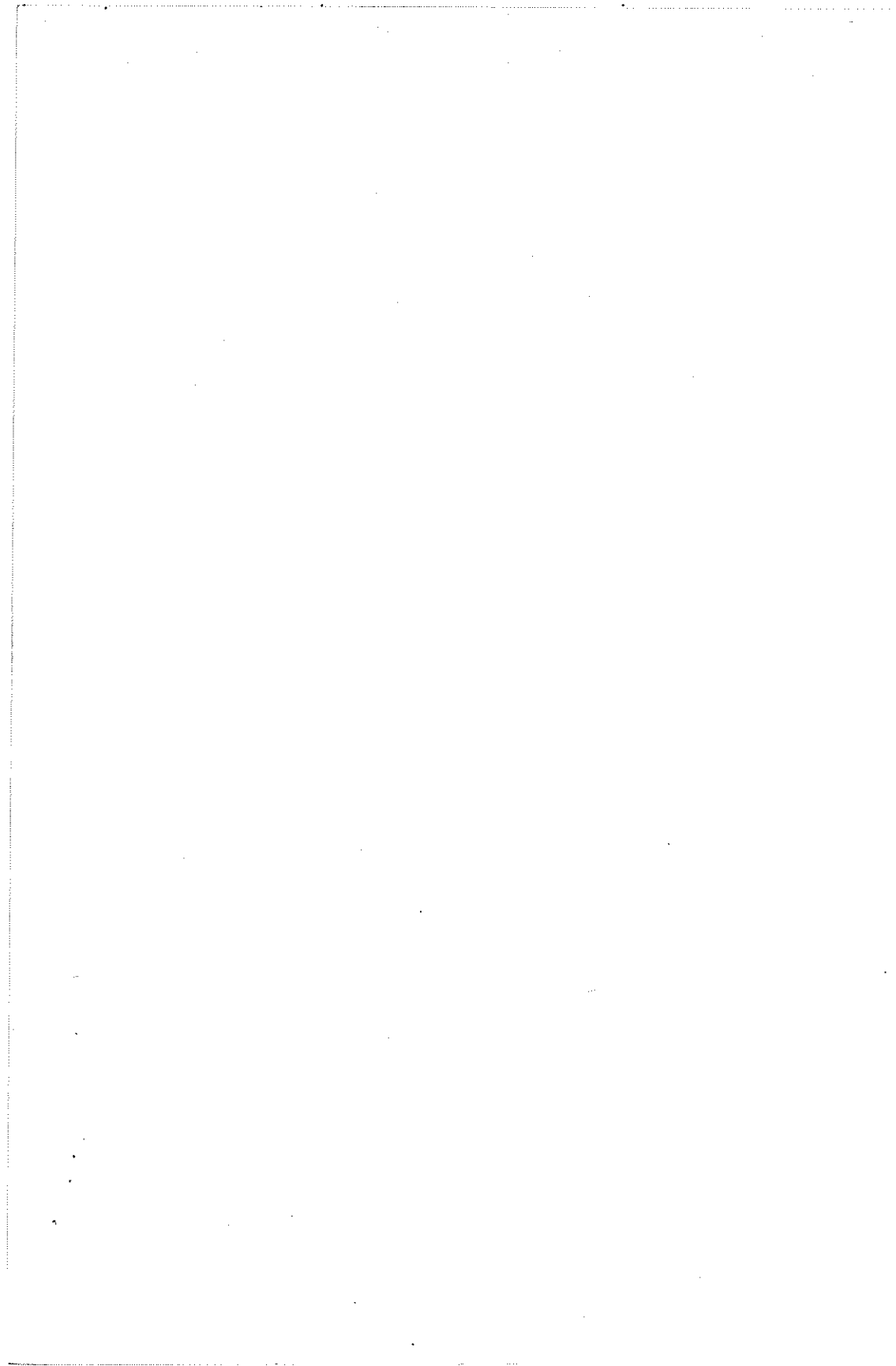
11- WILLIAMS, R.M. -"Canada's Future in Uranium Supply".

C.I.M. Bull. December, 1969

12- WOODMANSEE, W.C.-"Uranium" Minerals Yearbook

1971, Vol. 1, U.S., Government Printing Office., pp.

1197-1226.



## T A R T I Ŗ M A

### Z.M.DOĞAN :

Taşıt ve Batı Kasrık fosfatlarından elde olunan uranyum çözünürlüğü farklı olmaktadır. Bunun nedeninin kısaca izahını yapar mısınız?

### CEVAP :

Taşıt ve Batı Kasrık konsantrelerinin boyut dağılımlarının farklı oluşu ve taşıt konsantresinde uranyumca fakir olan organik kalıntıların fazla miktarda bulunuşu ile açıklamaktayız,

### R.TOLUN :

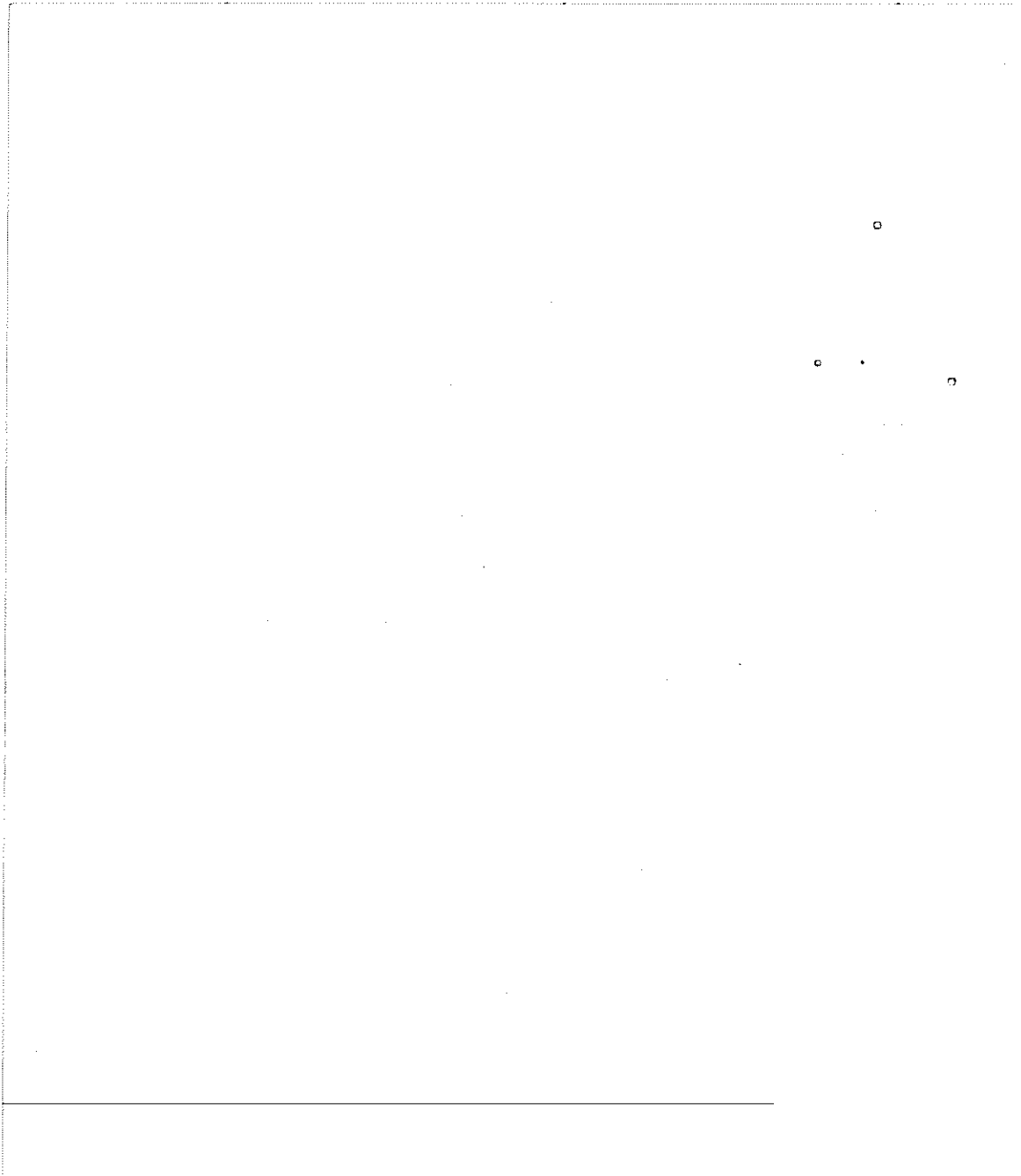
Uygulanan liç deneylerinde asit konsantrasyonları nihai konsantrasyon değil ise, bitiş durumları hakkında açıklama rica edeceğim.

### CEVAP :

Belirtilen asit konsantrasyonları, başlangıçtaki konsantrasyonlardır. Fosforik asit üretiminde taşıt konsantrasyonunun tonu başına 900 Kg.  $H_2SO_4$ , Batı Kasrık konsantresinde 800 Kg.  $H_2SO_4$  kullanılmaktadır.

Bitiş durumunda, çözelti pH sını 1.2 civarında tutacak konsantrasyonda asit bulunması gerekmektedir. Bu konsantrasyon, 25-35 gr/lt  $H_2SO_4$  dür.





## LÜLETAŞI ARTIKLARININ AGLOMERASYONU VE DEĞERLENDİRİLMESİ\*

M. Hayri ERTEN  
C.D.T.Ü. Maden Müh. Böl., Ankara  
Fulhan ÖZBAYOĞLU  
C.D.T.Ü. Maden Müh. Böl., Ankara

### ÖZET

Bu araştırmada, lületaşının işlenmesi sırasında ortaya çıkan toz, talaş ve kırıntılarla, düşük kaliteli lületaşlarının aglomerasyonu olanakları araştırılmıştır.

Çalışmalar, sunî pipo ve pipo astarı yapımında briketleme yönteminin uygun olduğunu göstermiştir.

Briketleme işleminde en iyi neticilere, -150 megin altına öğütülmüş toz, talaş ve artıklara %27 oranında su ve %18 oranında MgO ilâvesiyle ve 310 kg/cm<sup>2</sup> lik bir basınç uygulanmasıyla ulaşılmıştır. Elde edilen briketler, önce 50°C sonra 300°C ye ısıtıldıktan sonra tabii lületaşına yakın bir özellik göstermişlerdir.

### 1. GİRİŞ VE AMAÇ:

Deniz köpüğü veya Eskişehir taşı diye de anılan lületaşının tarihçesi Romalılar devrine kadar uzanmasına rağmen bu taşın Anadolu'da işlendiğine dair ilk kayıtlar 15. asrın sonuna rastlar (1). Önceleri ham cevher olarak Viyana'ya sevkedilen bu taş, sonraları Eskişehir'de yarı ve tam mamûl duruma getirilerek ihraç edilmeğe başlanmıştır.

Önemli bir ihraç maddesi olan lületaşı hakkında yazılmış elimizde çok az sayıda yayın olup, bunlar da çoğunlukla işin ekonomisiyle ilgilidir. Son zamanlarda yurdumuzda yapılan bir araştırmada madenin tanımı yapılmakta, kullanıldığı yerler, dünya ve Türkiye lületaşlarının kıyaslanması, tarihçesi ve lületaşı üretiminin ekonomik ve teknolojik özellikleri ile pazarlanması üzerinde durulmaktadır (2).

Bununla beraber lületaşının briketlenmesi üzerine yazılmış literatür yok denecek kadar azdır. Ayrıca bu çalışmalarda verilen bilgiler de oldukça genel olup, hiçbir ayrıntıya girilmemektedir.

Madenlerden çıkarılan lületaşlarından kusursuz olanlar büyüklüklerine, renklerine ve sıklıklarına göre sınıf-

landırılarak değerlendirilirler. Ancak kusurlu olan ve "cılız" tabir edilen düşük kaliteli lületaşı bazı işlemlerden geçirildikten sonra değer kazanabilmektedirler.

Diğer taraftan, lületaşını mamül hale getirmek için uygulanan işlemler sırasında meydana gelen toz, talaş ve kırıntı halindeki imalat artıklarının da değerlendirilmesi zorunluğu ortaya çıkmaktadır. Bu da cılız taşlarında olduğu gibi, briketleme suretiyle, sunî lületaşı üretimi şeklinde olmaktadır.

Karışımlara ilişkin kesin formülün ortaya konulmasında en önemli etken; bu işin, meslekî sır olarak kabul edilip, gizli tutulmasıdır. Sunî lületaşının genellikle "Caseine" denilen maddeye, altı ölçü kalsine manyezit ve bir ölçü çinko oksit karıştırmak suretiyle yapıldığını öne sürenler çoğunluktadır(3). Ayrıca cılız adı verilen taşların toz haline getirilmesinden sonra, buna şap ve magnezyum katılmasıyla sunî lületaşı yapıldığı da belirtilmektedir(2). Lületaşı hakkında yazılan diğer literatürlerde de lületaşı toz ve talaşlarının basınç altında sıkıştırılmış bloklar haline getirildiği ve sunî pipo imâl edildiği bildirilmektedir. En iyi lületaşı taklitlerinin de alçı ve balmumunun muameleye sokularak çeşitli boyalarla renklendirilmesiyle elde edildiği yine literatürde belirtilmiştir(4, 5).

Bu araştırmadan amaç, yurdumuzda çıkarılmakta olan lületaşının işlenmesi sırasında ortaya çıkan imalat artıkları ile, düşük kaliteli lületaşlarının aglomerasyonu suretiyle değerlendirilmesi imkânlarını araştırmak ve bu hususta sunî lületaşı imalatına geçemeyen diğer firmalara bilgi sağlamaktır.

## 2. LÜLETAŞININ KULLANILDIĞI YERLER

Lületaşının bugün için başlıca kullanım alanları aşağıda gösterilmiştir(2, 4, 8).

- 1) Pipo, sigara ağızlığı ve bunların nikotin ve zift emici bölümlerinin yapımında.
- 2) Kolye, bilezik, iğne, küpe ve biblo gibi süs eşyası yapımında.
- 3) Leke çıkartma işlemlerinde.
- 4) Otomobil sanayiinde yakıt temizlemede.
- 5) Füze ve diğer uzay araçlarının başlık ve iç kaplamalarının yalıtılmasında.
- 6) Hafif inşaat taşı olarak.
- 7) Sabuntaşı olarak.
- 8) Mide ülserine karşı ilâç olarak.
- 9) İyot , civa, yağ ve alkol gibi bazı kimyasal maddeleri absorbe etmede.

10) İyon enleştirmeleri olarak.

11) İraratörlerin ayarlanmasında.

Türkiye'de lületagları genelinde piço imâlinde kullanılır. Bu işe gerek nitelik, gerekse işçilik bakımından elverişli olmayan lületagları ise işçilik, ağırlık, boy, broş, küpe, eliezik, iple, kışık, tebeşir ve beykel gibi diğer eşyaların imâlinde kullanılmaktadır.

#### 2.1.3. DEYİLER

Araştırılmasına gerek teşkil eden örnekleri iki grupta toplamak mümkündür:

- 1) Orijinal lületagı örnekleri
- 2) Sıfır lületagı lületagı toz, telas ve artıkları

Dernek ile ilgili olarak, dernek ve dernekler olduğu ve olduklarının bir türüne bir türüne işleme işi tutulmamışlardır.

Aşağıdaki tabloda deneylerde kullanılan saf ve orijinal lületagı numunesinin kimyasal analizi verilmiştir:

MgO : % 26.96  
SiO<sub>2</sub> : % 52.76  
Kristal suyu: % 7.27

Tablo-1: Lületagı numunesinin kimyasal analizi

#### 2.1.1. Aglomerasyon Yöntemleri

Toz haline getirilen lületagın aglomerasyonu için iki ayrı yöntem uygulanmıştır. Bunlar,

- 1) Peletleme, ve
- 2) Briketlemedir.

Yapılan peletleme deneylerinde, yülceyi pek düzgün olmayan 1-2 cm. çapında peletler elde edilmiş olup, bu haliyle bunlardan kolye yapımında bile faydalanmak mümkün görülmemiştir. Piço aletinin hem maddesini teşkil edecek çapta (en az 4 cm.) düzgün peletler yapılmasında başarıya ulaşılmamıştır.

Diğer taraftan, basınç altında uygulanan briketleme işleminde daha iyi sonuçlar alınacağı görülmüş ve bu nedenle daha sonraki bütün deneylerde bu yöntem kullanılmıştır.

#### 2.1.1.1. Briketleme Yöntemleri

Briketleme işlemi sırasında uygulanan yöntemleri gruplar altında toplamak mümkündür:

- 1) Kuru briketleme yöntemi
  - a) Numuneyi öğütmeden,
  - b) Numuneyi öğüttükten sonra.

## 2) Yaş briketleme yöntemi

- a) Bağlayıcı ilâve etmeden,
- b) Bağlayıcı ilâve etmek suretiyle.

Lületaş tonlarıyla, talaş ve artıklarının öğütülmesi, basınç altında kuru kuruya sıkıştırılarak briketlenmesi olanakları araştırılmış, fakat elde edilen briketlerin çok kaba bir yapıya göstermesinden dolayı bu yöntem terk edilmiştir. Başının çok fazla yitirilmesinin de, sonucu pek etkilemediği görülmüştür.

Bundan sonra numuneyi yine kuru olarak çeşitli tane büyüklüklerine kırmak ve öğütmek suretiyle briketleme işlemlerine devam edilmiştir. Kıрма işlemi merdaneli kırıcılarla, öğütme işlemi ise diskli pulverizatörde yapılmıştır.

Yaş briketleme deneyleri ise, belirli meşlere öğütülmüş numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Kuru olarak çeşitli tane büyüklüklerine öğütülmüş numuneye, yalnız su ilâve etmek suretiyle veya suyla birlikte çeşitli bağlayıcılar kullanmak suretiyle briketler yapılmıştır. Bağlayıcılar, cinsine göre bazen numuneye kuru olarak, bazen de sudaki solüsyonları halinde ilâve edilmiştir.

Briketleme deneyleri için iç çapı 2.5 cm. ve 3.8 cm. ve boyları 7 cm. olan silindirik şeklindeki iki kalıpla, kesitleri (4 x 5.6)cm. ve (3 x 6) cm. ve boyları yine 7 cm. olan dikdörtgenler prizması şeklindeki kalıplar kullanılmıştır. Kalıplara doldurulan numuneler, 200 tonluk bir preste çeşitli yükler altında sıkıştırıldıktan sonra, 50°C de 4 saat kurutulmuş ve daha sonraki inceleme deneylerine tâbi tutulmuşlardır. Numunelerin özellikleri üzerinde ısının etkisini incelemek üzere, bazı briketler ayrıca 2 saat müddetle 250-300°C de ısıtılmış ve bunu takiben incelemişlerdir. Isıtma işlemleri laboratuvarımızdaki etüv ve fırınlar da yapılmıştır.

Şekil 1 de briketleme kalıpları, Şekil 2 de de yaş briketlerin 200 tonluk preste sıkıştırılmaları gösterilmiştir.

### 3.2. Briketlerin İncelenmesi:

Çeşitli şartlarda elde edilen briketlerin istenilen düzeyde olup olmadığının tesbiti için elimizde kesin bir kıstasın olmamasından dolayı, bu iş ancak bazı deneyler sonucunda elde edilen verilere göre yapılmıştır. Herbir briketle uygulanan bu deneyler, briketler arasında bir karşılaştırmayı mümkün kılmıştır. Yapılan deneyleri şu gruplarda toplamak mümkündür:

- 1) Suya dayanıklılık durumu.
- 2) Tornada veya elde işlenebilirlik durumu.
- 3) Özgül ağırlık testi.

Bu deneylerden başka, briketler renk, yüzey düzgünlüğü ve birleşim bakımından da karşılaştırılmışlardır.

#### 3.2.1. Tane Büyüklüğünün Etkisi

105°C de kurutulan cıvaz, talaş, toz ve parça nümuneleri 35 meşin altına geçecek şekilde, karışık olarak kuru öğütülüp, 48, 65, 100, 150 meşlik eleklerden elenmiş ve herbir fraksiyon briketlemeye tâbi tutulmuştur. Bu deneylerde uygulanan briketleme şartları şöyledir:

%10 MgO bağlayıcı

2.84 Kg/mm<sup>2</sup> basınç

105°C de kurutma.

Yapılan briketlerin suya dayanma ve tornada işlenebilme gibi özellikleri karşılaştırıldığında, tane boyutu küçüldükçe daha düzgün satırlı ve suya daha fazla dayanıklı briketler elde edilmektedir. Özellikle -150 meşlik fraksiyonlardan yapılan briketler, diğerlerine nazaran daha olumlu sonuç vermişlerdir. Bundan sonraki bütün deneylerde, numune kuru kuruya 150 meşin altına öğütülmüş ve yaş veya kuru olarak briketlemeye tâbi tutulmuştur.

#### 3.2.2. Briket Kalıplarının Şeklinin Sonuç Etkisi

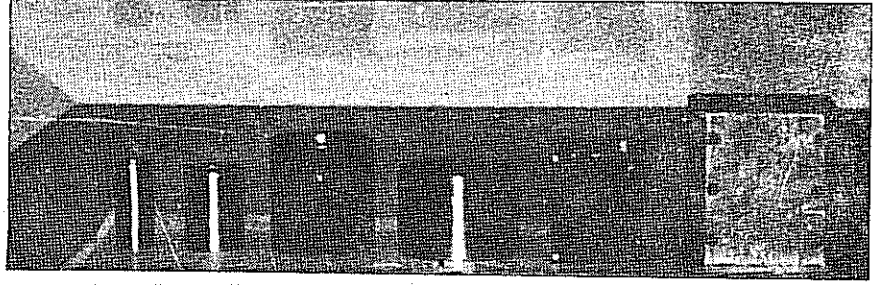
Önceden de belirtildiği gibi, briketleme işlemi sırasında silindirik ve dikdörtgen prizması şeklinde, çeşitli yüksekliklerde kalıplar denenmiştir. İlk deneyler silindirik kalıplarda yapılmış, fakat elde edilen briketlerin boyları arttıkça, briketlerde çatlakların husule geldiği görülmüştür. Briket gövdesindeki bu kayma hareketini önlemek için, geniş yüzü taban ve küçük yüzü de yükseklik olmak üzere hazırlanmış, prizma şeklindeki kalıplarda denemelere devam edilmiş ve olumlu sonuçlar alınmıştır.

#### 3.2.3. Kuru Briketleme Yönteminin Etkisi

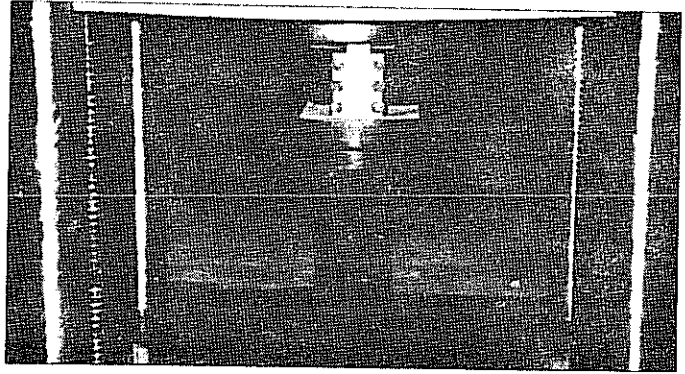
Öğütülmüş nümunenin kuru olarak briketlenmesi olanaklarını araştırmak için, numune yalnız olarak veya kuru olarak ilâve edilen katkı maddeleri ile birlikte briketlemeye tâbi tutulmuştur. Numuneye bağlayıcı ilâve edilmeden, 400 Kg/cm<sup>2</sup> ile 2200 Kg/cm<sup>2</sup> lik basınçlarda yapılan çeşitli büyüklüklerdeki briketlerin düzgün görünümlü olmalarına rağmen, dayanıklılıklarının çok zayıf olduğu görülmüştür. Dayanıklılıklarını arttırmak için ilâve edilen katkı maddeleri de fazla bir yarar sağlamamıştır. Aynı briketler 300°C ye kadar ısıtılıp, soğutulduktan sonra suya konulduklarında çabucak dağıtılmışlardır. Bütün bunlar briketleme işlemi esnasında katkı maddesi olarak suyun gerekli olduğunu ortaya koymuştur.

#### 3.2.4. Yaş Briketleme Yönteminin Etkisi

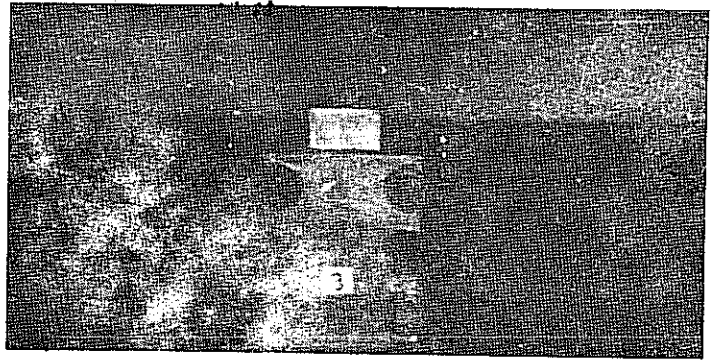
Yaş briket yapımında, önce öğütülmüş tabii lületaşı numunesi kullanılmış ve bağlayıcı olmaksızın ve bağlayıcı maddesi ilâvesiyle elde edilen briketler incelenmiştir.



Şekil 1- Briketleme Kalıpları



Şekil 2- Yağ Briketlerin 200 Tonluk Preste Sıkıştırılması



Şekil 3- Prizmatik Kalıp

#### 3.2.4.1. Yaş Briketlemede Bağlayıcı Maddesinin Etkisi

Lületaşı kırıntılarından hazırlanan hamura katı ve sıvı halde çeşitli bağlayıcılar ilâve edilmiş ve etkileri incelenmiştir. Bunlar arasında  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , tuz,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , şap, süt, süt tozu, kazein, yumurta  $\text{akı}$ , nişasta, tutkal, alçı,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ , kalsine manyezit, alüminyum tozu ve magnezyum tozu sayılabilir.

#### 4. DENEY SONUÇLARI:

Yapılan çeşitli deneylerden ilginç netice veren bazıları aşağıda gösterilmiştir.

Deney 1: Su Oranı: %45

Basınç :  $400 \text{ Kg/cm}^2$

Kalip :  $(5.6 \times 4) \times 7 \text{ cm.}$  (Dikdörtgen)

Kurutma Sıcaklığı: Önce  $50^\circ\text{C}$  de 4 saat sonra  $250^\circ\text{C}$  de 2 saat.

İnceleme: Kurutmadan sonraki briketin,

Boyutları:  $(5.6 \times 3.5) \times 3.2$

Renk : Beyaz

Yüzey : Düzgün görünümlü, fakat mikroskopik boşluklara sahip

Özgül Ağırlık: 1.2

İşlenebilme: Briket metal tornasında çapı 2.8 cm., yüksekliği 4.5 cm. olan silindir şekline dönüştürülmüştür.

Suya Dayanıklılık:  $250^\circ\text{C}$  den sonra suya dayanıklılık göstermiştir.



Şekil 4- Yalnız %45 Suyla, Tabii Lületaşından Yapılan ve  $250^\circ\text{C}$  de Kurutulan bir Briket.



150 meş'in altına öfütülmüş tabii lüle taşı numunesinden, yalnız su ilâvesiyle, 100-2200 kg/cm<sup>2</sup> lik basınçlarda yapılan briketlerin kurutulduktan sonra suya karşı fazla bir dayanıklılık göstermedikleri tesbit edilmiştir. Bu durum, briketi 250<sup>0</sup>-300<sup>0</sup>C ye kadar 2 saat müddetle ısıtılmakla giderilmiştir. Yalnız, elde edilen briketlerin yüzeylerinin mikroskopik boşluklara sahip olması yüzünden, su-  
dan başka diğer bağlayıcı maddelerin ilâvesiyle briketlerin yüzey özelliklerinin geliştirilmesine çalışılmıştır. Yapılan deneyler sül, CaO, ZnO, kavrulmuş manyezit ve MgO gibi bağlayıcıların briketlerin yapısını olumlu yönde etkilediklerini göstermiştir. Aşağıda bu bağlayıcılarla yapılan birkaç deneyin sonucu gösterilmiştir.

Deney 2: Numune: -150 meş karışık lüle taşı

Su Oranı: Yok

Bağlayıcı Maddesi: %4.0 MgO

%24 Sül

Basınç: 310 Kg/cm<sup>2</sup>

Kalip : 5.6 x 4 x 7 cm<sup>3</sup>

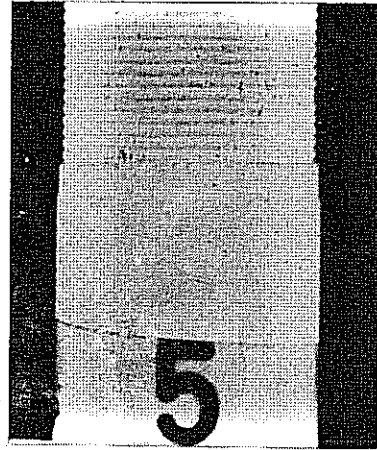
Kurutma sıcaklığı: 50<sup>0</sup>C de 4 saat

İnceleme: Renk: Beyaz, fakat gri benekli

Yüzey: Düzgün, fakat çok ince boşluklu

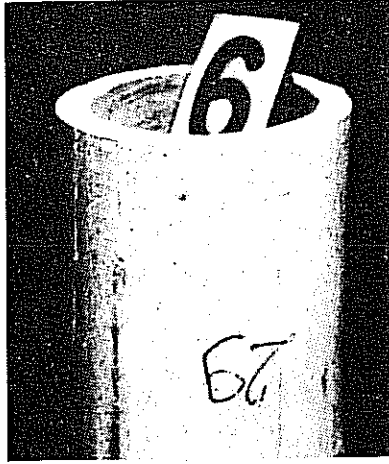
Suya Dayanıklılık: İlk 3 dakika dağılma görülüyor. Suya karşı dayanıklılığını arttırmak için sıcaklık 105<sup>0</sup>C ye çıkarıldığında sarı benekler daha artmıştır.

İşlenebilirlik: Metal tornasında kolayca 3 cm. çapı, 5.5 cm. yüksekliği olan silindir şekline dönüştürülebilmekte ve üzerine diş çekilebilmektedir.



Şekil 5- Sül ilâvesiyle Yapılmış Bir Briket.

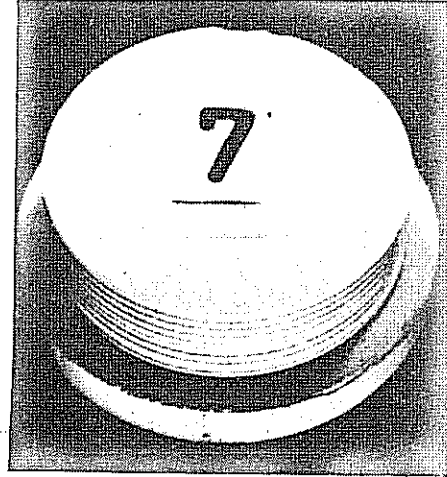
**Deney 3:** Numune: -150 meş tabif lületaşı  
Su Oranı: %30  
Bağlayıcı Maddesi: 10 MgO  
Basınç: 200 Kg/cm<sup>2</sup>  
Kalıp: 2.5 cm. çapı ve 7 cm. yüksekliği olan  
silindir  
Kurutma sıcaklığı: 105°C de 2 saat  
**İnceleme:** Renk: Beyaz  
Yüzey: Düzgün ve boşluksuz  
Özgül Ağırlık: 1.2  
Suya Dayanıklılık: İlk 5 dakikada dağılma olma-  
mıştır.  
İşlenebilirlik: Elle briketin içini oymak mümkün  
olmaktadır.



Şekil 6- %10 MgO Bağlayıcısıyla Yapılan Bir Briket.

**Deney 31:** Numune: -150 meş tabif lületaşı  
Su Oranı: %21  
Katıcı Maddesi: %7 MgO  
Basınç: 1600 Kg/cm<sup>2</sup>  
Kalıp : İç çapı 4.84 cm. olan ve yüksekliği 7 cm.  
olan silindir  
Kurutma sıcaklığı: 105°C de 2 saat  
**İnceleme:** Renk: Beyaz  
Yüzey: Düzgün ve boşluksuz  
Özgül Ağırlık: 1.2  
Suya Dayanıklılık: İlk 5 dakikada suda dağılma-  
mıştır.

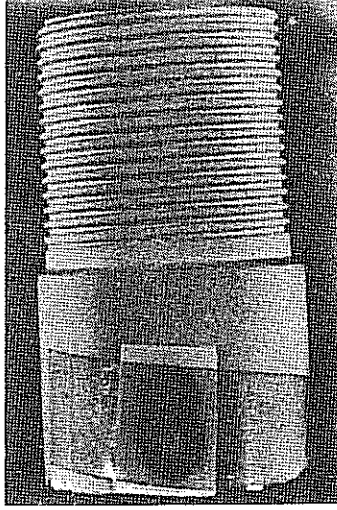
**İşlenebilirlik:** Metal tornasında diş çekilmiş ve kırılma olmamıştır.



**Şekil 7- %7 MgO Bağlayıcısıyla (tabii lületaşından) Yapılan Bir Briket.**

**Deney 33:** Numune: -150 meş karışık lületaşı  
Su Oranı: %30  
Katkı Maddesi: %7 MgO (saf)  
Basma: 310 Kg/cm<sup>2</sup>  
Kalıp: 5.6 x 4 x 7 cm<sup>3</sup>  
Kurutma Sıcaklığı: 50°C de 4 saat  
300°C de 2 saat

**İnceleme:** Renk: Beyaz  
Yüzey: Düzgün şekilli, fakat mikroskopik boşluklar mevcut.  
Özgül ağırlık: 1.2  
Suya dayanıklılık: İkinci kurutma işleminden sonra suya karşı çok dayanıklı  
İşlenebilirlik: Metal tornasında 3 cm. çaplı ve 3.5 cm. yüksekliği olan silindir şekline dönüştürülmüş ve üzerine diş çekilmiş ve ortasına 0.9 cm. çaplı delik delinmiştir.



Şekil 8- %7 MgO Bağlayıcısıyla Yapılan Bir Briket.

Deney 4: Numune: -150 Meş karışık lületaşı

Su Oranı: %27

Bağlayıcı maddesi: %18 MgO (saf)

Basınç: 310 Kg/cm<sup>2</sup>

Kalıp: 5.6 x 4 x 7 cm<sup>3</sup>

Kurutma Sıcaklığı: 50°C de 4 saat  
300°C de 2 saat

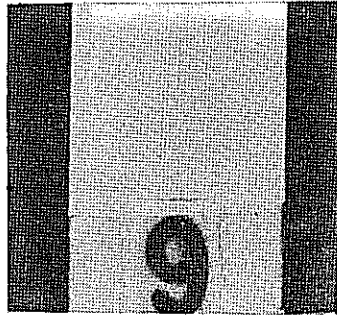
İnceleme: Renk: Beyaz

Yüzey: Gayet düzgün ve boşluksuz (tabii lületaşından yapılan briketlerin yüzeyine çok yakın)

Özgül Ağırlık: 1.2

Suya Dayanıklılık: İkinci kurutmadan sonra suya karşı gayet dayanıklı

İşlenebilirlik: Metal tornasında çapı 2.5 cm. yüksekliği 6 cm. olan bir silindir elde edilebilmiştir.



Şekil 9- %18 MgO Bağlayıcısıyla Yapılan Bir Briket.

## 5. SONUÇLAR:

- 1) Lületaş toz, artık ve talaşları ile "cılız" taşlarının briketlenerek sun'f lületaş yapıını mümkün olmaktadır.
- 2) Briketleme işlemine başlamadan, numunenin toz hale getirilmesi ve en az 150 meşin altına öğütülmesi gerekmektedir. Briketlerin özellikleri tane boyutu küçüldükçe mûsbet yönde artmaktadır.
- 3) Briketleme işleminin yaş olarak yapılması gerekmektedir. Numuneyi nemlendirmek için en iyi maddenin su olduğu bulunmuş olup, deneylere göre gerekli su miktarı en az ağırlıkça %30 dur.
- 4) Briketleme sırasında uygulanan basınç, briketin strük-türü ile yakından ilgili olup, 310kg/cm<sup>2</sup> lik basınçla uygun nitelikte briketler elde edilmiştir.
- 5) Yaş olarak elde edilen briketlerin, çoğunlukla, 50°C de kurutulduktan sonra suya dayanıklı bir yapıya sahip olmadıkları görülmüştür. Bu durum, briketi 250°C nin üstüne ısıtmak suretiyle giderilmiştir. Yalnız sıcaklığın 300°C nin üstüne çıkmaması gerekmektedir, aksi takdirde briketin rengi beyazdan sarıya dönmektedir.
- 6) Briketleme esnasında hamura ilâve edilen bağlayıcı maddelerinden CaO, MgO ve ZnO 'in briketin suya dayanıklılığını arttırdığı bulunmuştur. Özellikle hamura ilâve edilen %18 oranındaki MgO 'in çok olumlu briketler verdiği izlenmiştir.

## 6. LİTERATÜR

- 1- Büyükkınacı, A., "Lületaş (Sepiolit) Hakkında Not", MTA, Endüstriyel Hammaddeler Şb. Şubat 1967.
- 2- Cengiz Tekin, "Lületaşının Ekonomik Analizi", Eskişehir Sanayi Odası Yayınları, No.9 (1973).
- 3- Sanat Ansiklopedisi, S. 1247.
- 4- Ladoo, R.B., Myers, W.M., "Non-metallic Minerals", II. Edition, 1951. S. 313.
- 5- Taggart, A.F., "Handbook of Mineral Dressing", 1950, S. 3-63, 3-64.
- 6- Faust and Fukey, 1962, "The Serpentine Group Minerals", U.S.G.S. Professional Paper, 384-A.
- 7- Devlet Plânlama Teşkilâtı, "Endüstriyel Hammaddeler Özel İhtisas Komisyonu Raporu", Yayın No: DPT 1188, ÖİK: 154, Mart 1972.
- 8- Akıncı, Ö., "Eskişehir 124-01 Paftasının Jeolojisi ve Tabakalı Lületaş Zuhurları", 1967, MTA Raporu.

## T A R T I Ş M A

### Z.ÖNCEL :

Deneylerde kullanılan lületaşı numuneleri temizlenmiş lületaşı kırıntıları mıdır? Yoksa yantaşlarla karışık "Cıllız" cinsleri üzerinde de çalışma yapıldı mı?

### CEVAP :

Projenin nihai raporunun 7. sayfasında da belirtildiği gibi araştırmaya esas teşkil eden numuneleri orijinal lületaşı numunesi ve cıllız numunesi, lületaşı toz, talaş ve artıkları olmak üzere 2 grupta toplamak mümkündür. Numunelerin her ikisi de mahallinden temiz olarak yollandığından, ayrıca bunlara bir temizleme işlemi uygulanmamıştır.

### Y.AYTEKİN :

- 1- Halen Türkiye'de Lületaşının aglomerasyonunun özel firmalarca yapıldığı ve patent olarak muhafaza edildiği bilindiğine göre bu tekniği öğrenmek mümkün olmadı mı? Veya TB TAK'ın bunu bir patent olarak satın alması ve bütün Lületaşı talaşları ve cıllızları için kullanma imkânının isteyene sunulması söz konusu olabilir mi?
- 2- Birikitleme için ara madde olarak MgO yanısıra neden süt karıştırdınız da başka nesneler, örneğin; yumurta akı vs. düşünmediniz?

### CEVAP :

- 1- Halen Eskişehir'de bir firma lületaşı artıklarından presleme suretiyle suni lületaşı imal ederek, gerek pipo ve gerekse pipo astarı yapmaktadır. Firmanın fabrikasını görmek için yapılan bütün çabalar boşa gitmiş ve istekler geri çevrilmiştir. Yalnız, firma yetkilileri ürettikleri astardan bir numuneyi incelememiz için göndermişlerdir. Yaptığımız incelemeler bu firmaya ait lületaşı astarının suya olan mukavemetinin bizimkilerden daha düşük olduğunu, buna karşılık yoğunluğunun bizimkinden daha az olduğunu göstermiştir. Eğer TB TAK'ın bu yöntemi öğrenmesi veya paten -

tinini alması mümkün olursa, bunun diğer firmalara faydası -  
nın olacağı inancındayız.

2- Yine projenin nihai raporun 27 ve 28 inci sayfalarında  
görüleceği gibi katkı maddesi olarak MgO'in yanısıra yalnız  
akıt değil, kazein ve yumurta akı gibi diğer bir katkı mad-  
deleri de denenmiştir.

28 inci sayfada %14.5 MgO ve %14.5 yumurta akı karışımında  
50°C deki karutmayla suya dayanıklı briket elde edilebildi-  
ği görülmektedir. Fakat briquette meydana gelen gri benekler  
yüzünden bu yöntem başarılı kabul edilmemiştir.

G.SAĞIROĞLU :

Lületağlarını su ile ıslatmaktansa basınç altında su buharı  
vermeyi denediniz mi?

CEVAP :

Hayır.

A.GÖRTEKİN :

Aglome Lületağlarının yoğunluğunun doğal Lületağınıninkin-  
den fazla olması poroziteye ve tane büyüklük ve şekline  
bağlı olduğundan, porozite ve por büyüklüğü ölçüleri ya-  
sıllap sonuçlar karşılaştırılmış mıdır?

CEVAP :

Hayır.

## ÖĞÜTME KİNETİĞİ

M. Tevfik UTİNE

Hacettepe Üniversitesi, Yerbilimleri Bölümü, Ankara

### ÖZET

Tanesel ürünlerin istenilen özelliklere sahip olacak şekilde üretilmesi için gerekli öğütme düzeneklerinin düzenlenmesi, işletilme ve kontrolü ile ölçek büyütmesinde yararlanılabilecek geniş kapsamlı bir kuram, öğütme kinetiği üzerine dayandırılabilir. Böyle bir kinetik kuramda hız yasasının, istenilen tane boyundan daha küçük tanelerin toplam oransal ağırlığının zamanla değişimi şeklinde ele alınması daha yararlı olmaktadır. Bu tanıma göre ele alındığında kuvars, dolomit, beril, kireçtaşı, mikroklin ve kayatuzu gibi minerallerin sıfırinci, spodümen ve takonitin kendi kendilerini öğütebildikleri sürede birinci, sonra ise sıfırinci dereceden kinetiğe uydukları bulunmuştur. Öğütülebilme hız sabitlerinin çeşitli etkenlerle değişimi ve bunlara dayalı bir kuramın ortaya çıkarılması ve uygulaması kimya mühendisliğinin birim işlemler yaklaşımına uygun şekilde ele alınabilir.

### 1. GİRİŞ

Son bir-iki on yılda sınai yöntemlerdeki tane teknolojisinin önemi geniş boyutlara erişmiş olmasına karşın ülkemizde gerekli ilgiyi görmemiştir. Bu bakımdan konunun kapsam, önem ve son durumunun kısaca özetlenmesinde yarar görülmektedir.

Plastikler, boya maddeleri, deterjanlar, yiyecek maddeleri, kozmetikler, ilaçlar ve lastik gibi birçok doğrudan tüketim maddesi, kendilerine özgü kimyasal ve fiziksel özellikleri olan pudralar ile emülsiyon ya da aerosollar içerirler. Tüketici kesimin gözünden daha uzakta olan, matbaacılık, seramik ve metallurji sanayileri ile cevher hazırlama, sondaj ve inşaat mühendisliğinin hemen her dalındaki uygulamalar gibi, katı-sıvı karışımları ve süspansiyon olarak taneciklerin kullanıldığı her yerde, tanelerin özellikleri büyük önem taşımaktadır. Üretim malzemeleri ve yöntemlerinde istenilen özelliklere ek olarak, toplum sağlığına ya da estetiğine uygun olmayan yerlerde, örneğin hava ve su sistemlerinde, tanecikler genellikle istenmeyen özellikleri ile ortaya çıkmaktadırlar. Ayrıca tortul kayaçların oluşumu magmatik kayaçların kristallenmesi gibi konulardan bir yıldızın patlayıp parçalanmasına kadar (1) geniş bir tayf içinde tanelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile taneler dinamiği



ve statiklerin önemi bu gibi konuların işlendiği bilim dallarında belirgin biçimlerde ortaya konulmaktadır.

Doğal ya da yapay yöntem ve süreçlerde tanelerin belirlenmeleri gereken özellikleri arasında tane boyu, boy dağılımı, şekil, yüzey alanı, gözenek (pore) boyu ve dağılımı sayılabilir. Bu özelliklerden, özellikle tane boyu ve boy dağılımı yapay yöntem ve süreçlerde kırma-öğütme birim işlemi ile sağlanıp kontrol edilir. Bu birim işlemin önemini bir kez de ekonomik açıdan belirtmek amacı ile, çimento sanayiinde boyut indirgeme için 1961 yılında kullanılan enerjinin, tüm dünya elektrik enerjisi üretiminin %1'i kadar tahmin edildiği (2) hatırlanmalıdır. Ayrıca, çeşitli değerlendirmeler (3) değirmene verilen enerji girdisinin %90-99,9 kadarının önünde sonunda ısı olarak kaybedildiğini, dolayısıyla, yapılacak küçük bir geliştirmenin etkinlikte büyük ekonomik kazançlar sağlayacağını ortaya koymaktadırlar. Bu birim işlemi çeşitli açılardan inceleyen yayınların sayısı onbinlere yaklaştığı, örneğin, 1958 de yayınlanan bir bibliyografyada (4) 1600 den fazla eser belirtildiği halde ülkemizde yapılan yayınların sayısı hiç denecek kadar azdır.

İstenilen özelliklere sahip tanelerel ürünün elde edilmesinde, bu birim işlemde sorumlu düzenleyici görevlilerin yanıtlamak durumunda olduğu sorunlar

- a- hangi tip makinanın seçileceği,
- b- hangi büyüklükte bir makinanın gerektiği,
- c- bu makinanın gücünün ne olacağı,
- d- değişen besleme koşullarında öngörülen düzeneğin işlerliliğinin (performance) ve en uygun (optimum) işletme koşullarının neler olacağı,
- e- hangi bakım onarımın gerektiği ya da aşınmanın ne tür bir düzenekle en aza indirileceği, v.s., dir.

Bu sorunlardan bazılarının yanıtları genellikle şimdiye değin edinilen işletme deneylerine dayanılarak verilmektedir (5). Bir başka deyimle, düzenleme ve işletme işi bir sanat durumunda olup bilimsel düzeye erişememiştir. Bunun nedeni ise işlerliliği olan bir kırma-öğütme kuramının ortaya konulamamış olmasıdır. Böyle bir kuramın, şu sorunlara matematiksel yanıtlar ortaya koyması gerekmektedir:

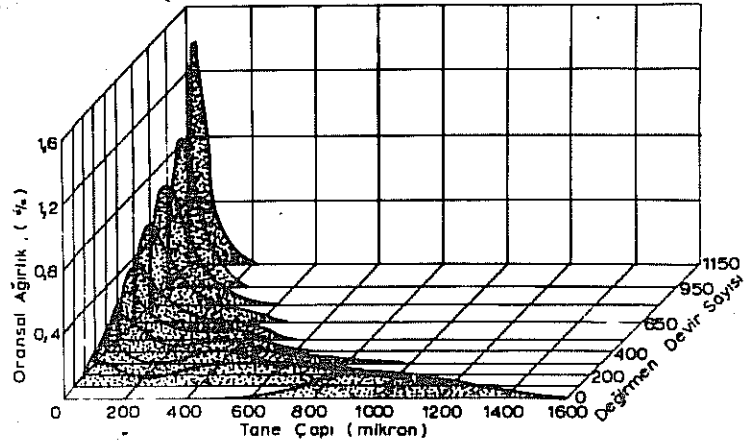
- 1- Kırma-öğütme işlemi sonucu elde edilecek ürünün boyut dağılımı,
- 2- Bu dağılımı, bir girdi malzemesinden elde etmek için gerekli enerji miktarı, ve,
- 3- İşlemin sürdürüldüğü düzeneikteki hız, yani ufalanma kinetiğidir.

Yukarıda da belirtildiği gibi bu konularda çok sayıda çalışma yapılmış ve yayınlanmış olmasına karşın ortaya somut bir kuram konulamamıştır. Örneğin, kırma-öğütme sonucu elde edilecek boyut dağılımlarına ilişkin 15 dolaylarında matematiksel ifade önerilmesine karşın bunların büyük çoğunluğu kullanılış zorluğu yüzünden ilgi görmemiş, çok kullanılan iki tanesi, Gates-Gaudin-Schuhmann (G-G-S) ve Rosin-Rammler-Bennett (R-R-B) dağılımları da ancak dağılımın belirli bir bölümünü açıklayabildiklerinden yeterli olmamaktadırlar (6). Bu bakımdan son zamanlarda, gerek kesikli (batch) gerek sürekli (continuous) çalışan öğütme sistemlerinin, öğütme düzeneğinin bir reaktör anlamında ele alınarak incelenmesi ve benzetişimi (simulation) ile, düzenleme (design), işletme, kontrol ve ölçek büyütülmesinde (scale-up) birim işlemler yaklaşımı büyük önem kazanmıştır. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers (AIME)'nin Şubat 1969 (Washington D.C.) ve Eylül 1969 (Salt Lake City) toplantılarında bilgisayar uygulamaları tartışılmış ve bu yöntemle yapılan benzetişim ve ölçek büyütmelemin gerçek tesis işlerliğinin %30 altında kaldığı ortaya çıkmıştır. Ayrıca, bilgisayar uygulamalarında tutulan yöntemin, basit bir kırma-öğütme düzeneği için gereğinden fazla karmaşık olması ve öğütme devresi benzetişim matematiğinin, kuramdaki katsayılarla ilişkin verilerin olmaması nedeniyle sonuçların uygulanabilirliğini aşmış olması gelişmenin umut kırıcı bir görünüm almasına yol açmaktadır. Bu durum öğütme kinetiğinin iyi anlaşılması ile giderilebilecek ve öğütme matematiği büyük ölçüde kolaylaşacaktır.

## 2. ÖĞÜTMEDE HIZ YASASI

Belirli bir tane boyu-miktar dağılımına sahip bir bölüm kayış taneleri topluluğu, örneğin bilyalı ya da çubuklu bir döner

(tumbling) değirmende, belirli süreler için kesikli olarak öğütülürse tane boyu-miktar dağılımında oluşacak zamana bağlı değişimler (7) şematik olarak Şekil 1. de gösterilmiştir.



Şekil.1. Taneboyu dağılım eğrilerinin öğütme zamanı ile değişimi (7).

Bu dağılımları, G-G-S, R-R-B, Gaudin-Meloy (G-M) bağıntıları gibi matematik ifadelerle, şüphesiz yeterli olmayarak, ifade etme olanağı vardır. Bu bildiride, çok kullanılan bağıntılardan biri olması nedeni ile G-G-S bağıntısı kullanılacak, ancak ileride de görüleceği gibi yaklaşım tarzı bu bağıntıyla sınırlı olmayacaktır. G-G-S dağılımı

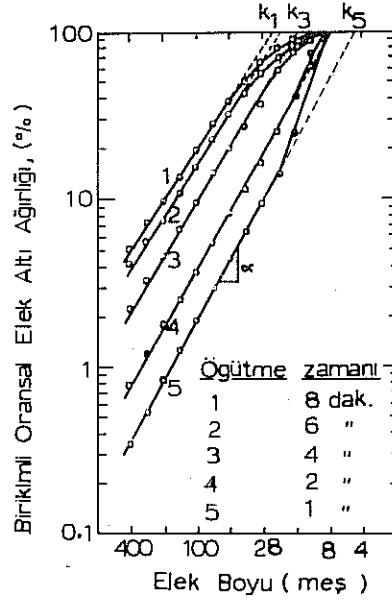
$$y_i = \left( \frac{x_i}{k} \right)^{\alpha} \dots \dots \dots (1)$$

olarak verilir ve burada  $y_i$ ,  $x_i$  (mikron yada mm) taneboyundan ince tanelerin, tüm tanelere göre birikimli (cumulative) oransal elek altı ağırlığı, (%);  $k$ , boyut modülü (mikron yada mm) ve  $\alpha$  ise dağılım modülüdür (boyutsuz). Denklem.1'in iki tarafının logaritması alınarak

$$\log y_i = \alpha \log x_i - \alpha \log k \dots \dots \dots (2)$$

bulunur. ( $\log y_i$ ) teriminin ( $\log x_i$ ) terimine göre grafiği

çizilirse eğimi  $\alpha$  ve  $\log y_i = 0$  (eğer  $y_i$ , % olarak alınmışsa,  $\log y_i = 2$ ) eşitliğini sağlayan  $\log x_i$  değerinin  $\log k$ 'ya tekabül ettiği bir doğru elde edilir. Kuvars için böyle bir eğriler dizisi Şekil.2 de görülmektedir (8). Görüldüğü gibi, öğütme zamanı ilerledikçe dağılım eğrileri daha küçük  $k$  boyut modüllerine doğru kaymaktadır. Zamana göre olan bu değişimler öğütmenin kinetiğine bağlı olmaktadır.

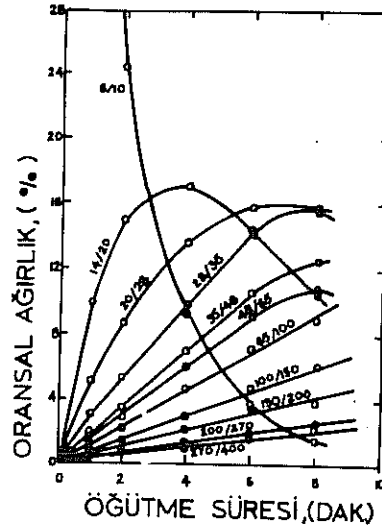


Şekil.2. G-G-S dağılımına göre taneboyu - birikimli oransal miktar dağılımının öğütme süresi ile değişimi (8).

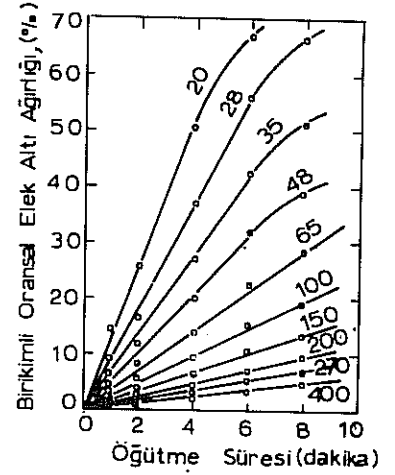
## 2.1. G-G-S Dağılımına Göre Hız Yasası :

Öğütme kinetiği ampirik olarak, belkide ilk kez, Arbi-ter ve Bhrany (8) tarafından kuvars için incelenmiş ve gerek her elek üzerinde kalan oransal miktarın ( Şekil.3) zamana karşı grafiğinin, gerekse her eleği geçen birikimli oransal miktarın zamana karşı grafiğinin ( Şekil.4) hiç olmazsa başlangıçta doğrusal olduğu gözlenmiştir. Ancak bu davranış yanlışlıkla birinci dereceden kinetik olarak nitelendirilmiş ve günümüze kadar gelen tartışmalara yolaçmıştır. Ayrıca, her elek üzerinde kalan oransal miktarın zamana göre incelenme yolu tutulmuş ( 9-15) ve bu öğütme kinetiği matematiğini gereksiz yere karmaşıktır. Gerçektende, bugünkü bilgisayar uygulamalarında kinetik gösterim, eğer  $w_i$ ,  $i = 1, 2, \dots$  eleğinde herhangi bir anda bulunan miktar ise ;

$$\text{birinci (en iri) elek için } \frac{dw_1}{dt} = -h_1 w_1 \quad \dots \dots (2a)$$



Şekil.3. İki elek arasında kalan tanelerin oransal ağırlığının öğütme süresi ile değişimi (8).



Şekil.4. Belirli bir elekten geçen tanelerin birikimli oransal ağırlıklarının öğütme süresi ile değişimi (8).

$$\text{ikinci elek için } \frac{dw_2}{dt} = -h_2w_2 + b_1h_1w_1 \quad \dots\dots\dots (2b)$$

$$\text{üçüncü elek için } \frac{dw_3}{dt} = -h_3w_3 + b_1h_2w_2 + b_2h_1w_1 \quad \dots\dots\dots (2c)$$

dördüncü elek için ...

şeklindedir. Burada  $h_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) kırılma hız sabitleri,  $b_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) ilk olarak herhangi bir boy aralığında bulunan taneciklerin istatistiksel olarak kırılmasıyla üretilen öğütülmüş malzemenin boyut dağılımı olarak tanımlanan anı (simultaneous) kırılma fonksiyonu, yani ilk boydan daha ince boylarda ortaya çıkan oransal ağırlıklardır (9). Bu denklemler birinci dereceden kinetik için yazılmış olup,  $b_i$  ve  $h_i$  sabitlerinin değerlerinin saptanması için matris cebirinin ve bilgisayar işlemlerinin kaçınılmazlığı ortaya çıkmaktadır. Oysa geçerliliği varsayılan bir dağılım ifadesinden yola çıkarak

işlemi basitleştirme olanağı vardır. Hız ifadesi, Arbiter ve Bhrany(8) ile başka birçok araştırmacının da (16-23) geçerliliğini gösterdiği gibi, herhangi bir elekten geçen birikimli oransal miktarın,  $y_i$ , zamana göre değişimi olarak ele alınırsa, örneğin G-G-S dağılımına göre ortaya çıkacak sonuç

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{x_i}{k} \right)^\alpha \dots\dots\dots (3)$$

olur. Bu diferansiyasyonun gerçekleştirilip düzenlenmesi ile

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = \left( \frac{x_i}{k} \right)^\alpha \left( - \frac{\alpha}{k} \frac{\partial k}{\partial t} - \ln k \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right) \dots\dots (4)$$

bulunur. Dolayısıyla, öğütme hızının bağıl olarak G-G-S dağılımına göre incelenmesi, bu dağılımın boyut ve dağılım modüllerinin zamanla değişimlerinin incelenmesine indirgenmiş olmaktadır. Gerçektende, öğütme ilerledikçe her iki modülün de değiştiği gösterilmiştir(24). (Şekil. 5,6,7,9). Bu bildirideki tartışma,  $\alpha$  dağılım modülünün değişmezliğinin varsayılabilceği kısa öğütme süreleri ile sınırlı olacaktır.

## 2.2. Sıfıncı Dereceden Öğütme Kinetiği :

Öğütme olayının kimyasal bir tepkimeye özdeş olarak ele alınabileceği ilk kez Gaudin (25) tarafından önerilmiştir. Bazı noktalar tartışma dışı tutulmak kaydı ile(26), öğütme hızı da kimyasal kinetiğe benzer olarak ele alınagelmiştir. Denklem. 4 de  $\partial \alpha / \partial t = 0$  alınıp, sıfıncı derece kinetiği tanımına göre yazılırsa

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = \left( \frac{x_i}{k} \right)^\alpha \left( - \frac{\alpha}{k} \frac{\partial k}{\partial t} \right) = a \dots\dots\dots (5)$$

elde edilir. Bu diferansiyel denklem

$$\begin{aligned} t = 0 ; \quad y_i &= y_{i,0} & (k &= k_0) \\ t = t ; \quad y_i &= y_i & (k &= k) \end{aligned} \dots\dots (5a)$$

sınır koşulları uygulanarak çözülürse,

$$\left(\frac{1}{k}\right)^{\alpha} \left(1 - \left(\frac{k}{k_0}\right)^{\alpha}\right) = \frac{a}{(x_1)^{\alpha}} t \quad \dots\dots\dots (6)$$

bağıntısı bulunur. Eğer  $k_0 \gg k$  ise , bu bağıntı

$$\left(\frac{1}{k}\right)^{\alpha} = \frac{a}{(x_1)^{\alpha}} t \quad \dots\dots\dots (7)$$

ve

$$\log k = - \frac{1}{\alpha} \log t - \frac{1}{\alpha} \log \frac{a}{(x_1)^{\alpha}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

şekline dönüşecektir. Dolayısıyla  $(\log k)$ 'nin  $(\log t)$ 'ye g öre çizilecek grafiği, eğimi  $- 1/\alpha$  olan bir doğru verecektir.

Charles (21), öğütme için gerekli enerji, (E), ile boyut modülü, k, arasında geçerliliği tartışmalı

$$E = Ak^{-\alpha} \quad \dots\dots\dots (9)$$

bağıntısını çıkarmıştır. Birçok sınaî ve laboratuvar düzeneklerinde, gücü zamana göre tekdüze elektrik motorları kullanıldığından, enerji girdisi zaman ile orantılı olmaktadır. Bu durumda denklem.7 ile 9 özdeş olmaktadır. Ayrıca, Charles'ın bu bağıntısı ile yayınlanmış olan birçok eserde  $(\log t)$ 'nin  $(\log k)$ 'ya göre grafikleri verilmiş ve eğimlerinin  $\alpha$  olduğu gösterilmiştir(8,16-23). Bu sonuçlardan birkaçı aşağıda yeniden incelenmiştir.

### 2.3. Sıfıncı Dereceden Öğütme Kinetiğine Uyan Bazı Sonuçlar:

Lin ve Mitzmager(23), kuvarsın öğütülmesine ortamın etkisini incelemiştir. 8/14 meş iriliğine öğütülüp, elenmiş olan kuvars, HCl ile yıkanmış, 106°C da kurutulmuş ve 200 mm iççap x 105 mm boyunda bir değirmende, iç boşluğun takriben % 50'sini dolduran 6,35 kg ağırlığında 19-38 mm çaplı sertleştirilmiş çelik bilyalarla zamanın fonksiyonu olarak öğütülmüştür. Kuvars ağırlığı 600 gm alınmış, kuvars hacminin % 37'si kadar istenilen sıvı ( su, karbon tetraklorür, metil siklohekzan ve bunların karışımı) doldurulmuş ve değirmenin artan hacmi kuru azot gazı ile doldurulmuştur. Değirmen, kritik hızın % 75'i olan 75 dev/dak ile çalıştırılmıştır. Deneysel sonuçlardan . denklem 8'e göre

elde edilen sonuçlar Şekil.6'da verilmekte ve Tablo.1'de yazarların bulguları ile karşılaştırılmaktadır.

Tablo .1. Kuvars Öğütme Kinetiğine Ortamın Etkisi.

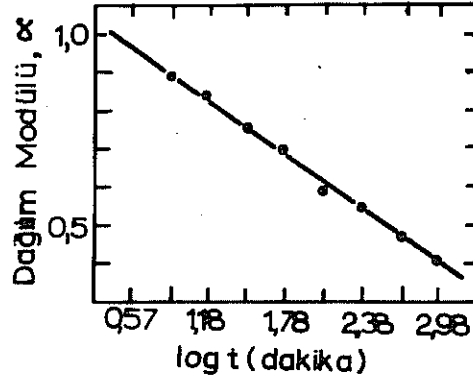
Ortam	Dağılım Modülü, Lin ve Mitz- mager		Bu ince- leme	$\frac{a}{(x_1)^a} \times 10^4$	
				Lin ve Mitz- mager	Bu ince- leme
Su	1,05 $\pm$ 0,07		1,02	3,45	2,46
Karbon tetraklorür	0,97 $\pm$ 0,01		0,95	3,08	2,99
Metil sikloheksan	0,97 $\pm$ 0,03		0,98	2,41	2,49
Kuru azot	1,02 $\pm$ 0,05		0,98	1,99	2,16

Çeşitli ortamların kırma-öğütme hızı ya da öğütülebilirlik üzerindeki etkisi bu bildirinin amacı dışındadır. Ancak görüldüğü gibi sıfırcı dereceden kinetik büyük geçerlilik göstermektedir.

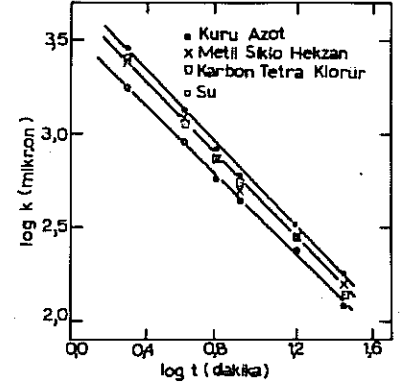
Berlitz ve Fuerstenau (16), denklem 9'da verilen Charles enerji bağıntısını sınamak için 254 mm  $\phi$  x 292mm boyunda bir değirmende 25,4 mm  $\phi$  paslanmaz çelik bilyalardan, değirmenin takriben %50 sini dolduracak şekilde 30 kg. kullanarak -7 + 9 meş iriliğindeki dolomiti zamanın fonksiyonu olarak öğüt-müşlerdir. Değirmen, statik bilya yükü boşluğunun ( $\epsilon$ ) %20, %40, %60, %80, %100, %120 ve %160'ı doldurulacak şekilde 660 ile 5280 gr arasında dolomit ile yüklenmiş ve takriben %60 kritik hızla (54 dev/dak) döndürülmüştür. Bir tork-ölçer ile öğütme süreleri içinde harcanan güç ölçülmüş ve dolayısıyla bir ton cevherin öğütülmesi için gerekli kilowattsaat hesaplanmıştır. Yazarların verileri denklem 8'e göre incelenmiş ve sonuçlar Şekil 7 ve Tablo 2 de verilmiştir.

Berlitz ve Fuerstenau dolomitin öğütülmesinde değirmenin, bilya boşluklarının %60 dan fazla doldurulmasının harcanan enerjinin aslında değirmen ve içeriğini döndürmek için gerekli olup içindikileri öğütmek için harcanacak özgül enerji olmadığı sonucuna varmışlardır. Oysa incelememize göre öğütme





Şekil 5. G.G.S dağılım modülünün öğütme süresi ile değişimi (18).



Şekil 6. Kuvarsın öğütülme kinetiğine ortamın etkisi

Tablo 2. Dolomitin Öğütme Kinetiğine Yükleme Oranının Etkisi

	Yükleme Miktarı (ε), %						
	20	40	60	80	100	120	160
Dağılım Modülü							
(Berlitz-Fuerstenau)	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
Bu inceleme	0,64	0,65	0,66	0,67	0,67	0,66	0,66
$a/(x_1)^a \times 10^3$	7,04	4,34	3,14	2,36	1,94	1,74	1,37

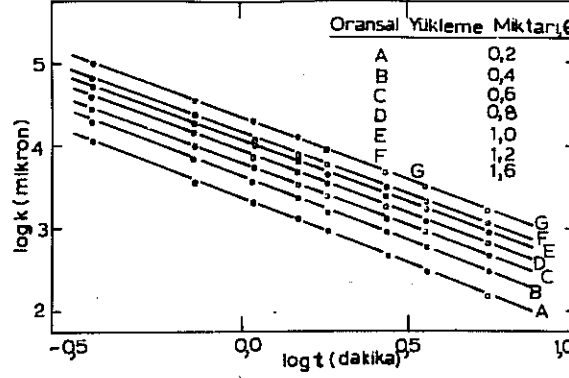
hızlarında yükleme oranına göre belirgin bir artış olup bu taşmalı değirmen uygulamasına (27) uygunluk göstermektedir. Hız sabitleri ile oransal yükleme miktarı (ε) arasında ampirik bir bağıntı aranmış ve bu

$$\frac{a}{(x_1)^a} = 2,02 \times 10^{-3} (\epsilon)^{-0,77} \dots\dots\dots (10)$$

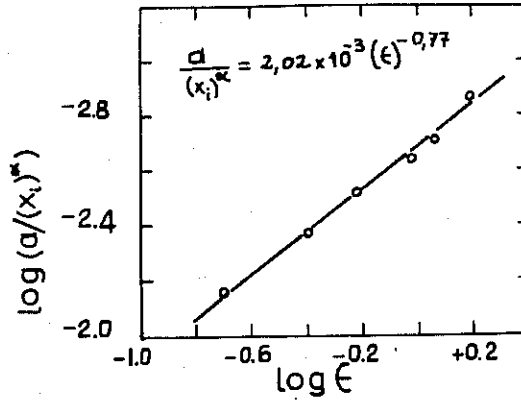
olarak bulunmuştur (Şekil 8). Böyle bir bağıntının geçerliliğinin ve evrenselliğinin belirlenmesinde uygulayıcı açısından büyük yarar bulunmaktadır.

Smith ve Lee (22) altı farklı mineral ile bir takonit ve bir kireçtaşı örneğini, standard kuru Bond tipi öğütülebilirlik

Şekil.7. Dolomitin öğütülme kinetiğine oransal yükleme miktarının etkisi.

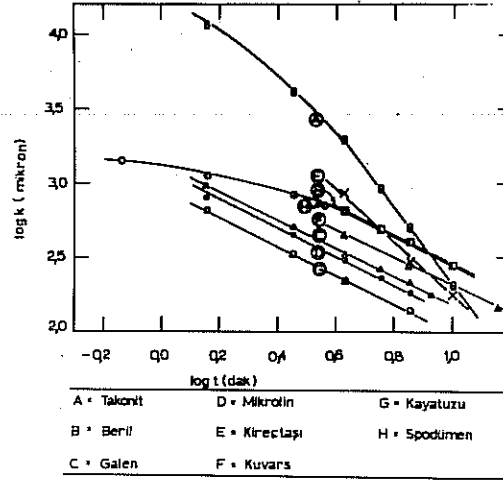


Şekil.8. Dolomitin öğütülme hız sabitinin yükleme miktarı ile değişimi.



sınaması koşullarında öğütmüşlerdir. Bu yazarların sonuçları denklem 8'e göre incelenmiş ve elde edilen kinetik bulgular topluca Tablo.3. ve Şekil.9'da gösterilmiştir.

Lee ve Smith'in sonuçlarında,elek analizinden bulunan G-G-S dağılım modülü ile log k/log t grafiklerinden bulunanların birbirleri ile uyuşmaması dikkat çekicidir.Mular'ın (17) bir bildirisini tartışırken Agar (28), deneysel boy dağılımlarını bir tek elek verisinden ( 400 meş ) geçmek üzere ve 1 dakikalık öğütme süresi için çizilen dağılıma paralel olarak çizmiş ve bu şekilde elde ettiği boyut modüllerinin logaritmalarını log t'ye göre grafikte gösterdiğinde, eğimi farklı olan bir doğru elde etmiştir. Dolayısıyla G-G-S dağılımında boyut ve dağılım modüllerinin birbirleri ile ilişkili olduğu ortaya



Şekil.9. Sekiz farklı malzemenin sıfırıncı dereceden kinetiği.

çıkılmaktadır. Bu ilişki kesinlikle saptanırsa işletmecilik, ölçek büyütme ve benzeşim açısından büyük yararlar sağlanabilir.

Lee ve Smith'in deneylerinden elde edilen spodümen ve takonite ait veriler kısa öğütme süreleri için sıfırıncı dereceden öğütme kinetiğine uymamaktadır. Bu konu birinci dereceden öğütme kinetiği bölümünde tartışılacaktır.

Tablo.3. Çeşitli Mineral ve Kayaçların Öğütme Kinetiği Verileri. (Standard Bond Sınaması Koşullarında).

Malzeme	Lee ve Smith		Bu inceleme	
	Dağılım modülü $\alpha$		Dağılım modülü	
	Elek analizi	$\log k / \log t$	$\log k / \log t$	$\frac{a}{(x_1)^a}$
Spodümen (a)	0,74	0,99	1,01	$3,39 \times 10^{-4}$
Takonit (a)	0,27	0,36	0,37	$1,39 \times 10^{-2}$
Beril	0,86	1,01	1,01	$3,31 \times 10^{-4}$
Galen	0,79	1,05	1,05	$5,04 \times 10^{-4}$
Kuars	0,84	1,09	1,06	$3,48 \times 10^{-4}$
Kireçtaşı	0,36	0,54	0,54	$6,18 \times 10^{-3}$
Mikroclin	0,81	1,01	1,01	$7,30 \times 10^{-5}$
Kaya Tuzu	0,83	1,03	1,03	$8,82 \times 10^{-4}$

(a)  $\log k / \log t$  grafiğinin doğrusal kısmından hesaplanmıştır.

Denklem 7 ve 8'in çıkarılmasında varsayılan  $k_0 \gg k$  koşulu sağlanmazsa, yani belirli bir dağılımı olan bir besleme malzemesi öğütülmekte ise, denklem 6 kullanılmalıdır. Bu durumda  $\log(k^{-\alpha} - k_0^{-\alpha})$ 'nin  $\log t$ 'ye göre grafiği eğimi 1 olan bir doğru vermektedir(29).

#### 2.4. Birinci Dereceden Öğütme Kinetiği :

Öğütme olayı birinci dereceden bir kimyasal tepkimeye benzer olarak ele alınırsa, öğütme hızı öğütülecek malzemenin miktarına orantılı olmalıdır. O halde bir i elek açıklığından daha ince tanelerin oransal ağırlığındaki artış hızı, bu elek açıklığından daha iri olanların oransal ağırlığına orantılı olmalıdır. Denklem 4 kullanılarak bu ifade

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = \left(\frac{x_i}{k}\right)^{\alpha} \left(-\frac{\alpha}{k} \frac{\partial k}{\partial t}\right) = b(1-y_i) = b\left(1-\left(\frac{x_i}{k}\right)^{\alpha}\right) \dots\dots (11)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklem, (5a) sınır koşulları ile çözülürse

$$\ln(1-y_i) = -bt + \ln(1-y_{i,0}) \dots\dots\dots (12a)$$

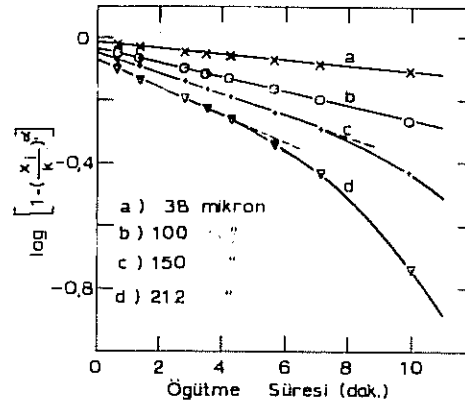
yada 
$$\ln\left(1-\left(\frac{x_i}{k}\right)^{\alpha}\right) = -bt + \ln\left(1-\left(\frac{x_{i,0}}{k_0}\right)^{\alpha}\right) \dots\dots\dots (12b)$$

ifadeleri bulunur. Bu durumda öğütme süresinin, (t), fonksiyonu olarak çizilecek  $\ln(1-y_i)$ , (denklem 12a), yada  $\ln\left(1-\left(\frac{x_i}{k}\right)^{\alpha}\right)$ , (denklem 12b), grafikleri, eğimi -b olan birer doğru vermeli- dirler. Deneysel çalışmalarda denklem 12a'nın kullanışlılığı daha belirgin olmakla birlikte yazınımda yalnızca boyut ve dağılım modüllerinin değerleri bulunabildiğinden aşağıdaki incelemede denklem 12b kullanılmıştır.

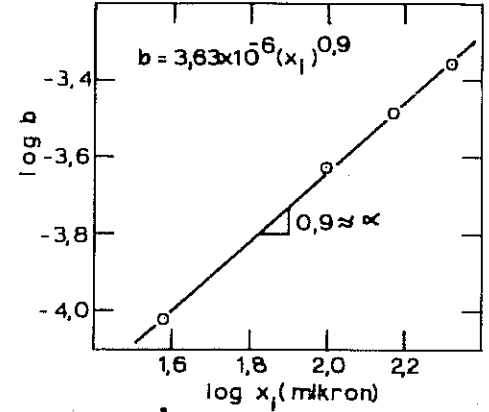
#### 2.5. Birinci Dereceden Öğütme Kinetiğine Uyan Sonuçlar :

Sıfırıncı dereceden öğütme kinetiği için incelenen bütün veriler birinci dereceden kinetik için de incelenmiştir. Sıfırıncı dereceden öğütme kinetiği ifadesi ile (denklem 8) başarılı şekilde belirlenebilen veriler için birinci dereceoeen öğütme kinetiği ifadesi (denklem 12b) başarılı olmamıştır. Ancak sıfırıncı dereceden öğütme kinetiği ifadesi grafiğinin doğru-

sallıktan sapma gösterdiği süreler için spodümen ve takonit, (şekil 9), tane boyu arttıkça başarısı azalan, birinci dereceden kinetik ifadesine uygun grafikler vermişlerdir (şekil 10). Bu davranışın anlamı bu malzemelerin, öğütmede kullanılan bilyaların çarpmasını beklemeden, ya kendilerinin değirmen ve bilya yüzeylerine çarpması ile yada birbirlerine çarparak ve sürtüşerek kendi kendilerini öğütmeleridir. Bu durumda iri tanelerin miktarı azaldıkça yada tane büyüklüğü daha çok ufalanma için gerekli enerjiyi sağlayamayacak kadar azaldığı zaman birinci dereceden kinetik sıfıncı dereceden kinetiğe dönüşmektedir.



Şekil.10. Spodümen için birinci dereceden öğütme kinetiği.



Şekil.11. Spodümen için birinci dereceden kinetik sabitlerinin tane boyu ile değişimi.

## 2.6. Hız Sabitlerinin Tane Boyu ile Değişimi :

Sıfıncı dereceden kinetiğe uyan durumlarda hız sabitinin tane boyuna

$$a / (x_1)^{\alpha} = \text{sabit} \dots\dots\dots (13)$$

ifadesi ile bağıntılı olduğu gösterilmiştir. Aynı sonuca Arbiter ve Bhrany (8) ile Lin ve Mitzmager (23), deneysel sonuçlarını şekil 3 ve 4'te verilen şekilde inceleyip, bu doğrusal grafiklerinin eğimlerinin taneboyuna göre değişimlerini logaritmik grafiklerde inceleyerek ulaşmışlardır. Dolayısıyla sıfıncı dereceden kinetiğin geçerli olduğu durumlarda her  $x_1$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) tane boyundan daha küçük boydaki tanelerin birikimli oransal ağırlıklarının oluşma hızları,  $a$ , sabit olmayıp  $(x_1)^{\alpha}$  ile

orantılı olmaktadır.

Şekil 10'un incelenmesi ile birinci dereceden öğütme kinetiğine uyan durumlarda da b hız sabitinin  $x_1$  tane boyu ile değiştiği görülmektedir. Bu değişimin niteliğini incelemek için Şekil 10'dan elde edilen b hız sabitleri, hesaplandıkları taneboyuna göre logaritmik grafiklerde incelenmiştir. (Şekil 11). Enküçük kareler yöntemi ile yapılan hesaplar sonucu, spodümen için,

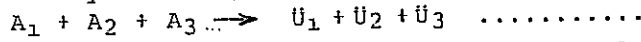
$$b = 3,63 \times 10^{-6} (x_1)^{0,9} \dots\dots\dots (14)$$

bağıntısı elde edilmiştir. Dolayısıyla birinci dereceden kinetik için de sıfırdan birinci dereceden kinetiğe benzer olarak

$$b/(x_1)^a = \text{Sabit} \dots\dots\dots (15)$$

### 3. TARTIŞMA

Öğütme kinetiğinin bu bildiride ele alınan minerallerin çoğunluğu için sıfırdan birinci dereceden ve ancak kendi kendini öğütebilen malzeme için kısıtlı bir süre birinci dereceden kimyasal kinetiğe benzer bir matematik ifadeye uyduğu ortaya çıkmaktadır. Ancak bu uygunluğu sağlayabilmek ve dolayısıyla karmaşık matriks cebirinden ya da çok sayıda simultane diferansiyel denklemlerin çözümünden kaçınılmasını gerçekleştirebilmek için öğütme kinetiği hız yasası belirlenirken tanımın, belirli bir irilikteki tanelerin daha küçük irilik sınırları arasına indirgenme hızı yerine, bu irilikten belirli bir tane boyundan daha küçük tanelerin toplamına indirgenme hızı şeklinde ele alınması gerekmektedir. Tanımın bu şekilde değiştirilmesi hız yasasının, örneğin,



tepkimesindeki her bir  $U_i (i=1,2,\dots)$  ürününün oluşma hızı olarak yazılmasından tepkimeye giren  $A_i (i=1,2,\dots)$  malzemelerinin kaybolma hızlarına değiştirilmesine tekabül etmekte ve dolayısıyla kimyasal tepkime benzerliği (analoji) korunmaktadır. Bu hesaplama düzeneği ile denklem 2. de verilen düzenek arasındaki mantık birliği bir başka bildiride tartışılacaktır. Ancak burada önemle belirtilmek istenen nokta denklem 2 de verilen  $b_1$  ve  $h_1$  katsayıları yerine sadece bir bağıntıda (denklem 13 ya da 15) bir tek katsayının ( a ya da b) bilinmesinin yeterli olduğudur. Bu bağıntıların niteliğinden a ve b katsayılarının

birim (milimetre ya da mikron) büyüklükten daha inceliğe öğütme hızları (dakika<sup>-1</sup>) olduğu ortaya çıkmaktadır.

a ve b hız katsayılarının ortama, yükleme miktarına (ε) bağımlı oldukları yukarıda gösterilmiştir. Bunlara ek olarak öğütme türü (bilyalı, çubuklu, otojen), öğütücü tür, boy ve miktarı (çubuk, bilya ve bunların çapları ve miktarları), değirmen boyutları ve dönme hızı gibi etmenlerin hız katsayıları üzerindeki etkilerinin fonksiyonel niteliği bir öğütme kuramının biçimlenmesinde kaçınılmaz olacaktır. Ancak bu etkiler yünden normalize edilmiş hız sabitlerinin malzemenin niteliklerine göre sınıflandırılabilmesi mümkün olacaktır. Gerçekten de aynı deneme koşullarında elde edilmiş deney sonuçlarına göre (Tablo.3.), hız sabitlerinin, malzemenin kristallenme özellikleri ve dilinim yapıları ile ilişkileri saptanabilir. Söz gelişi dağılım modülü (α) aynı olan (1,01) spodümen ve beril için  $a/(x_1)^a$  sabiti yaklaşık aynı değerde ( $3,39$  ve  $3,31 \times 10^{-4}$ ) olmasına karşın mikroklin için bu değerlerin  $\%20-25$ 'ine erişebilmektedir ( $7,3 \times 10^{-5}$ ). Aradaki fark bu minerallerin benzerlik ve farklılıklarından doğmuş olmalıdır.

Hız katsayıları üzerinde çeşitli etmenlerin etkilerinin fonksiyonel niteliğinin araştırılmasında ümitvadeden yaklaşımlardan biri kimyasal kinetik benzetişimin devamıdır. Bu yaklaşımın ana hatlarının kısaca belirtilmesinde yarar görülmektedir.

Kimyasal kinetikte bütün koşullara göre normalize edilmiş hız sabitlerinin yalnızca sıcaklıkla değişimi, bilinen

$$k = k_0 \exp (-\Delta Q/RT) \dots \dots \dots (16)$$

Arrhenius bağıntısına göre olmaktadır. Burada k, herhangi bir T(OK) sıcaklığındaki hız; ΔQ, eylemleştirme (activation) enerjisi; R, gaz sabiti ve k<sub>0</sub> eksponensiyel öncesi terimdir. Görüldüğü gibi RT çarpımı enerji boyutunda olup söz konusu sıcaklıkta ortamın sahip olduğu enerji olarak nitelendirilirse, ΔQ/RT bölümü, tepkimede yararlanılan ortam enerjisinin oranı olarak ortaya çıkar. Bilyalı, çubuklu ya da otojen bir döner değirmende ortamın enerjisi, değirmen boyutları, dönme hızı, birim öğütücü (bilya, çubuk, vs.) kütle ve miktarı, öğütme ortamı ve rejimi (kaskaden ya da katarakt), vs. gibi değişkenler tarafından belirlenecektir. Bu enerjinin hesabı olanakları vardır (27). Dolayısıyla, diğer bütün değişkenler (yükleme oranı, öğütme ortamı, vs.) için normalize edilmiş hız sabitlerinin bu ortam enerjisine göre değişiminden her mal-

zemeye özgü bir "eylemleştirme enerjisi" bulunması mümkün olabilir. Bu "eylemleştirme enerjisinin" malzeme özellikleri (difüzyon hızı ve büyüklüğü; kristal yapısı, boyu vs.) ile değişimi malzeme bilimi açısından büyük önem taşıyacaktır.

Bu önerimizi kanıtlayan en önemli veriler Charles (21) tarafından yapılan deneysel çalışmalardır. Hava tabancaları ile yüksek ve alçak hızlarda fırlatılarak, düşen ağırlık altında ve sarkaç çarptırılarak kırılan cam silindirler, kuvars, florit, kömür, galen, kaya tuzu örneklerinin çarpma enerjileri ile ortaya çıkan boyut dağılımlarının boyut modülleri, logaritmik olarak çizilen grafiklerde, eğimi boyut modülüne yaklaşık olarak eşit olan doğrusal bağıntılar göstermişlerdir.

Ortaya çıkarılması istenilen bu kuramın özellikle öğütme düzeneklerinin düzenlenmesi, işletilmesi, kontrolü ve ölçek büyütmesi gibi uygulama alanlarında yarar ve kolaylıklar sağlaması beklenmelidir. Örneğin bilyalı ya da çubuklu bir dönel değirmenin işletme ve kontrolü birim işlemler yaklaşımı ile ele alınabilir. Sürekli çalışan böyle bir değirmenin ideale yakın bir tapa-akışlı tepkime yeri (plug-flow reactor) olarak ele alınabileceği sanayideki uygulamalardaki denemelere dayanılarak gösterilmiştir (8). Bu ve başka türde tepkimelerlerinin düzenleme, işletme, kontrol ve ölçek-büyütme sorunları ise kimya mühendisliği dalında büyük ölçüde matematiksel açıklığa kavuşturulmuştur (30).

#### 4. SONUÇ

Öğütme kinetiğinin çeşitli koşullar altında çeşitli malzemeler için incelenmesi kuramsal ve uygulamaya yönelik amaçlar için yararlı olacaktır. Kimyasal kinetiğe benzer (analog) olarak ele alındığında kayaçların dönel değirmenlerde öğütülme kinetiği birçok uygulama sorunlarına çözüm getirebilecek ve aynı zamanda bilimsel verilere bağlı bir kuramın ortaya çıkmasına neden olabilecektir. Ancak böyle bir kuramın oluşturulmasında önce temel kavramların kesinlikle saptanması, belirlenmesi ve geçerliliğinin gösterilmesi gerekmektedir. Bu açıdan bakıldığında;

a) Hız yasasının, iki tane boyu arasında kalan oransal (doğrudan) miktarın zamanla değişimi yerine bir tane boyundan



daha ince olan tüm tanelerin oransal (doğrudan) miktarlarının zamanla değişimi olarak ele alınması daha yararlı olmaktadır.

b) Geçerlilik sınırları şu anda dar olan boyut dağılımı ifadeleri yerine daha geniş geçerlilik sınırlarına sahip, kullanışlılığı olan ve bilimsel temellere dayalı ifadelerinin bulunması gerekmektedir.

c) Bağlı olarak Gates-Gäudin-Schuhmann (G-G-S) dağılımına göre çıkarılan ve diğer dağılım ifadeleri için de aynı yollardan gidilerek elde edilebilecek hız yasalarına göre, kayaların öğütülmesi çoğunlukla sıfırdan bir dereceden ve kendi kendine öğütebilecek malzeme için kısıtlı olarak birinci dereceden kinetiğe uymaktadır.

d) G-G-S tane boyu dağılımından giderek elde edilen hız sabitleri tane boylarına dağılım modülünün kuvveti olarak orantılı olmaktadır. Bu ise hız sabitlerinin bütün tane boyları için ayrı ayrı parametreler yerine bir tek katsayı ile belirtilmesi yararını sağlamaktadır.

e) Kimyasal kinetik benzerliğine dayanılarak elde edilen bu kinetik sabitleri beklediği gibi, ortam, yükleme oranı, vs. gibi uygulama değişkenlerinden etkilenmektedir. O halde öğütme koşullarına göre normalize edilmiş hız sabitlerinin ortamın sağlayacağı enerji ile değişiminin kayalık özelliklerine bağlanabilme (correlation) olanağı ortaya çıkmaktadır.

f) Bu yolla ortaya çıkacak kuram ya da hesaplama yollarının birim işlemler yaklaşımı ile, çeşitli uygulama sorunlarına çözüm getireceği görülmektedir.

##### 5. YARARLANILAN KAYNAKLAR

- (1) Gilvarry, J.J., "Theory of the Distribution of Fragment Size in Comminution", Trans. AIME, (1964), vol. 229, 250.
- (2) Nijman, J., "Report of 1st European Symposium On Size Reduction", Frankfurt, 1962, British Chemical Engineering, (1962) Vol. 7, 530,
- (3) Harris, C.C., "A Study of Comminution-A Modified Logistic Growth Function as a Model of Fine Grinding", Cement, Lime and Gravel, (1963), 162.
- (4) "Bibliography of Grinding", Department of Scientific

and Industrial Research", (1958), Her Majesty's Stationary Office (London).

(5) Stern, A.L., Chem. Eng. (1962), vol. 69, 130.

(6) Harris, C.C., "The Application of Size Distributions to Multi-event Comminution Processes", Trans-AIME, (1968), vol. 241, 343.

(7) Heywood, H., "Calculation of the Specific Surface of a Powder", Proc. Inst. Mech. Eng., (1933), vol. 125., 383. Discussion, *ibid*, 417-459.

(8) Arbiter, N., and Bhrany, U.N., "Correlation of Product Size, Capacity and Power in Tumbling Mills", Trans. AIME., (1960), vol. 217, 245.

(9) Kellsall, D.F., Stewart, P.S.B., and Reid, K.J., "Confirmation of a Dynamic Model of Closed-Circuit Grinding with a Wet Ball-Mill" Trans. I.M.M. (Sept. 1968), C120.

(10) Austin, L.G., and Klimpel, R.R., "The Theory of Grinding Operations", Ind. Eng. Chem. (1964), vol. 56., 18.

(11) Freeh, E.J., Horst, W.E., and Kellner, R.C., "A Mathematical Model for Batch Grinding in a Ball Mill", Trans. AIME, (1967), vol. 238, 167.

(12) Horst, W.E., and Freeh, E.J., "Mathematical Modeling Applied to Analysis and Control of Grinding Circuits, Part I. Development of Comminution Models" and Part II. "Simulation of Closed-Circuit Grinding". AIME Annual Meeting (1970) Reprint. No. 70-B-27 and 70-B-28.

(13) Broadbent, S.R., and Callcott, T.G., "A Matrix Analysis of Processes Involving Particle Assemblies". Phil. Trans. Royal Soc. (1956), vol. A249, 99.

(14) Callcott, T.G., "Solution to Comminution Circuits", Trans. I.M.M. (1967), C1.

(15) Herbst, J.A., and Fuerstenau, D.W., "The Zero Order Production of Fine Sizes in Comminution and its Implications in Simulation", Trans. AIME. (1968), vol. 241, 538.

(16) Berlioz, L.M., and Fuerstenau, D.W., "A Test of The Charles Energy-Size Reduction Relationship", *ibid*, (1967), vol. 238, 282.

(17) Mular, A.L., "Relationship Among Mass, Energy and Size Modulus at Low Reduction Ratios", *ibid* (1962), vol. 223, 437.

(18) Mular, A.L., "Relationship Among Size Modulus, Size Ratio

and The Integral Rate at Which Fines are Produced", *ibid.*, (1962), vol. 223, 422.

(19) Brown, J.H., Mitchell, S.R., and Weissman, M., "Energy-Size Reduction Relationship for the Grinding of Quartz", *ibid.*, (1960), vol. 217, 203.

(20) Agar, G.E., "Grindability Measurements and the Determination of Energy-Size Parameters", *ibid.*, (1968), vol. 241, 384.

(21) Charles, R.J., "Energy-Size Reduction Relationships in Comminution". *Mining Engineering*, (1957), vol. 9, 80.

(22) Smith, R.W., and Lee, K.H., "A Comparison of Data From Bond Type Simulated Closed-Circuit and Batch Type Grindability Tests", *Trans. AIME* (1968), vol. 241, 91.

(23) Lin, I.J., and Mitzmager, A., "The Influence of The Environment on the Comminution of Quartz", *ibid.*, (1968), vol. 241, 412.

(24) Gaudin, A.M., "An Investigation of Crushing Phenomena", *ibid.*, (1926), vol. 73, 253.

(25) Gaudin, A.M., "Comminution as a Chemical Reaction" *Mining Engineering*, (1955), vol. 7, 561.

(26) Harris, C.C., "Batch Grinding Kinetics", *Trans. AIME*, (1968), vol. 241, 359.

(27) Taggart, A.F., (1945), *Handbook of Mineral Dressing*, John Wiley, New York.

(28) Agar, G.E., "Discussion, Relationship Among Mass, Energy and Size Modulus at Low Reduction Ratios", *Trans. AIME*, (1963), vol. 226, 134.

(29) Fuerstenau, D.W., and Cohen, A.P., "Effect of Feed Size in Comminution" *ibid.*, (1962), vol. 223, 62'nin tartışması, Bergstrom, B.H., *ibid.* (1963), vol. 226, 66.

(30) Levenspiel, O., "Chemical Reaction Engineering, An Introduction to the Design of Chemical Reactors", (1967), John Wiley, New York.

## T A R T I Ş M A

### Y.AYTEKİN :

Kinetik zamanla ilgili olduğuna göre verdiğiniz formüllerden Örneğin; Gates-Gardin Schumann formülünden herhangi bir "t" anında şartları belli bir ufalayıcı, örneğin, öğütücünün öğütme karakteristiğini belirlemek mümkün müdür?

### CEVAP :

Sayın soru sahibinin ilgisine teşekkür ederim. Önce Gates-Gaudin-Schuhmann (G-G-S) boyut dağılımı ifadesinin kinetik bir bağıntı olmadığını belirtmek gerekir. Bu bildiride, öğütme kinetiği bağıl olarak G-G-S dağılımına dayandırılmıştır. Oysa aynı şey, Rosin-Rammler-Bennett (R-R-B) ya da bir başka bağıntıya da dayandırılabilirdi. Kinetik çalışmaların uygulamaları bildiride belirtilmiştir. Soru sahibinin herhangi bir "t" anında şartları belli bir öğütücünün öğütme karakteristiği sözü ile açıkça neyi kastettiği anlaşılmamaktadır. Ancak bunu, öğütücü ürününün boyut dağılımı ve herhangi bir inceliğe indirilmiş ürün ağırlığı şeklinde yorumlayarak, şu örnekle açıklamak isterim. Sürekli çalışan ve saatte 30 ton dolomit ile beslenen 2 m Ø x 4 m boyunda bir değirmenin saatte üreteceği -200 meş malzemenin ağırlığını hesaplayalım. Bu değirmen, Berlioz ve Fuerstenau'nun (16) laboratuvar çalışmalarını yaptıkları kesikli çalışan (batch) değirmeni ile, bilya yüklemesi, bilya çapı, dönme hızı, vs. gibi özellikleri açısından geometrik ve dinamik benzerliğinin sağlandığı varsayılabilir. Bu yazarların verilerinden bilye yükü değirmen hacminin %50 sini ve bilyalar arası boşluk ise bu hacmin %40 ını oluşturduğu bilindiğinden, dolomitin yığın yoğunluğu 1.6 olarak alınırsa, değirmende herhangi bir "t" anında bulunan miktar :

$(3,14) \times (1)^2 \times (4) \times (0,5) \times (0,4) \times (1,6) = 4 \text{ ton}$   
olarak bulunur. (Besleme doldurma oranı  $t = 1.0$ )

Diğer taraftan, Arbiter ve Bhargava (8), sürekli çalışan bir bilyalı değirmenin, değirmen eksenî yönünde (lateral) ka-  
rışmalı ideal bir tıpa akışlı (plug-flow) reaktör olarak  
ele alınabileceğini göstermiştir. Bu durumda besleme mal-  
zemesinin değirmende durduğu süre, ortalama durma zamanı  
kadar yani  $4(\text{ton}) / 30(\text{ton/saat}) = 8 \text{ dakika}$  olacaktır.

Berlitz ve Fuerstenau'nun sonuçlarından yararlanarak,

$X_1 = 74 \text{ mikron } (-200 \text{ meş})$  ve  $n = 0,67$  için;

$$y_1 = 2,02 \times 10^{-3} \times (t)^{-0,77} \times (X_1) \cdot t$$

$$= 2,02 \times 10^{-3} \times (1)^{-0,77} \times (74)^{0,67} \times 8$$

$$= \% 29,2$$

bulunur. Değirmen ürününün  $\% 29,2$ 'si  $-200 \text{ meş}$  inceliğindedir. Saatte yapılan besleme 30 ton olduğundan, bir saatte üretilen  $-200 \text{ meş}$  malzemenin ağırlığı  $30 \times 0,292 = 8,75 \text{ ton}$  olacaktır.

Görüldüğü gibi bu tip hesaplamalar bir sürgülü hesap cetveli ile yeterli duyarlılıkta yapılabilmeyle birlikte (2a-2c) denklemleri ile bilgisayarlar gerektirmektedir.

GARP LİNYİTLERİ İŞLETİMESİ TUNÇBİLEK BÖLGESİ  
ANA LİNYİT DAMARININ KAZI YETENEKLERİ  
VE MEKANİZASYON OLANAKLARI 1)

Şinasi ESKİKAYA

İ.T.Ü. Maden Fakültesi, İstanbul

ÖZET

Ana linyit damarının kazı yeteneklerini tayin için çeşitli yöntemlerle çok sayıda deney ve ölçme yapılmış ve damarın "orta derecede" kazı direncine sahip olduğu anlaşılmıştır. Damar sabanlarla da kazılabilir durumda olmakla beraber, diğer jeolojik koşullar dolayısıyla "iki taraflı kazı yapabilen çift tamburlu bir kesici-yükleyici" nin daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Böyle bir uygulama, kaynak taşlarından dolayı ancak taban seviyesinde olabilir.

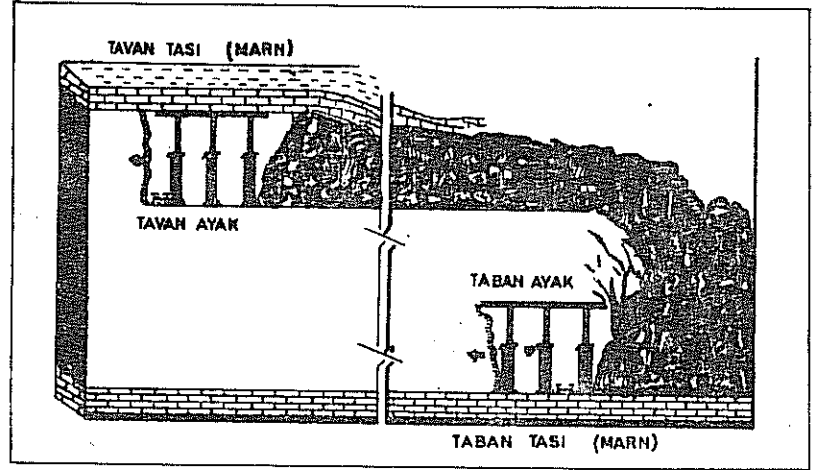
Ancak bugünkü sistemin en büyük düğüm noktası "arka kömürü" nün alınmasıdır. Bu yüzden kesici-yükleyici bir kazı makinesi ile kazıya geçmeden önce, arka kömürünün alınmasını arındaki kazıdan bağıntısız olarak gerçekleştirmek üzere, ilk aşamada özel ilâveli yürüyen tahkimatlar kullanılması daha doğru olacaktır. Esasen ocak içi koşullarda mekanize kazıya uygun olarak gerekli değişiklikler yapılmadan ve henüz hiçbir tecrübe birikimi yok iken mekanize kazının bütün aşamalarını birden uygulamaya koymanın sayısız sakıncaları vardır.

1. GİRİŞ:

G.L.İ. Tunçbilek Bölgesi yeraltı işletmesinde halen uygulanmakta olan yöntem "dönümlü uzun ayak-blok göçertme" yöntemidir. Damar iki kat halinde çalışılmakta, tavan ve tabanda ortalama 2' şer metrelik kısımlar işlenip ortadaki kömür göçertme yolu ile taban ayaklardan alınmaktadır (Şekil 1). Bir panoda iki tavan dört de taban ayak olmak üzere aynı anda altı ayak birden çalışmaktadır. Tavan ayaklarda zincirli oluk yeni haveye pnömatik silindirlerle itilirken, taban ayaklarda göçükten alınan "arka kömürü" nün yüklenebilmesi için oluk yeni açılan haveye hemen ötelenememekte, bu da zincirli oluğun her öteleme hareketi için sökülüp yeni haveye taşınmasını gerektirmektedir.

Tavan ayaklar daha fazla ilerleyebilme imkanına sahipken sistemin bir gereği olarak 25-30 m arkadan gelen taban ayakları beklemektedir. Son dört yıl içinde elde edilen en büyük yıl-

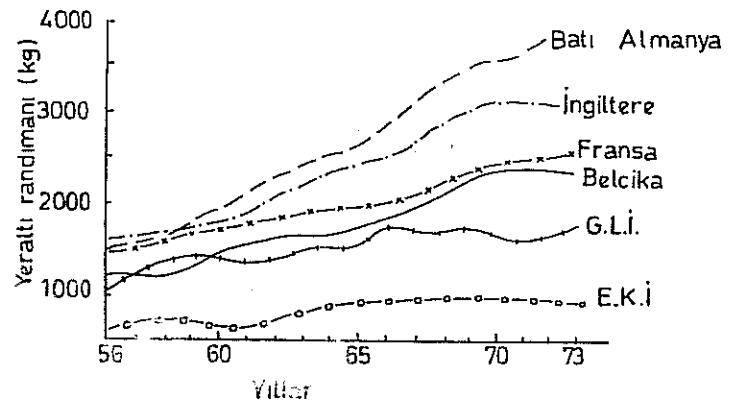
1) T.B.T.A.K. Projesi, MAG-312



Şekil 1. Tunçbilek Bölgesi Yeraltı İşletmesinde Üretim Yöntemi

lık ve aylık ilerlemeler sırasıyla 155 m ve 20 m dir[1].Tam mekanize modern ayaklarla kıyaslandığında bu rakamların oldukça düşük olduğu görülecektir.

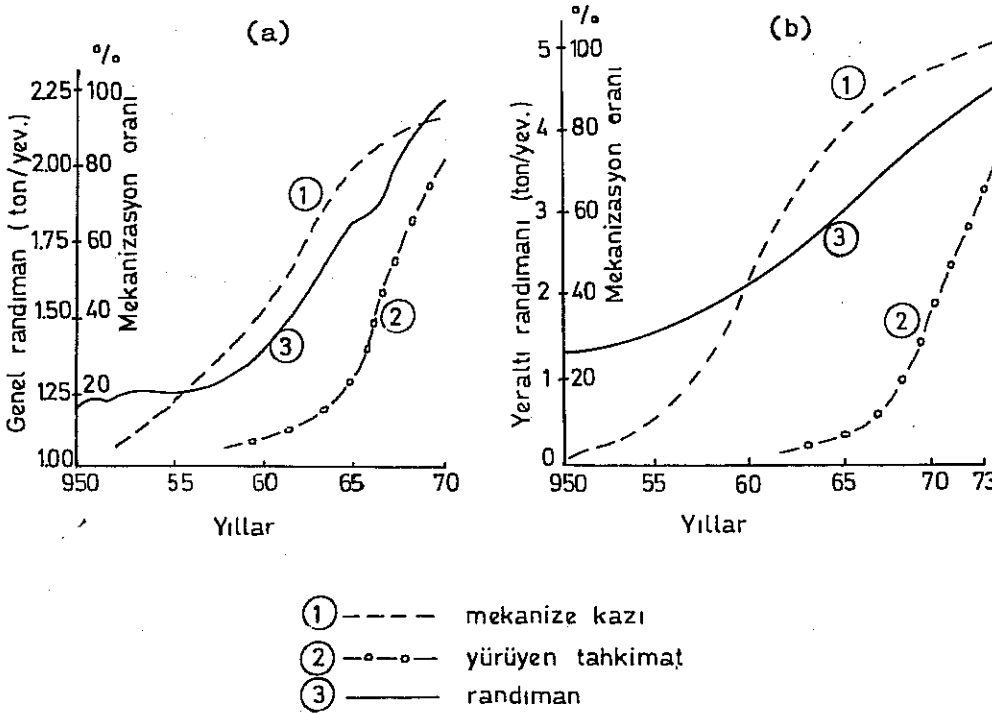
Aynı durum randımanlar için de bahis konusudur.Şekil 2 de de görüldüğü gibi,son 17 yılda Avrupa'nın kömür endüstrisine sahip bellibaşlı ülkelerinde randımanlar en az % 100 oranında



Şekil 2. Dört Avrupa Ülkesi ile G.L.İ. ve E.K.İ. ye Ait Yeraltı Randımanlarının 1956-73 Arasındaki Gelişimleri [2,3]

artarken, G.L.İ. de randıman artışı çok daha yumuşak bir seyir takibetmiştir.

Diğer ülkelerin randımanlarındaki bu büyük artışın en büyük nedeni ayaktaki kazı ve tahkimat işlerinin mekanize hale getirilmiş olmasıdır. Nitekim Batı Almanya ile İngiltere'ye ait Şekil 3 deki grafiklerde, randımanlardaki artış ile ayak mekanizasyonu arasındaki paralellik açıkça görülmektedir. Bu durum ülkemizde ve bu arada G.L.İ. Tunçbilek Bölgesinde de randımanı artırmak için mekanize kazıya geçmenin şart olduğunu ortaya koymaktadır.



a) İngiltere

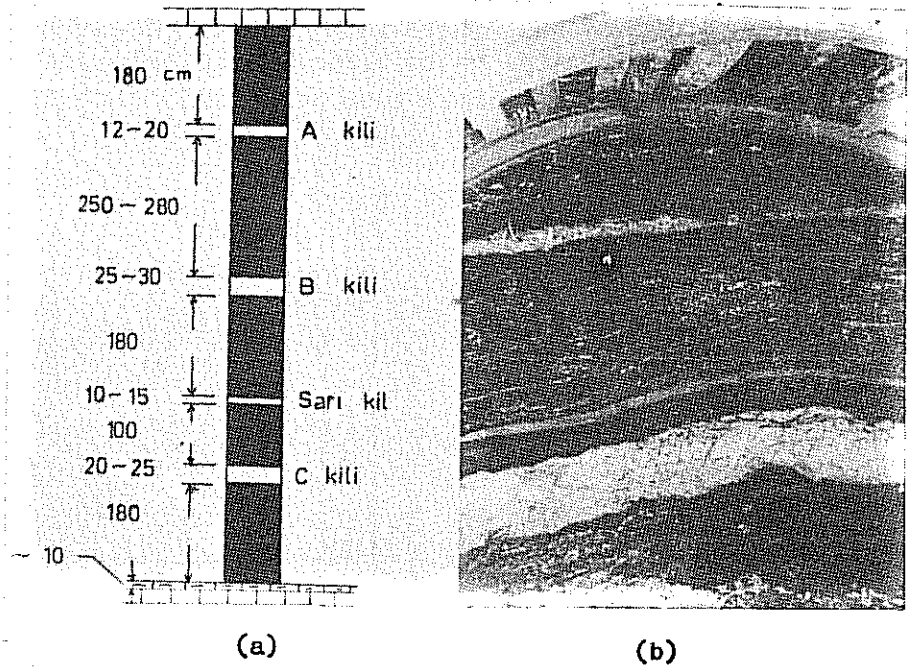
b) Batı Almanya

Şekil 3. Ayak Mekanizasyonu İle Randımanlar Arasındaki İlişkiler [4,5,6]



## 2. DAMAR YAPISI VE KAZI YETENEKLERİ:

Heterojen bir yapıya sahip olan damarda kömürün kalitesi hem yatay hem de düşey yönlerde değişmektedir. Ortalama 10 metre kalınlığındaki damarda A,B,C kili ve Sarı kil diye adlandırılan devamlı arakesmeler mevcuttur (Şekil 4). Damarın



Şekil 4. Ana Linyit Damarının Genel Stampı (a), C Kili ve Sarı Kil (b)

en ayırıcı özelliklerinden biri de, içinde bulunan ve "kaynak taşları" diye adlandırılan silis yumrularının varlığıdır. Bunlar damar içinde hem düşey hem de yatay yönlerde gelişigüzel bir dağılım içindedirler. Büyüklükleri birkaç cm den birkaç m ye kadar olabilen bu sert taşların yapıları homojen değildir. Yapılan çeşitli analizlerde kaynak taşlarının % 90 dan fazla Si O<sub>2</sub> içerdikleri anlaşılmıştır. Gerek ayaklarda fiilen yapılan uzun süreli inceleme ve gözlemlere [7,8,9] gerekse işletmedeki tecrübeli mühendis ve işçilerin beyanlarına dayanılarak, taban ayaklarda damar içinde kaynak taşına rastlanmadığı, daha doğrusu C Kilinin altında kaynak taşı bulunmadığı

sonucuna varılmıştır.

Çok sert olan bu taşları bugünkü kazı makinelerinden biri ile kesmek mümkün görülmemektedir. Bu yüzden mekanize kazının uygulanmasına en büyük engellerden biridir. Ancak, C Kilinin altında kaynak taşının bulunmaması, hiç olmazsa taban ayaklar için kaynak taşı faktörünü ortadan kaldırmaktadır.

Damarın kazıya karşı direncini ortaya çıkarmak için kullanılan yöntemlere daha önce değinilmişti [10]. Bu yüzden, burada sadece sonuçların verilmesiyle yetinilecektir.

### 2.1. Schmidt Çekici İle Yapılan Deneyler

Bu gereç ile yapılan ölçme sonuçlarına göre, damarın direncinin  $R=45$  dolaylarında olduğu söylenebilir. Gerçi çeşitli etkenlerden dolayı değişik yerlerde yapılan ölçmelerde oldukça farklı sonuçlar bulunmuştur. Ancak dinamitle gevşetme ya da üretim basıncı ve benzeri etkenlerin rol oynamadığı, damarın "bakır" denebilecek kısımlarında yapılan deneylerde, Schmidt Çekici değerleri genellikle 40-50 arasında yoğunlaşmıştır. Bu bakımdan makine ile yapılacak bir kazı için  $R=45$  şeklinde alınacak bir değer fazla yanıltıcı olmayacaktır.

### 2.2. Darbe Dayanımı Ölçme Sonuçları

Bu yöntemle yapılan çok sayıdaki deneylerin ortalaması, ana linyit damarını teşkil eden kömürler için  $DDS=62-63$  <sup>1)</sup> olmuştur.

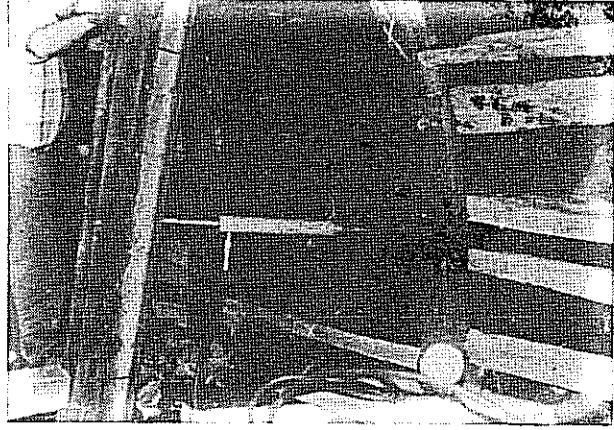
### 2.3. Düşürme Yöntemi İle Yapılan Deney Sonuçları

Bu yöntemle yapılan deney sonuçlarının ortalaması da genellikle  $F_p=23-24$  dolaylarında yoğunlaşmıştır.

### 2.4. Penetrometre İle Yapılan Ölçme Sonuçları

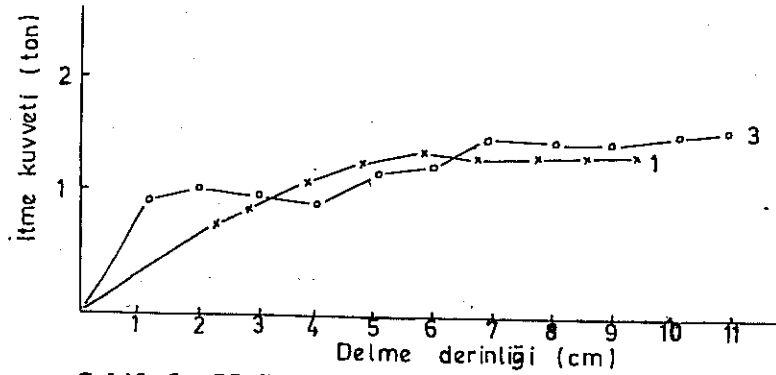
Ana parçaları yurt dışından getirtilen, geri kalan kısmı da İ.T.Ü. atölyelerinde ve Tunçbilek Bölge ve Merkez atölyelerinde yapılan bu araca ait bilgiler keza daha önce verilmişti [10]. Şekil 5 de penetrometre, 36 A Pano 203 Taban ayak başyukarısında deney anında görülmektedir. Şekil 6 ve Şekil 7 de ise, sırasıyla 35 C Pano 403 Taban ayak ve 36 A Pano 203 Tavan

<sup>1)</sup> DDS : Darbe Dayanım Sayısı (=Impact Strength Index)

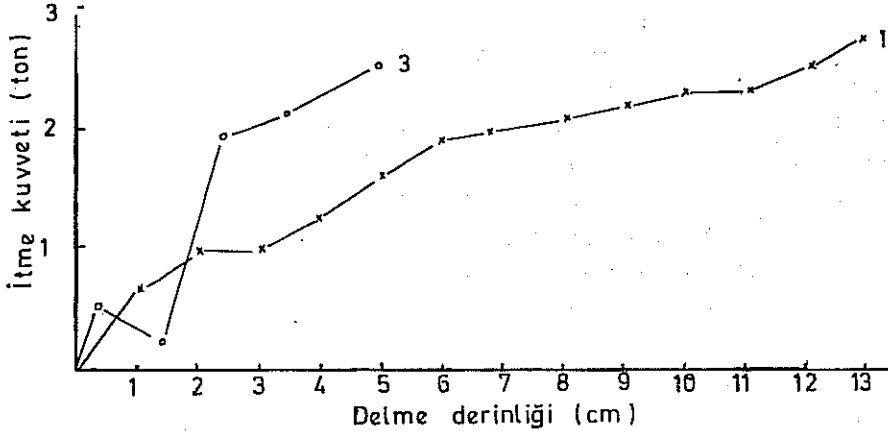


Şekil 5. Penetrometre. 36 A Pano 203 Taban Ayak Başyukarısında Deney Anında

ayak başyukarısında yapılan ölçme sonuçlarının grafikleri görülmektedir. Her iki grafik karşılaştırıldığında, faaliyet halinde olan taban ayaklardaki arının yumuşaklığı dikkati çekicidir. Bunun başlıca sebepleri arasında "dinamitlemeden dolayı meydana gelen ve damar içine kadar uzanan çatlaklar, üretim basıncı, ilerleme hızının yavaşlığından dolayı arın kömürünün ezilmesi.." gibi etkenler gösterilebilir.



Şekil 6. 35 C Pano 403 Taban Ayakta Penetrometre İle Yapılan Ölçme Sonuçlarının Grafik Olarak Gösterilmesi



Şekil 7. 36 A Pano 203 Taban Ayak Basıyukarısında Penetrometre İle Yapılan Ölçme Sonuçlarının Grafik Olarak Gösterilmesi

### 2.5. Basınç Dayanımı Ölçme Sonuçları

Bütün çabalara rağmen, kömürlerden düzgün nümune almak mümkün olmamış ve bu yüzden, kömürün basınç dayanımı hakkında hiç olmazsa bir fikir edinmiş olmak için, düzgün olmayan nümüneler kullanılmıştır. Rus araştırmacısı Prodottjakonow'un tariflediği yöntemle göre [11] yapılan deneyler sonunda, tabakalaşma düzlemine paralel ve dik yönlerdeki ortalama basınç dayanımlarının, 35 C Panosu kömürleri için sırasıyla 28 ve 86 kg/cm<sup>2</sup>, 36 A Panosu kömürleri için de 77 ve 115 kg/cm<sup>2</sup> civarında değerler aldığı görülmüştür. Ölçme yönteminin hassas olmayışından doğacak yanlışla payları da dikkate alındığında, damarı teşkil eden kömürlerin basınç dayanımı genel ortalamasının büyük bir olasılıkla 150 kg/cm<sup>2</sup> dolaylarında olduğu söylenebilir. Mamafih deneylerde, münferit de olsa 178, 180 ve bir tane de 255 kg/cm<sup>2</sup> gibi büyük basınç dayanımlarına da rastlanmıştır.

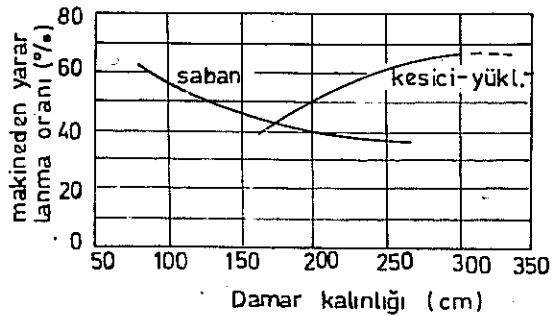
### 3. KAZI MAKİNESİ SEÇİMİ:

Buraya kadar anlatılan çeşitli ölçmelerden alınan sonuçlar ana linyit damarının "orta derecede" bir kazı direncine sahip olduğunu göstermektedir. Bu açıdan bakıldığında damarın kömür sabanları ile de kazılması mümkündür. Nitekim sabanlı kazının

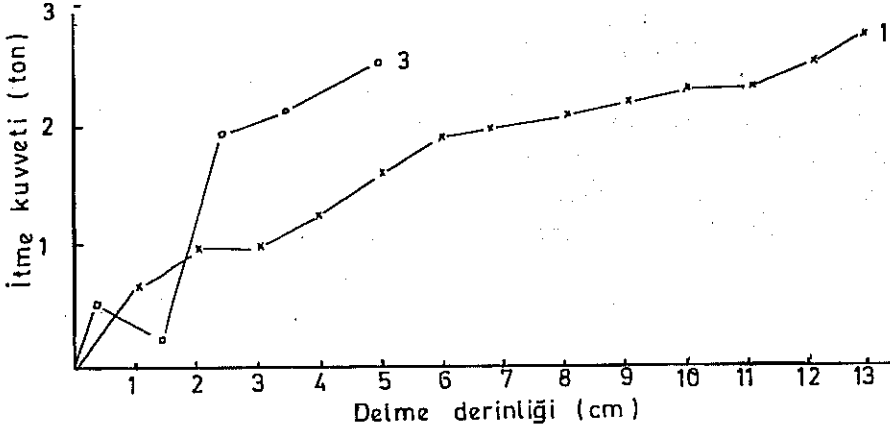
Schmidt sayısı cinsinden üst sınırı,bugünkü teknikle  $R=66$ , basınç dayanımı bakımından ise aynı sınır  $300 \text{ kg/cm}^2$  dir. Ana damara ait değerler ise  $R=45$  ve  $150 \text{ kg/cm}^2$  olup bahis konusu üst sınırların bir hayli altındadır.Hernekadar  $F_D$  gevreklik sayısına göre damar,kazı direnci bakımından sabanlı kazı bölgesinin en üst sınırında bulunuyorsa da [10] ,bu sınırlar 1960 yılının sabanlı kazı tekniğine göre tespit edilmiş olduklarından bugün artık çoktan aşılmış durumdadırlar.

Darbe dayanımı için bulunan DDS=62-63 dolaylarındaki değerler,İngiliz deney sonuçlarına göre 4. sertlik kademesine tekabül etmektedir [12].Bu kademedeki kömürler "nispeten sert" olarak nitelendiğine göre,bu bulgu diğer ölçme yöntemleri ile bulunan sonuçlarla da uyum halindedir.Bu kademe kömürlerinin İngiltere'de sabanlarla kazıldığı gözönüne alınınca,damarın "kazı direnci" bakımından sabanlı kazı uygulamasına imkan verecek bir nitelikte olduğu kesin olarak söylenebilir.

Diğer yandan makine seçimi ile ilgili diğer koşullar sabanlı kazı için pek uygun değildir.Örneğin damar kalınlığı arttıkça verimlilik kesici-yükleyiciler tarafına doğru kaymaktadır (Şekil 8).Ayrıca sabanlı kazının en büyük avantajı "damarı bütün yüksekliği boyunca kazmayıp,alttan belli bir kısmını kazması ve damarın üst kısmının tavandan ayrılarak kendiliğinden düşmesi" dir.Taban ayaklarda tavan bizzat damarın kendisidir ve damar,altı kesilse bile"normal tavan-damar" arasında olduğu gibi bir süreksizlik düzleminin yokluğu nedeni ile uzun süre kendini tutup düşmeyebilir.Bu da saban uygulama-



Şekil 8. Saban ve Kesici-Yükleyicilerin Verimlilik Yönünden Karşılaştırılması [13]



Şekil 7. 36 A Pano 203 Taban Ayak Başyukarısında Penetrometre ile Yapılan Ölçme Sonuçlarının Grafik Olarak Gösterilmesi

### 2.5. Basınç Dayanımı Ölçme Sonuçları

Bütün çabalara rağmen, kömürlerden düzgün nümune almak mümkün olmamış ve bu yüzden, kömürün basınç dayanımı hakkında hiç olmazsa bir fikir edinmiş olmak için, düzgün olmayan nümüneler kullanılmıştır. Rus araştırmacısı Prodottjakonow'un tariflediği yönteme göre [11] yapılan deneyler sonunda, tabakalaşma düzlemine paralel ve dik yönlerdeki ortalama basınç dayanımlarının, 35 C Panosu kömürleri için sırasıyla 28 ve 86 kg/cm<sup>2</sup>, 36 A Panosu kömürleri için de 77 ve 115 kg/cm<sup>2</sup> civarında değerler aldığı görülmüştür. Ölçme yönteminin hassas olmayışından doğacak yanlış payları da dikkate alındığında, damarı teşkil eden kömürlerin basınç dayanımı genel ortalamasının büyük bir olasılıkla 150 kg/cm<sup>2</sup> dolaylarında olduğu söylenebilir. Mafih deneylerde, münferit de olsa 178, 180 ve bir tane de 255 kg/cm<sup>2</sup> gibi büyük basınç dayanımlarına da rastlanmıştır.

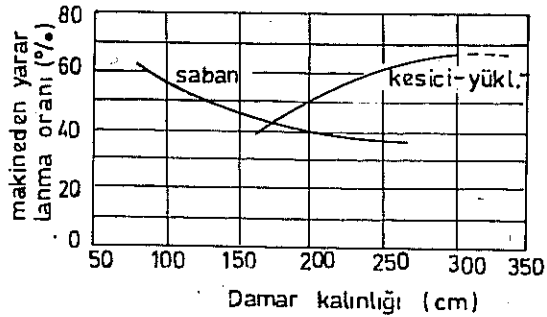
### 3. KAZI MAKİNESİ SEÇİMİ:

Buraya kadar anlatılan çeşitli ölçmelerden alınan sonuçlar ana linyit damarının "orta derecede" bir kazı direncine sahip olduğunu göstermektedir. Bu açıdan bakıldığında damarın kömür sabanları ile de kazılması mümkündür. Nitekim sabanlı kazının

Schmidt sayısı cinsinden üst sınırı,bugünkü teknikle  $R=66$ , basınç dayanımı bakımından ise aynı sınır  $300 \text{ kg/cm}^2$  dir. Ana damara ait değerler ise  $R=45$  ve  $150 \text{ kg/cm}^2$  olup bahis konusu üst sınırların bir hayli altındadır.Hernekadar  $F_D$  gevreklik sayısına göre damar,kazı direnci bakımından sabanlı kazı bölgesinin en üst sınırında bulunuyorsa da [10] ,bu sınırlar 1960 yılının sabanlı kazı tekniğine göre tespit edilmiş olduklarından bugün artık çoktan aşılmış durumdadırlar.

Darbe dayanımı için bulunan DDS=62-63 dolaylarındaki değerler,İngiliz deney sonuçlarına göre 4. sertlik kademesine tekabül etmektedir [12].Bu kademedeki kömürler "nispeten sert" olarak nitelendiğine göre,bu bulgu diğer ölçme yöntemleri ile bulunan sonuçlarla da uyum halindedir.Bu kademe kömürlerinin İngiltere'de sabanlarla kazıldığı gözönüne alınınca,damarın "kazı direnci" bakımından sabanlı kazı uygulamasına imkan verecek bir nitelikte olduğu kesin olarak söylenebilir.

Diğer yandan makine seçimi ile ilgili diğer koşullar sabanlı kazı için pek uygun değildir.Örneğin damar kalınlığı arttıkça verimlilik kesici-yükleyiciler tarafına doğru kaymaktadır (Şekil 8).Ayrıca sabanlı kazının en büyük avantajı "damarın bütün yüksekliği boyunca kazmayıp,alttan belli bir kısmını kazması ve damarın üst kısmının tavandan ayrılarak kendiliğinden düşmesi" dir.Taban ayaklarda tavan bizzat damarın kendisidir ve damar,altı kesilse bile"normal tavan-damar" arasında olduğu gibi bir süreksizlik düzleminin yokluğu nedeni ile uzun süre kendini tutup düşmeyebilir.Bu da saban uygulama-



Şekil 8. Saban ve Kesici-Yükleyicilerin Verimlilik Yönünden Karşılaştırılması [13]

masında çıkacak en büyük sorunlardan biridir.

Mamafih sabanlı kazı için en büyük mahzur, damar içinde oldukça sık rastlanan fay ve arızalardır. Bu gibi yerlerde, gereğinde taban taşı da kesilerek ayak seviyesinde değişiklik yapmak zorunluluğu vardır. Saban bu kesme işini yapamaz. Halbuki güçlü bir kesici - yükleyici esasen yumuşak olan taban taşını kolayca kesebilecek ve ayak seviyesini damar içinde tutmak hususunda çok daha etkili olacaktır.

#### 4. AYAK MEKANİZASYONU OLANAKLARI:

Tablo 1 ,halen kullanılan sistem de dahil olmak üzere, yeraltı işletmesi için uygulanabilecek bazı üretim şekillerini göstermektedir.

Tablo 1. Tunçbilek Bölgesi Yeraltı İşletmesinde Uygulanabilecek Üretim Sistemleri

İşletme Yöntemi	Kazı Yöntemi + Tahkimat		
	Tavan Ayaklar		Taban Ayaklar
İki dilim halinde	Klasik yöntem+ <sup>1)</sup> Tek direk	1	Klasik yöntem+Tek direk
		2	Klasik yöntem+Yür.tahki.
		3	Kazı makinesi+Tek direk
		4	Kazı makinesi+Yür.tahki.
Tek dilim halinde	—	5	Klasik yöntem+Tek direk
		6	Klasik yöntem+Yür.tahki.
		7	Kazı makinesi+Tek direk
		8	Kazı makinesi+Yür.tahki.

Tablodaki sistemlerden 1. sıradaki halen uygulanmaktadır. 5. sıradaki sistem de, Bölgede, bazı koşullar altında zaman zaman uygulamaya konulmuştur.

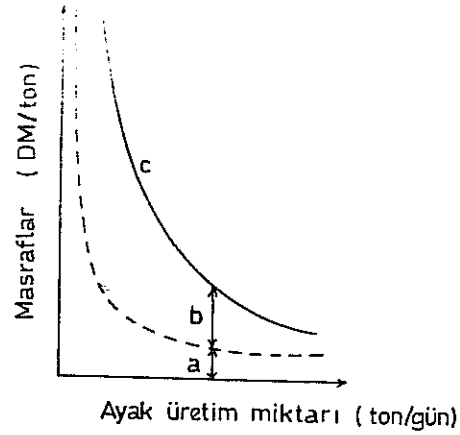
Mekanize hale getirilecek bir ayağın verimli olarak çalıştırılabilmesi için, normal şartlarda kazı makinesini yürüten tahkimat ile birlikte düşünmek gerekir. Ancak ana damarın

<sup>1)</sup> Klasik yöntem: patlayıcı madde ve martopikörlerle kazı, kürekle yükleme



kendine özgü özelliği, ayak mekanizasyonu için yürüyen tahkimata kazı makinesinden daha fazla önem ve öncelik kazandırmaktadır. Çünkü halen uygulanmakta olan şekli ile bile, sistemin en hassas noktası "arka kömürünün alınması" dır. "Arın kazısı ile arka kömürünün alınmasını birbirine bağımlı olmak tan kurtarmak, zincirli oluğun yeni haveye sökülmeden ötelenmesini temin etmek ve arka kömürü alınırken tavanı etkili bir biçimde tutabilmek" için herşeyden önce, bazı özel ilaveler yapılmış yürüyen tahkimata ihtiyaç vardır. Dolayısıyla, bugünkü koşullar altında 3. ve 7. sıradaki sistemleri de düşünmemek gerekir.

Ayak verimi bakımından ideal olan 4. ve 8. sıradaki sistemler, yani "kazı makinesi+yürüyen tahkimat" ın birlikte kullanılması da Bölge için başlangıçta en uygun çözüm şekli değildir. Şekil 9 da, ton başına düşen masrafların ayaktaki günlük üretim miktarına bağlı olarak ne kadar kuvvetle değiştiği görülmektedir. Üretim miktarı belli bir sınırın üzerine çıkamaz-



Şekil 9. Günlük Üretime Bağlı olarak Masrafların Dağılışı [14]

sa ton başına isabet eden masraflar çok yüksek olacaktır. Kalınlığı 1.5 m ve uzunluğu da 200 m olan tam mekanize bir ayağın mekanik donanımının Batı Almanya'daki günlük kira bedeli 9000 DM civarındadır. Aynı donanımın ülkemize en iyi tahminlerle iki katı bir fiyata malolacağı düşünülürse, kira bedeli yak-

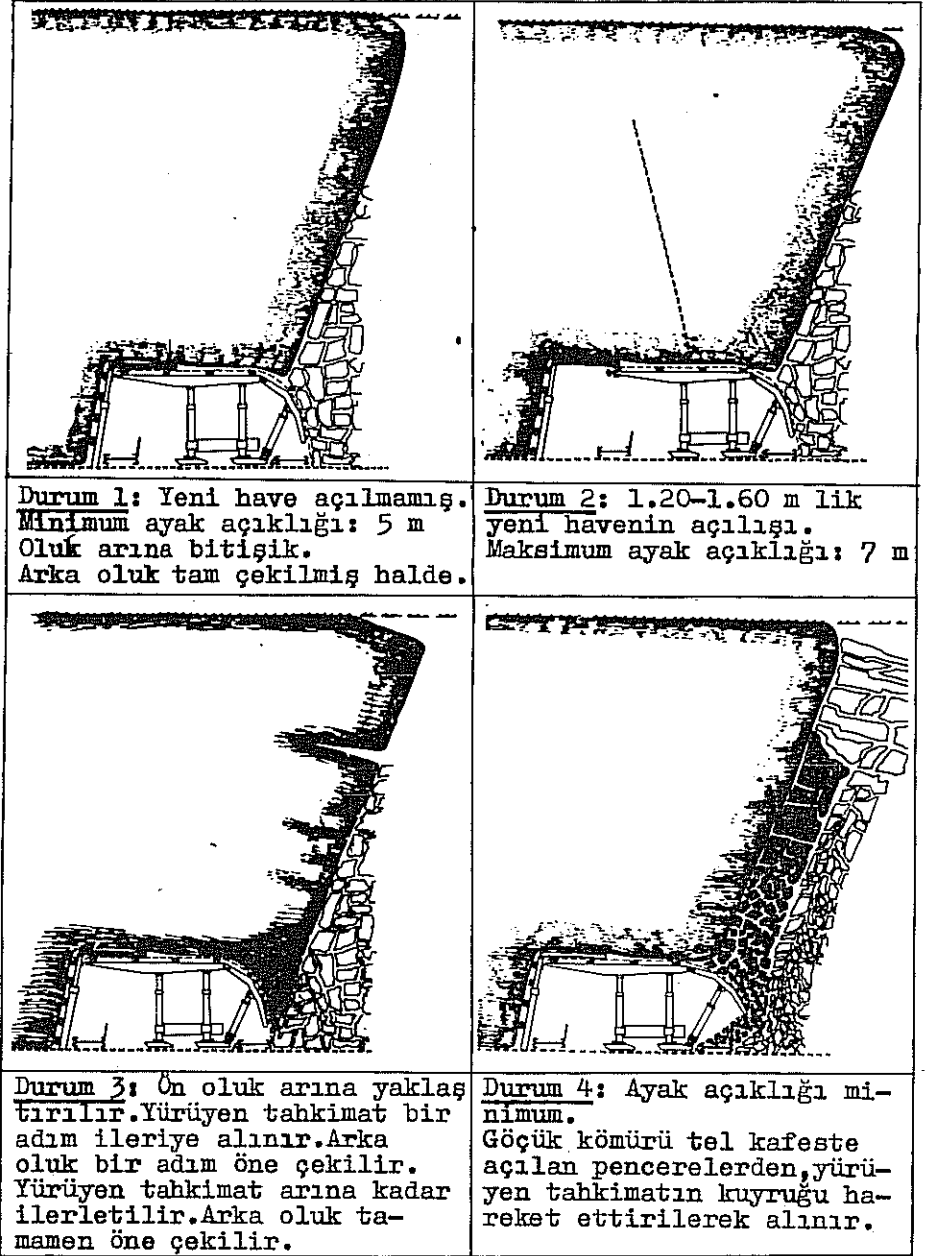
laşık olarak 108.000 TL olacak demektir.Dolayısıyla üretimsiz geçirilecek hergün 108.000 TL,her vardiye 54.000 TL ve her dakika 140 TL kayıp anlamına gelecektir.Ülkemiz kömür endüstrisinde yüksek düzeydeki teknik elemanlardan işçisine kadar bütün personelde mekanize kazı ile ilgili henüz hiçbir tecrübe birikimi yoktur.Kaldıki ana damar oldukça arızalıdır ve sorunları Avrupa ülkelerinin normal bir şekilde çalışan mekanize ayaklarına nispetle çok daha büyük ve çeşitli olacaktır.Bu ve sayılabilecek başka teknik birçok diğer sebeplerden dolayı Bölge için başlangıçta tam mekanize kazıya geçmek mahzurludur.

Bu durumda geriye,arındaki kazı sistemini klasik şekli ile muhafaza ederek özel ilâveli yürüyen tahkimatın kullanılabileceği 2. ve 6. sıradaki sistemler kalmaktadır.

Arka kömürünün alınmasını arın kazısına bağımlı olmaktan kurtaran özel ilâveli tahkimat Fransa'da Darcy ve Blanzzy ocaklarında başarı ile kullanılmaktadır [15,16] .Şekil 10 da tek dilim halinde alınan 10 m kalınlığındaki damarın çalışılmasında dört ayrı safha görülmektedir.Sistemin karakteristik iki özelliği "arka kömürünün alınması için ayrı bir oluğun mevcudiyeti ve yürüyen tahkimatın arkasında,arka kömürünün düzenli olduğu kadar efektif olarak da alınmasını sağlayan bir kuyruğunun bulunması" dır.Kuyruk bir hidrolik silindir vasıtasıyla aşağı-yukarı hareket etmekte ve göçük kömürünü hareketlendirerek onun oluğa akışını sağlamaktadır(Şekil 11).Damarın kırılıp göçmesini temin için damar içine,tavana doğru delik delinip dinamitlenmektedir.Kullanılan özel ilâveli yürüyen tahkimatın nitelikleri Tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 2. Özel İlâveli Yürüyen Tahkimatın Nitelikleri [17]

Tipi	Westfalia K <sub>2</sub>
Asgari yüksekliği (cm)	166
Azami yüksekliği (cm)	256 (276)
Genişliği (cm)	120
Sarma uzunluğu (cm)	350
Toplam ağırlık (ton)	4.32
İlerleme adımı (cm)	62
Hidrolik basınç (bar)	320
Bir ünitadaki direk adedi	4
Bir direğin alabileceği yük (ton)	50



Şekil 10. Fransa'nın Darcy Kömür Ocağında, Özel İlaveli Yürüyen Tahkimatla Kalın Bir Damarın Altın Tek Dilim Halinde Alınması [16]

Bu yürüyen tahkimat sisteminin Tunçbilek Bölgesindeki ayaklara uygulanması ile kazanılacak yararlar büyüktür. 300 metre genişliğindeki panoların, taban seviyesinde teşkil edilecek 150' şer m lik iki ayak ile tek dilim halinde çalışılması sonucu, pano içinde bugünkü sisteme göre mevcut 8 gale-riden sadece 3 üne ihtiyaç olacaktır. Ayrıca tavan ayakları tabana bağlayan çok sayıda bür ve desandriler de ortadan kalkacaktır. Keza tavan ayaklarda ve tavan ayak yollarında kullanılmakta olan donanımlar, bu arada işçi ve teknik eleman bakımından büyük bir tasarruf temin edilmiş olacak, organizasyon ve nezaret de kolaylaşacaktır.



Şekil 11. Arka Kömürünün Alınması. Şekilde yürüyen tahkimatın kuyruğu ve tel kafeste kömür çekmek için açılan pencere de görülmektedir.

Sistemin Tunçbilek Bölgesine uygulanmak istenmesi halinde ilk ağızda karşılaşılabilecek sorular şunlardır:

- Tek dilim halinde çalışıldığı zaman tavan kömürü göçer mi?
- Faylı bölgelerde yürüyen tahkimat kullanılabilecek midir?
- Yürüyen tahkimatın ayak içine kadar taşınmasındaki zorluklar
- Pano büyüklükleri yürüyen tahkimata yapılan yatırımı karşılayacak ölçüde midir?

Kısaca cevaplamak gerekirse, tavan kömürünün dinamitle atılması halinde (Şekil 10, Durum 2), kesin olarak iddia edi-

lememekle beraber, damarın tavan taşından ayrılarak göçmesi muhtemeldir. Fransa'da iyi sonuç veren bir uygulamanın ana linyit damarında başarılabilmesi için görünürde hiçbir sebep yoktur ve tecrübe ile aksi sabit olmadıkça müspet yönde düşünmek gerekir. Bütün bunlara rağmen tek dilimli sistem başarılabilir, o zaman iki taban iki de tavan ayak olmak üzere iki dilimli çalışmaya geçilebilir (Tablo 1, 2. sıradaki sistem). Tavan ayak ve galerilerinin yeniden teşkiline mukabil, bugünkü sisteme göre elde edilecek avantajlar "taban ayak sayısının ikiye inmiş olması, vardiyelerin periyodik hale gelmesi, daha hızlı üretim ve göçük kömürünün alınmasındaki kayıpların azaltılması" gibi hususlar olacaktır.

Faylı bölgelerde, ayağın damar içinde yeniden seviyeye sokulmasındaki geçişleri yumuşak tutmak suretiyle yürüyen tahkimatın kullanılması mümkündür.

En büyük sorunlardan biri, tahkimat ünitelerinin ayağa naklidir. Halen mevcut pano galerilerinin kesitleri böyle bir nakliye için uygun değildir. Mamafih panoyu ortadan bölen nakliye galerisini kullanmak suretiyle bu sorun kısmen çözümlenebilir. Bant tesisini kurmadan önce galeride teşkil edilecek bir monoray, ünitelerin naklinde büyük bir kolaylık sağlayacaktır.

Pano büyüklüğü sorunu, bir bakıma sistemin ekonomik olup olmama sorunudur. Gene Batı Almanya'dan 200 m uzunluğundaki (damar kalınlığı 1.5 m) tam mekanize bir ayak örnek olarak alınacak olursa, ayaktaki mekanik donanımın kurulup sökülmesi ve taşınması için gereken masraflar, 1974 fiyatlarına göre 800.000 DM (yaklaşık 4.8 milyon TL) tutmaktadır [14]. Sökme ve taşıma işinde tam bir tecrübe birikiminin olduğu, keza başta monoray olmak üzere hertürlü nakil kolaylığının bulunduğu bir ülkedeki bu miktarın, bizim şartlarımızda çok daha büyük değerlere ulaşması muhtemeldir. Dolayısıyla teşkil edilecek pano boylarının büyük olması gerekir ve Tunçbilek Bölgesi için 700-800 metrelik panoların teşkili imkân dahilindedir.

##### 5. SONUÇ:

Bölgede, bilhassa damarın daha derine giden kısımlarında er veya geç mutlaka ayak mekanizasyonuna gidilecektir. Böyle bir mekanizasyonun ilk aşamasına şimdiden başlayıp, bir yandan

ilerisi için çok önemli olan "tecrübe birikimi" ni sağlamak diğer yandan da üretim hızını ve randımanları artırmak için, öncelikle arka kömürünün alınmasındaki sorunları çözmek gerekir. Bu maksatla herşeyden önce bir tecrübe panosu teşkil edilmeli ve bu panoda özel ilaveli yürüyen tahkimat, tek ve iki dilimli çalışma şekilleriyle denenerek en iyi sonuç veren sistemin uygulamasına geçilmelidir.

#### TEŞEKKÜR

Başta bu tebliğe konu olan araştırmayı destekleyen T.B.T. A.K. olmak üzere G.L.İ. Müessese Müdürlüğüne, Tunçbilek Bölgesinde yaptığım inceleme ve deneyler sırasında her türlü yardım ve kolaylığı gösteren Bölge Müdürü sayın Akın ÖZÜTOPÇU ile Bölge Müdür yardımcısı sayın Ertürk OKYAY'a ve ilgilerini esirgemeyen diğer bütün personele teşekkürü bir borç bilirim.

#### REFERANSLAR

- [1]. G.L.İ. Tunçbilek Bölgesi Arşivi
- [2]. Türkiye Kömürleri İşletmesi, 50. Yıl Kitabı, 1973
- [3]. Posner, E. : Der britische Steinkohlenbergbau im west-europäischen Vergleich, Glückauf 109 (1973) Nr.11, S.585/593
- [4]. Ereğli Kömürleri İşletmesi, İstatistik Yıllığı, 1973
- [5]. Reintges, H. : Energiewirtschaftliche perspectiven aus der Sicht des deutschen Steinkohlenbergbaus, Glückauf 110 (1974), Nr.8, S.293/296
- [6]. Weekes, P.G. : Technology and Maintaining Continuous Prosperity up to 1975, The Mining Engineer, 112(1972), December, S.113/124
- [7]. Uyanık, T. : G.L.İ. Tunçbilek Bölgesinde Kaynak Taşlarının İncelenmesi, Diploma Travayı, 1974, İ.T.Ü. Maden Fak.
- [8]. Demiröz, T. : G.L.İ. Tunçbilek Bölgesi Ana Linyit Damarında, Halen Çalışılmakta Olan Panonun 400 Tavan Ayağında Kaynak Taşlarının Dağılım Etüdü, Bitirme Ödevi, 1975, İ.T.Ü. Maden Fakültesi.
- [9]. Kumkumoğlu, S. : G.L.İ. Tunçbilek Bölgesi Kaynak Taşları Dağılım Etüdü, Bitirme Ödevi, 1975, İ.T.Ü. Maden Fakültesi
- [10]. Eskikaya, Ş. : G.L.İ. Tunçbilek Bölgesi Ana Linyit Damarının Mekanik Kazı Bakımından İncelenmesi, T.B.T.A.K. IV. Bilim Kongresi, 1973, Ankara

- [11] . Prodottjakonow, M.M. : Neu Verfahren zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der Gesteine im Bergbau, Bergba-Institut der sowjetischen Akademie der Wissenschaften, Moskova
- [12] . Collinson, S. : Experiences with conveyor Mounted Trepanners in Thin Seams at North Gawbar Colliery, The Mining Engineer, 114 (1974), March, S. 359/370
- [13] . Ostermann, W. : Hobeln oder Schraemen?, Glückauf 110(1974) Nr.7, S. 249/255
- [14] . Kundel, H. : Handbuch der Mechanisierung der Kohlenengewinnung, Verlag Glückauf GmbH, Essen, 1974
- [15] . Charbonnage de France : Introduction du Soutenement merchant en taille a soutirage dans la methode des tranches horizontales aux Houilleres de la Loire, Revue de l'Industrie Minerale, 52 (1970), Nr.7, S. 471/489
- [16] . Charbonnage de France : Taille a Soutirage Integral Au Siege DARCY des Houilleres de BLANZY, Charbonnage de France yayınlarından, B 49, S. 55/73
- [17] . Westfalia Lünen Kataloğu : Panzer - Ausbau, 2-Rahmen Gossann Typ K<sub>2</sub>

TAŞLARIN LİTOLOJİK BİLEŞİMİ VE SÜREKSİZLİKLERİ İLE  
MEKANİK PARAMETRELERİ ARASINDAKİ İLİŞKİLER

ERDOĞAN YÜZER

İ.T.Ü. Maden Fakültesi, İstanbul

ÖZET

Bu çalışmada, cins, kristal boyutu, kenetlenme ve ayrışma derecesi, kısaca litolojik özelliklerle, çeşitli yapısal süreksizlikler açısından farklılık gösteren yönlü taş numuneleri üzerinde yapılan deneysel araştırma sonuçları yorumlanmıştır.

Litolojik özelliklerinin tümünün taşların mekanik davranışı üzerinde etkili olduğu, özellikle yapısal süreksizliklerin mekanik parametreleri yakından kontrol ettiği sonucuna varılmış ve bu etkinin sayısal olarak belirtilmesine çalışılmıştır.

1- GİRİŞ

Taşlar jeolojik kökenlerine bağlı olarak çeşitli litolojik özelliklere sahip bulunmaktadır. Taşları oluşturan tane veya kristallerin cinsi, bileşimi, şekli, boyutu, çimentolanma veya kenetlenme derecesi bu özellikler arasında gelmektedir. Bunların dışında taşların oluşları sırasında veya daha sonra kazandıkları mikro ve makro süreksizliklerle, çeşitli derecelerde ayrışmaya uğramaları da, taşlara ayrı bir özellik kazandırmaktadır. Bu özelliklerin etkisi oranında taşlar, homojen ve izotrop bir ortam olmaktan uzaklaşmaktadır.

Bu araştırma, Türkiye'nin çeşitli yerlerinden getirilen ve inşaat amaçları için kullanılan taşlar üzerinde sürdürülmüştür. Jeolojik inceleme ile yönlü arazi numunesi alınan taşlarda, yönlü laboratuvar numunelerinin hazırlanması, mikroskopik inceleme ve çeşitli mekanik özellikleri saptayan deneylerin yapılması sırası izlenmiştir. İ.T.Ü. Araştırma İşleri Miteveli Heyetinin desteği ile yürütülen bu araştırma ile, Türkiye'nin inşaat taşlarından bir bölümünün önemli mekanik özellikleri ve bunların yönlere göre değişimi saptanmış, ülkemizin taşları üzerinde, deneysel kaya mekaniği uygulaması yolunda bir adım atılmıştır.

2- ARAŞTIRMA YÖNTEMİ

2. 1- Arazi Çalışmaları

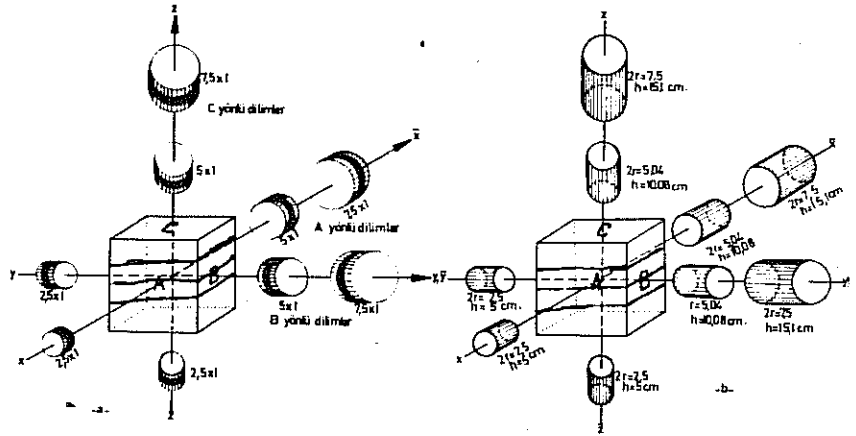
Araştırmada kullanılan numunelerin tortul, magmatik, metamorfik kökenli ve inşaat işlerinde yararlanılan taşlardan seçilmesine dikkat edilmiştir. Ayrıca seçilen taşların farklı cinsten yapısal süreksizlikleri bulundurmasına da özen gösterilmiştir. Bu amaçla tortul taşlardan, marnlı kalker (Gaziantep), grovak (İstanbul) ve traverten (Bolu); magmatik taşlardan, volkanik tüf (Kayseri); metamorfik taşlardan mermer, dolomitik mermer ve gnays (Marmara Adası) kullanılmıştır.



Deneyde kullanılan numunelerin alındığı yerlerde önce jeolojik incelemeler yapılarak taşların oluşturma sırasında ve daha sonra kazandıkları makro süreksizlikleri yerinde saptanmıştır. Yerinde tabakalaşma veya foliasyon yüzeyleri işaretlenmiş yönlü numuneler alınarak, laboratuvara getirilmiştir.

## 2. 2- Laboratuvarda Yönlü Numune Hazırlanması

Araziden süreksizliklere göre alınan yönlü numunelerden, bu yönlerle dik ve paralel doğrultuda silindirik ve dilim şeklinde numuneler hazırlanmıştır (Şekil. 1).



Şekil. 1- Araziden alınan numunelerden taşlardaki çeşitli süreksizliklere göre yönlü laboratuvar numunelerinin hazırlanışı ve yüzeylerin işaretlenmesi.

## 2. 3- Mikroskopik İnceleme

Taşların mikro yapısındaki süreksizliklerin izlenmesi için, hazırlanan ince kesitler, 32 ve 64 kez büyütme polarizan mikroskopta incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda tane ve kristallerin şekilleri, kenetlenme ve çimentolanma derecesi, boyutların değişim sınırları, dilinim, ikizlik, fissür gibi mikrosüreksizlikler saptanmıştır.

## 2. 4- Deneyler

Birim hacim ağırlığı, porozite, su emme gibi, süreksizliklerle dolaylı olarak ilgili fiziksel özellikleri saptanan numuneler üzerinde tek ve üç eksenli basınç direnci, indirekt çekme direnci, çatlak gelişimi, ultrasonik hız ölçümü deneyleri yapılmıştır.

Tek eksenli basınç dirençlerinin tayininde 200 ton kapasiteli hidrolik prestan yararlanılmıştır. Üç eksenli basınç deneyleri için 700 kg/cm<sup>2</sup>'ye kadar çevre basıncı uygulayabilen HOEK hücresi, hidrolik pompa ve basınç düzenleyicisi kullanılmıştır. Çatlak gelişimi deneyinde, karşılıklı iki küresel başlıkla nokta yük verebilen bir el presi, ultrases hız ölçümü için de kuvars kristalli dinamik okkültör kullanılmıştır.

### 3- KULLANILAN TAŞLARIN FİZİKSEL ÖZELİKLERİ

Araştırmada kullanılan taşlarda T.S. 699'a göre yapılan deneyler sonucu elde edilen fiziksel özellikler aşağıda tablo halinde verilmiştir. (Tablo. 1). Bu tabloda görüldüğü gibi, taşların birim hacim ağırlığı arttıkça porozite ve su emmeleri azalmaktadır.

Tablo. 1-Araştırmada Kullanılan Taşların Fiziksel Özellikleri

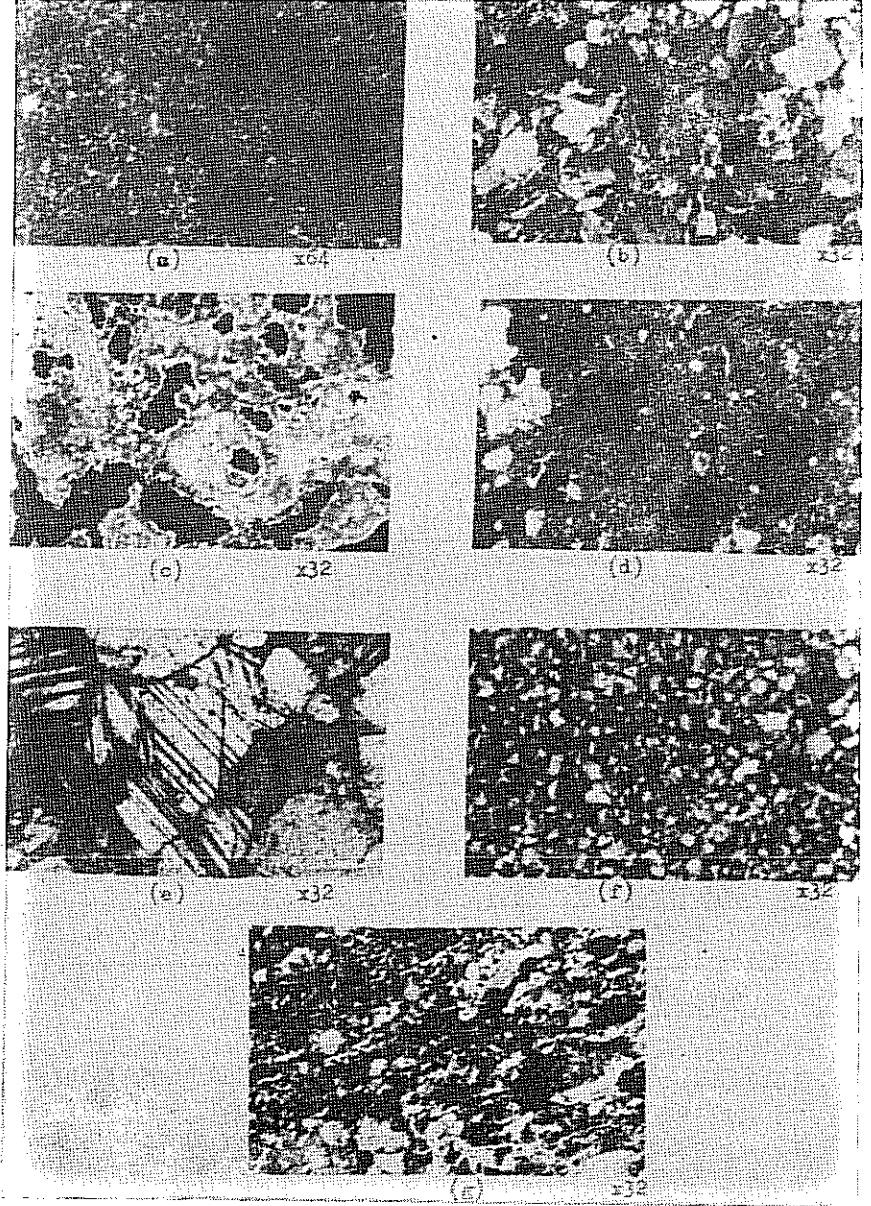
Taş Cinsi ve Alındığı Yer	Birim Hacim Ağırlığı (gr/cm <sup>3</sup> )	Porozite (%)	Su Emme (%)	
			Ağırlıkça	Hacimce
Marnlı Kalker (Gaziantep)	1.67	8.3	20.05	33.42
İri taneli Grovak (İstanbul)	2.66	1.64	1.36	3.63
İnce Taneli Grovak (İstanbul)	2.68	0.44	0.28	0.76
Yoğun Traverten (Göynük-Bolu)	2.47	5.35	2.34	5.34
Gözenekli Traverten (Göynük-Bolu)	2.28	6.35	2.57	6.35
Volkanik tüf (Kayseri)	1.80	6.7	11.2	16.66
Mermer (Marmara Adası)	2.70	0.7	0.060	0.163
Dolomitik Mermer (Marmara Adası)	2.81	1.1	0.104	0.334
Gnays (Marmara Adası)	2.78	0.23	0.14	0.20

### 4- KULLANILAN TAŞLARIN LİTOLOJİK ÖZELİKLERİ

Araştırmada kullanılan taşların litolojik özellikleri arazide ve laboratuvarında yapılan incelemeler sonucu saptanmıştır. Aşağıda litolojik özellikleri kısaca belirtilen taşların tane veya kristal boyutları, çimentolanma ve kenetlenme dereceleri ile mekanik özellikleri üzerinde etkili olan diğer süreksizlik türleri (Tablo.2) gösterilmiştir.

#### 4. 1- Marnlı Kalker

Gaziantep kuzey doğusundaki ocaklardan getirilen bu numune birkaç mikron boyutunda CaCO<sub>3</sub> ve kil tanelerinden oluşan homojen ve izotrop bir taştır. Çok seyrek olarak, kristal halinde kalsitlere rastlanır. CaCO<sub>3</sub> ve kil taneleri, mikron boyutundaki dandirik boşluklarla birbirinden ayrılmıştır (Şekil. 2 a).



Şekil.2- Araştırmada kullanılan taşların mikroskopta görünüşü.

- (a) Marnlı kalker (b) Grovak (c) Traverten  
 (d) Volkanik tuf (e) Mermer (f) Dolomitik mermer  
 (g) Gnays.

Tablo. 2- Araştırmada Kullanılan Taşların Litolojik Özellikleri

Taşın Cinsi	Tane veya kristal boyutu (mm.)	Çimentolanma veya kenetlenme derecesi	Taşın yapısında görülen süreksizlik türleri
Marnlı Kalker	$<10^{-5}$	Zayıf	Fissür, tane sınırı
İri taneli Grovak	0.04-0.78	Zayıf	Tabakalaşma düzlemi, fissür, tane sınırı.
İnce taneli Grovak	0.02-0.1	İyi	Tabakalaşma düzlemi, fissür, tane sınırı.
Traverten	-	Zayıf	Tabakalaşma düzlemi, çatlak, fissür boşluk, dilinim.
Volkanik tuf	0.01-1.1	Zayıf	Fissür, kristaller arası boşluk, dilinim.
Mermer	0.8-3	Çok iyi	Foliasyon, fissür, kristal sınırı, dilinim ve ikizlilik düzlemleri.
Dolomitik Mermer	$5-15 \times 10^{-5}$	iyi	Foliasyon, fissür, kristal sınırı dilinim ve ikizlik düzlemleri
Gnays	0.02-2.9	iyi	Foliasyon, fissür, kristal sınırı dilinim ve ikizlik düzlemleri

#### 4. 2- Grovak

İstanbul-Baltalımanı güneyinden alınan grovak numunelerinin bir kısmı 0.04-0.78 mm., bir kısmı da 0.02-0.1 mm. boyutlu tanelerden oluşmuştur. Kuvars, muskovit, biyotit, plajyoklaz-ortoz ve manyetit tanelerinin iri olanları zayıf, ince olanları iyi derecede kalkerli, killi bir çimento ile bağlanmıştır (Şekil. 2 b).

#### 4. 4- Volkanik Tuf

Kayseri civarında yapı taşı olarak kullanılan volkanik tuf numuneleri, kristalleri oldukça homojen dağılmış yüzey magmatik kültelerini temsil etmeleri açısından seçilmiştir. Camsı bir hamur içinde 0.01-1.1 mm. boyutlu zayıf bağlanmış feldispat, kuvars, biyotit kristalleri ile limonitleşmiş demir bulunmaktadır. (Şekil. 2 d).

#### 4. 3- Traverten

Bolu- Göynük dolayındaki traverten numuneleri, izole edilmiş boşluklar şeklindeki süreksizliklerin etkilerini araştırmak amacı ile seçilmiştir. Ortalama 3.5 x 1.3 mm. boyutundaki boşlukların pek azı birbirleri ile ilişkilidir. Boşluk ve 0.02-0.8 mm. kalınlıktaki fissür aralıkları bazen aragonit ve kalsit, ender olarak da kil dolguludur. (Şekil. 2 c).

#### 4. 5- Mermer

Tarihsel devirlerden günümüze kadar, ülkemizde çeşitli amaçlarla kullanılan taş cinsi olarak Marmara Adası mermerleri, özellikle seçilmiştir. Aynı zamanda mermerlerin metamorfizmaları sırasında kazandıkları anizotropik yapıları da bu seçimde etkili olmuştur. Çok iyi kenetlenmiş, ortalama 0.8-3 mm. boyutlu kalsit kristalleri arasında, bazen 200-400 mikron boyutlu küçük kristaller de bulunmaktadır (Şekil. 2 e).

#### 4. 6- Dolomitik Mermer

Marmara Adası kuzey batısından alınan bu numuneler, ince kristalli oldukça homojen ve izotrop bir taş cinsini belirlemektedir. 40-150 mikron arasında değişen, yuvarlak kristaller arasındaki kenetlenme, mermerlerdeki kadar ileri derecede değildir (Şekil. 2 f).

#### 4. 7- Gnays

Bu numune de, Marmara Adası kuzeyinden alınmıştır. Metamorfizma sırasında belirli bir yönelim kazanan kuvars, plajioklas, ortoklas, biyotit ve hornblend minerallerinin boyutları 0.02-2.9 mm. arasında değişmektedir. Özellikle kuvars kristalleri arasındaki yönelim ile kazanılan anizotropi çok açıktır. Kristaller arasındaki kenetlenme oldukça iyidir. (Şekil. 2 g).

#### 5- ARAŞTIRILAN MEKANİK ÖZELİKLER

Daha önce litolojik ve fiziksel özellikleri saptanan taş numunelerinin önemli direnç ve deformasyon özellikleri, bazıları standartlarla belirtilen, bazıları da özel olarak uygulanan deney koşulları altında bulunmuştur. Elde edilen sonuçlarla litolojik özellikler karşılaştırılarak, çeşitli özellikler üzerinde litolojinin etkisi sayısal olarak saptanmıştır.

Bu yazıda, araştırılan mekanik parametrelerden sadece basınç direnci, çekme direnci, kesme direnci, nokta yük altında çatlak gelişimi, üzerinde durulacaktır.

#### 5. 1- Basınç Direnci

Basınç direnci, tek eksenli ve üç eksenli basınç deneyleri ile araştırılmıştır. Deneylerde 1 inç çapında, 2 inç boyunda yönlü numuneler kullanılmıştır.

Üç eksenli basınç deneyinde 600 kg/cm<sup>2</sup>'ye kadar yükseltilecek çevre basınçları uygulanmıştır. Üç eksenli basınç deneyi, ile taşların basınç dirençlerinin yanı sıra, kohezyon, iç sürtünme açısı gibi içsel parametreleri ile kesme direnci ve kırılma açıları da bulunmuştur. (Tablo. 3).

Tablo-3: Çeşitli Taşların Basınç, Çekme ve Kesme Dirençleri ile Kohesyon İç Sürtünme Açısı ve Kırılma Açılırları.

Taş Türü	Numune Yönü	Tek Eksenli Basınç Direnci (kg/cm <sup>2</sup> )	Üç Eksenli Basınç Direnci (kg/cm <sup>2</sup> ) (1)		Çekme Direnci (kg/cm <sup>2</sup> )	Kesme Direnci (kg/cm <sup>2</sup> )		Kohesyon (kg/cm <sup>2</sup> )	İç Sürtünme Açısı (°)	(2) (°)
			200	400		200	400			
Marmar Kalker	C	100	155	180	250	18	62	84	100	19
	B	100	140	180	210	18	67	93	120	22
İri Taneli Grçvak	C	350	1875	2350	3125	58	360	618	1030	75
	B	200	1750	2175	2750	21	490	680	980	75
İnce Taneli Grçvak	C	1450	2975	4125	4950	143	840	1280	1680	150
	B	1370	2875	3980	4875	124	800	1230	2405	150
Yoğun Traverten	C	625	2200	2800	3700	22	495	1195	1430	75
	B	605	2075	2325	3200	10	480	940	1340	75
Gözenekli Traverten	C	350	1450	1850	2250	42	525	650	990	60
	B	300	1175	1775	2200	12	340	590	790	60
Volkanik Taş	C	210	410	-	710	14	135	-	220	35
	B	120	300	-	620	13	85	-	210	35
Mermer	C	1100	2875	3000	4375	87	980	1190	1660	100
	B	1080	2650	2875	3325	57	690	1020	1390	100
Dolomitik Mermer	C	1125	2775	3800	4800	68	820	1320	1910	100
	B	1025	2650	3300	4100	48	710	1290	1680	90
Granit	C	2310	4100	5375	5975	51	1040	1720	3110	175
	B	1920	3975	4950	5500	29	820	1210	2380	175

(1) - Çevre basınçları marmar kalkerde 20, 40, 60 kg/cm<sup>2</sup>; volkanik tüfte 50, 100, 150 kg/cm<sup>2</sup> olarak alınmıştır.

(2) - Kırılma açıları, 400 kg/cm<sup>2</sup> (Marmar) kalkerde 40 kg/cm<sup>2</sup>, volkanik tüfte 100 kg/cm<sup>2</sup>'lik Çevre basınçları altında kırılan numunelerde ölçülmüştür.

(Şekil. 3'de) tabakalaşmaya dik, (Şekil. 4)'de tabakalaşmaya paralel doğrultuda yapılan üç eksenli deney sonuçlarına göre çizilen MOHR diyagramlarından bazı örnekler görülmektedir. (Şekil.5)'de de, Marmara Mermeri numunelerinde foliasyona dik, paralel ve diyagonal yönde yüklemeler halinde elde edilen sonuçlar bir arada görülmektedir.

#### 5. 2- Çekme Direnci

Çekme dirençleri, silindirik numuneler üzerinde dolaylı yolla (Brazilian deneyi), bulunmuştur. Bunlara ait sonuçlar (Tablo.3)'de görülmektedir.

#### 5. 3- Nokta Yük Altında Çatlak Gelişimi

Bu deneyde, 1 cm. kalınlığında, 5 cm. veya 7.5 cm. çapında hazırlanan dilim eksenlerdeki yönlü deney numunelerinin merkezlerinden uygulanan nokta yükleme ile çatlaklar oluşturulmuştur. Bu çatlakların doğrultuları sistematik olarak incelenmiş ve diyagramlara geçirilmiştir. Hazırlanan diyagramlarla çatlak dağılımı, taşların litolojik özelliklerine ve yapısal süreksizliklerine göre yoğunluk kazanmıştır (Şekil. 6) ve (Şekil. 7).

### 6- LİTOLOJİK ÖZELLİKLER İLE MEKANİK PARAMETRELER ARASINDAKİ İLİŞKİLER

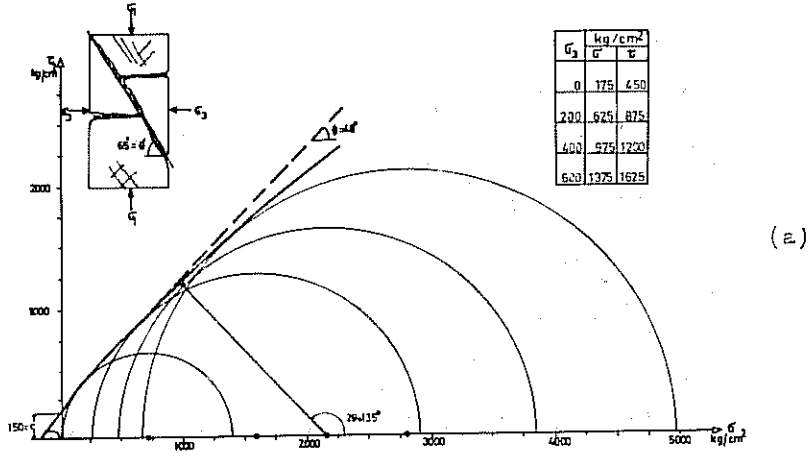
Yukarıda, litolojik özellikleri ve mekanik parametreleri saptanan çeşitli taşlara ait veriler karşılaştırıldığında, litoloji ile mekanik özellikler, başka bir deyişle taşların mekanik davranışı arasında sıkı bir ilişkinin varlığı anlaşılmaktadır. Bu ilişkiler aşağıdaki gibi özetlenebilir.

#### 6. 1- Tane veya Kristal Boyutu-Direnç İlişkisi

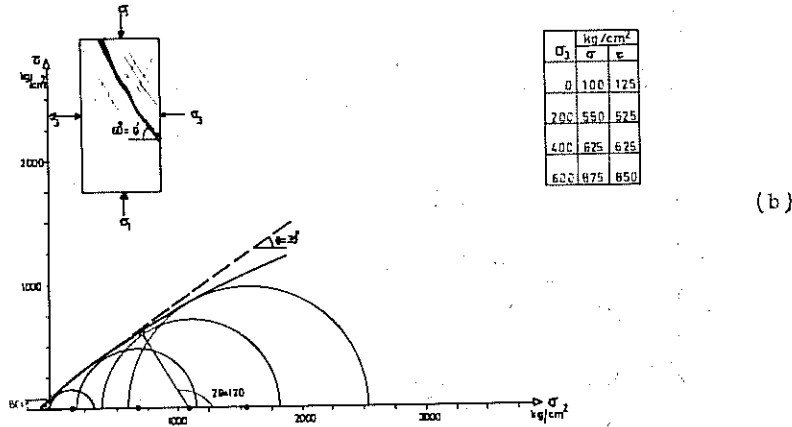
Genellikle tane ve kristal boyutu küçüldükçe, dirençte bir artış görülmektedir. Ancak buradaki ilişki aynı cins tane ve kristaller arasındaki ilişkidir. Örneğin, diğer litolojik ve yapısal özellikleri aynı grovak numunelerindeki tanelerin boyutu küçüldükçe, dirençlerinde bir artış doğmaktadır. Diğer taraftan ince taneli grovaktan çok daha ince tanelerden oluşan değişik litolojik bileşimli örneğin, marmar kalkerin direnci ise birkaç kez daha düşüktür (Tablo. 3).

#### 6. 2- Süreksizlik Yüzeyi-Direnç İlişkisi

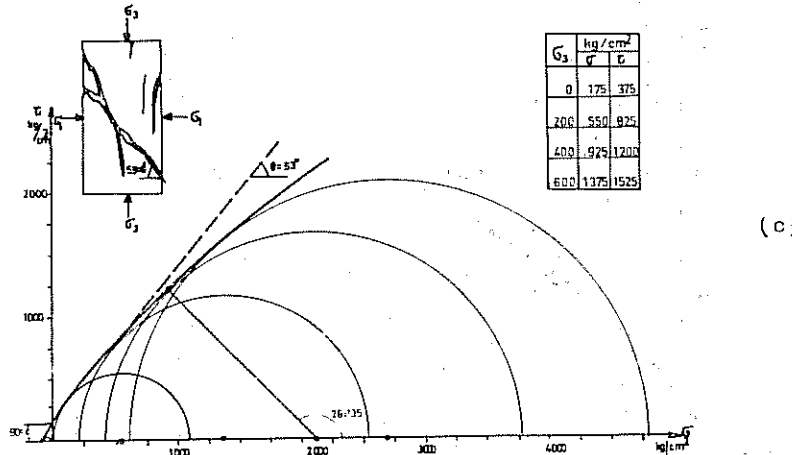
Taşların içinde bulunan çeşitli kökendeki süreksizlikler direnç özellikleri üzerinde doğrudan etkilidir. Süreksizlik yüzeylerine dik ve paralel doğrultuda yapılan yüklemeler halinde % 50-60 oranında farklı değerler elde edilmektedir. Bu farklılık çekme direncinde de kendini göstermekte, özellikle mermer ve gnays gibi süreksizlikleri belirgin olan taşlarda, süreksizliklere dik doğrultudaki değerler, paralel doğrultudakilerden iki kez daha fazla olabilmektedir. Kohesion ve kesme dirençlerinde basınç ve çekme dirençlerindeki gibi aynı yönde farklılık görülmektedir (Tablo. 3).



(a)



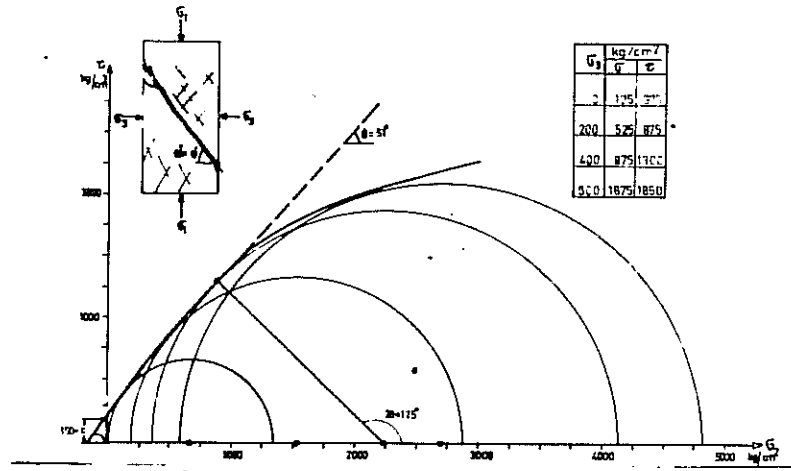
(b)



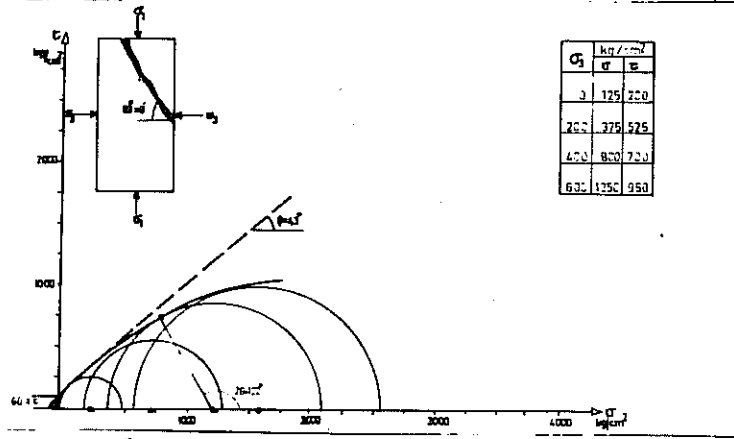
(c)

Şekil 3- Tabakalaşmaya dik doğrultudaki numuneler üzerinde yapılan 3 eksenli basınç deneyi sonuçlarına göre hazırlanan MOHR diyagramlarından örnekler  
(a)İnce taneli grovak (b)Traverten (c)Dolomitik mermer

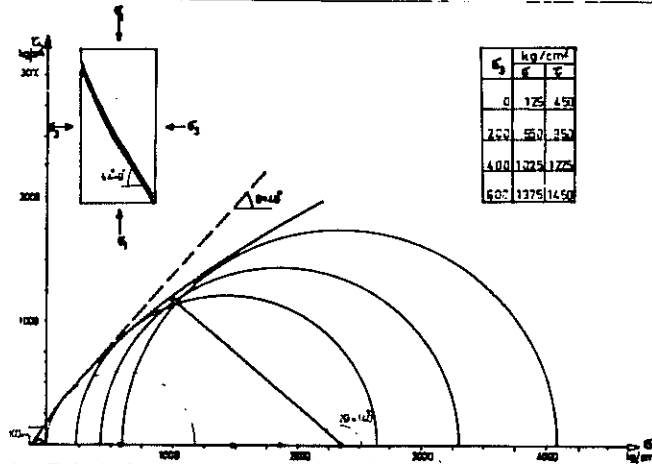




(a).

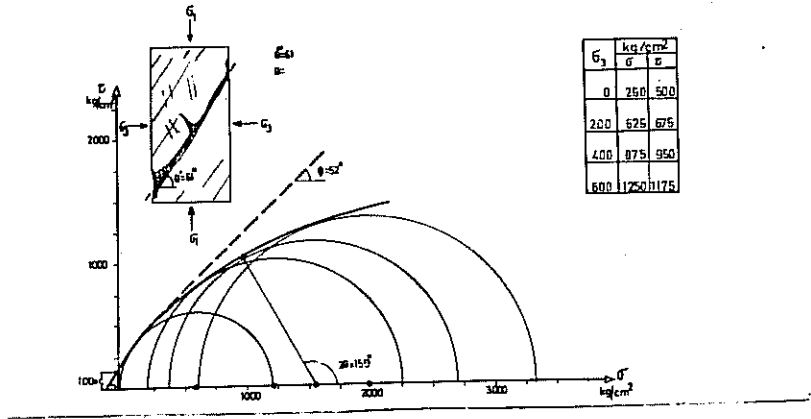


(b).

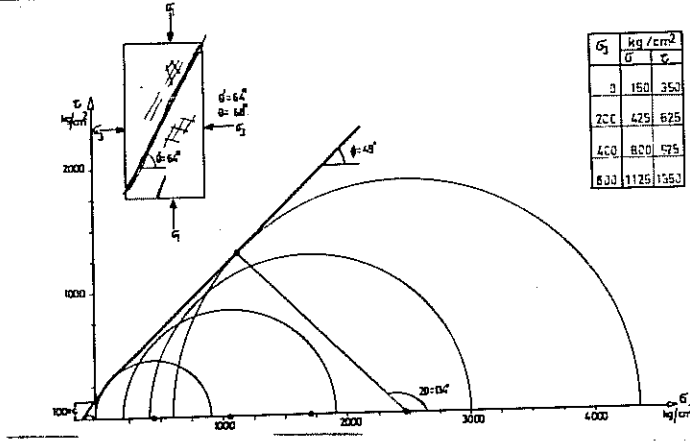


(c).

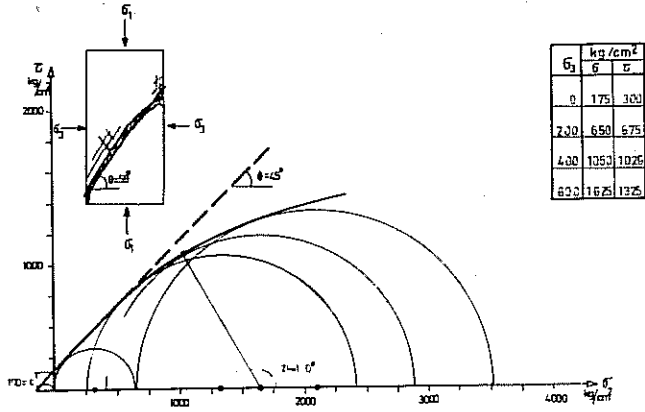
Şekil. 4- Tabakalaşmaya paralel doğrultudaki numuneler üzerinde yapılan 3 eksenli basınç deneyi sonuçlarına göre hazırlanan MOHR diyagramlarından örnekler.  
(a) İnce taneli grovak (b) Traverten (c) Dolomitik Mermer.



(a)

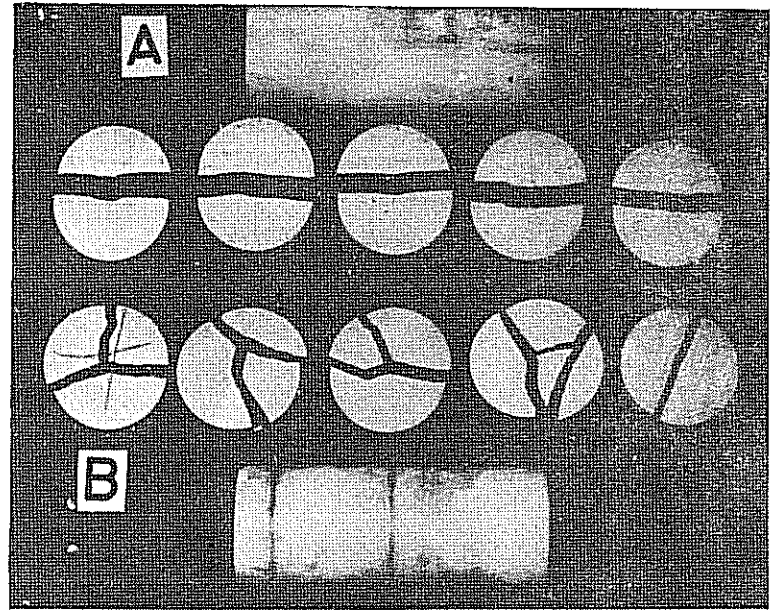


(b)

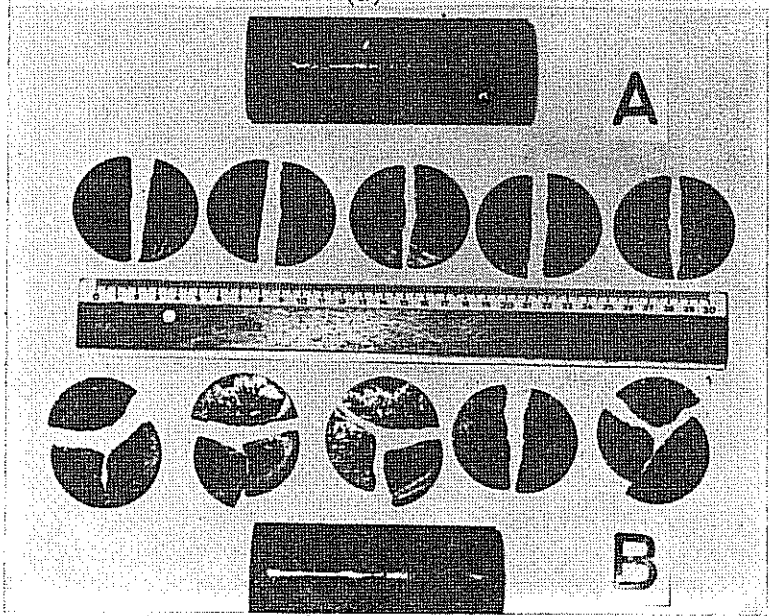


(c)

Şekil. 5- Marmara mermerinden (a) tabakalaşmaya dik, (b) paralel, (c) diyagonal (45°) yönde alınan numuneler üzerinde yapılan 3 eksenli deney sonuçlarına göre hazırlanan MOHR diyagramlarından örnekler.



(a)

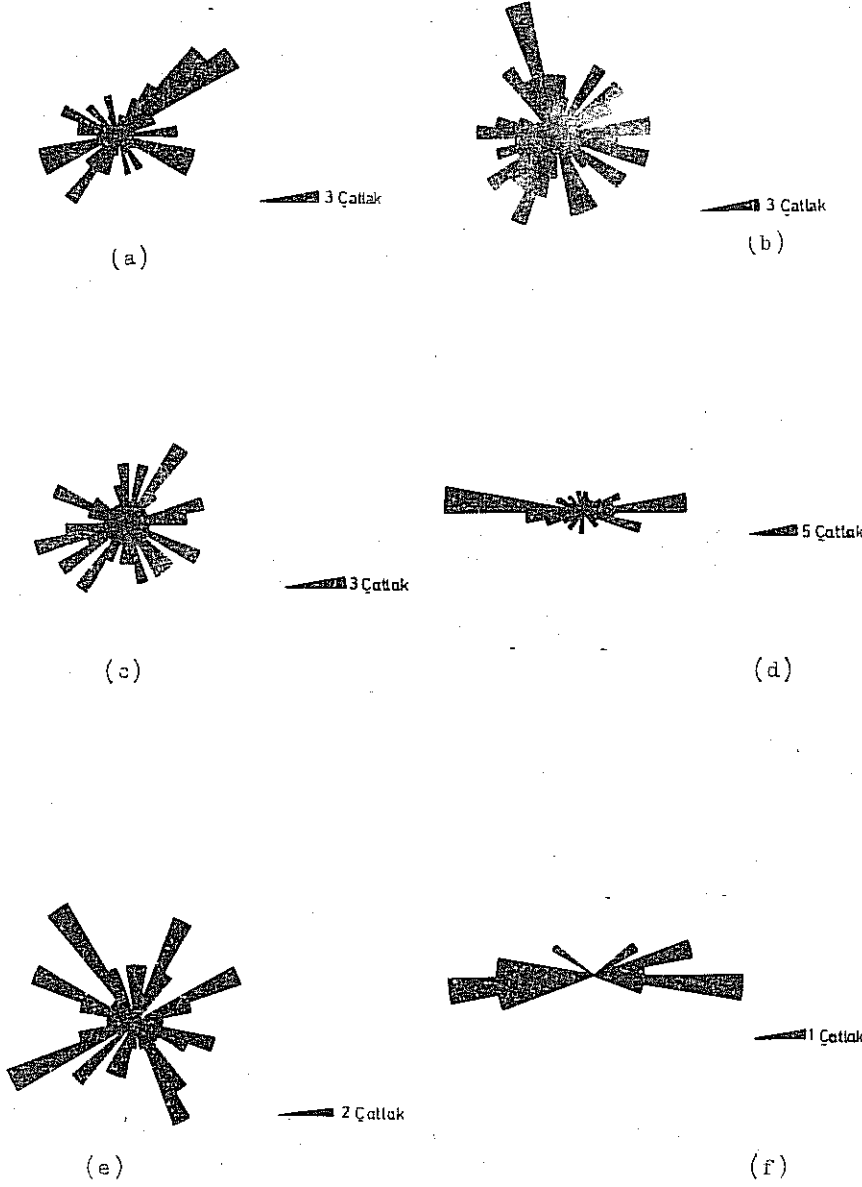


(b)

Şekil. 6- Mermer ve gnays dilim numuneler üzerinde yapılan nokta yükleme ile gelişen çatlaklar.

(a) Mermer (b) Gnays. (A) Tabakalaşmaya paralel

(B) tabakalaşmaya dik yüklemeler halinde oluşan çatlaklar.



Şekil. 7- Tabakalı kayaya dik doğrultuda hasırlanan çegitli dilim numuneler üzerinde yapılan nokta yükleme deneyi sonucunda gelişen çatlakların diyagramlarda gösterilişi. (a) Tebeşirli Kalker (b) volkanik tüf (c) Traverten (d) Mermer (e) Dolomitik mermer (f) Gnays.

### 6. 3- Çimentolanma veya Kenetlenme Derecesi Direnç İlişkisi

Tüm taş cinslerinde çimentolanma ve kenetlenme derecesi arttıkça, direnç özelliklerinde bir artış görülmektedir. Ancak artış oranları çeşitli çevre basınçlarının uygulanması halinde taş cinsine bağlı olarak değişmektedir.

Genellikle tane veya kristalleri iyi çimentolanmamış veya kenetlenmemiş boşluklu taşlarda çevre basıncının etkisi, iyi çimentolu ve kompakt olanlara göre çok daha fazladır. Örneğin iri taneli ve zayıf çimentolu grovaplarda serbest basınç direnci ( $\sigma_{b0}$ ) ile, 200 kg/cm<sup>2</sup> ve 600 kg/cm<sup>2</sup>'lik çevre basınçları altında bulunan basınç dirençleri ( $\sigma_{b200}$ ), ( $\sigma_{b600}$ ) arasındaki oranlar:

$$\frac{\sigma_{b0}}{\sigma_{b200}} = \frac{1}{5} \quad , \quad \frac{\sigma_{b0}}{\sigma_{b600}} = \frac{1}{9}$$

iken, ince taneli ve iyi çimentolu grovaplarda bu oranlar, kabaca:

$$\frac{\sigma_{b0}}{\sigma_{b200}} = \frac{1}{2} \quad , \quad \frac{\sigma_{b0}}{\sigma_{b600}} = \frac{1}{3}$$

kadardır.

Üç eksenli deneylerden elde edilen diğer önemli bir sonuç çevre basıncı arttıkça taş cinsine bağlı olmaksızın, yapısal süreksizliklerin etkisinin azaldığıdır. Başka bir deyişle, yüksek çevre basınçlarında taşlar daha izotrop bir davranış kazanmaktadır.

Yine bu araştırmadaki üç eksenli deney sonuçlarından anlaşıldığına göre, iyi çimentolu ve kenetlenmiş taşlar zayıf çimentolu ve boşluklu olanlara oranla MOHR-COULOMB kırılma kriterine daha fazla uygunluk göstermektedir. Örneğin, deney sonunda numunede ölçülen kırılma açısı ( $\theta$ ) ile MOHR diyagramından elde edilen kırılma açısı ( $\theta$ ) arasındaki fark, marnlı kalker için 8° iken, ince taneli grovak için 4°, mermer için 3° dir.

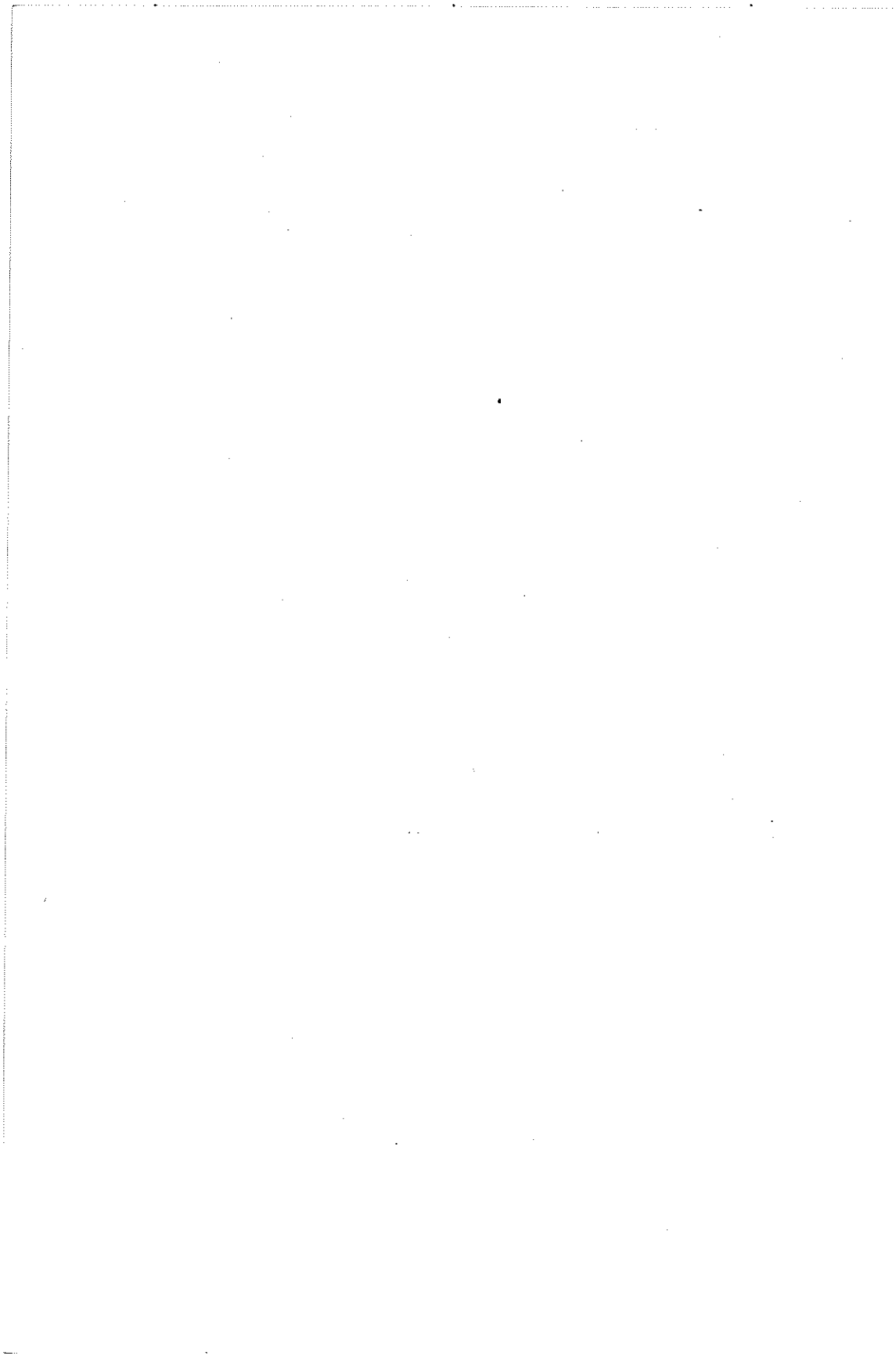
### 6. 4- Çatlak Gelişimi-Süreksizlik Etkisi

Çeşitli köklerdeki taşlarda görülen makro ve mikro süreksizliklerin yönelimi ile yüklemeler sırasında elde edilen çatlakların yönelimi arasında çok sıkı bir ilişki vardır. Örneğin, marnlı kalker, volkanik tüf, traverten gibi süreksizlikleri çeşitli doğrultularda dağılmış taşlarda, çatlaklar da gelişigüzel dağılırken; mermer, gnays gibi foliasyon şeklindeki süreksizliği belirli taşlarda, çatlaklar büyük ölçüde süreksizlikleri izlemektedir. (Şekil. 6-7).

Sonuç olarak bu deneysel araştırmada taşların litolojik yapısı ile mekanik davranışı arasında sıkı bir ilişkinin bulunduğu görülmüş ve bu ilişki yönlü numuneler üzerinde sayısal olarak saptanmıştır. Bu arada litolojik özellikleri ve süreksizlikleri izlemeye uygulanması çabuk, kolay ve en duyarlı yöntemin ultrasonik hız ölçümü olduğu anlaşılmıştır.

## 7- BIBLIOGRAFYA

- BABUSKA, V.-KULUANER, O.-KLÍMA, K. ; Quantitative Relation Between Elastic Anisotropy and Orientation of Calcite Grains in Marble. Travaux de l'Institut Géophysique L'Académie Tchecoslovaque des Sciences. Praha (1968).
- BRACE, W.F. ; Dependence of Fracture Strength of Rocks on Grain Size. Proc. Symp. Rock Mech. Penn. State Univ. Pa. (1961) S.99-103.
- BRACE, W.F. ; Relation of Elastic Properties of Rocks to Fabric. Jour. Geop. Res. Vol. 70 (1965). No. 22, S. 5657-5667.
- BUR, T.R.-WILLARD, R.J.-THILL, R.E. ; Correlation of Longitudinal Velocity Variation With Rock Fabric. Jour. Geoph. Res. Vol. 74, (1969). No. 20, S. 4897-4904.
- IEPUY, G.W. ; Petrographic Investigation of Rock Deformability Comparisons of Various Test Procedures Bureau of Reclamation Rept. Denver. Colorado. (1965).
- DONATH, F.A. ; Strength Variation and Deformational Behavior in Anisotropic Rock. State of Stress in The Earth's Crust. Elsevier Pub. Co. (1964). S. 131-160.
- HOBBS, D.V.-PONEROY, C.D.-MAHMOUD, A. ; The Effect of Weakness Plane Orientation of The Fracture of Barnsley Harir by Triaxial Compression. Int. J. Rock Mech. Min. Sci. Vol. 8. (1971).
- Mc.WILLIAMS, J.R. ; The Role of Microstructure in The Physical Properties of Rock. Twin Cities Mining Res. Center. Minneapolis, Min. (1966). No. 102.
- PAULMAN, G.H. ; Messungen der Festigkeits-Anisotropie Tektonischen Ursprungs an Gesteinsproben. Proceed. of 1st Inter Cong. on Rock Mech. (1966). Gilt. 1. S. (125-131).
- TOCHER, D. ; Anisotropy in Rocks Under Simple Compression. Trans. Am. Geoph. Union. (1957). Vol. 38. No. 1.
- WALSH, J.B. ; Cracks and Pores in Rocks. Proc. 1st. Int. Cong. of Rock Mec. (1966). Vol. II, S. 643-646.
- YÜZER, E. ; Marmara Adası Mermerlerinin Mühendislik Jeolojisi ve Anizotropik Özelliklerinin Araştırılması. (Doçentlik Tezi). I.T.Ü. Maden Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul. (1971).
- YÜZER, E.-ZANBAK, C. ; Jeolojide Deneysel Kaya Mekanikı. (R.E. RIECHER'den Çeviri). I.T.Ü. Kütüphane. (1974). Sayı. 998.
- YÜZER, E. ; Taşlardaki Mikrostrüktür Süreksizliklerinin 2 ve 3 Boyut-taki Mekanik Anizotropiye Etkisi. A.İ.M.H. Araştırma Projesi No. 41. I.T.Ü. Maden Fakültesi Ofset Atölyesi (1975).



## T A R T I Ş M A

### Y.AYTEKİN :

- 1- Bakteri liçinginde ana şartlar olarak pH, sıcaklık bakteri ömrü, tane boyu vb. esas olarak alındığına göre;
- a) pH değeri tablomuzda 2,5 başlangıç değeri verildiğinde son pH değeri artmış, 3,2 başlangıç değeri alındığında ise son pH değeri düşmüş. Acaba bakteriler için en uygun pH değeri bu ikisi arasında mı olmalıdır?
- b) Sıcaklık olarak literatürde ideal sıcaklığın 35°C olduğunu belirttiniz. Aslında tatbikatta kullanılacak sıcaklığın esas olarak alınması ve bu esasa göre araştırmaların sürdürülmesi daha uygun olmaz mı?
- c) Bakteri ömrü olarak 15 günü tesbit ettiğinizi belirttiniz. Bugün dünyada belirttiğiniz üzere Amerika, Bulgaristan gibi bazı ülkelerde bu metod kullanılmakta olduğuna göre oralardaki optimal şartların incelenmesi ve bunlardan faydalanarak daha ileri seviyeden işin alınarak devam etmesi iyi olmaz mı? Zira memleketimizde çeşitli nedenlerle çok defa bu imkandan yoksunuz.

### CEVAP :

- a) pH değeri için optimal başlangıç değeri olarak literatürde pH=2,5 alınmaktadır.
- b) Bu sorunuzda haklısınız. Bizim de amacımız ileride pratikteki değerler üzerinde durmaktır.
- c) Amerika'daki ilgili tesiste vaktiyle, bu çalışmaya başlamadan kısa bir ziyaretim olmuştu. Bulgaristan'la ilgili yeni bir tebliğ dinledim. Ancak gördüğümüz gibi küre konsantresi ile yaptığımız deneyler ve Ergani konsantresi ile yaptığımız deneyler farklı sonuçlar vermişlerdir.



A.DOĞU :

- 1- Çevresel ve noktasal yükleme deneylerinde yükleme hızı sabit tutulabilir mi? Tutulabilmiş ise hangi değer seçilmiştir? ve nedenleri ?
- 2- Makro ve mikro süresizlikleri ortaya koymak için farklı optimal yükleme hızları mevcut mudur?
- 3- Yüzeysel yükleme deneylerinde yüzeyler ne şekilde hazırlanmıştır?

CEVAP :

Çevresel ve noktasal yükleme deneylerinde kullanılan aletlerin sağladığı olanaklar içinde yükleme hızı sabit (7-10 Kg/Cm<sup>2</sup>/San.) tutulmuştur. Bu değerler kaya mekanikliğinde araştırma yapan çeşitli kurumlar tarafından önerilen sınırlar arasında kalmaktadır.

2- Makro ve mikro süresizliklerin etkilerini araştırmak için yukarıda belirtilen yükleme hızları kullanılmıştır.

3- Deneylerde kullanılan numunelerin karşılıklı yüzleri, 100 mm. uzunluğundaki numunelerin çeşitli eksenleri boyunca 0.5 mm. den fazla fark olmayacak şekilde paralelleştirilmiş, ayrıca yüzeydeki pürüzlülüklerin 0.25 mm. den daha az olmasına dikkat edilmiştir.

E.YİĞİT :

- 1- Deneylerinizde numune boyutunun tesirini incelediniz mi?
- 2- Endirek çekme testi (Brazilian testi) ni de yapıp neticelerini mukayese ettiniz mi?

CEVAP :

1- Deneylerde numune boyutunun etkisi incelenmemiştir. Sadece mikro ve makro süresizliklerin mekanik davranışa etkisi araştırıldığından aynı boyutlu numuneler üzerinde çalışılmıştır.

2- Çekme deneyleri, sadece indirekt yolla (Brazilian Deneyi) yapılmıştır. Direkt çekme deneyi yapılamadığından sonuçları karşılaştırma olanağı bulunamamıştır.

## KALKOPİRİT MİNERALİNİN BAKTERİLERLE ÇÖZÜNÜR HALE GETİRİLMESİ\*

Zeki M. DOĞAN

O.D.T.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara

Coşkun UNAN

O.D.T.Ü. Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara

Ender ATABEY

O.D.T.Ü. Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara

### ÖZET

Bu çalışma, Ergani-Maden ve Küre'den temin edilen kalkopirit numunelerinin Thiobacillus ferrooxidans türü bakterilerle çözünür hale getirilmesi konusunu kapsamaktadır. Bakteri liç deneyleri sallantılı inkübatör cihazında yapılmış ve deneylerde kullanılan Th. ferrooxidans bakterileri iki ayrı orijinli olup birincisi Ergani-Maden sularından, diğeri de ithal edilenden üretilmiştir. pH, bakteri yaşı, kalkopirit mineralinin orijini ve numune miktarının bakteri liç işlemine etkisi ayrıntılarıyla incelenmiştir.

### 1. GİRİŞ:

Sülfürlü cevherlerin bakterilerle çözünür hale gelmesi doğada asırlar boyunca süregelmektedir. Bunun en açık örneği İspanya'da bulunan Rio Tinto madenidir [1]. Burada bakteriler için en uygun ortam meydana gelmiş olmasına rağmen bakterilerin mevcudiyeti ve liç işlemine katkısı ancak 1962 yılında saptanabilmiştir [2].

A.B.D. batı "Virginia" ve "Pennsylvania" eyaletlerinde bulunan kömür ocaklarından dışarıya atılan drenaj sularının fazla asitli olması ve yüksek demir konsantrasyonu göstermesi 1949 yılında Colmer, Temple ve Hinkle [3] tarafından

demir oksitleyici "Thiobacillus" cinsi bakterilerin bulunmasına yardımcı olmuştur. Thiobacillus ferrooxidans adı verilen bu mikroorganizmaların özelliği iki değerli demir iyonunu asitli ortamda çok hızlı oksitlemesidir.

Maden ocaklarında ve civarında bulunan Thiobacillus ferrooxidans türü bakteriler iki değerli demir iyonunu üç değerli hale oksitler ve kükürt bileşimlerini indirger ve bu işlemlerden meydana gelen enerjiyi yaşaması için kullanır. Biyokimyasal ve kimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelen sülfürik asit, suların pH ını en az 1.5 değerine düşürmektedir. Böylece doğal olarak meydana gelen asitli sular ve üç değerli demir iyonu geçtikleri yerlerde rastlandıkları kükürtlü cevherleri oksitleyerek suda çözünür sülfatlar meydana getirmektedir.

Arsenopirit, kalkozin, kovelit, kalkopirit, bornit, marmatit, milerit, orpiment, kobaltit ve sfalerit gibi sülfürlü mineraller Thiobacillus ferrooxidans cinsi bakterilerle oksitlenebilmekte ve suda çözünür hale gelmektedir.

Hâlen düşük tenörlü cevher ve flotasyon artık yığınlarından bakır, bakteri yardımı ile kazanılmaktadır. Kennecott Şirketi bakterilerle liç metodunu A.B.D. Utah'da Bingham Canyon bakır madeninde endüstriyel çapta uygulamaktadır [4].

Bulgaristan'da da endüstriyel olarak bakırın kazanılmasında bakterilerden faydalanılmağa yakında başlanılmıştır [5].

Endüstriyel çapta bakteri liç metodu uranyuma da uygulanmaktadır. Uranyum uygulaması Kanada'da [6] Elliot Lake sahası ile Güney Afrika'da [7] yapılmaktadır.

Son yıllarda yapılan araştırmalar, bakteri liç metodunun yüksek tenörlü sülfürlü cevher ve konsantrelere de ekonomik olarak uygulanabileceği sonucunu vermiştir [8].

Türkiye'de Terzioğlu [9] [10] tarafından Ergani-Maden, Murgul, Çayeli, Harçit-Köprübaşı, Lahanos, Ünye-Zavi ve

Küre bakır yataklarından alınan asitli sularda Thiobacillus ferrooxidans türü bakteriler saflaştırılmıştır.

Deneylerde kullanılan bakteriler iki tür Thiobacillus ferrooxidans olup bunlardan biri Ergani-Maden'den alınan maden sularından Ankara Üniversitesi Mikrobiyoloji Kürsüsü laboratuvarlarında elde edilmiş, diğeri ise İngiltere'den kuru olarak ithal edilerek aynı laboratuvarda üretilmiştir. Bakteri liç deneyleri Ergani-Maden bakır konsantresi ile kalkopirit nümunesi ve Küre'den alınan kalkopirit nümunesiyle yapılmış ve pH, ısı, tane büyüklüğü ve bakteri konsantrasyonu gibi parametrelerin kalkopirit mineralindeki bakırın çözünürlüğüne olan etkileri incelenmiştir.

Bu çalışma, TBTAk MAG-350 sayılı projenin bir kısmından ibarettir.

## 2. MATERİYEL VE METOD:

### 2.1. Bakteri

Etibank Ergani-Maden bakır yatağından alınan maden sularından 1200 nakliyat galerisi izabe çıkışı ile 1183 kotundaki ana yataktan çıkan sudan alınan iki nümunede bakteri üretilmesi kabil olmuştur.

Yukarıdaki maden suları önce 9K sıvı besi yerinin 50 şer ml sine birer ml olmak üzere ekilmiştir.

Ekim yapılmış olan besi yerleri inkübasyon için 30 °C taki etüve konmuştur. Altı gün sonra besi yerinin rengindeki değişme kimyasal reaksiyon zincirinin meydana geldiğini göstermiştir. Besi yerinden alınan nümuneler karanlık alan mikroskobu ile incelendiğinde hakeretli basiller izlenmiştir.

Bu besi yerlerinde üremiş olan kültürlerden 15 gün sonra yukarıda yazılı besi yerlerine aynı usulle pasaj yapılmış ve 3. ve 4. pasaj sonunda kültürdeki basillerin miktarı yükselmiştir. Kültürler her 15 günde bir pasaj yapılarak yaşamları sürdürülmektedir.

9K Besi yeri:

Amonyum sülfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .....	3.0 g
Potasyum klorür KCl .....	0.1 g
Potasyum mono hidrojen fosfat	
$\text{K}_2\text{HPO}_4$ .....	0.5 g
Magnezyum sülfat $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	0.5 g
Kalsiyum nitrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .....	0.01 g
Damıtık su .....	700 ml
10 N sülfürik asit $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	1.0 ml
% 14.74 lük $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	300 ml
pH .....	3.0-3.6

Üretilen bakterilerin Thiobacillus ferrooxidans olduğu düşük pH da ve inorganik besi yerinde üremesinden ve ortamdaki iki değerli demirin üç değerli demire yükseltilmesinden anlaşılmaktadır.

Etibank Ergani-Maden Bakır İşletmesinden alınan maden sularından bakteri üretimi ile ilgili deneyler Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji Kürsüsü laboratuvarlarında yapılmıştır.

Yukarıda üretilen bakteriden başka İngiltere, Aberdeen'den ithal edilen NCIB 9490 Thiobacillus ferrooxidans'tan bakteri kültürleri hazırlanmış ve liç deneylerinde kullanılmıştır.

2.2. Ergani-Maden Bakır Konsantresi ve Kalkopiriti:

Flotasyondan alınan bakır konsantresinin % 14.5 Cu ve % 42.2 Fe içerdiği kimyasal analizle anlaşılmıştır.

Ergani-Maden'den ayrıca alınan kalkopirit numunelerinden elle ayıklanarak ve manyetik ayırıcıdan geçirerek bakır ten-

rünün yükseltilmesine çalışılmış ve % 18.75 Cu içeren örnekler elde edilmiş ve liç deneylerinde kullanılmıştır. Ergani-Maden kalkopiritinin bakır tenörü düşük olup manyetit içermekte ve pirit-pirotinle çok ince bir dağılım göstermektedir.

### 2.3. Küre Kalkopiriti:

Bu kalkopirit oldukça saf olup % 32 Cu içermektedir. Ancak kalkopirit matriksi içinde pirit kataklastik yapıda gözükmemektedir. Piritten daha küçük tanelere sahip bornit piritle birlikte ve genellikle pirit tanelerinin etrafını çevrelemektedir. Kalkopirit içinde çok az miktarda sfalerit (muhtemelen marmatit) ve tetrahedrit mevcuttur.

### 2.4. Metod:

#### 2.4.1. Bakteri Üretiminde ve Liç Deneylerinde Kullanılan

##### Besi Yeri Çözeltisinin Hazırlanması:

Bir litrelik beher içinde damıtık su manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken pH 1 kombine elektrot ve Pye Unicam Model 292 Mark 2 pH metresi ile ölçülmekte ve pH 2.5 olana kadar 10N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile titre edilmektedir. pH 1 2.5 olan su bir behere konulmakta ve aşağıdaki kimyevi maddeler sırası ile behere ilave edilerek çözeltiye alınmaktadır:

1. NH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3.0 g
2. KCl	0.1 g
3. K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.5 g
4. MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0.5 g
5. Ca(NO <sub>3</sub> ).4H <sub>2</sub> O	0.01 g

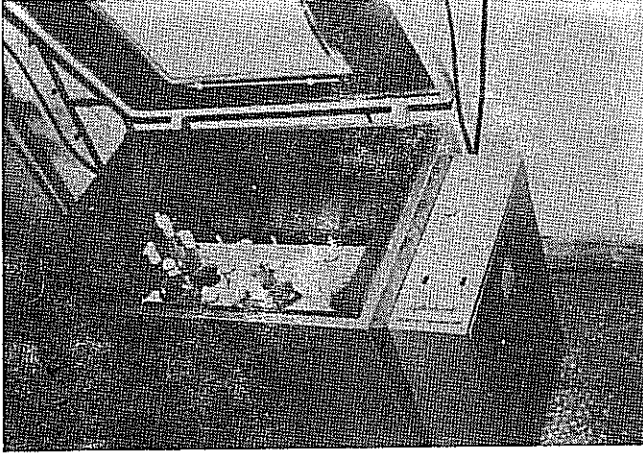
Bu işlemden sonra beher içindeki çözelti pH ı 2.5 olan su ile 700 ml ye tamamlanmaktadır. Diğer taraftan 44.22 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  bir beher içinde pH ı 2.5 olan su ile eritilmekte ve 300 ml ye pH ı 2.5 olan su ile tamamlanmaktadır. Hazırlanan çözeltiler ayrı kaplarda muhafaza edilmekte ve kullanılmadan biraz önce birbirlerine karıştırılmaktadır.

Bakteri üretimi için hazırlanan besi yeri liç deneylerinde de aynı şekilde hazırlanmakta fakat 700 ml yerine pH ı 2.5 olan su ile 1000 ml ye tamamlanmakta ve  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi ilave edilmemektedir.

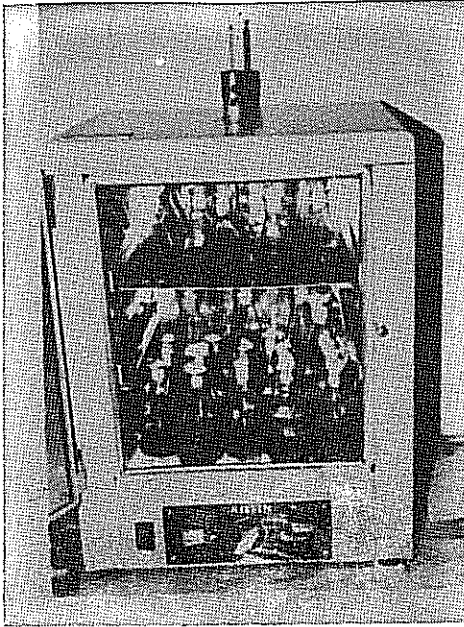
#### 2.4.2. Liç Deneylerinde İzlenen Yöntem:

Bakteri üretimi için hazırlanan çözeltiler birbirine karıştırılmakta (700 + 300 ml), karışımdan 100 ml alınarak 300 ml lik erlenlere konulmakta ve buna bakteri içeren kültürden 1-5 ml ilave edilmektedir. Bakteri ekilen çözeltiler sallantılı inkübatörde 10 gün, veya etüv de 15 gün  $30^\circ\text{C}$  ta inkübasyona bırakılmakta ve bu süre sonunda deneylerde kullanılmaktadır. Bu maksatla, Gallenkamp Firmasınca imal edilen Orbital Incubator IH 460, ve Griffin Firmasınca imal edilen etüv kullanılmaktadır. Deneylerde kullanılan bu cihazlar şekil 1 ve 2 de gösterilmektedir.

$110^\circ\text{C}$  da 12 saat kurutulmuş ve bakır yüzdesi bulunmuş çeşitli tane boyundaki kalkopiritten belirli bir miktar (0.1. mg hassasiyetine kadar tartılmış) alınmakta ve 300 ml lik kuru bir erlene konulmakta, bunun üzerine kalkopirit liç deneyi için hazırlanmış besi yerinden 100 ml ilave edilmekte ve iyice karıştırılmakta ve kalkopirit-besi yerinin pH ı ölçülmekte gerekirse 10N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile pH değeri 2.5 a getirilmektedir. Kalkopirit-besi yeri karışımına, yukarıda anlatıldığı şekilde



Şekil 1. Sallantılı inkübatör ve bakteri kültürü içeren erlenler.



Şekil 2. Etüv ve bakteri kültürü içeren erlenler.



yetiştirilmiş bakteriden 1-5 ml arasında bir miktar ilave edilmekte, 30 °C da 180 devir/dakika hızlı çalışan sallantılı inkubatörde belirli bir süre (gün) inkübasyona bırakılmakta ve bu süre sonunda pH 1 ölçülmekte ve bakır analizi yapılmaktadır.

#### 2.4.3. Liç Deneylerinde Bakır Analizi:

Liç deneyleri sonunda pH 1 ölçülen çözelti Whatman No 42 filtre kâğıdından süzülmekte, pH 1 2.5 olan su ile 250 ml ye tamamlanmaktadır. Hazırlanan çözelti pH 1 2.5 olan su ile sulandırılarak optimum bakır konsantrasyonuna getirilmekte ve atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazı ile bakır yüzdesi bulunmaktadır.

#### 3. BAKTERİ LİÇ DENEYLERİ:

İlk yapılan deneylerde 75 ml lik besi yeri kullanılmış ve  $\text{FeSO}_4$  içerdiği zaman bakır ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Ayrıca bakteri kültürünün miktarı 1 ile 4 ml arasında değiştirilmiş ve kontrol erlenlerine bakteri konmamış ve tesadüfi büyümeyi önlemek için  $\text{Hg}^+$  ilave edilmiştir. Bakteri *Thiobacillus ferrooxidans* olup Ergani-Maden'den getirilen sulardan üretilmiştir. Bakteri liç deneylerinde % 13.65 Cu içeren -300 + 350 meş (-55 + 45  $\mu\text{m}$ ), tane boyunda 1 gramlık Ergani-Maden bakır konsantresi kullanılmıştır. pH başlangıçta 2.5 değerine ve ısı 28 °C - 30 °C arasına ayarlanmış ve inkubatörün devir sayısı dakikada 180 olarak tutulmuştur. Sonuçlar tablo 1 de gösterilmiştir.

Besi yerinde  $\text{FeSO}_4$  olunca bakır ekstraksiyonu en çok % 12.8 e çıkmış ve  $\text{FeSO}_4$  olmayınca aynı süre içinde 1 ml bakteri kültürü ile ekstraksiyon 3 kata yani % 30.6 ya ulaşmıştır. Diğer taraftan besi yerine bakteri konmadığı vakit ekstraksiyon % 6.3-6.8 arasında kalmıştır.

Deney süresi 32 gün gibi uzun olduğundan bakteri miktarı

Tablo 1- Bakteri Liç İşleminde  $\text{FeSO}_4$  in Etkisi

Bakteri Kültürü ml	Besi Yeri	Deney Süresi Gün	Bakır Ekstraksiyonu %	pH <sub>son</sub>
1	$\text{FeSO}_4$ lı 9 K	32	12.0	1.80
2	$\text{FeSO}_4$ lı 9 K	32	12.8	1.80
3	$\text{FeSO}_4$ lı 9 K	32	11.0	1.80
4	$\text{FeSO}_4$ lı 9 K	32	13.6	1.80
—	$\text{FeSO}_4$ lı 9 K+Hg <sup>+</sup>	32	6.8	1.90
1	9 K	32	30.6	2.00
2	9 K	32	29.3	1.85
4	9 K	32	29.3	1.80
—	9 K+Hg <sup>+</sup>	32	6.3	1.80

Tablo 2 - Ergenli - Maden Bakır Konsantre Miktarının Bakteri Liç İşlemine Etkisi.

Nüme g	Bakteri Kültürü ml	Besi Yeri	Deney Süresi gün	Bakır Ekstraksiyonu %	pH <sub>son</sub>
0.05	2	9 K	6	4.39	2.35
0.10	2	9 K	6	3.66	2.35
0.25	2	9 K	6	14.65	2.80
0.50	2	9 K	6	26.65	2.00
0.50	2	9 K+Hg <sup>+</sup>	6	4.60	2.80
0.75	2	9 K	6	14.65	2.85
1.00	2	9 K	6	10.98	2.85
1.00	—	9 K+Hg <sup>+</sup>	6	5.03	2.00

1 ml ile 4 ml arasında değiştirildiğinde sonuca etkili olma-  
mıştır. Deneyin başında 2.5 olan pH, 32 gün sonra genellikle  
1.8 e düşmüştür, bunun nedeni de ortamda  $H_2SO_4$  meydana gelme-  
sidir.

İkinci seri deneylerde -300 +350 meş tane boyunda %13.65  
Cu içeren Ergani-Maden bakır konsantresi kullanılmış ve nümune  
miktarı 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1.00 gram olarak değiş-  
tirilmiştir. Ergani-Maden sularından üretilen Th. ferrooxidans  
bakteri kültüründen 2 ml deneylerde kullanılmıştır. 100 ml ola-  
rak uygulanan 9K besi yerine  $FeSO_4$  eklenmemiştir. pH başlangıç  
2.5 olup ısı  $28^{\circ}C - 30^{\circ}C$  arasında tutulmuş ve inkübatör 180  
vir dakikada sallanmıştır (Tablo 2).

Ergani-Maden bakır konsantre nümunesi 0.5 gram olarak kul-  
lanıldığında %26.65 lik bir ekstraksiyon elde olunmuştur. Halb  
ki aynı miktar nümune ile yapılan deneyde 9K besi yerine  $Hg^{+}$   
ilave edilirse bakır ekstraksiyonu %4.6 dan yukarı çıkmamıştır.  
Ayrıca 9K besi yeri gözeltisi 50, 100 ve 150 ml olarak değiştiri-  
ldiğinde bakır ekstraksiyonunda bir değişiklik olmadığı sap-  
tanmıştır.

Bundan sonraki deneylerde bakır yüzdesi yüksek olan (% 32  
Küre kalkopirit nümunesi -350 meş tane boyunda kullanıldı ve 1  
kontrolü, inkübatörün devir sayısı ve başlangıç pH 1 bundan ön-  
cekilerin aynı tutuldu. Bakteri kültürü, İngiltere'den ithal e-  
len NCIB 9490 Th. ferrooxidans nümunesinden hazırlandı. Deneyl-  
de 5 ml olarak 3 günlük, 10 günlük, 15 günlük ve 20 günlük bak-  
rı kültürleri uygulandı (Tablo 3).

En iyi sonuç 15 günlük bakteri ile alınmıştır, ancak 10 g-  
lük bakteri de eşit dereceye yakın etkili olmuştur. Başlangıç  
değeri ile -350 meşlik Küre kalkopirit konsantre miktarı değiş-  
minin etkilerini saptamak üzere yapılan deneylerin sonuçları  
Tablo 4 te gösterilmiştir. Isı ve devir sayısı aynen bırakılmış

Tablo 3- Bakteri yağının Bakır Ekstraksiyonuna Etkisi  
(Küre Kalkopirit )

Nümune g	Bakteri Kültürü 5 ml	Besi Yeri 9 K, ml	Deney suresi gün	Bakır Ekstraksiyonu %	p H son
1.0	3 günlük	100	4	14.53	2.70
1.0	10 günlük	100	4	27.89	3.25
1.0	15 günlük	100	4	29.84	2.90
1.0	20 günlük	100	4	17.81	3.85

Tablo 4- Başlangıç pH ı ve Kalkopirit Nümune Miktarının Bakteri Lic  
işlemine Etkisi (Küre Kalkopiriti)

Nümune g	Bakteri Kültürü 5 ml	Deney Suresi gün	Bakır Ekstraksiyonu %	p H başlangıç	p H son
0.10	10 günlük	4	44.34	2.50	2.30
0.25	10 günlük	4	41.71	2.50	2.45
0.50	10 günlük	4	30.08	2.50	2.85
1.00	10 günlük	4	27.89	2.50	3.25
1.00	10 günlük	4	27.42	2.80	3.30
1.00	10 günlük	4	18.94	3.20	3.50

ve deneylerde İngiltere'den ithal edilen ve Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji Kürsüsünde büyütülen (NCIB 9490) Th. ferrooxidans bakteri kültürü kullanılmıştır. Bu deneylerde 0.1 gramlık kalkopirit numunesiyle % 44.34 bakır ekstraksiyonuna ulaşılmıştır. Bir gramlık numune ile başlangıç pH 1 2.5 olunca % 27.89 ekstraksiyon elde edilmiş, diğer taraftan başlangıç pH değeri 3.2 ye çıkartılınca ekstraksiyon % 18.94 e düşmüştür.

Bundan sonra yapılan seri deneyde değişik sürelerde büyütülmüş ithal bakterilerinden 5 ml ve 0.1 gramlık -350 meşlik Küre kalkopiriti kullanılmıştır. Başlangıçta pH 2.5 olup ısı ve devir sayısı aynen muhafaza edilmiştir.

Tablo 5 de görüldüğü gibi ekstraksiyon oranı 7 günlükten itibaren artmaktadır. Liç deneylerinde 10 günlük 5 ml bakteri kültürüyle ve 1 den 20 güne kadar süreyi değiştirmek suretiyle devam edilmiş ve 20 gün sonunda % 75 lik bir ekstraksiyona erişilmiştir. Sonuçlar 3 no.lu Şekilde gösterilmiştir. Ayrıca bakteri içermiyen kontrol erlenlerinden alınan ekstraksiyon yüzdeleri de Şekil 3 te belirtilmiştir.

Yüzde katı oranı, tane boyu ve ısı gibi parametrelerin bakır ekstraksiyonuna etkisini incelemek üzere bakteri liç deneyleri sürdürülmektedir.

#### 4. SONUÇLAR:

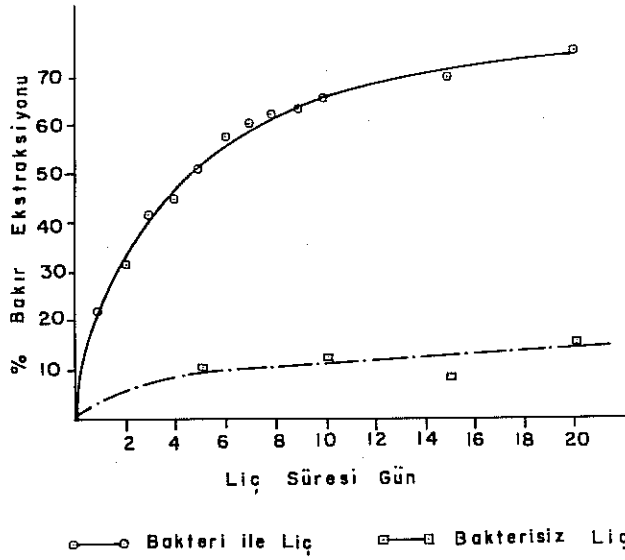
i. Bakteri liç işleminde 9K besi yeri  $\text{FeSO}_4$  içerdiği zaman bakır ekstraksiyonunda azalma olmaktadır.

ii. Ergani-Maden bakır konsantresi ile 0.5 gramlık numune ile % 27 ye yakın ekstraksiyon elde edilmektedir.

iii. Bakteri liç deneylerinde en uygun pH 2.5 olarak saptanmıştır. pH 3.2 ye yükseltildiğinde gözeltiye geçen bakırda belirli bir azalma olmaktadır.

Tablo 5- Bakteri Yaşının Bakır Ekstraksiyonuna Etkisi

Bakteri Kültürü 5 ml	Deney süresi gün	pH son	Bakır Ekstraksiyonu %
1 günlük	4	2.6	34.84
2 günlük	4	2.5	45.78
3 günlük	4	2.4	45.31
4 günlük	4	2.3	49.53
5 günlük	4	2.4	49.53
6 günlük	4	2.3	49.53
7 günlük	4	2.3	51.40
8 günlük	4	2.6	47.34
9 günlük	4	2.5	50.78
10 günlük	4	2.5	51.56



Şekil 3. Bakteri liç işleminde bakır ekstraksiyonunun zamanla değişimi.

iv. Bakteri yaşı 3 ila 20 gün arasında değiştirildiğinde en iyi ekstraksiyon oranı 10-15 günlük bakteriyle elde edilmektedir.

v. Bakteri kullanmadan aynı pH değerlerinde yapılan liç işleminde bakır ekstraksiyonu % 4-7 arasında seyretmektedir.

vi. Ergani-Maden kalkopiritiyle elde olunan ekstraksiyon sonuçları Küre kalkopiritiyle yapılanlara nazaran daha düşüktür. Bunun nedeni de Ergani-Maden kalkopiritinin man-yetit, pirit ve pirotin gibi safsızlıkları içermektedir.

vii. Şimdiye kadar Küre kalkopiriti ile yapılan deneylerden en yüksek bakır ekstraksiyonu, 20 günde % 75 dir.

#### TEŞEKKÜR:

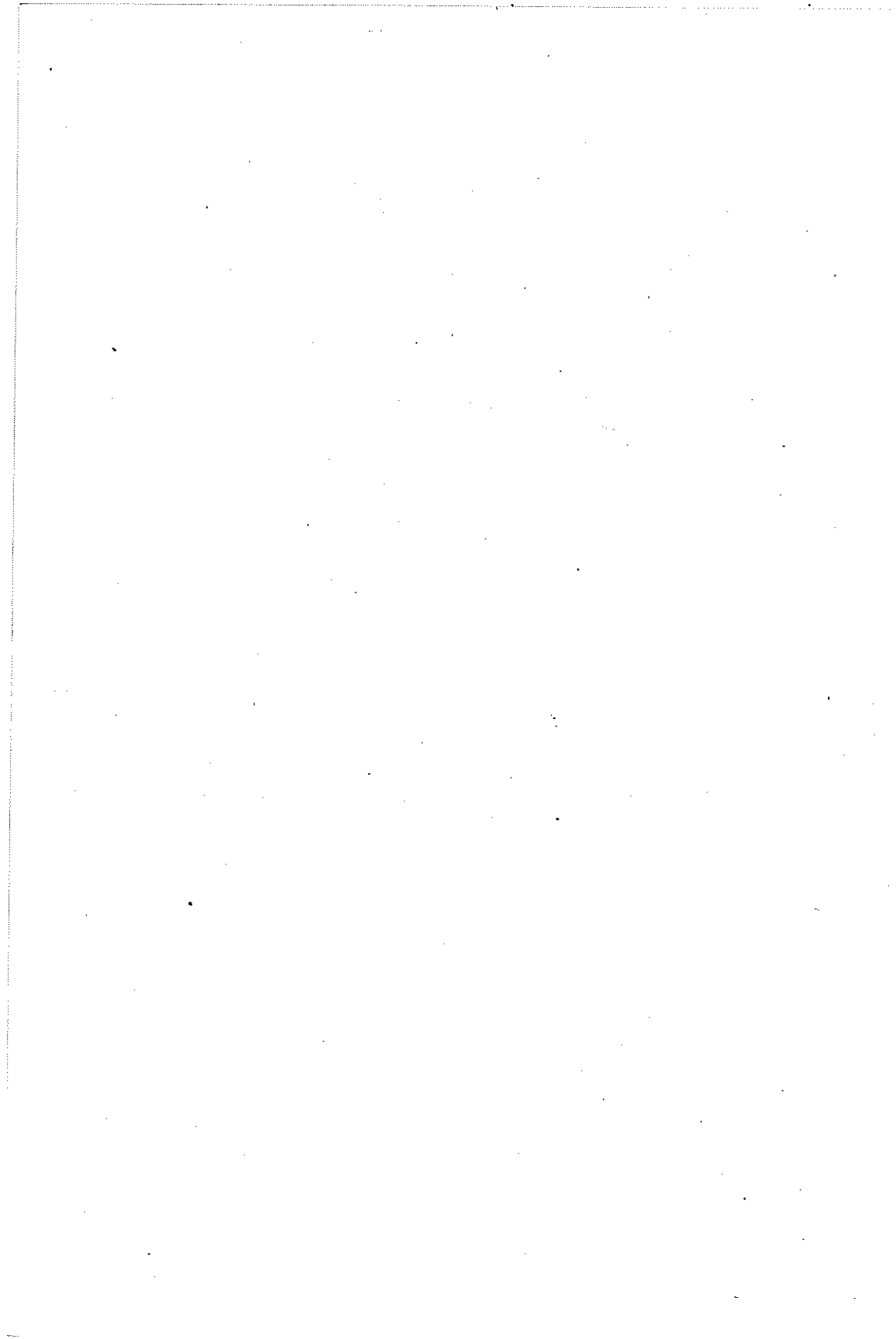
Projenin başlangıcında yardımlarıyla bize destek olan Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji Kürsüsü Şefi Prof.Dr. Hayati Ekmen'e teşekkürü bir borç biliriz. Ayrıca aynı kürsüden Dr. Firdevs Mercangöz'e de Ergani-Maden sularından ilk bakteri üretimi ile yaptığı laboratuvar çalışmalarından dolayı teşekkür ederiz.

#### REFERANSLAR:

- [1] . Taylor J.M., and P.E. Whelan: The Leaching of Cupreous Pyrites and the Precipitation of Copper at Rio Tinto, Spain, Transactions Inst. Mining and Metallurgy 152 (1943), s. 36/96.
- [2] . Trussel P.C., D.W. Duncan and C.C. Walden: Biological Mining, Canadian Mining Journal 85 (1964), Nr. 3, s. 46/49.
- [3] .. Colmer A.R., K.I. Temple, and M.E. Hinkle: An Iron-Oxidizing Bacterium from the Acid Mine Drainage of some Bituminous Coal Mines, Journal of Bacteriology 59 (1950), s. 317/328.

- [ 4 ]. Malouf E.E., and J.D. Prater: Role of Bacteria in the Alteration of Sulphide Minerals, Journal of Metals, 13 (1962), s. 353/356.
- [ 5 ]. Stirkov et.al. : Technological and Economical Aspects of Bacterial and Chemical Leaching of Waste Ores and Refractory-to-Dress Copper Ores in the People's Republic of Bulgaria, XI I.M.P.C., Cagliari (1975), Paper Nr. 34, s. 1/19.
- [ 6 ]. Fisher J.R. : Bacterial Leaching of Elliot Lake Uranium Ore, Trans. Can. Min. Met. Bulletin 69 (1966), s. 167/171.
- [ 7 ]. Matic M., and M. Frost: In-Situ Leaching of Uranium from Gold Mine Residue Dumps, South African Ind. Chem. 18 (1964), s. 127/133.
- [ 8 ]. Bruynesteyn A. and D.W. Duncan : Microbiological Leaching of Sulphide Concentrates, Can. Metall. Quart. 10 (1971) s. 57/63.
- [ 9 ]. Terzioğlu O. : Sülfürlü Maden Yataklarındaki Demir Oksitleyen Bakterilerin Tesbiti ve Saflaştırılmaları I. Ergani Maden Bölgesini Kapsayan Çalışma (Türkiye), Mikrobiyoloji Bült. 8 (1974), s. 239/249.
- [ 10 ]. Terzioğlu O. : Sülfürlü Maden Yataklarındaki Demir Oksitleyen Bakterilerin Tesbiti ve Saflaştırılmaları II. Murgul-Çakmakçaya, Çayeli-Madenköy, Tirebolu-Harsit Köprübaşı, Esbiye-Lahanos, Ünye-Zavi, İnebolu-Küre Dağı Maden Bölgesini Kapsayan Çalışma (Türkiye), Mikrobiyoloji Bült. 9 (1975), s. 11/15.





## T A R T I Ş M A

### B.YARAR :

1- Liç olayı minerallerinin yüzeyinde olduğuna göre, proses yavaşladıktan sonra mineral yeniden öğütülse Leaching randımanı %100'e yaklaştırılabilir mi?

2- Bakteriyel etki yüzeyden ne kadar derine kadar yeralmaktadır?

### CEVAP :

1- Mineralin yeniden öğütülmesi halinde bakteri liç randımanı %60 dan %95'e kadar çıkmaktadır.

2- Bakteri liç işleminde mineralin çözünür hale gelmesi mikroorganizmaların mineral yüzeyi ile teması sonucu olmaktadır. Bakterilerin mineralin iç kısmına girmesi ancak dış yüzeyinin çözünür hale gelmesiyle kabil olur. Bu durumda bakteriyel etki yüzeyden çok derine gitmemektedir.

### A.DOĞU :

1- Sülfürlü olmayan örneğin; Uranyum mineraline uygulama olanakları nedir?

2- Düşük sıcaklıklarda işlemin etkinliği ne olacaktır? Rutubetin etkisi ne yöndedir?

3- Bakterinin yaşam süresi ile aktifliği arasında ne gibi bir ilişki mevcuttur? Örneğin, belirli bir ortamda yaşam süresi kısa ve fakat aktivitesi yüksek olamaz mı?

### CEVAP :

1- Bakteri liç işlemi Kanada'da Elliot Lake sahasındaki pirit içeren uranyum cevherlerine uygulanabilmektedir. Sülfür içermeyen uranyum minerallerine bakteri liç işleminin uygulama örneği yoktur.

2- Bakteri liç işleminde en etkin ısı 35°C olarak saptanmıştır. 35°C'ın altında bakteri faaliyeti azalmakta ve sıvının donma noktasına doğru en az etki göstermektedir. Isı 45°C'ın üstüne çıktığı vakit mikroorganizmalar ölmektedir.

3- Bakteriler 9K besiyerinde üretilmektedir. Bu da tek bir bakterinin ikiye bölünmesi suretiyle meydana gelmektedir. Bakteri konsantrasyonu arttıkça metal ekstraksiyonu da artmaktadır. Tablo 3 de görüldüğü gibi üç günlük bakteri kültürüyle %14.53 lük bir bakır ekstarksiyonuna karşıt 10 günlük bakteri ile bu rakam yaklaşık olarak (%27.89), iki

katına çıkmıştır. Diğer taraftan, 20 günlük bakteri kültürü ile bu rakam %17.81'e düşmüştür. Bu durumda bakterilerin üremesi durmuş ve aktivite azalmıştır.

I.ÖZPEKER :

Bakterilerde bakır leaching yönteminin çevre kirlenmesindeki etkisi nedir? Bu yöntemin diğer bakır üretim yöntemleri ile ekonomik yönden karşılaştırılması yapılmış mıdır?

CEVAP :

- a) Bakteri liç işlemi çevre temizliği yönünden diğer yöntemlere göre üstündür. Zira, pirometalurjik bakır izabesinde çıkan  $SO_2$  gazı çevreyi kirletmektedir.
- b) Kalkopirit konsantresi ile bakterilerle yapılan tank liç işleminin fizibilite etüdü Bruynesteyn ve Duncan (8) tarafından yapılmıştır. Yapılan hesaba göre 1 libre bakır 5.72 sente malolmaktadır. Buna 20 sent de madencilik ve konsantasyon masrafı koyacak olursak 1 libre bakırın maliyeti 25.72 sente çıkmaktadır. Diğer taraftan düşük tenörlü oksitli bakır cevherlerine uygulanan sülfürik asit liç tekniği (Yığma leaching) ile sülfürik asit sarfiyatına bağlı olarak ve elektroliz yoluyla 1 libre bakırın maliyeti 20.4 ve 38.9 sent olarak değişmektedir.

A.KUNT :

- 1- Endüstriyel uygulamada, bakteri enjeksiyonunun (verimli bakteri ömrünün 15-20 gün olacağı saptandığına göre) nasıl gerçekleştirilebileceğini anlatır mısınız?
- 2- Yığma leaching'de, yığın içindeki bakteri dağılımının nasıl gerçekleştirileceği, özellikle ince taneli yığmalarda bu konunun nasıl çözümleneceğini anlatır mısınız?
- 3- Şayet yanlış anlamadı isem (zaman darlığı nedeniyle kısaca geçildiği için) bir yerde verimin, yüzeyin bir yeniden öğütme (regrind) ile yenilenmesi ile arttırılabileceği söylendi, bu uygulamanın ekonomisine ne yönde bir katkıda bulunacaktır ve yığma leaching'de ne ölçüde pratik bir uygulama olur?

CEVAP :

- 1- Bakteri liç işleminin kalkopirit konsantresine endüstriyel çapta tank liç tekniği ile uygulanması Bruynesteyn ve Duncan tarafından önerilmektedir. 100 ton %30 bakır

içeren kalkopirit konsantresinden günde 30 ton (60 000 libre) bakır, 200 000 libre (100 ton) konsantrenin 7062000 libre liç çözeltisiyle teması sonucu kazanılacaktır. Liç tanklarına konsantre ile birlikte  $O_2$  ve  $CO_2$  ve ayrıca bakteri -lerin metabolizmasına yetecek kadar miktarda nitrojen, potasyum ve fosforlu bileşikler ilâve edilecektir. Bu işlem -de bakır ekstraksiyonu oranı saatte 350 mg/litre olup yatırılan toplam sermaye 1 milyon dolar olarak hesaplanmıştır. 2- Yığma liç işleminde yağın içindeki dağılımı liç çözeltisinin sirkülasyonu ile kabildir. Çok ince taneli yağmalarda sirkülasyon olanağı azalmaktadır. Bu durumda çok ince tanelerden yani şlamdan kaçınmak gerekmektedir. Diğer taraftan yapılan araştırmalarla yağın içerisine doğru ısıanın yükseldiği saptanmış olup yüksek ısıda bakterileri öldüre bilmektedir.

3- Yığma liçde mineralin yeniden öğütülmesi pratikte olanaksızdır. Ancak bu yöntemin yüksek tenörlü konsantreye uygulanan tank liç tekniğiyle birlikte düşünülmesi uygundur.

U.SADIK :

9 K besiyerinde kullanılan kimyasal reaktiflerin, endüstriyel çapa geçilince sarfiyatları ne miktarda olacaktır?

CEVAP :

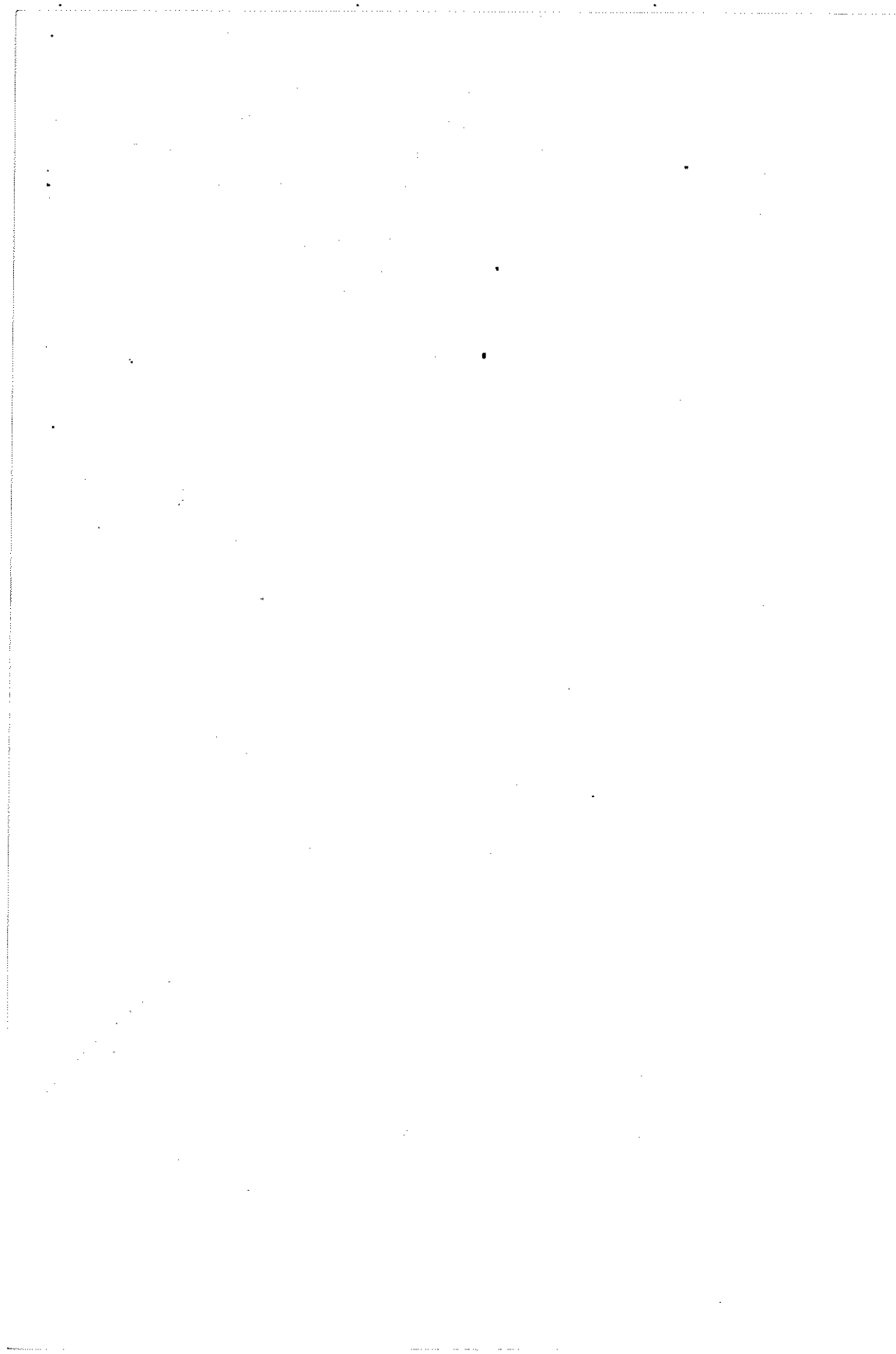
Kalkopirit konsantresine uygulanan tank liç tekniğinde, liç tanklarına  $O_2$  ve  $CO_2$  gazı ile birlikte bakterilerin metabolizmasına yetecek kadar çok az miktarda 9K besiyerinde kullanılan kimyasal reaktifler sarfedilmesi mümkündür.

H.ERTEN :

- 1- Yüksek tenörlü flotasyon konsantreleri kullanılmış. Düşük tenörlü cevherler denenecek mi?
- 2- Max. %75 verim yeterli mi?

CEVAP :

Şimdilik kolay cevherlerden başlanmıştır. İleride düşük tenörlü cevherlere in stü veya kolon liçing halinde uygulamaya düşünülüyor.



AMORF YAPIDAKİ MAGNEZİTİN SİLİKADAN  
KOAGÜLASYON YOLU İLE AYRILMASI

Baki YARAR  
O.D.T.Ü. Kimya Bölümü, Ankara  
Tülay ÖZGÜR  
O.D.T.Ü. Kimya Bölümü, Ankara

ÖZET

Sentetik  $MgCO_3$  ve saf  $SiO_2$  süspansiyonlarının özellikleri incelenmiş ve ikisinin benzer kolloidal özellikler gösterdikleri gözlenmiştir. Elektrokinetik ölçmelerde  $MgCO_3$  izoelektrik noktasının  $pH=2$ 'de olduğu tesbit edilmiş,  $Mg^{++}$  kullanarak  $MgCO_3$  ve  $SiO_2$ 'nin zeta-potansiyelini negatif (-) yapma olanağı olmadığı görülmüştür.

Saf malzeme üzerinde yapılan gözlemlerin ışığında Konya bölgesinden temin edilen ve silika içeren bir magnezit numunesi üzerinde  $MgCO_3$  ve  $SiO_2$ 'nin seçmeli koagülasyon yolu ile ayrılmaları için denemeler yapılmıştır.  $pH=13.1$ 'de 24 saat bırakılan -200 meş çapındaki magnezit süspansiyonlarından %8 ve daha düşük palp yoğunluklarda; mevcut tabii silikanın bir basamakta atılabildiği tesbit edilmiştir.

1. GİRİŞ:

Magnezit saf ise  $MgCO_3$  formülü ile gösterilen tabii mineralin adıdır. Bununla beraber tabii halde yapısında Ca, Si, Al, Mn gibi elementleri ve bileşiklerini de içerir. Birçok hallerde Fe, Mn, Ca ve Co, magnezyum iyonunun yerine yapısal olarak geçerler [1].

Ekonomik mineral olarak magnezit iki şekli ile tanınır: mermere benzeyen kristaller (kriptokristalen) ve amorf diye bilinen yapıdaki şekli. Ortalama sertliği 3.5-4.5 ve özgül ağırlığı 3.0-3.1 arasındadır.

Bu mineralin en çok kullanıldığı yer refrakter tuğla yapımıdır. Örneğin, Amerika Birleşik Devletleri'nde kullanılan Magnezitin 780'i bu alanda harcanır [2].

Refrakter malzeme,  $1500^{\circ}C$ 'ın üstündeki sıcaklıklara dayanabilen tuğla, ateş tuğlası ve  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $CrO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiC$  gibi bileşikler ve W, Ta, Mo, C gibi metallerle bunların bazı alaşımlarıdır.

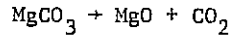
"Magnezit tuğlası" olarak bilinen malzeme tabii  $MgCO_3$ 'ün  $1540-2000^{\circ}C$ 'ta yakılması ile elde edilir. Yapısında tabii mineralden gelen

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bulunur. Bu tip tuğlanın dayanıklılığını artırmak için yapılışı esnasında kromit cevheri ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) de karıştırılırsa elde edilen tuğla magnezit-kromit tuğlası adıyla anılır [3].

Dünya magnezit istihsali 1971 yılında 14.7 milyon ton olmuştur. Rakamları gizli tutulan Amerika Birleşik Devletleri dışındaki ülkelerde ilk üç sırayı Sovyetler Birliği, Çekoslovakya ve Avusturya tutarken Türkiye dokuzuncu olmaktadır.

Yurdumuzda magnezit, Konya, Eskişehir, Kütahya, Denizli, Burdur ve Bursa'da mevcut olup, görünür muhtemel rezervler 56 milyon ton olarak hesap edilmektedir [4].

Magnezit nadir haller dışında daima silikatlar, demir oksit ve karbonatlar ve kalsiyum karbonat ihtiva eder. Bunların nisbî oranları da hem refrakter tuğla yapılış işlemlerini hem de elde edilen tuğlanın özelliklerini etkiler.  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  sisteminin yüksek sıcaklıktaki denge diyagramlarının incelenmesi  $\text{SiO}_2$  yüzdesi yükselmelerinin sıvılaşmayı hızlandırdığını göstermektedir. Bu yüzden mahsulün ( $\text{MgO}$  tuğlası) yüksek sıcaklıklara dayanıklılığını azaltmak için  $\text{SiO}_2$ 'nin az olması arzulanır. Demir oksit gibi birleşiklerin bulunması silikanın aksine arzulan bir durumdur. Çünkü bu bileşik kavurma esnasında



reaksiyonunu hızlandırıcı bir etken olmaktadır.

Magnezit cevherinin zenginleştirilmesinde kullanılan yöntemler 5 grupta toplanabilir: (i) Elle ayıklama, (ii) magnetik ve elektrostatik ayırma, (iii) ağır ortamda ayırma, (iv) çözünürleştirme ve yeniden çöktürme, (v) flotasyon.

Yurdumuzda yapılan çalışmalarda Prof. Z. Doğan Kütahya cevheri için kavurma ve magnetik ayırmayı tavsiye etmiş [5], diğer araştırmacıların ağır mayı ve flotasyon çalışmaları ortaya uygulanabilir kesin bir

sonuç çıkarmamıştır. Hâlen yurdumuzda magnezit, Konya ve Kütahya işletmelerinde elle ayıklanmaktadır.

Bu çalışmada Konya magnezit cevherinden alınan bir nümune üzerinde cevherin zenginleştirilmesinde henüz denenmemiş olan selektif koagülasyon ve flokülasyon denemelerinden, koagülasyonla ilgili olanlar verilmektedir.

Bu çalışmanın temeli aşağıdaki prensiplere dayanır [6]:  $MgO_3$  veya  $SiO_2$  gibi katılar suyla temas ettiklerinde kısa sürede katı ve sıvı arasında bir iyon dengelenmesi yer alır ve katı üzerinde net bir elektrik yükü oluşur. Bu dengelenme, iyonlaşma, çözültiden iyon adsorplama, hidroliz bileşikleri oluşması gibi mekanizmalardan biri veya birkaçının bir arada etkisi ile olur.

Tabiatı ile, yerçekimi ile çöken partiküllerin çapları küçüldükçe üzerlerindeki elektrik yükünün yarattığı çekme-itme olayları önem kazanır. Sözelimi çok küçük çapta olup elektrik yükü düşük bir katı partikül, yüksek elektrik yükü taşıyan daha büyük çaplı bir partikülden daha hızlı çökebilir.

Söz konusu elektriksel olaylar sulu ortamlarda mevcut iyonların cinsine ve miktarına çok bağlıdır. Bazı iyonlar sadece ortamın iyon gücünü etkilerken, bazıları hem bunu yaparlar hem de partikül üzerine adsorplamaya daha çok temayül gösterirler. Bu yüzden çalışmalarda iyonların kolloid stabilitesine etkisi ve iyonların katı üzerindeki elektrik yükünün yarattığı potansiyel etkisi zeta-potansiyeli ( $\zeta$ ) ölçmeleri ile doğrudan bağlantılıdır.

Kararlı (stabil) bir kolloidal süspansiyon aşağıdaki şartlardan bir veya birkaçının sağlanması ile çöktürülebilir:

(i) Ortamın iyon gücü arttırılır.

(ii) Ortama katı üzerine seçmeli (spesifik) olarak adsorplanan iyonlar konulur.



- (iii) Ortama, partiküllerin birden çoğuna aynı zamanda absorplanarak aralarında bir köprü kuran polimer bileşikleri konulur.
- (iv) Ortamdaki katıların taşıdığı net elektrik yükünün işaretine zıt işaretli net elektrik yükü taşıyan partiküller ilâve edilir.

Yukarıda (i) ve (ii) maddelerindeki gibi kolloid çökmesine koagülasyon, (iii) maddesine flokülasyon ve (iv) maddesine de karşılıklı koagülasyon (mutual coagulation) adı verilir.

Kolloidal bir süspansiyon bir karışım halinde birden çok çeşit partikülden meydana gelebilir ve de kararlı kalabilir. Ortamın özellikleri o şekilde ayarlanabilir ki, bileşiklerden sadece bir tanesi çöker ve diğerleri asılı kalırlar. Burada seçmeli koagülasyon (selective coagulation) ve seçmeli flokülasyon (selective flocculation)dan söz edilir.

#### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

##### 2. DENEY MALZEMESİ:

##### 2.1. Magnezit

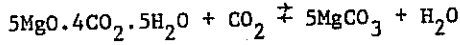
Konya Maden İşletmesinde magnezit ocakları birden çok olmakla beraber numuneler benzer minerolojik yapı arzettikleri için bu çalışmada Kırankaya numunesi kullanılmıştır. Bu numunenin içindeki magnezit amorf halde bulunmaktadır. İçinde çapı 1 mm'ye yaklaşan damarlar vardır. Bu damarlar mikro çapta kuars ve silikatlardan oluşmakta, çapları 2-20 mikron olan kuars kristalleri vermektedir. Kimyasal yapısı Tablo 1'de verilmiştir.

MgO	: %43.1 (%92 MgCO <sub>3</sub> )	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: % 0.3
CaO	: % 1.56	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: % 0.1
SiO <sub>2</sub>	: % 5.2	H <sub>2</sub> O	: % 0.8
Yakma Kaybı: %47			

Tablo 1. Zenginleştirme çalışmasında kullanılan magnezit numunesinin kimyasal analizi

## 2.2. Saf $MgCO_3$

Bu madde laboratuvarlarımızda Sayles and Fyfe [7] tarafından tarif edilen yöntemin değiştirilerek uygulanması yolu ile sentez edilmiştir. Bu işlemde saf  $MgCl_2$  üzerine  $Na_2CO_3$  etkisi ile elde edilen jel, kapalı bir "pyrex" kapta 0.005 M NaOH çözeltisinde ve  $CO_2$  basıncı altında ve  $126^\circ C$ 'de 100 saat tutulmuştur.



Elde edilen kristaller süzülerek  $65^\circ C$ 'de kurutulmuş ve kimyasal analizle %100  $MgCO_3$  içerdikleri kanıtlanmıştır.

## 2.3. Kuars

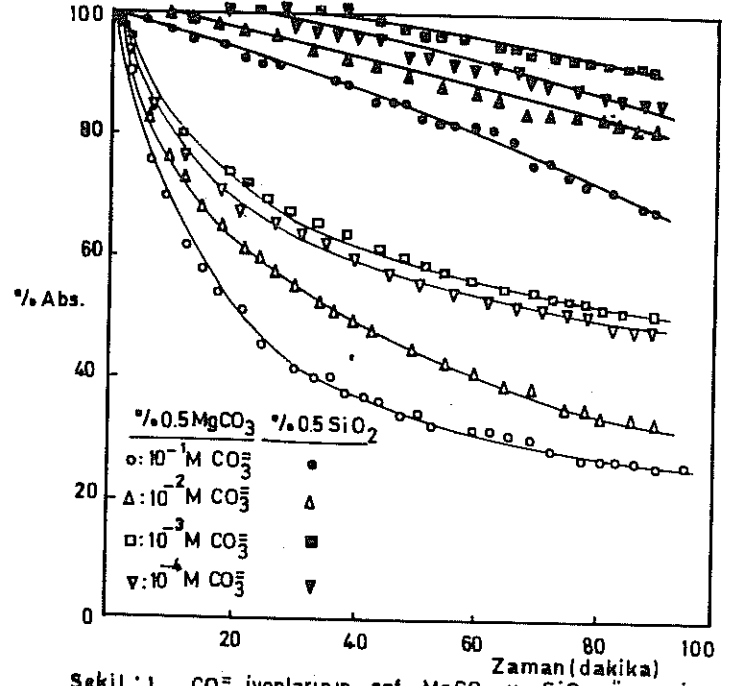
Deneylerde kullanılan kuars laboratuvarımızda mevcut saf numunelerden seçilerek alınmış ve 0.3 cm'ye kırılarak bariz safsızlıklardan elle ayıklama yolu ile arıtıldıktan sonra %15 HCl ile 12 saat geri soğutucu altında kaynatılmış; suyla tekrar tekrar yıkanmış ve 65 derecede kurutulduktan sonra agat değirmende (Pulverizette) öğütülmüştür. Öğütülen numunenin tamamı 200 meş (74 mikron) elekten geçmiştir.

## 3. ÖĞÜTMENİN ZENGİNLEŞMEYE ETKİSİ:

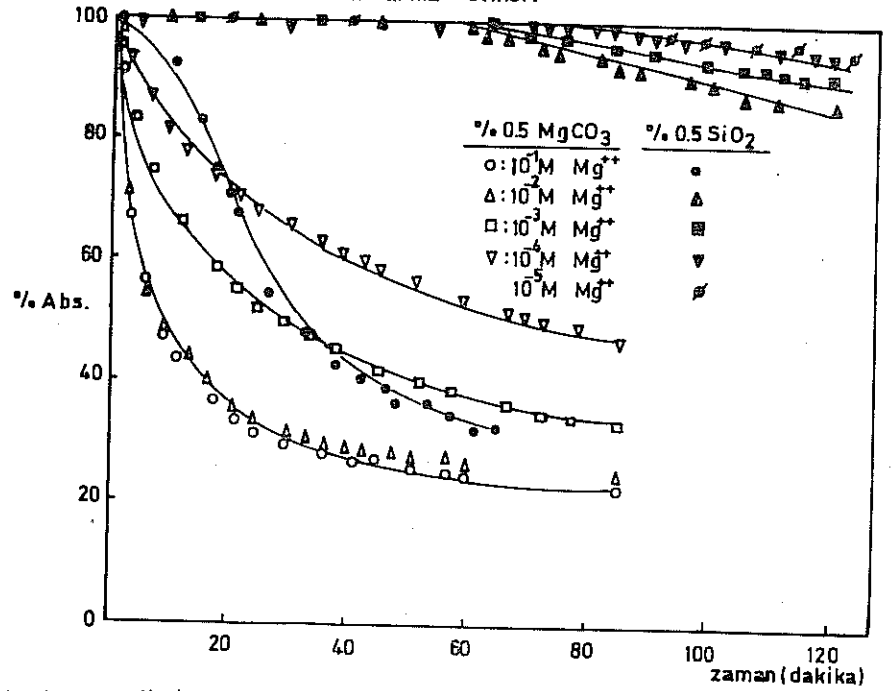
Nümunedeki gang mineral kristallerinin çok küçük olması liberasyon için çok ince öğütülmenin gerekeceği kanısını uyandırmış, gang minerallerinin damar halinde olması dolayısıyla sertlilik farklarının bir zenginleşmeye yol açıp, açmayacağı incelenmiştir. Bu sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

Elek çapı (meş) :	48	65	100	150	200	270
% Silika	5.5	3.7	7.7	4.8	3.3	5.1

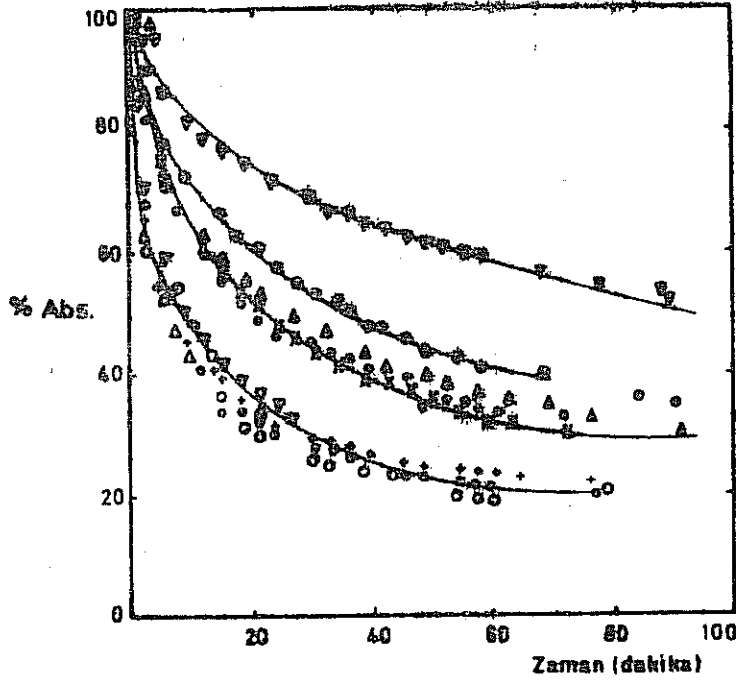
Görüldüğü gibi öğütme ve eleme ile belirgin bir zenginleşme meydana gelmemektedir.



Şekil : 1.  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonlarının saf  $\text{MgCO}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  süspansiyonu kararlılıklarına etkisi.



Şekil : 2  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarının saf  $\text{MgCO}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  süspansiyonu kararlılıklarına etkisi



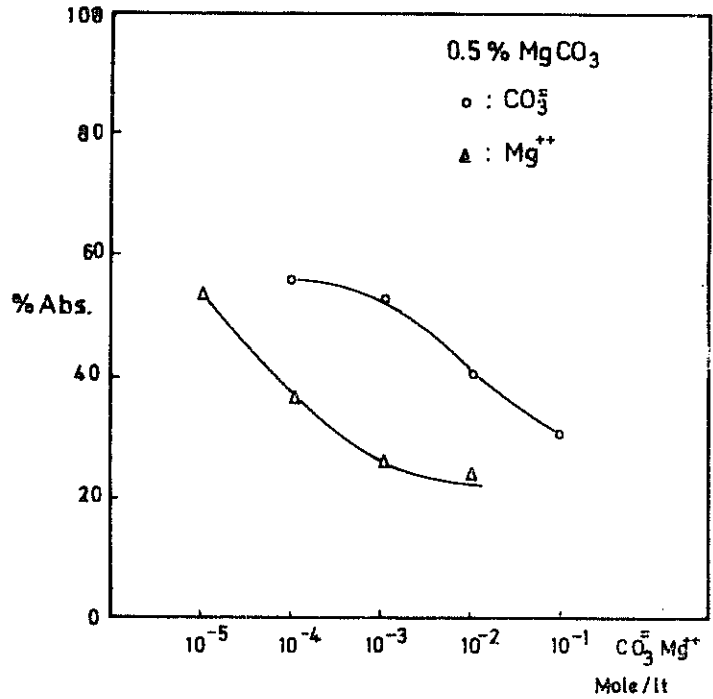
0.5% MgCO <sub>3</sub>		0.5% MgCO <sub>3</sub>	
pH	Mg <sup>++</sup>	pH	Mg <sup>++</sup>
+ : 6.6	10 <sup>-3</sup> M	x : 6.3	10 <sup>-4</sup> M
v : 7.3	10 <sup>-3</sup> M	Δ : 7.35	10 <sup>-4</sup> M
Δ : 8.1	10 <sup>-3</sup> M	o : 8.5	10 <sup>-4</sup> M
o : 9.35	10 <sup>-3</sup> M	o : 9.15	10 <sup>-4</sup> M
o : 10.9	10 <sup>-3</sup> M	φ : 11.05	10 <sup>-4</sup> M

Şekil: 3. 10<sup>-3</sup> ve 10<sup>-4</sup> M. Mg<sup>++</sup> içeren ortamlarda H<sup>+</sup> ve OH<sup>-</sup> iyonlarının MgCO<sub>3</sub> süspansiyonları kararlılığına etkisi.

#### 4. SAF $\text{MgCO}_3$ VE $\text{SiO}_2$ SÜSPANSİYONLARININ KARARLILIKLARI:

Sentetik  $\text{MgCO}_3$  ve saf  $\text{SiO}_2$  süspansiyonlarının kararlılığı 7-101 modeli Fischer Electrophotometer cihazında  $\lambda=650 \mu\text{m}$  de süspansiyonun ışık geçirgenliğinin zamanla değişmesini takibetme yöntemi ile yapılmıştır. Katı sıvı oranı 0.5 gr/100 ml olarak tutulmuştur. Sulu ortamın iyon içeriğinin  $\text{MgCO}_3+\text{SiO}_2$  bir arada bulunduklarında oluşması beklenen iyonik ortama benzetilmesine çalışılmıştır.

Bu denemelerin sonuçları Şekil 1, 2, 3 ve 4'te verilmiştir. Sonuçların incelenmesinden ortaya şu gerçekler çıkmaktadır:



Şekil: 4  $\text{Mg}^{++}$  ve  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonlarının  $\text{MgCO}_3$  süspansiyonu kararlılığına etkilerinin karşılaştırılması.

a) Beklenebileceği gibi,  $Mg^{++}$  ve  $CO_3^{=}$  konsantrasyonları arttıkça  $MgCO_3$ 'ın kararlılığı azalmaktadır; bununla beraber pozitif yüklü iyonların daha çok çöktürücü güce sahip oldukları gözlenmektedir (Şekil 4).

b) Pratik yönden önemli bir nokta  $Mg^{++}$  ve  $CO_3^{=}$  iyonlarının silikayı  $MgCO_3$  kadar etkilemeyeşleridir (Şekil 4). Uzun süreli beklemelede bile silika süspansiyonları  $MgCO_3$ 'a nazaran daha yüksek derecede bir bula-  
nıklık arz etmektedir.

c)  $[Mg^{++}] > 10^{-3}$  iken  $MgCO_3$ 'ın kararlılığı pH'dan etkilenmemektedir. Oysa  $Mg^{++}$  konsantrasyonu  $10^{-4}$  M'den daha düşükse kararlılık yükselen pH ile artmaktadır.

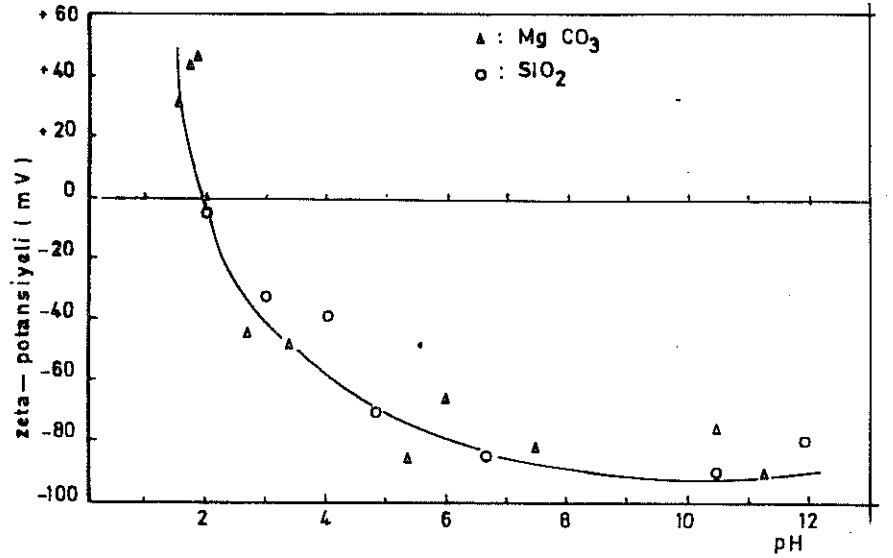
##### 5. ELEKTROKİNETİK POTANSİYEL ÖLÇMELERİ:

Kolloidal süspansiyonların kararlılıkları, kolloidal taneciklerin üzerlerindeki net elektrik yüküne tekabül eden potansiyel ( $\zeta$ ) ile doğru-  
dan bağıntılıdır ve zeta-potansiyeli adıyla bilinir. Koagülasyon olay-  
ları  $\zeta < 30-40$  mV iken başlamakta ve  $\zeta = 0$  iken koagülasyon en hızlı olmak-  
tadır.  $\zeta = 0$  noktasına izo elektrik noktası (i.e.n.) adı verilir. Eğer  
i.e.n.'na asit-baz konsantrasyonlarının ayarlanması ile erişilmişse,  
partiküllerin net elektrik yükü işareti, i.e.n.'daki pH'dan daha düşük  
değerlerde pozitif ve daha yüksek değerlerde negatif olmaktadır.

Bu çalışmada magnezit ve silikanın  $\zeta$ -potansiyelleri mikroeletro-  
forez tekniği ile ölçülmüş ve Şekil 5'te verilen sonuçlar elde edilmiş-  
tir. Görüldüğü gibi silika ve magnezit benzer elektrokinetik özellikler  
göstermektedir. Her iki katı için de i.e.n., pH=2'de olmaktadır.

##### 6. TABİİ MAGNESİT SÜSPANSİYONLARININ KARARLILIĞI:

Saf  $MgCO_3$  süspansiyonlarının incelenmesinde izlenen ışık geçirgen-  
liğinin zamanla değişmesini takip yöntemi bu süspansiyonlar için de  
uygulanmış ve Şekil 6 ve 7'de özetlenen sonuçlar alınmıştır. Bu iki  
şekil aşağıdaki noktaları aydınlığa kavuşturmaktadır:



Şekil 5. MgCO<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> zeta—potansiyellerinin pH ile değişimi.

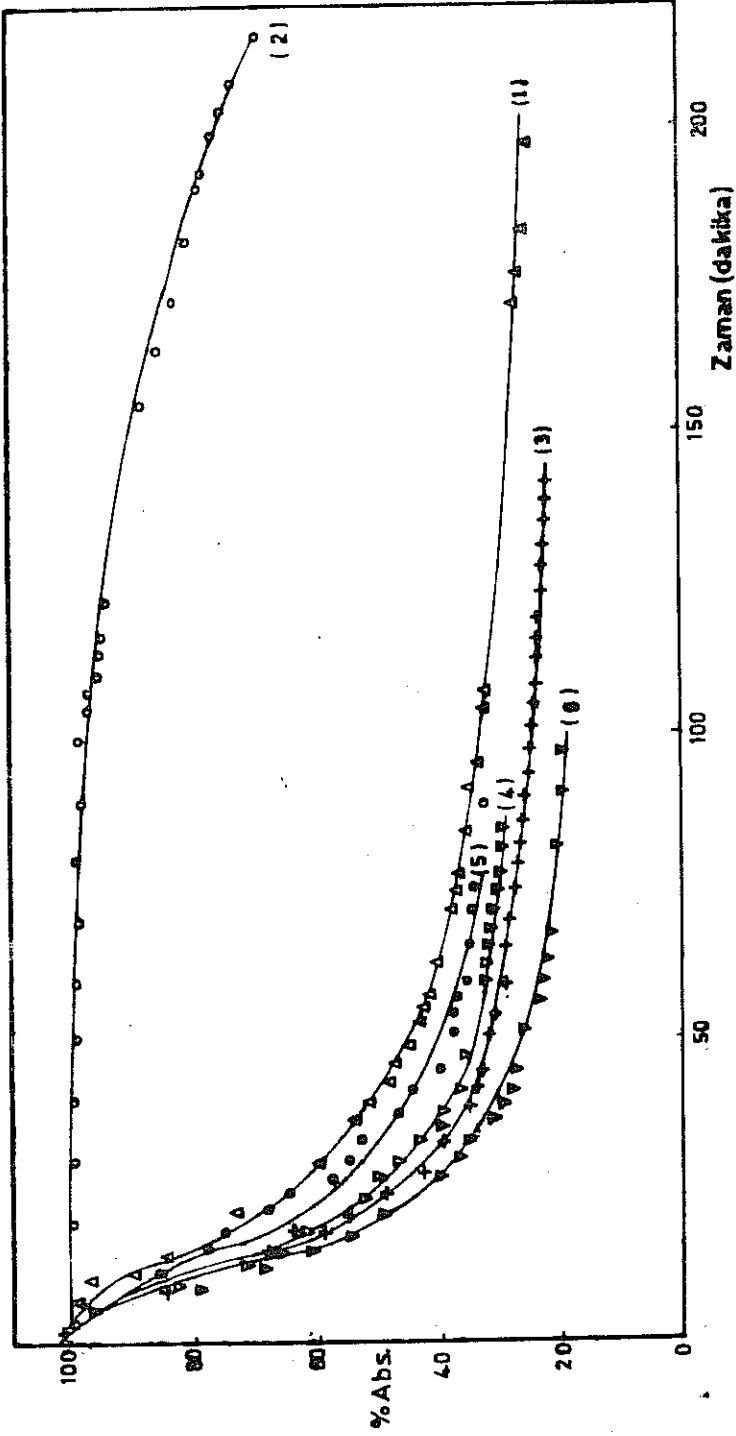
a) Tabii magnezit süspansiyonları pH=11.2'de uzun süreler kararlı kalmakta (Şekil 6, Eğri 2) daha düşük pH değerlerinde koagülasyon yer almaktadır.

b) Mg<sup>++</sup> iyonlarının çöktürücü etkisi pH'nın çöktürücü etkisinden daha bariz değildir (Şekil 6, Eğri 1-6).

c) Süspansiyon, ortamdaki 2 ve 3 değerlikli iyonların komplekslenmesi ile fazladan bir kararlılık kazanmamaktadır (Şekil 7, Eğri 1).

#### 7. TABİİ MAGNEZİT NÜMUNESİNDEN SİLİKANIN ATILMASI:

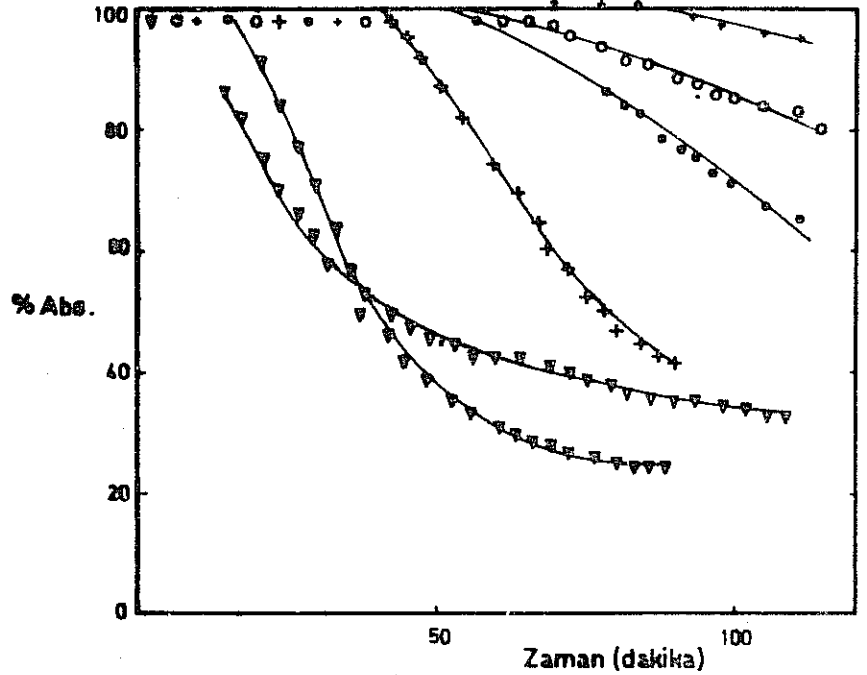
Şimdiye kadar yapılan deneylerle sulu ortamlarda MgCO<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> ayrışmasının yapılabileceği kestirilebilmiştir. Temel şart, SiO<sub>2</sub> ve MgCO<sub>3</sub> partiküllerinin dispersiyon halinde bulunabilmeleri; bu iş için de pH'nın 11'den büyük olması durumu yeterli görülmüştür. Aşağıda tarif edilen ve adına kısaca fraksiyonlama veya fraksinasyon denilen yöntemde deneyler şöyle yapılmıştır:



- Δ : Damıtılmış suda ve pH=6'da % f'lik süspansiyon. (1)  
 o : Damıtılmış suda ve pH=11.02'de % f'lik süspansiyon. (2)  
 + :  $10^{-2}$  M  $Mg^{++}$  iyonlarıyla pH=6.1'de % f'lik süspansiyon. (3)  
 v :  $10^{-4}$  M " " " " (4)  
 o :  $10^{-6}$  M " " " " (5)  
 v : 3.1 gram / 200 ml numune damıtılmış suda pH=10.8'de (6)

Şekil 6: Tabii  $MgCO_3$  süspansiyonlarının değişen pH şartlarındaki kararlılığı.





- ▽ : (93 ml H<sub>2</sub>O) + (7 ml 10<sup>-3</sup> M EDTA) pH=10.22 de  
 ○ : %11'lik süspansiyon pH=10.23'de (damıtık su)  
 ▽ : " ve üçgünlük süspansiyon pH=11.23'de ( " )  
 + : " " " " pH=10.65'de (musluk suyu)  
 ○ : " süspansiyon pH=11.23, 8 saatlik (çift damıtık)  
 + : " " pH=10.65, " " (musluk suyu)

Şekil : 7 Tabii MgCO<sub>3</sub> süspansiyonlarının pH ve değişik  
 Mg<sup>2+</sup> iyonu konsantrasyonlarındaki kararlılığı.

Belirli tartımda bir miktar magnezit pudrası 150 ml'lik bir beherde 100 ml iyonik kompozisyonu önceden ayarlanan suda dağıtılmıştır. Bu işlemler için süspansiyon mekanik bir karıştırıcıyla 800 rpm'de 5 dakika karıştırılmıştır. Müteakiben beher, bir kenara alınarak belirli bir süre bekletilmiştir. Bekleme esnasında haliyle katıların bir kısmı dibe çökmüş, bir kısmı da asılı kalmıştır. Bu süre sonunda üst fraksiyon bir emme tertibatıyla bir başka behere alınarak üst ve alt fraksiyonlar

65°C'da kurutulduktan sonra tartımlar alınıp kimyasal analizleri yapılmıştır. Şekil 8'de özetlenen deney sonuçları %5 katı içeren bir süspansiyonda ve pH=11.3'te elde edilmiştir. Bu şekilde özetlenen gözlemler şöyle sıralanabilir:

a) Süspansiyon bekletildikçe  $MgCO_3$  seçmeli olarak çökmekte ve üst fraksiyonda  $SiO_2$  oranı %50'nin üstüne çıkabilmektedir (A Eğrisi).

b) Sıfırıncı dakikada (grafikte gösterilmemiştir) bütün magnezit süspansiyonda iken 15 dakika bekleme ile üst fraksiyonda kalan toplam katı orijinalin %6.5'u ve bir saat sonunda sadece %2.2'si olmaktadır (B Eğrisi).

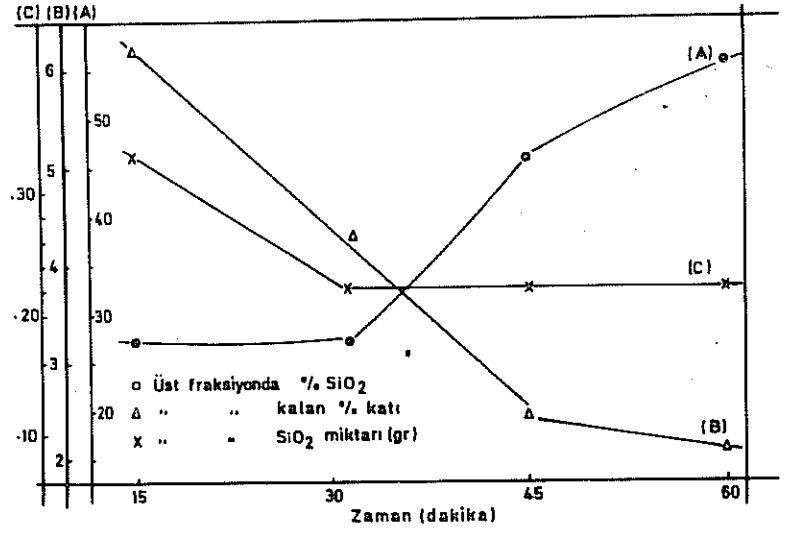
c) Süspansiyonu 30 dakika bekletmekle 60 dakika bekletmek arasında üst fraksiyonda atılabilen  $SiO_2$  miktarında bir fark yoktur (C Eğrisi).

d) Bu deney şartlarında 15 dakika sonunda üst fraksiyonu ayırmakla cevherde mevcut silikanın %33'ü bir basamakta atılabilmektedir (C Eğrisi).

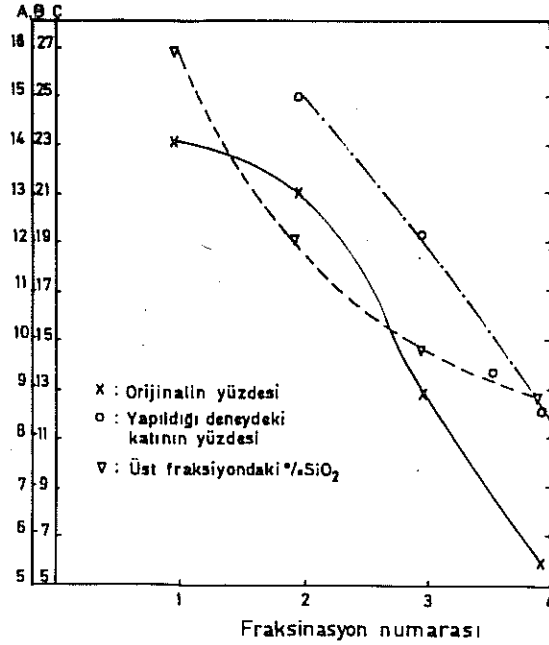
Bir nümune pH=11.3'te birden çok ardışık fraksiyasyona tabi tutulduğunda silikanın tamamına yakın bir kısmı (%98) atılabilmekte , ama bu arada  $MgCO_3$ 'ün %36'sı da zayıfa katılmaktadır (Şekil 9).

Nümunenin hazırlama şartları ve hazırlandıktan sonra laboratuvarında ne kadar beklemiş olduğunun alınan sonuçları etkilediği görülmüştür. Bunun kolloidlerde yaşlanma (ageing) adıyla bilinen olayla bağıntılı olduğu sanılmaktadır. Bu nümunelerin yaşlandırılması gereğini ortaya koymuştur. Aşağıda tarif edilen deneyler yaşlanma ile ilgili mahzurları ortadan kaldırmaktadır.

İlk aşamada pH=13.9 (%5 NaOH) iyonik kompozisyonundaki sulu ortamlarda katı yüzdesi 1 ilâ 15 arasında değiştirilerek üst fazda  $SiO_2$  zenginleşmesi incelenmiştir. Eğer nümuneler söz konusu iyonik ortamda 1 gece bırakılırsa, değişik zamanlarda yapılan deneyler eş sonuç vermektedir. Yani bütün nümuneler yaşlandırılarak, deney yapıldığında taze



Şekil: 8. pH=11.3 de tabii magnezitin fraksiyonlanması



Şekil: 9 pH=11.3'te tabii magnezit'in ardışık fraksiyonlanması.

veya yaşı veya nümunenin hazırlanış şekli problemi ortadan kaldırılmış olmaktadır.

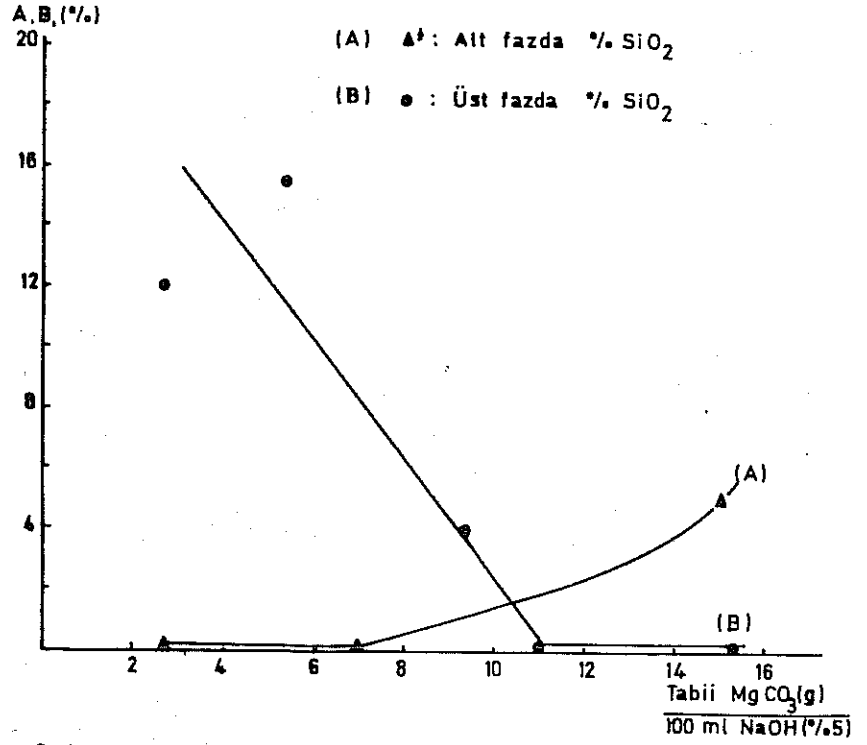
%1-%15 arasında katı ihtiva eden süspansiyonlarla elde edilen sonuçlar Şekil 10'da özetlenmiştir. Görüldüğü gibi %7-8'den daha fazla katı ihtiva eden ortamlarda üst fazda  $\text{SiO}_2$  zenginleşmesi düşük kalmaktadır.

Katı konsantrasyonunu %8'de tutarak ortamın alkali konsantrasyonu pH=13.9'a kadar değiştirildiğinde, Şekil 11'de verilen sonuçlar elde edilmiştir. Görüldüğü gibi tek bir basamakta magnezit nümunesindeki silikanın tamamı atılabilmekte (Eğri A) ve atılan silikanın yanında çok az magnezit kaybolmaktadır.

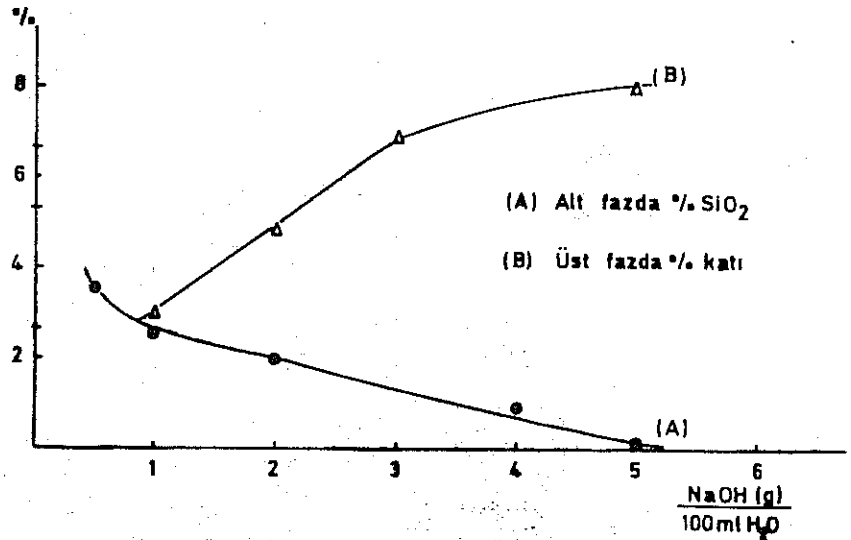
Bu deney sonuçlarının ışığında tabii magnet'in silikadan arıtılması için uygulanabilecek bir işlemler dizisi Şekil 12'de özetlenmiştir.

#### REFERANSLAR:

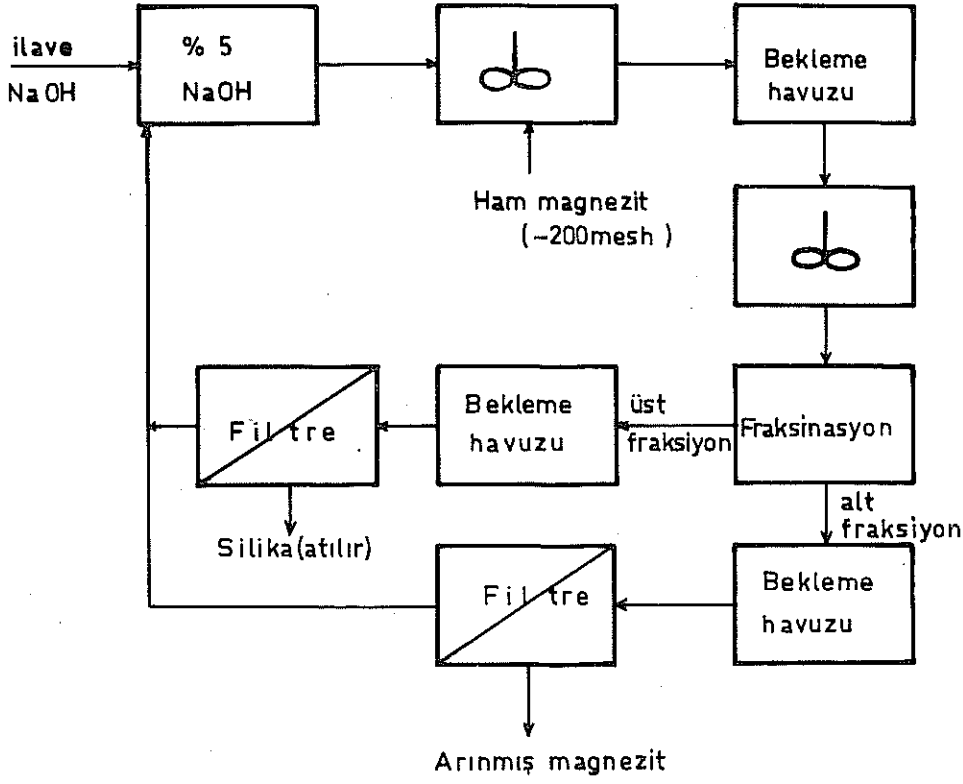
- [1]. Dana, J.D., "The System of Mineralogy", 7th Ed., Wiley (1957), V. 2, pp. 162-165.
- [2]. J. Paone in "Mineral Facts and Problems", U.S. Bureau of Mines, (1970), 621 ff.
- [3]. Kirk, E.R., and Othmer, F.D., "Encyclopedia of Chemical Technology", Interscience (1947), V. 17, p. 227 ff.
- [4]. D.P.T., 3. Beş Yıllık Plan. Ankara (1973).
- [5]. Doğan, Z., T.B.T.A.K. Araştırma Projesi Raporu, MAG-225 (1970).
- [6]. Yarar, B. ve Kitchener, J.A., Trans.I.M.M.(c), 79, (1970), 23.
- [7]. Sayes, F.L. ve Fyfe, W.S., Geochimica et Cosmochimica Acta, 37, (1973), 87.



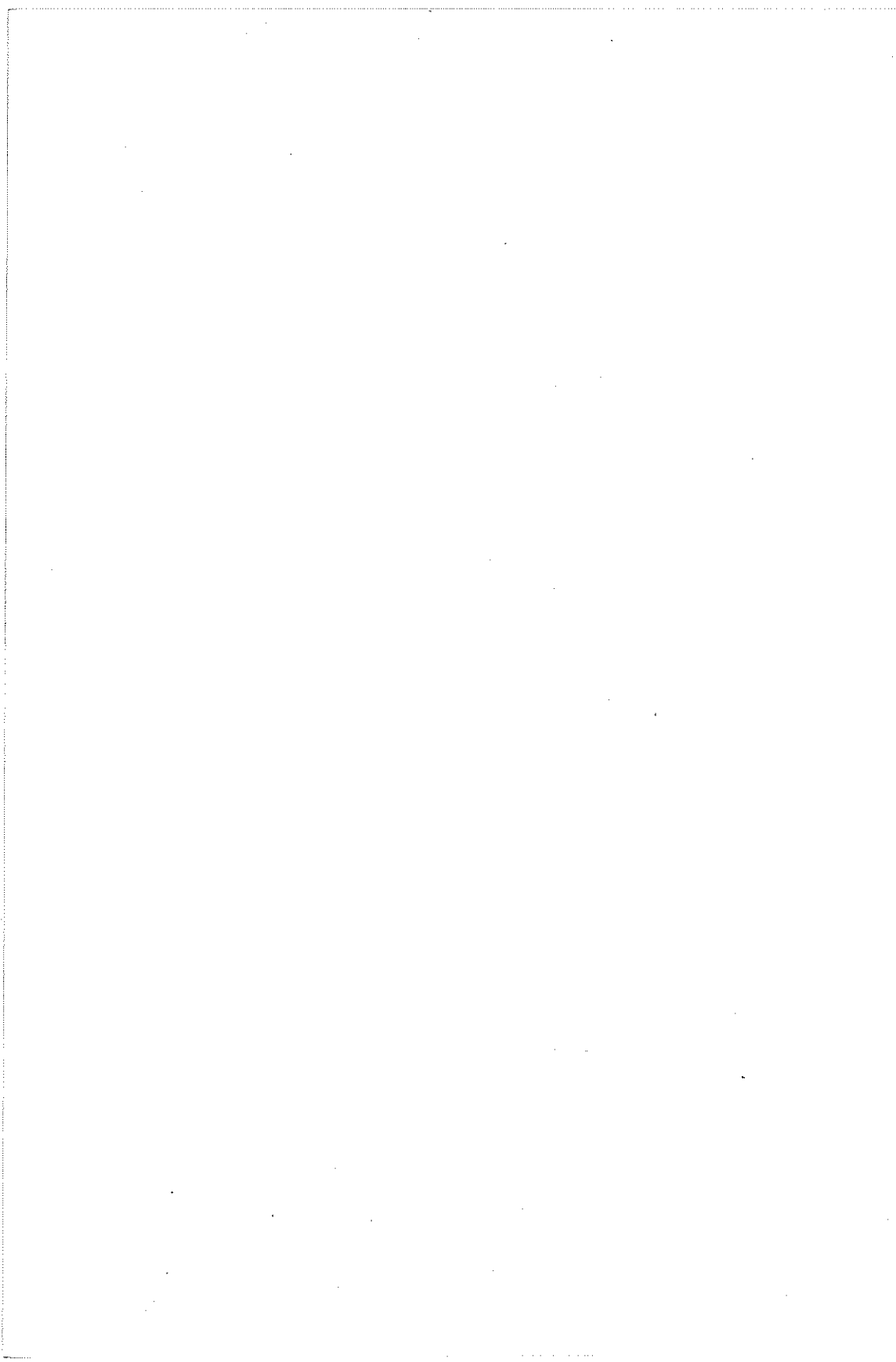
Şekil:10. pH=13.1 de yaşılandırılmış süspansiyonlarda palp yoğunluğunun fraksiyonlarda  $\text{SiO}_2$  zenginleşmesine etkisi.



Şekil:11 %0.8 Katı içeren süspansiyonlarda, değişen alkali konsantrasyonlarının  $\text{SiO}_2$  zenginleşmesine etkisi.



Şekil:12 Tabii magnezit'in silika'dan ayrılmasında kullanılan işlemler dizisinin diagramatik özeti.



## T A R T I Ş M A

### I.ÖZPEKER :

Sıcaklığın  $MgCO_3$  ve  $SiO_2$  pıhtılaşmasındaki işlevi incelenmiş midir?

### CEVAP :

Bütün çalışmalar oda ısısında yapılmıştır.

### A.DOĞU :

1- Çalışılan numunedeki  $MgCO_3$ 'ün tamamen amorf yapıda olduğu söylenebilir mi?

2- Olivin ve benzeri minerallerden gelen  $SiO_2$ 'nin geliştirilen yöntemle ayrılma olanakları nedir?

3- Sınai uygulamalara yönelik çalışmalar-pelletleme vb.- yapılmış mıdır?

### CEVAP :

1- Şunu hemen belirtiyim; çalışma numunesindeki  $MgCO_3$ 'ün amorf yapıda olduğu belirtilirken, aslında bu numunedeki mineral kristallerinin flotasyona cevap veremeyecek kadar mikro olduğu vurgulanmaktadır. Yoksa mutlak anlamda,  $MgCO_3$  in mikrokristal olduğundan söz etmek imkân dahilindedir.

2- Kullanılan deney numunesinde saf  $SiO_2$  kristalleri ile beraber diğer silikatlar da mevcuttur. Buna rağmen belirtilen optimal şartlarda bütün bu bileşikler saf  $SiO_2$  imiş gibi davranmışlardır. Saf bir konsantre elde edilebilmesi de bu yüzden imkân dahilinde girmektedir. Zaten bazı silikatlarla silikanın benzer yüzey kimyasal özellikler göstermelerine ait örnekler literatürden bilinmektedir.

3- Çalışmanın bundan sonraki aşamasının sınai uygulanmaya yönelik olması, bir pilot tesis çalışmasının yapılabilmesi arzumuzdur. Tabii bu arada pelletleme ve değişik kalitede cevher harmanlaması da bahis konusu olacaktır. Pelletlemenin diğer ülkelerde problemsiz uygulandığı da bilinmektedir.

### H.ERTEN :

Üst fraksiyondaki silis içindeki  $MgCO_3$  yüzdesi nedir?

### CEVAP :

Silis %10-27 arasında değişiyor. Geri kalan manyezit olup, bu da toplam manyezitin %5 i civarındadır.



.....

.....

.....

## CEZAYIRIN CEBEL GUSTAR YÖRESİNDEKİ OKSİTLİ KURŞUN-ÇİNKO CEVHERLERİNİN BAZI FLOTASYON ÖZELLİKLERİ

Erdoğan YİĞİT

Ege Üniversitesi, Mühendislik Bilimleri Fakültesi, İZMİR.

### ÖZET

Yazar Cezayirde Devlet Maden Şirketi hesabına çalışırken Cebel Gustar çevresindeki oksitli çinko cevher zuhurlarındaki cevherler ve evvelce işletilen zengin oksitli cevherlerden arta kalan fakir cevherler karışımının optimum flotasyon özelliklerini bulmak amacıyla bazı deneyler yapmıştır.

Karışımın tenörü % 1,8 Pb, % 12,2 Zn ve % 1,4 Fe den ibaretti.

12 ve 18 karbonlu aminlerle yapılan flotasyon deneylerinde en iyi sonuç C<sub>12</sub> ile alınmıştır. Optimum amin konsantrasyonu takriben 200 gr/t olarak saptanmıştır.

Flotasyondan önce cevherin şlamının (takriben 15 mikronun altındaki taneler) alınması gerekli görülmüştür. Cevher 200 mikron altında öğütüldüğü zaman optimum tenör ve randıman değerlerinin elde edildiği bundan daha az veya fazla bir öğütmenin hem randımanı hem de tenörü düşürdüğü saptanmıştır.

En uygun şartlarda elde edilen optimum değerler % 41 Zn konsantre tenörü ve % 80 çinko randımanıdır.

Ayrıca halihazır flotasyon tesisinde elde edilmekte olan değerlerle bu deneylerde elde edilen değerlerin bir mukayesesi yapılmıştır.

### GİRİŞ:

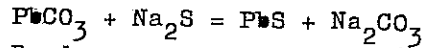
Cevherler geniş bir araziye dağılmış kalkerler içinde münferid zuhurlar halindedir. Yörenin ismi Cebel Gustar olup Cezayirin büyük iç şehirlerinden biri olan Setif şehrine 50-60 km mesafededir. Zuhurların işletilmesi Fransız egemenliği esnasında yüksek tenörlü cevherlerin triyajı ile başlamıştır. Bu faaliyetler boyunca yeryüzüne çıkmış fakir cevherler ortada oldukları yerde bırakılmışlardır. Eskiden işletilen cevherlerin esas miktarı oksitli cevherlerdi. Halen çalışılmakta olan yataкта derinlere inildikçe cevherin ihtiva ettiği sülfürlü mineraller önem kazanmaktadır.

Daha sonraları zengin cevherlerin tükenmesi üzerine önceden çıkarılmış artıkları ve halen işletilmekte olan yataktan çıkan fakir cevherleri değerlendirmek için takriben 50 t/gün

kapasiteli küçük bir flotasyon tesisi kurulmuş olup halen bu tesis faaliyette bulunmaktadır.

Oksitli çinko ve kurşun minerallerinin flotasyonu hakkında genel bilgiler:

Oksitli kurşun cevherlerinin flotasyonunda önemli bir güçlük yoktur. Bu cevherler bir sülfürleyici ile (mesela  $\text{Na}_2\text{S}$ ) muamele edildiğinde cevher tanelerinin yüzeyinde hemen bir sülfür tabakası hasil olur.



Bundan sonra aniyonik bir kollektör (mesela bir Ksantat) ile kurşun mineralleri kolayca yüzdürülür. Burada kritik olan sadece ortamın pH'ı ve kondisyon zamanıdır. Ortamın pH'ını 8-9 arasında tutmak icap ettiğinden fazla miktarda  $\text{Na}_2\text{S}$  verilirse ortamın pH'ı artacağından flotasyon gerçekleşmez. Kondisyon zamanı uzadıkça da flotasyon güçleşmekte olup ideal zaman 1, 1 1/2 dakikadır.

Oksitli kurşun cevherlerinin flotasyonunda cevherde bulunan şlam (mevcut kil minerallerinden dolayı) ve demir mineralleri (bilhassa limonit) büyük engel teşkil etmez.

Oksitli çinko cevherlerinin flotasyonu ise iki şekilde gerçekleştirilebilir:

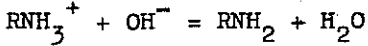
a. Oksitli kurşun minerallerinde olduğu gibi bir sülfürleyici ile muameleden sonra ve  $\text{CuSO}_4$  ile aktifleştirmeyi takiben ksantatlarla flotasyon. Bu metotta cevherin ihtiva ettiği kil ve demir minerallerinin tesiri çok büyük olup ayrıca pülpün ısıtılmasına da ihtiyaç vardır. Bütün ideal şartlar mevcut olsa bile bu metotta randıman ve tenör düşük seviyededir. Yüksek miktarda kil ve limonit ihtiva eden cevherlerde hemen hemen hiç bir başarı ihtimali yoktur.

b. Mineral tanelerinin yüzeylerinin sülfürleştirilmesinden sonra yüksek pH'lı ortamda (pH 10-12) amin tuzları ile flotasyon. Bu metotta pülpün ısıtılmasına gerek yoktur. Düşük kil ve limonit ihtiva eden cevherlerde oldukça yüksek tenör ve randımanlara erişilebilir. (% 40 Zn ve % 80) Bu metolla da yüksek kil ve limonit ihtiva eden cevherlerde başarı elde edilememektedir.

Burada ilk merhale olarak pülpün şlamı bir siklon vasıtası ile alınır ve geride kalan takriben 10 mikronun üstündeki

tanelerde flotasyon yapılır. Amin tuzlarının toplayıcı olarak mineral yüzeylerinde aşağıdaki şekilde tutulduğu M.Rey tarafından ileri sürülmekte ise de bu hususta kesin bir hükme henüz varılamamıştır.

$RNH_3Ac = RNH_3^+ + Ac^-$  Suda bu şekilde iyonlarına ayrılan amin tuzu bazik pH ortamında aşağıdaki şekilde hidrolize olur:



Kollektör olarak fonksiyon yapanın yukardaki reaksiyonla hasil olan serbest amin olduğu ve  $Na_2S$  muvacehesinde çinko ile kompleksler yaptığı zannedilmektedir.

#### Üzerinde flotasyon deneyleri yapılan cevherin karakteri:

Skeken yöresinde mevcut artıklardan iki kısım, flotasyon tesisinin bulunduğu yöredeki artıklardan iki kısım ve halem çalışan yataktaki oksitli cevherlerden bir kısım alınarak bir karışım yapılmış ve bu cevher numunesini teşkil etmiştir. Numunenin kompozisyonu % 1,8 Pb, % 12,2 Zn ve % 1,4 Fe'den ibaretti.

Cevherde kil muhtevası düşük idi. Kurşun minerallerinin artıklardan gelen kısmı okside olup yeraltı işletmesinden gelen kısmı ise sülfürlü idi. Mevcut çinkonun hemen hepsinin okside çinko minerallerinden oluştuğunu farzedebiliriz. Yeraltı işletmesinden gelen cevherde bir bakır minerali olan Malakit de mevcuttu.

#### Flotasyon deneylerinin amacı ve flotasyon şartları:

Flotasyon konsantrelerindeki çinko tenör ve randımanlarını artırmak bakımından optimum reaktif miktarlarını ve serbestleşme derecesini bulmak için deneyler yapılmıştır.

Kullanılan reaktifler mevcut tesiste kullanılanların aynısı idi. Kollektör olarak 12 ve 18 karbonlu aminler, sülfürleyici olarak  $Na_2S$  ve dispersan olarak  $Na_2SiO_3$  kullanıldı. Cevher öğütüldükten sonra takriben 15 mikron altındaki taneler (şlam) alınarak flotasyon deneyleri yapılmıştır. Alınan şlam miktarları 80 mikronun altında öğütme için % 30, 200 mikronun altında öğütme için %15 ve 315 mikronun altında öğütme için % 10 idi. Bu öğütmelere ait tane dağılımı egrileri şekil 1. de görülmektedir.

Pülp yoğunluğu reaktif sarfiyatını azaltmak bakımından yüksek tutulmuş olup % 37,5 idi.

### Kurşun flotasyonu:

Kurşunun flotasyonu bakımından fazlaca bir itina gösterilmemiş olup yalnızca çinke flotasyonundan önce mevcut bütün kurşun minerallerinin flote edilmesine gayret edilmiştir. Flotasyon rejimi aşağıda görülmektedir:

<u>Reaktifler</u>	<u>Miktar</u>	<u>Kondisyon zamanı</u>
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	1000 gr/t	5 dakika
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	500 gr/t	5 dakika
K Amil Ksantat	50 gr/t	5 dakika
Emkenil	70 gr/t	5 dakika
$\text{Na}_2\text{S}$	300 gr/t	1 dakika (pH = 8-9)
Flotasyon zamanı = Kaba flotasyon = 4 dakika		
Temizleme = 3 dakika		

### Çinke flotasyonu:

Kullanılan flotasyon rejimi aşağıdadır:

<u>Reaktifler</u>	<u>Miktar</u>	<u>Kondisyon zamanı</u>
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	1000 gr/t	5 dakika
$\text{Na}_2\text{S}$	5000 gr/t	5 dakika (pH = 11-11,5)
Amin	Değişik	5 dakika
Omekol	150 gr/t	5 dakika
Gaz yağı	150 gr/t	5 dakika
Flotasyon zamanı = 2 dakika		
$\text{Na}_2\text{S}$	1000 gr/t	1 dakika
Flotasyon zamanı = 3 dakika		
Temizleme = 3 dakika		

### Tane dağılımının flotasyon üzerinde etkisi:

a. 315 mikronun altında kütme:

Değişik miktarlarda Amin çeşitleri ile 3 grup deney yapıldı. Aminler flotasyon sellüllerine 0,05 gr/cm<sup>3</sup> konsantrasyonunda emülsiyon halinde ilave edildiler. Diğer reaktif miktarları bütün gruplarda aynı kullanılmış olup yukarıki tabloda verilen miktarlarda idiler.

1 grup tecrübe değişik miktarlarda 12 karbonlu Amin ile,  
2 grup tecrübe değişik miktarlarda 13 karbonlu Amin ile ve  
3 grup tecrübe değişik miktarlarda 12 ve 13 karbonlu Amin karışımları ile yapılmıştır.

Sonuçlar 1,2 ve 3 no'lu tablolarda verilmekte olup şekil 2

de de konsantre tenörü ve randımanı ile Amin miktarı arasındaki bağıntı görülmektedir.

Optimum Amin miktarı 12 karbonlu için 200 gr/t, 18 karbonlu için 1600 gr/t ve bunların karışımı için 200 gr/t olarak bulunmuştur. Şekil 3 de de artık tenörü ve artıktaki metal kaybı ile Amin miktarı arasındaki bağıntı görülmektedir.

b. 200 mikronun altında öğütme:

Bir evvelki deneylerde olduğu gibi değişik miktarlardaki 12 ve 18 karbonlu Aminlerle 3 grup tecrübe yapıldı. Diğer reaktif miktarları değiştirilmedi.

Sonuçlar 4, 5 ve 6 no'lu tablolarda verilmekte olup konsantre tenörü ve randımanı ile Amin miktarı arasındaki bağıntı da şekil 4 de görülmektedir.

Bu öğütme için optimum Amin miktarı 12 karbonlu Amin ve karışım için 200 gr/t olarak bulunmuştur.

Şekil 5 de artık tenörü ve artıktaki metal kaybı ile Amin miktarı arasındaki bağıntı görülmektedir. 12 karbonlu Amin ve karışımın miktarının 200 gr/t olduğu zaman artık bakımından da en iyi sonuç elde edilmektedir.

c. 80 mikronun altında öğütme:

Evvelki deneylerde olduğu gibi değişik miktarlardaki 12 karbonlu Amin ve karışım ile 2 grup tecrübe yapıldı. Diğer reaktif miktarları değiştirilmedi.

Sonuçlar 7 ve 8 no'lu tablolarda verilmiştir. Konsantre tenörü ve randımanı ile Amin miktarı arasındaki bağıntı şekil 6 da görülmektedir.

Bu öğütme için optimum Amin miktarı 12 karbonlu Amin ve karışım için 200 gr/t olarak bulunmuştur.

Şekil 7 de artık tenörü ve artıktaki metal kaybı ile Amin miktarı arasındaki bağıntı görülmektedir. 12 karbonlu Amin ve karışımın miktarı 200 gr/t olduğu zaman artık bakımından da en iyi sonucun elde edildiği söylenebilir.

#### Deneylerden çıkan sonuçlar:

Deneylerin sayısının sınırlı olmasına rağmen bazı önemli sonuçlar ortaya çıkmıştır. 200 mikronun altında bir öğütmenin en uygun olduğu saptanmıştır. Bu öğütme için şlam kaybı da yalnızca % 15 dir. En iyi çinke tenör ve randımanları bu öğütmede elde edilmiştir.

80 mikronun altında öğütme daha fazla serbestleşmeye rağmen % 30'a varan miktarlarda fazla şlam ihtiva ettiğinden ve menfi flotasyon sonuçları nedeni ile hiç uygun değildir.

315 mikronun altındaki öğütmede en az şlam meydana gelmesine rağmen flotasyon sonuçları kötüdür. Bu da serbestleşmenin az oluşuna ve iri tanelerin flotasyonundaki güçlüğü bağlanabilir ki bu son husus artıktaki kurşun tenörünün % 1'e kadar çıkmasıyla belirmektedir.

12 karbonlu Amin ile 18 karbonlu Amin arasındaki mukayesede karbonu daha az olmasına rağmen 12 karbonlu Aminin daha tesirli ve kuvvetli olduğu görülmektedir. Karışımın özelliği 12 karbonluya yakındır. 12 karbonlu Amin ve karışımın optimum miktarı 200 gr/t dur.

#### Mevcut flotasyon tesisi ile sonuçların mukayesesi:

Mevcut tesiste işlenilen cevher zaman zaman çok değiştiği için doğrudan doğruya bir mukayese pek okadar geçerli değildir. Bununla beraber bazı hususlara dikkati çekmek mümkündür.

Aşağıdaki tabloda mevcut tesis ve deneylerde elde edilecek en iyi sonuçlar mukayeseli olarak verilmektedir.

	Tenörler				Randımanlar			
	Deney		Tesis		Deney		Tesis	
	% Pb	% Zn	% Pb	% Zn	% Pb	% Zn	% Pb	% Zn
Tuvenan	2,09	12,38	3,5	7,0	100	100	100	100
Kurşun kon.	31,60	10,60	58,0	3,9	81,2	10,7	71,0	--
Çinko kon.	0,80	41,10	2,1	37,0	16,6	81,0	--	72,0
Artık	0,08	1,75	0,9	2,2	2,2	8,3	--	--

Tesiste kullanılan ortalama reaktif miktarları aşağıda verilmiştir:

Kurşun devresi:

$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 500 \text{ gr/t}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 = 1000 \text{ gr/t}$ ,  $\text{Na}_2\text{S} = 500 \text{ gr/t}$ ,  
K Amil Ksantat = 250 gr/t, Emkonil = 20 gr/t.

Çinko devresi:

$\text{Na}_2\text{S} = 6500 \text{ gr/t}$ , 12 ve 18 karbonlu Amin karışımı = 700-800 gr/t, petrol = 1000 gr/t, emekol = 100 gr/t.

Kurşun devresindeki  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  miktarları deneylerde de aynen kullanılmıştır. Kullanılan Amil Ksantatın miktarı tesiste 250 gr/t olmasına mukabil deneylerde 50 gr/t kafi gelmiştir. Köpürtücü Emkonilin miktarının deneylerde fazla olmasının sebebi yalnızca sellül büyüklüğü ile ilgilidir. Verilen

yalnızca bir dereceye kadar azaltılabilir.

Kullanılan  $\text{Na}_2\text{S}$  miktarının deneylerde az olmasının sebebi ise deneylerde kullanılan cevherin daha fazla gillenmesine bağlıdır.

Çinko devresi için deneylerde 1000 gr/t  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  kullanılmıştır. Mevcut tesiste cam suyu yalnızca kurşun devresine katılmaktadır. Kurşun flotasyonundan sonra cevherin çözümlenmesiyle alınıyor. Bu katılan cam suyu çinko devresine hemen hemen hiç intikal edememektedir. Bu da artıktaki yüksek çinko kaybını izah eder.

Deneylerde kurşun konsantrelerindeki Zn miktarını düşürmek için herhangi bir tedbir alınmamıştır. Mevcut tesiste de özel tedbir alınmamasına rağmen Zn miktarı daha azdır. Deneylerdeki % 10'a mukabil % 4 Zn. Bu anomalinin sebebi deneylerde kullanılan cevher karışımının malakit minerali ihtiva etmesi olabilir. Malakit  $\text{CuSO}_4$  gibi çözümlenir tuzlar hasil ederek çinko miktarı aktifleştirilebilir.  $\text{ZnSO}_4$  ve NaCN ilavesi ile bu tesirin izalesi düşünülebilir.

**Not:** Tablolarda çözümlenenden gelen kayıplar nazari itibare alınmamıştır. Bu kayıplar deneyler için önceden belirtildiği üzere öğütme derecesine bağlı olarak % 10 ile % 30 arasında değişmektedir. Tesisdeki çözümlenme kaybı ise % 30 civarındadır.

#### Referanslar:

1. Rey M., Merre P., Mancuso R., Formanek V.: Quarterly of Colorado School of Mine (1961) Nr. 3
2. Bill M., Quai V.: Developments and Results obtained in the Treatment of Zinc Oxide Ores at Ammi Mines, Proceedings of 6th International Mineral Processing Congress (1963)
3. Rey M.: Quinze Années de Flottation des Calamines, Revue de l'Industrie Minerale 47 (1965), Nr. 2
4. Carta M., Ghiani M.: Molekulare Amin-Xanthat Komplexe in der Flotation feiner und sehr feiner oxidischer Zinkerze, IV Internationale Kolloquium für Aufbereitung feiner Körnungen, Forschungsinstitute für Aufbereitung, Freiberg (1966)
5. Blazy P.: La Valorization des Minerais, Presse Universitaire de France (1970)



Table 1

Kollektör = Amin 12

Öğütme=315 mikron altı

Amin mik.	50 gr/t		100 gr/t		200 gr/t		400 gr/t	
Tenör %	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
Pb Konsan.	25,0	15,1	22,0	12,7	20,2	12,2	20,0	12,7
Middling	3,6	10,4	4,7	11,2	4,1	10,6	4,4	11,0
Zn Konsan.	1,6	37,0	1,6	43,2	2,1	41,5	1,6	35,5
Middling	1,6	24,8	1,8	29,4	0,5	14,4	1,3	8,0
Artık	1,3	10,3	1,3	5,4	0,8	2,3	0,6	3,5
Tuvenan	2,70	12,50	2,74	12,10	2,37	12,24	2,20	12,48
Randl. %	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
Pb Konsan.	46,06	6,00	42,85	5,59	47,80	5,58	46,94	5,26
Middling	11,01	6,86	13,00	7,00	13,69	6,84	16,64	7,34
Zn Konsan.	2,14	10,66	6,45	39,39	16,43	62,84	17,19	67,36
Middling	4,00	13,55	5,63	20,82	1,49	8,32	3,95	4,29
Artık	36,79	62,93	32,07	27,19	20,59	16,42	15,28	15,75

Table 2

Kollektör = Amin 18

Öğütme=315 mikron altı

Amin mik.	200 gr/t		400 gr/t		800 gr/t		1600 gr/t	
Tenör %	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
Pb Konsan.	18,4	12,1	18,2	11,8	17,2	12,2	20,0	11,6
Middlink	3,1	10,3	3,9	10,9	3,4	10,3	4,4	12,1
Zn Konsan.	3,6	33,8	1,0	32,0	1,3	30,8	1,6	37,0
Middling	1,8	23,4	1,6	13,7	1,6	21,6	1,3	13,1
Artık	1,0	12,1	0,5	9,4	0,8	3,6	0,5	3,8
Tuvenan	2,23	12,86	2,01	12,72	2,35	12,82	2,26	13,82
Randl. %	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
Pb Konsan.	45,56	5,20	52,47	5,37	50,32	6,56	52,37	4,98
Middling	12,35	7,12	16,74	7,39	12,25	6,83	15,01	6,77
Zn Konsan.	3,17	5,18	5,55	28,10	11,76	51,25	16,13	60,78
Middling	3,32	7,74	9,81	13,28	8,50	21,11	3,97	11,88
Artık	35,60	74,76	15,43	45,86	17,17	14,25	12,52	15,54

Table 3

Kollektör = Amin 12 + Amin 14 Öğütme=515 mikron altı

Amin mik.	100 gr/t		200 gr/t		400 gr/t		500 gr/t	
Tenör %	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
Pb Konsan.	36,3	10,3	33,4	10,3	44,3	10,3	34,2	10,3
Middling	3,9	11,2	3,6	11,2	3,9	11,8	3,6	11,5
Zn Konsan.	1,8	31,7	1,8	39,8	1,0	32,1	1,6	36,5
Middling	1,6	18,9	1,3	18,7	1,8	13,6	1,6	13,6
Artık	0,8	12,1	0,8	5,1	0,5	3,2	0,5	4,4
Tuvenan	2,51	12,73	2,63	12,76	2,61	12,70	2,44	13,26
Randı, %	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
Pb Konsan.	58,52	3,30	54,61	3,47	62,83	3,00	56,11	3,11
Middling	10,53	5,96	10,77	6,90	10,56	6,57	11,41	6,71
Zn Konsan.	1,43	4,98	11,74	53,57	9,89	66,92	14,74	61,96
Middling	3,52	8,21	3,62	10,74	6,32	9,85	6,11	9,48
Artık	26,00	77,55	19,26	25,32	10,38	13,66	11,57	18,14

Table 4

Kollektör = Amin 12 Öğütme=200 mikron altı

Amin mik.	50 gr/t		100 gr/t		200 gr/t		400 gr/t	
Tenör %	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
Pb Konsan.	32,1	10,4	34,0	10,7	31,6	10,6	31,1	10,4
Middling	4,1	11,7	3,9	10,7	3,9	10,7	2,8	10,7
Zn Konsan.	1,3	46,2	1,0	43,8	0,8	41,1	1,3	38,2
Middling	1,0	32,2	0,5	17,6	0,8	9,6	0,8	5,9
Artık	0,1	1,4	0,1	2,5	0,1	1,8	0,8	0,5
Tuvenan	1,14	11,27	1,92	11,80	2,09	12,38	1,84	11,59
Randı, %	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
Pb Konsan.	70,05	5,31	72,99	3,74	66,11	3,74	63,83	3,38
Middling	17,42	7,68	13,24	5,92	15,09	6,99	11,68	7,07
Zn Konsan.	3,81	20,90	9,22	65,85	14,33	76,47	17,56	81,74
Middling	3,35	16,66	1,89	10,86	2,22	4,61	4,61	5,38
Artık	5,37	51,25	2,66	13,63	2,25	8,31	2,32	2,43

Table 5

Kollektör = Amin 18 Ögütme=200 mikron altı  
Amin miktarı = 400 gr/t

	Tenör %		Randı, %	
	Pb	Zn	Pb	Zn
Pb Konsan.	39,7	10,2	67,68	2,66
Middling	3,1	10,7	10,88	5,72
Zn Konsan.	1,3	44,6	14,08	73,67
Middling	1,0	15,3	2,93	6,96
Artık	0,1	2,0	4,43	10,99
Tuvenan	1,79	11,71	100,00	100,00

Table 6

Kollektör = Amin 12 + Amin 18 Ögütme=200 mikron altı

Amin mik.	100 gr/t		200 gr/t		400 gr/t		800 gr/t	
Tenör %	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
Pb Konsan.	35,0	9,9	32,2	10,6	36,0	10,2	36,0	10,2
Middling	3,5	10,6	3,9	10,6	4,5	11,5	2,9	10,6
Zn Konsan.	1,3	45,2	1,0	42,3	0,8	41,0	0,8	31,5
Middling	1,6	26,4	0,8	16,8	0,8	10,1	0,8	5,7
Artık	0,2	5,4	0,2	1,4	0,1	1,1	0,1	3,0
Tuvenan	1,82	11,67	1,82	11,50	1,82	11,78	1,80	11,73
Randı, %	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
Pb Konsan.	68,48	3,05	68,16	3,55	67,67	2,97	69,25	3,00
Middling	12,84	6,09	12,54	7,25	16,78	7,29	12,32	6,91
Zn Konsan.	7,70	41,72	10,60	70,91	9,82	77,96	11,98	72,26
Middling	6,24	16,06	3,29	10,96	3,12	6,11	4,10	4,48
Artık	4,74	33,08	5,41	7,33	2,61	5,67	2,35	13,35

Table 7

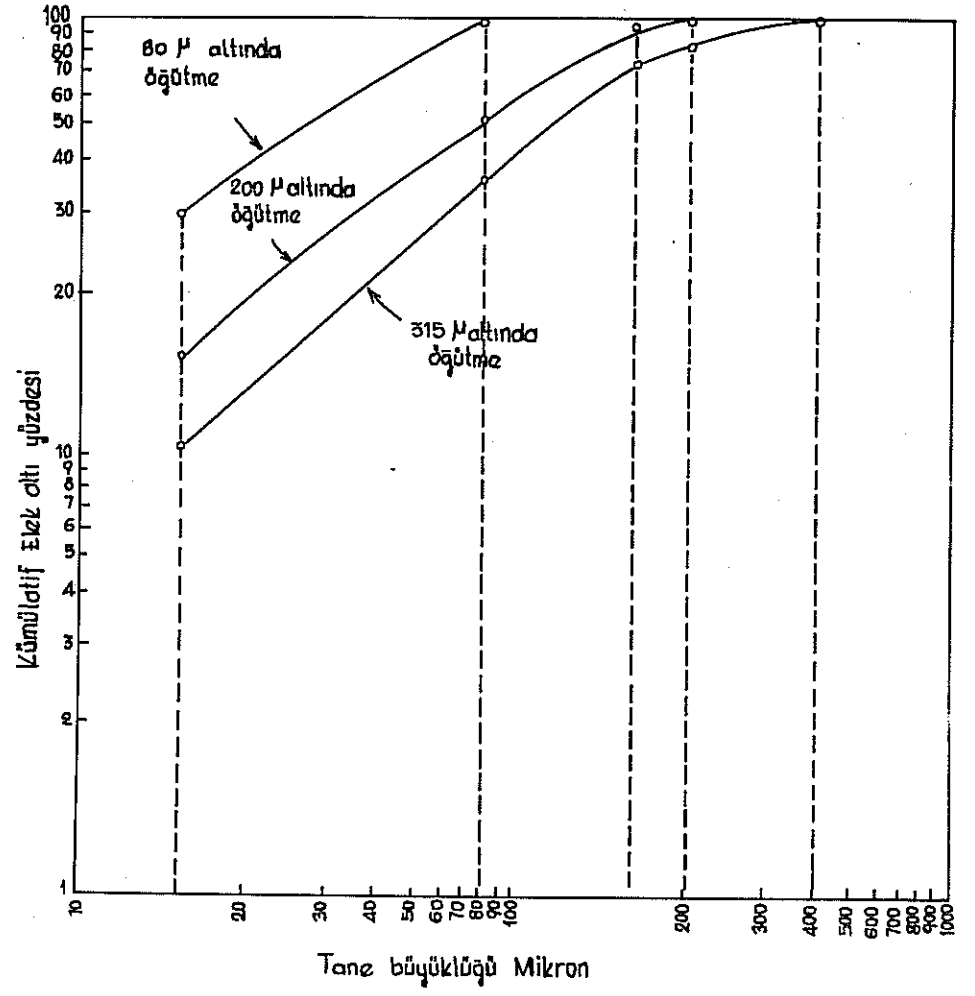
Kollektör = Amin 12 Ögütme= 80 mikron altı

Amin mik.	50 gr/t		100 gr/t		200 gr/t		400 gr/t	
Tenör %	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
Pb Konsan.	15,8	10,4	15,8	10,4	20,5	10,6	19,4	10,9
Middling	2,6	11,3	2,6	10,9	2,6	11,3	2,6	11,3
Zn Konsan.	2,1	46,0	1,0	45,5	1,0	42,9	1,0	39,3
Middling	0,8	32,5	1,3	20,5	1,0	9,8	1,0	5,9
Artık	0,2	0,5	0,2	2,3	0,1	1,6	0,1	1,1
Tuvenan	2,24	11,59	2,22	12,07	2,08	12,02	1,95	12,26
Randl. %	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
Pb Konsan.	67,81	8,64	64,85	7,84	65,28	5,84	61,07	6,69
Middling	20,77	17,48	20,96	16,13	18,89	14,22	19,27	13,30
Zn Konsan.	4,39	18,63	6,60	55,14	9,35	69,49	11,28	70,67
Middling	2,75	21,59	3,85	11,15	3,52	3,73	5,60	5,22
Artık	4,28	33,66	3,74	9,74	2,96	6,72	2,78	4,12

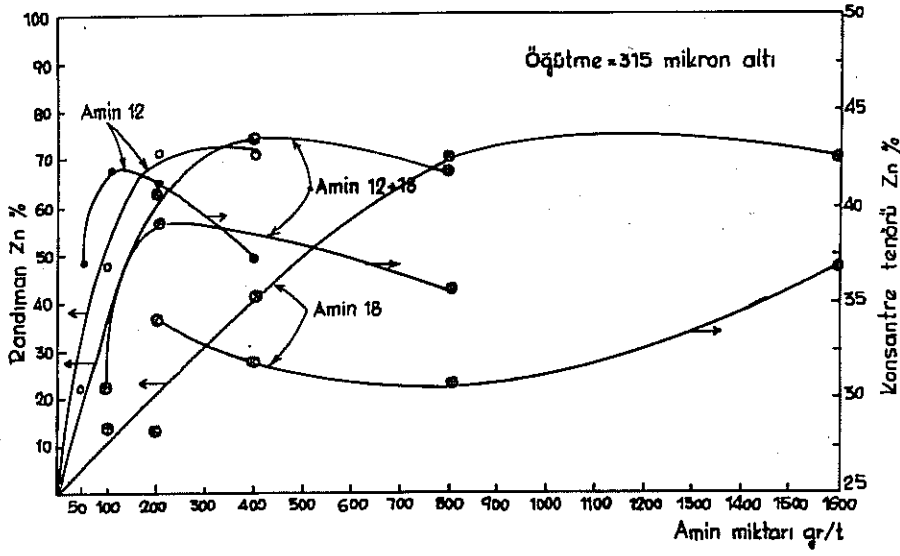
Table 8

Kollektör = Amin 12 + Amin 18 Ögütme= 80 mikron altı

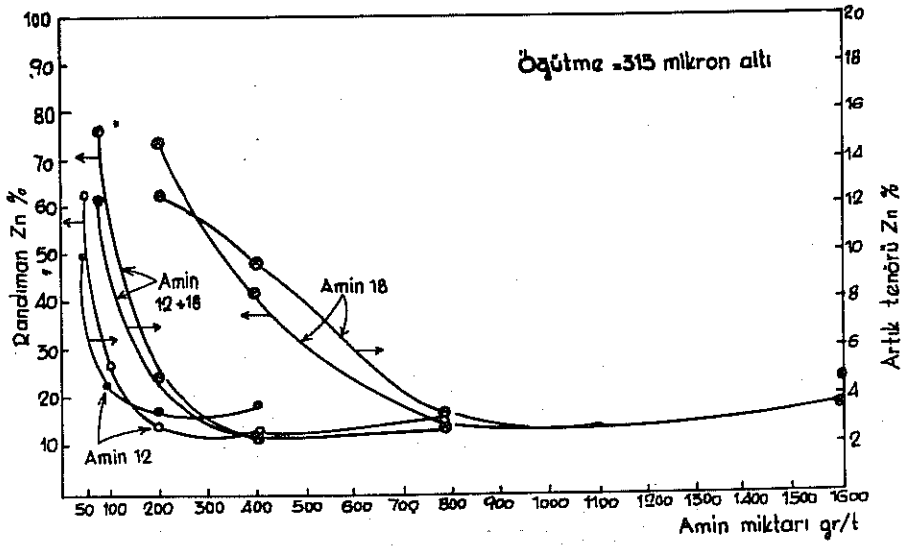
Amin mik.	100 gr/t		200 gr/t		400 gr/t		800 gr/t	
Tenör %	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
Pb Konsan.	22,6	10,4	24,9	10,4	23,0	10,4	18,9	10,7
Middling	3,6	11,2	3,9	10,7	3,6	12,2	2,6	12,2
Zn Konsan.	1,6	43,3	1,0	44,2	1,3	43,7	1,6	38,4
Middling	1,3	15,9	1,3	16,2	1,3	13,8	1,6	12,2
Artık	0,2	3,9	0,2	1,7	0,2	1,3	0,2	1,5
Tuvenan	2,30	12,85	2,33	12,71	2,41	12,90	2,37	12,21
Randl. %	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
Pb Konsan.	55,64	4,59	59,58	4,55	58,23	4,91	59,31	6,57
Middling	25,06	13,99	24,74	12,43	23,87	15,10	17,80	16,35
Zn Konsan.	11,55	56,10	8,31	67,29	10,98	67,85	13,12	61,63
Middling	3,95	8,67	3,68	8,46	3,52	6,95	6,65	9,92
Artık	3,80	16,65	3,69	7,27	3,40	6,18	3,12	5,53



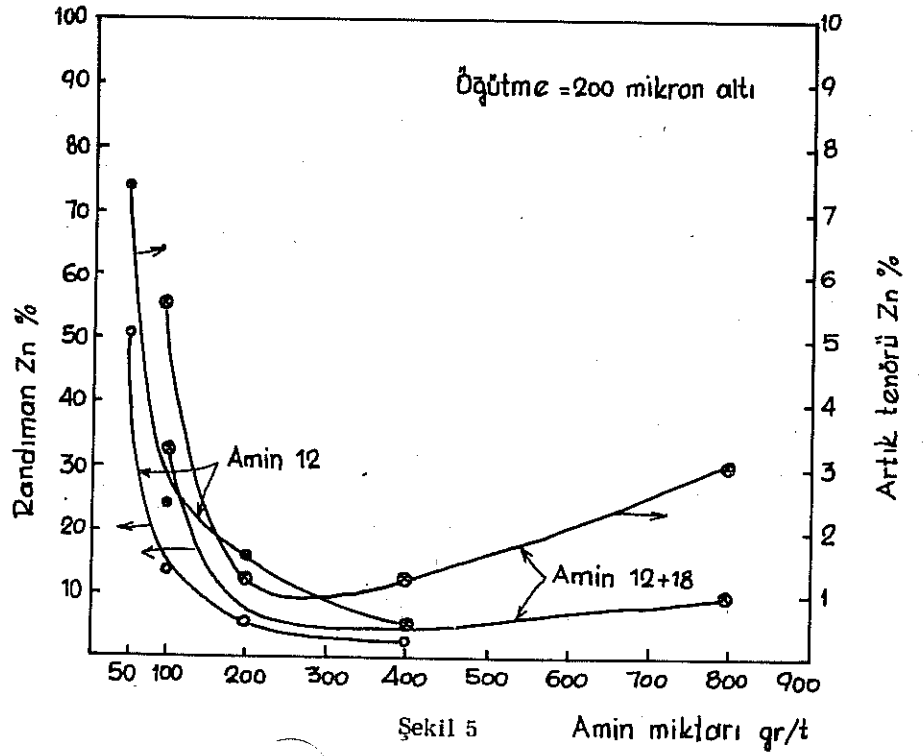
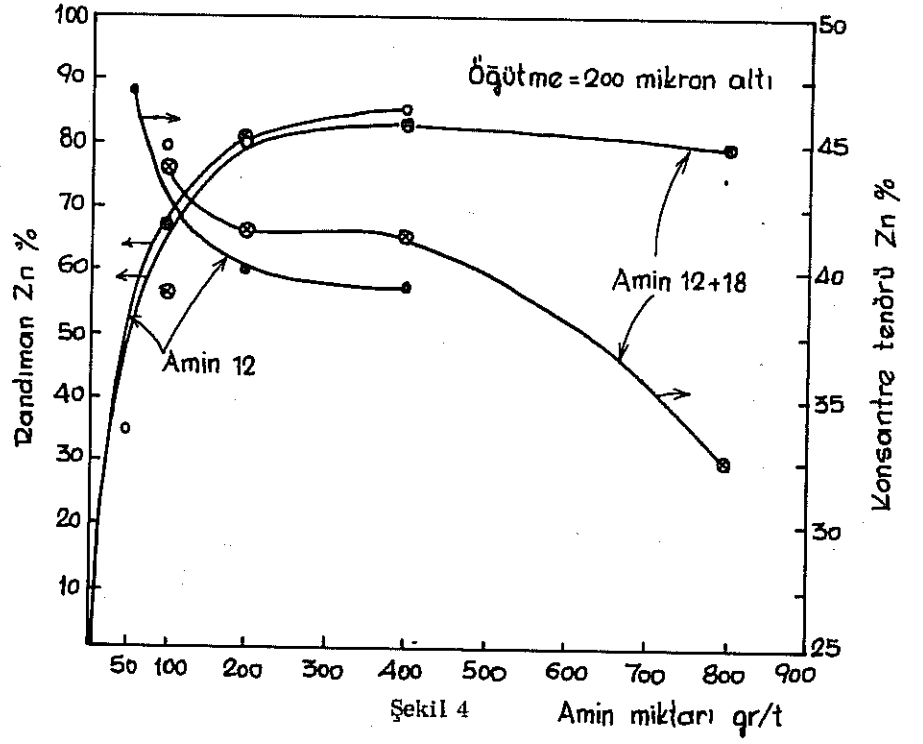
Şekil 1

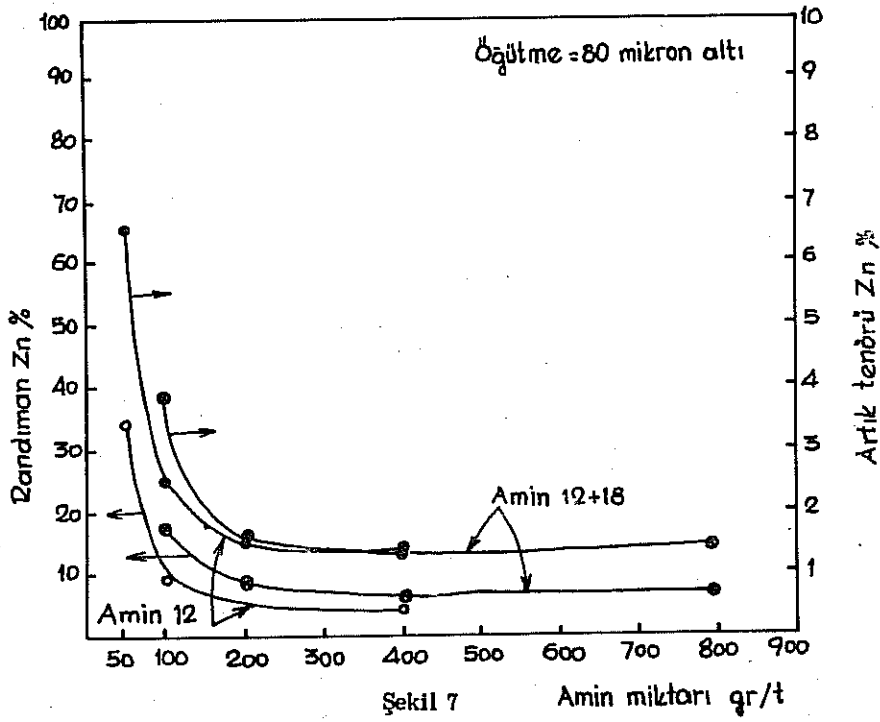
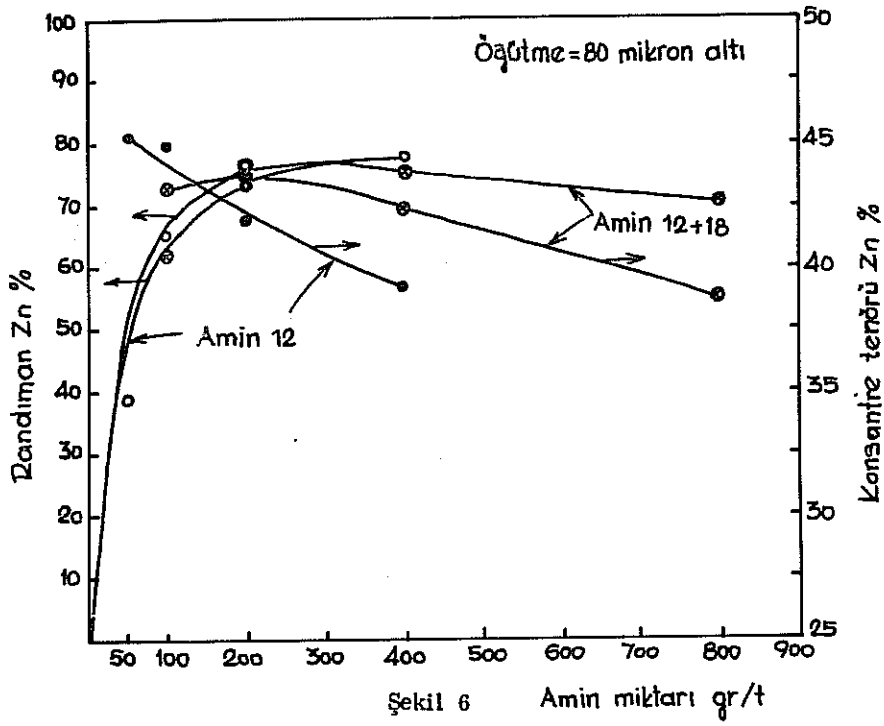


Şekil 2

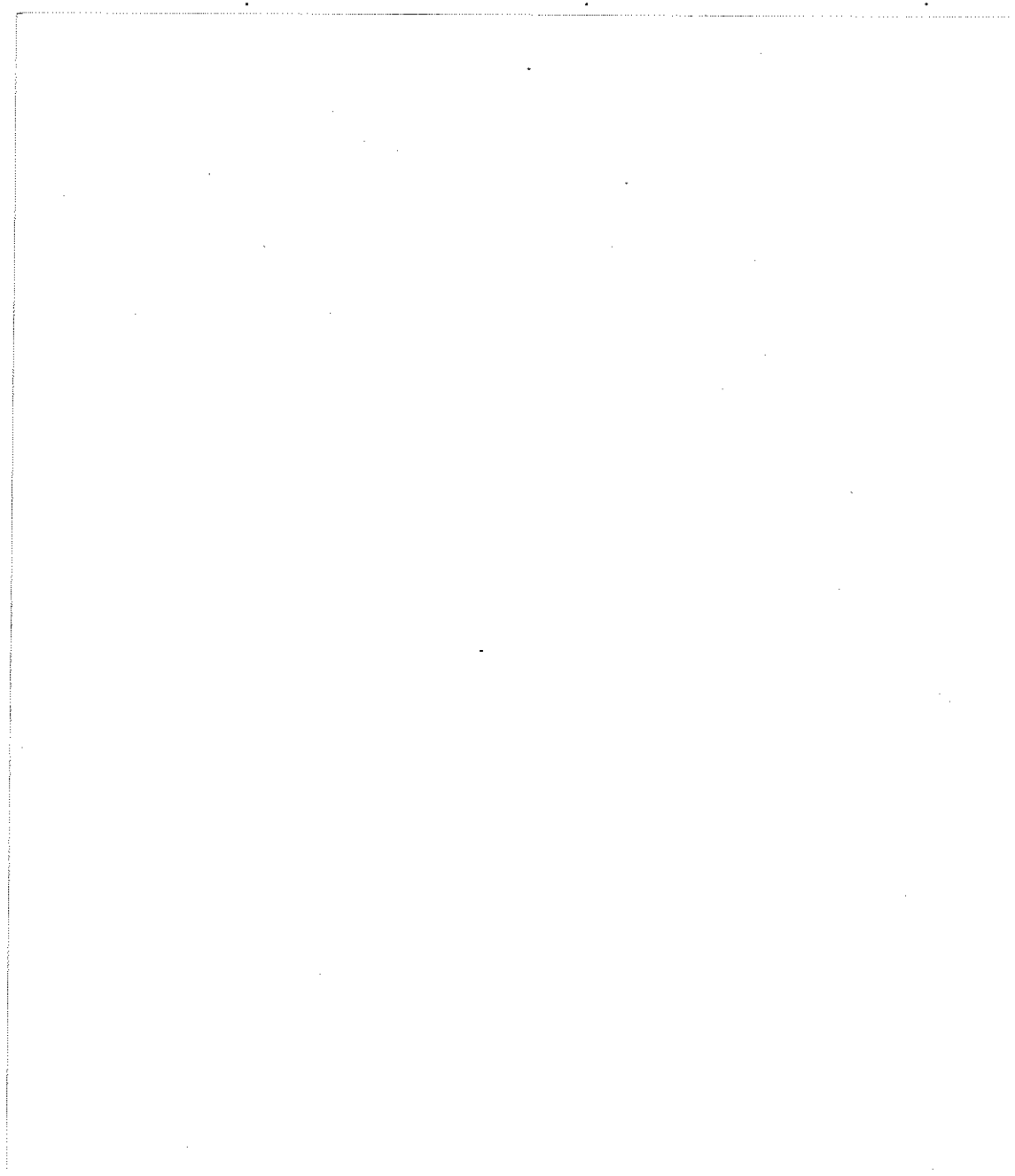


Şekil 3









## T A R T I Ŗ M A

### A.DOĞU :

- 1- Artığa geçen Zn minerallerinin türü saptandı mı?
- 2- Ŗlamda ve Pb konsantresinde Zn tenör miktarları ne kadardır?

### CEVAP :

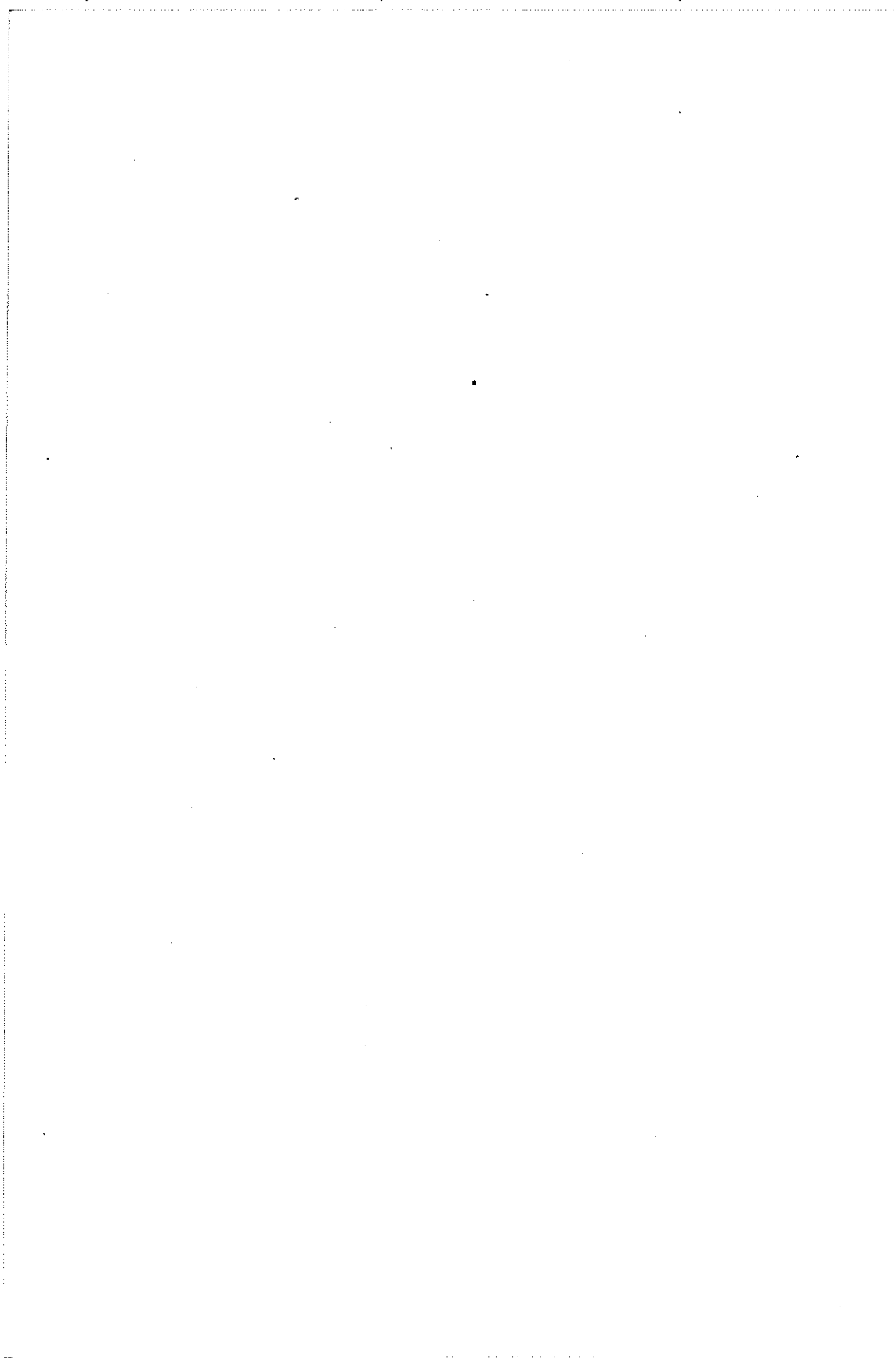
- 1- Artığa geçen Zn mineralleri için bir inceleme yapılmadı. Zaten cevherin içindeki çinko minerallerinin hemen hepsi okside kabul edilebilir. Okside inko minerallerinin birbirinden ayrılıp tanınması ise çok götür.
- 2- Ŗlamda inko tenörü hemen hemen esas cevherdeki çinko tenörüne tekabül ediyordu. Yani Zn bakımından Ŗlamda bir fakirleşme veya zenginleşme pek mevzubahis değildir. Kurşun için ise bu söylenemez. Ŗlamda kurşun bakımından daima bir fakirleşme olmaktadır. Kurşun konsantrelerindeki Zn tenörleri oldukça yüksek idi. (%10 civarında) Bu hususun münakaşası tebliğde yapılmıştır.

### Z.DOĞAN :

- 1- Amin flotasyonunda, köpük kontrolunda zorluktan bahsettiniz, acaba bunun için ne kullanılmıştır?
- 2- Amin miktarı arttıkça randımanda düşüş olmaktadır. Bunu nasıl izah edersiniz?

### CEVAP :

- 1- Amin flotasyonunda daima fazla köpük çıkmaktadır. Bunun kontrolu için deneylerde gazyağı başarılı olarak kullanılmıştır.
- 2- Amin miktarı arttıkça bir iki münferit deney müstesna genellikle randıman düşüşü olmaktadır. Fakat aşık r olduğu üzere Zn tenöründe düşüşü mevzubahistir. Bunun sebebi de aminin selektivitesini kaydedip fazlaca köpük teşekkülü ile beraber cevheri toptan y zd rmesidir.



**KOLEMANİT CEVHERİ SÜLFÜRİK ASİT DEĞERİ VE SATIŞ  
BEDELİ HESAPLANMASINDA YENİ BİR YÖNTEM**

**Ali DEMİRCİOĞLU**

**Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara**

**ÖZET**

Türkiye dünya kolemanit üretiminde birincidir. Üretimin % 90 kadarı ham olarak ihraç edilir. Cevher satışı; % 42  $B_2O_3$  baz fiata göre yapılır,  $B_2O_3$  tenörü fazla gelirse prim alır, düşük gelirse fiattan indirim yapılır.

Cevherin kimyasal analizine ve diğer yan faktörlere bakılmaksızın satış fiatı tesbit edilir.

Bu yazı ; cevherin kimyasal analizi değerlendirilerek ; sülfürik asit değeri (SAD) hesaplanır. Böylece cevherler arasında adil bir değerlendirme fonksiyonunun bulunabileceği açıklanmaktadır. Bunun yanında satıcı ve alıcı için dengeli satış fiatı hesaplanma metodu da teklif edilmektedir. % 42 Baz fiata dayanılarak; satılan cevherin % 42  $B_2O_3$  tenörüne göre miktarı hesaplanır ve satış bedeli ile çarpılır.  $S_1$

SAD hesaplanır % 42  $B_2O_3$  baz SAD ile arasındaki farka ait sülfürik asit bedeli hesaplanır.  $S_2$

(CIF - FOB) tenör farkı ve bedeli hesaplanır.  $S_3$

Kimyasal analizi yapılan cevherin satış fiatı  $S = S_1 + S_2 + S_3$  olarak hesaplanması gerektiği belirtilmektedir.

Böylece kolemanit cevheri standard satış fiatı hesaplanmasına katkıda bulunulmuştur.

**GİRİŞ :**

Türkiye, dünya kolemanit üretiminde ve ihracatında birinci sırada yer almaktadır. Türk kolemanit cevherleri genellikle % 42  $B_2O_3$  tenörlü cevher baz fiatı üzerinden satış yapılmaktadır. Cevher tenörü, bu değerden fazla olursa prim alır, düşük olursa fiat indirimi yapılır. Başka bir değerlendirmeye tabi tutulmamaktadır.

Bu çalışma ile aşağıdaki işlemler yapılarak alıcı ve satıcı için yeni, ileri ve adil bir değerlendirme sistemi teklif edilmektedir.

Cevherin kimyasal analizi yapılır.  $\text{SiO}_2$  ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ,  $\text{CaO}$  ,  $\text{MgO}$  ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CO}_2$  yüzdeleri tayin edilir. Kimyasal analize dayanılarak sülfürik asit değeri (SAD) hesaplanır. Aşağıda açıklanan yöntemle hesaplanan ve analizi yapılan cevher kullanılarak, bir ton borik asit ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) üretiminin gerçekleştirilebilmesi için cevherin sarfedeceği teorik (% 100 lük) sülfürik asit miktarının kg cinsinden miktarına o cevherin sülfürik asit değeri (SAD) denir.

Satışa temel teşkil edecek değerler, devlet tarafından açıklanmalıdır. Bir öneri, bir teklif olarak şu yöntem uygulanabilir :

Her üreticinin ; kendi cevherine ait kimyasal analizlerden faydalanılarak, % 42  $\text{B}_2\text{O}_3$  tenörüne uyan teorik cevher bileşimi hesaplanır. Bu cevherin (SAD) , FOB ve CIF satış fiyatları, satışı yapılan ülkedeki sülfürik asit satış fiyatının dolar karşılığı açıklanmalıdır.

Yukarıdaki bilgilere dayanılarak adil bir satış fiyatının hesaplanması geniş bir şekilde açıklanmaktadır.

#### Kolemanit :

( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) kimyasal formülünde çok kullanılan bir bor mineralidir. Türkiye'de geniş rezervleri bulunan bu cevher; borik asit, cam lifleri ve çelik endüstrisinde çok kullanılır. Türkiye dünya kolemanit üretiminde birincidir. Kolemanit üretimi 1953 yıllarında başlamış her yıl artan bir tempoyla devam etmiş, 1974 yılında 600.000 tona ulaşmıştır.

Cevher büyük miktarda ham olarak ihraç edilir. Bu miktarın bir kısmı öğütülmüş, çok az bir bölümü ise kalsine olarak dış ülkelere gönderilir. Yurt içi tüketim büyük değildir, takriben 40.000 ton kadardır.

Büyük kolemanit tüketicisi ülkeler ise ; İtalya, Fransa, Batı Almanya, Hollanda, A.B.D. ve Japonya'dır.

Kolemanit satışları hakkında da kısa bir açıklama yapmakta faydalar vardır.

Satışlar her nekad alıcı ve satıcı arasındaki özel anlaşmalarla yapılmakta ise de, yerleşmiş kuralları şunlardır :

Rutubet ve genel şartlar dışında, cevherde yalnız  $B_2O_3$  yüzdesine bakılır ve diğer bileşikler tayin edilmez. % 42  $B_2O_3$  baz fiat üzerinden değerlendirilir.  $B_2O_3$  tenöründeki her yüzde bir artış için satış fiyatına, baz satış fiyatının % 3.5 kadarı ilâve edilir.  $B_2O_3$  tenörü % 42 den düşük ise; azalan her yüzde bir  $B_2O_3$  tenörü için gene baz fiyatı % 3.5 kadarı indirilir.

Bazı alıcılar, cevherdeki ultrabazik mineral muhtevasının tayinini istemekte ve % 0.04 ü geçmemesini şart koymaktadırlar.

Diğer bazı alıcılar Emet kolemanitlerindeki arseniği ileri sürerek devamlı şikâyet etmekte, malı kötülemekte ve fiyat indirimi isteğinde bulunmakta, hem de artan miktarlarda sipariş vermektedir.

Dikkati çeken bir başka husus ise; en iyi cevherlerimiz dahi devamlı alıcıları tarafından kötülenmektedir.

Yukarıdaki kısa açıklama göstermektedir ki; kolemanit satış standardının bulunmayışı çelişkiler yaratmakta, yurt çıkarları zedelenmekte ve büyük zararlara uğranılmaktadır.

Dünyanın en büyük kolemanit rezervi Türkiye'dedir. Bor mineralleri, tüketim yerinde vazgeçilmez maddelerdir. Diğer bir deyişle ikame edilemez bir maddedir.

Bu durumda, kolemanit standard ihraç fiyatının hesaplanması usulünün açıklanması alıcı ve satıcıları rahatlatacak, yurdumuza da önemli faydalar sağlayacaktır.

Kolemanit cevheri satış standardının hazırlanabilmesinde en büyük güçlük; temel fonksiyonun seçilmesinde karşılaşılmıştır. Uzun çalışmalar sonucu; kolemanitten borik asit üretiminin esas alınması ve bu yönde yapılan çalışmalar hayli başarılı olmuştur.

Tebliğ bu konuyu incelemek amacıyla hazırlanmıştır.

Kolemanitten borik asit üretimi kısaca şöyledir :

Cevher ; -5 mm. kırılır. Döner fırında  $350-400^{\circ}C$  da kalsine edilir, elenir. Elek altı reaktörlerde sülfürik asitte reaksiyona sokulur. Çözünmeyen  $CaSO_4$  süzülerek ortamdaki uzaklaştırılır. Süzüntüden borik asit kristallendirilir, kurutulur ve satışa sunulur.

Tabiatta, kimyasal formülüne uygun ve ticarî miktarlarda cevher bulmak mümkün değildir. Satılan cevherler genellikle bir takım yan minerallerle beraber bulunur. Türk kolemanitleri için bu yan mineraller; hektorit cinsi bir kil, kalsit, dolomit, marn v.s. dir.

Bununla beraber cevher bünyesindeki yan minerallerin borik asit üretimi sırasında; birim borik asit üretimi için  $H_2SO_4$  le olan reaksiyonları değişiktir. Bu değişimden yararlanarak satış fiyatının adil bir şekilde hesaplanmasının mümkün olabileceği sonucuna varılmıştır.

#### Sülfürik Asit Değeri (SAD) :

Bir cevherin sülfürik asit değeri (SAD) aşağıda açıklanan yöntemle hesaplanan ve analizi yapılan cevher kullanılarak bir ton borik asit üretiminin gerçekleştirilebilmesi için cevherin sarfedeceği teorik % 100 lük sülfürik asit miktarının kg cinsinden miktarına o cevherin sülfürik asit değeri ( SAD ) denir.

Bu yazıda kullanılan bazı maddelerin formülleri, formül tartıları ve bileşim yüzdeleri şöyledir :

Kolemanit	:	Formülü	:	$(2 CaO . 3 B_2O_3 . SH_2O )$
		Formül tartısı	:	411.13
		Bileşimi	:	CaO : % 27.28
				$B_2O_3$ : % 50.82
				$H_2O$ : % 21.90

---

Borik asit	:	Formülü	:	$(H_3BO_3)$
		Formül tartısı	:	61.81
		Bileşimi	:	$B_2O_3$ : % 56.31
				$H_2O$ : % 43.69

---

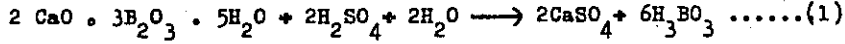
Hesaplamalarda kullanılan bileşenlerin formül tartıları :

$B_2O_3$	:	69.64
CaO	:	56.05
MgO	:	40.32

$$H_2SO_4 : 98.08$$

$$H_2O : 18.01$$

Saf kolemanitin sülfürik asit değeri stökiometrik olarak hesaplanabilir.



Bu denkleme dayanılarak saf kolemanitten bir ton borik asit elde edilebilmesi için kullanılacak % 100 lük sülfürik asit miktarı kg olarak :

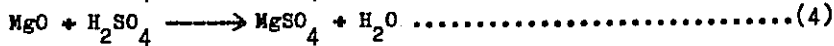
$$\frac{(6 \times 61.81)}{1000} \times \frac{2 \times 98.08}{X} \text{ orantısından}$$

$$\text{Saf kolemanit SAD} = \frac{2 \times 98.08 \times 1000}{6 \times 61.58} = 528.9 \dots\dots\dots(2)$$

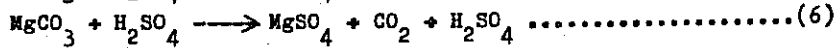
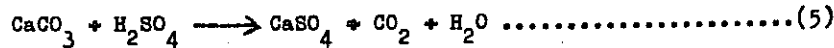
Saf kolemanit SAD 529 dur.

Kolemanit cevherinin (SAD) hesaplanmadan önce kimyasal analizi yapılmalıdır.  $SiO_2$  ,  $Al_2O_3$  ,  $Fe_2O_3$  ,  $CaO$  ,  $MgO$  ,  $B_2O_3$  ve  $CO_2$  yüzde-leri tayin edilmelidir.

Türkiye kolemanit cevherlerinin beraberinde bulunan yan mineral-ler sülfürik asitle reaksiyona girerler. Hektorit sülfürik asitte çö- zünür, kationları sülfatlara dönüşürler. Karbonatlar (kalsit, dolomit ve marndaki kalsiyum ve magnezyum karbonatlar) sülfat haline geçerler. Şu halde cevherde bulunan kalsiyum ve magnezyum hangi yan minerale bağ- lı olursa olsunlar sülfata dönüşürler, ve aşağıdaki reaksiyon denklemlerinde gösterildiği gibi sülfürik asit sarfederler.



Kalsit dolomit ve marn gibi karbonat ihtiva eden minerallerin sarfettiği sülfürik asit ;



denklemleriyle stökiometrik olarak hesaplanır.

Böylece bütün kationların sülfürik asit harcadığı görülür.  $CaO$  ve  $MgO$  gibi bileşenlerin sarfettikleri sülfürik asit miktarının, bun- ların cevherdeki bileşik durumuna bağlı olmadığı görülür. Yani,  $CaO$ ,



ister kolemanite, ister kalsite ve ister kil mineraline bağlı bulunsun, bir formül tartısı CaO gene bir formül tartısı kadar sülfürik asit harcamaktadır.

NOT : Türk kolemanit cevherlerinde genel olarak  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$  % 0.1 - 0.3 civarında olduğundan, dikkate alınmamıştır.  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$  % 0.5 ten büyük olursa sülfürik asit değerine ilâve etmek lâzımdır.

Kolemanitin sülfürik asit değerinin hesaplanması yukardaki açıklamaların ışığında basit bir duruma getirilmiş bulunmaktadır.

$CaO + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2O$  formülünden 100 kg CaO için gerekli sülfürik asit miktarı ;

$$\frac{98.08 \times 100}{56.08} = 174.9 \dots\dots\dots(7)$$

Aynı hesap tarzı MgO için uygulanırsa, 100 kg MgO un kullanacağı sülfürik asit miktarı ;

$$\frac{98.08 \times 100}{40.32} = 243.3 \dots\dots\dots(8)$$

olur.

Cevherin kimyasal analizi sonuçlarını aşağıdaki gibi belirtil-diği kabul edilsin :

- %  $SiO_2$  :  $S_o$
- %  $Al_2O_3$  :  $A_o$
- %  $Fe_2O_3$  :  $F_o$
- % CaO :  $C_o$
- % MgO :  $M_o$
- %  $B_2O_3$  :  $B_o$

Yukarda açıklandığı gibi borik asit % 56.31  $B_2O_3$  ihtiva eder.  $B_o$  tenörlü cevher kullanılarak bir ton borik için gereken cevher ihtiyacı

$$D = \frac{56.31}{B_o} \times 1000 \dots\dots\dots(9)$$

$$D = \frac{56310}{B_o} \dots\dots\dots(9)$$

D. kg cevherden gelen CaO miktarı  $C_B$  ise

$$C_B = \frac{D \times C_o}{100} \dots\dots\dots(10)$$

D. kg cevherden gelen MgO miktarı  $M_B$  kg. olduğundan

$$M_B = \frac{D \times M_c}{100} \dots\dots\dots(11)$$

$C_B$  kg. CaO in sarfedeceği sülfürik asit miktarı (A) ise

$$A = \frac{C_B \times 174.9}{100} = 1.749 C_B \text{ veya}$$

$$A = \frac{D \times C_c}{100} \times 1.749 \quad D \text{ yerine değeri yazılıp kısaltılırsa}$$

$$A = \frac{56310 \times C_o}{100 \times B_o} \times 1.749$$

$$A = 984.8 \times \frac{C_o}{B_o} \dots\dots\dots(11)$$

olur.

Saf kolemanit için bu formül tahkik edilirse

$$C_o = 27.28$$

$$B_o = 50.82 \text{ (11)formülde yerlerine konulur}$$

$$A = 984.8 \times \frac{27.28}{50.82} = 528.6 \text{ bulunur.}$$

Daha önce bulunan değerde 528.8 yuvarlak 529 idi.

Aynı hesaplamalar MgO için uygulandığında ;

1000kg borik asit üretiminde kullanılacak cevherde gelen MgO miktarı  $M_B$  olduğundan ve  $M_B$  kg MgO in sarfedeceği sülfürik asit miktarında (B) ile gösterilirse;

$$M_B = \frac{D \times M_c}{100}$$

$$B = \frac{M_B \times 2.433}{100} \text{ veya}$$

$$B = \frac{D \times M_o}{100} \times 2.433 \quad D \text{ yerine değeri yazılıp kısaltmalar yapılırsa,}$$

$$B = \frac{56310 \times M_o}{B_o \times 100} \times 2.433$$

$$B = 1369.7 \times \frac{M_o}{B_o} \dots\dots\dots(12)$$

olur.

Cevherin sülfürik asit değeri ( SAD )

$$SAD = A + B$$

$$SAD = \frac{984.8 \times C_o}{B_C} + \frac{1369.7 \times M_o}{B_C} \quad \text{veya}$$

$$SAD = \frac{984.8 \times C_o + 1369.7 \times M_o}{B_C} \quad \dots\dots\dots(13)$$

bulunur.

Baz cevherin seçilmesi :

Satış fiyatını oluşturan temel değer ; % 42 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aynen kabul edilmiştir.

Rasih ve İhsan, Ali Şayakçı ve Yakal Borasit şirketlerine ait ticarî kolemanit numuneleri temin edilmiştir. Cevher tam kimyasal analize tabi tutulmuş, hesap yolu ile kolemanit ve yan mineraller toplamının kimyasal bileşimi tesbit edilmiş, tablo : 1 de gösterilmiştir.

	Saf kolemanit	Yakal Borasit Yan mineraller	Rasih ve İhsan Yan mineraller	Ali Şayakçı yan mineraller
SiO <sub>2</sub> %	—	40.57	18.81	27.91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	—	0.30	2.22	0.32
CaO %	27.28	23.34	40.41	32.66
MgO %	—	16.55	7.58	12.66
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	50.81	—	—	—
	—	—	—	—

Tablo : 1 Kolemanit ve bazı firmalara ait cevherlerle beraber bulunan yan mineraller analizleri.

Tablo: 1 den yararlanarak her firmaya ait kolemanit ve yan mineraller karışımı kullanılarak % 42 , % 44 , % 46 , % 48 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü cevherlerin analizleri hesaplanmış Tablo : 2 , Tablo : 3 , Tablo:4 de gösterilmiştir.

		42	44	46	48
Kolemanit	%	82.66	86.59	90.53	94.46
SiO <sub>2</sub>	%	7.03	5.44	3.84	2.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0.05	0.04	0.03	0.08
CaO	%	26.60	26.75	26.91	27.06
MgO	%	2.87	2.22	1.57	0.92
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	42.00	44.00	46.00	48.00
SAD		717.3	667.8	622.9	581.4
42 Baz cevher karşılığı		1.000	1.048	1.095	1.143

Tablo : 2 Yakal Borasit kolemanit 42, 44, 46, 48 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü cevherlerinin teorik analizleri tablosu.

		42	44	46	48
Kolemanit	%	82.66	86.59	90.53	94.46
SiO <sub>2</sub>	%	3.26	2.52	1.71	1.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0.38	0.38	0.20	0.12
CaO	%	29.76	29.04	28.48	28.01
MgO	%	1.31	1.02	0.69	0.42
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	42.00	44.00	46.00	48.00
SAD		740.5	681.7	630.3	586.7
42 baz cevher karşılığı		1.000	1.048	1.095	1.143

Tablo : 3 Rasih ve İhsan kolemaniti 42, 44, 46, 48 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü cevherlerinin teorik analizleri tablosu.

	42	44	46	48
Kolemanit %	82.66	86.59	90.53	94.46
SiO <sub>2</sub> %	4.84	3.74	2.53	1.55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	0.05	0.04	0.03	0.03
CaO %	28.21	28.00	27.77	27.58
MgO %	2.20	1.70	1.15	0.70
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	42.00	44.00	46.00	48.00
SAD	733.2	679.6	628.8	585.8
42 baz cevher karşılığı	1.000	1.048	1.095	1.143

Tablo : 4 Ali Şayakçı kolemaniti 42, 44, 46, 48 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü cevherlerinin teorik analizleri tablosu.

Tablo : 2 , 3 , 4 yardımıyla her cevherin 42, 44, 46 ve 48 tenörlü cevherlerin sülfürik asit değerleri

$$SAD = \frac{984.8 \times C_c + 1369.7 \times M_c}{B_c}$$

formülü ile hesaplanarak Tablo : 5 deki değerler elde edilmiştir.

	42	44	46	48
Yakal Borasit Kolemaniti	717.3	667.8	622.9	581.4
Rasih ve İhsan Kolemaniti	740.5	681.7	630.3	586.7
Ali Şayakçı Kolemaniti	733.2	679.6	628.8	585.8

Tablo : 5 Üç kolemanitin % 42, 44, 46, 48 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü cevherlerine ait SAD Tablosu.

Tablo : 5 tetkik edildiğinde SAD değerlerinin B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlerine göre birbirine yakın olduğu görülür. Gene Tablo : 5 göstermektedir ki, bu değerlendirme usulü, kolemanit satışlarında iyi bir sistem olabilir.

### Kolemanit Satış Fiyatının Adil Esaslarda Hesaplanmasının Temel İlkeleri :

Herhangi bir malın satış fiyatları hesaplanırken alıcı ve satıcı hiçbir şekilde zarara uğramamalıdır. Kolemanit için de aynı prensip uygulanmalıdır. Cevher tenörü yükselirken alıcı pekçok külfetlerden belli bir oranda kurtulmaktadır. Hafifleyen külfetlere ait kendisine kalan masraf karşılıklarının bir kısmını adil bir şekilde satıcıya aktarmalıdır.

Hafifleyen masrafların bir kısmı şunlardır :

İhraç, ithal masrafları, liman masrafları, taşıma giderleri, bir noktada , bir ton borik asit için daha az cevher kullanma imkânının verdiği maddî avantajlar. Bu hafifliyen masraflardan satıcı pay almalıdır ve aldığı pay adil olmalıdır. Bu gayeye ulaşabilmek için aşağıdaki hususlar yerine getirilmelidir.

1. Baz cevherin kimyasal analizi açıklanmalı ve bu cevhere ait her unsur satış fiyatı hesaplanmasında temel kabul edilmelidir ve devlet tarafından açıklanmalıdır.

2.  $B_2O_3$  tenörü yükseldikçe, SAD düşmektedir. Baz cevher SAD ile satılan cevher SAD arasındaki fark yüksek tenörlü cevherlerde, alıcı ülkedeki sülfürik asit fiyatı ile orantılı bir şekilde satıcıya ödenmesi gereklidir. Çünkü düşük tenörlü cevher kullansaydı, adı geçen miktardaki sülfürik asiti sarfedecekti.

3. CIF - FOB masraflarından tenör yüksekliği halinde alıcı, satıcıya makul bir fark ödemelidir. Bu fark da CIF - FOB farkının % 80 kadarı alıcıya prim olarak verilmelidir.

Pöylece baz fiyat, tenör artışı ile dahi alıcı ve satıcıya makul ve dengeli menfaatler sağlamış olur.

### Cevher Satış Fiyatının Hesaplanması :

Satılan cevher partisine ait usulüne göre alınan numune kimyasal analize tabi tutulmalı ve  $SiO_2 : S_s$   $Al_2O_3 : A_s$   $Fe_2O_3 : F_s$   
 $CaO : C_s$   $MgO : M_s$   $B_2O_3 : B_s$  tayinleri yapılmalıdır.

1. Baz cevher miktarı : Satılan cevhere ait  $B_2O_3$  % :  $B_s$  ise

$\frac{B}{42}$  = Baz cevher miktarı faktörü. Yani satılan cevherin bir tonu, baz cevher faktörü kadar % 42  $B_2O_3$  tenörlü cevherdir. Baz cevher fiyatı ile çarpılmalıdır. ( $S_1$ )

2. Baz cevher SAD ile satılan cevher SAD arasındaki fark, tenör yüksekliği halinde, alıcının ülkesindeki  $H_2SO_4$  fiyatı üzerinden satıcıya ödenmelidir. ( $S_2$ )

3. Tenör yüksekliği halinde ; baz cevher faktörü ile baz arasındaki CIF - FOB farkının % 80 miktarı alıcı tarafından satıcıya ödenmelidir. ( $S_3$ )

Satış fiyatı  $S = S_1 + S_2 + S_3$  olur.

Bir örnek : Baz satış fiyatı 42  $B_2O_3$  60 dolar/ton alıcı ülkedeki sülfürik asit fiyatı da 60 dolar/ton olsun. CIF ; FOB farkı ise 20 dolar/ton olarak kabul edelim. Satılan cevher ise Tablo : 2 deki Yekal Borasit % 44.00  $B_2O_3$  ihtiva eden cevher olsun.

$$1. \text{ Baz cevher miktarı } \frac{44.00}{42} = 1.048 .$$

% 44  $B_2O_3$  ihtiva eden bir ton cevher, % 42 lik 1.048 ton cevher karşılığıdır.

$$S_1 = 1.048 \times 60 = 62.88 \text{ dolar.}$$

2. Baz cevher SAD Tablo : 5 de 713.3 ; % 44  $B_2O_3$  tenörlünün SAD = 667.8 dir.

$$( 713.3 - 667.8 ) = 49.5 \text{ kg.}$$

$$S_2 = (0.0495 \times 60) = 2.97 \text{ dolar.}$$

3. CIF-FOB farkı  $(1.048 - 1.000) = 0.048$

$$S_3 = (0.048 \times 20) \times 0.80 = 0.79 \text{ dolar.}$$

Satış fiyatı  $S = S_1 + S_2 + S_3$  olduğundan

$$S = 62.88 + 2.97 + 0.79 = 66.64 \text{ dolar/ton.}$$

Bugün yürürlükteki kurala göre; baz fiyat 60 dolar/ton  $B_2O_3$  için 2 dolar/ton dur.

Yukarıdaki 44 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lü cevher satış fiyatı

$$60 + (2 \times 2) = 64 \text{ dolar/ton olur.}$$

Fark  $66.64 - 64.00 = 2.64$  dolar/ton bulunur.

Her üç cevhere ait yukarıdaki satış fiyatı hesaplanması yapılmış,

Tablo : 6 da gösterilmiştir.

	42	44	46	48
Yakal Borasit	60.00	66.64	72.86	79.02
Rasih ve İnsan	60.00	67.19	73.81	80.10
Ali Şayakçı	60.00	66.89	73.46	79.71

Tablo : 6 Üç kelemanit cevherinin kendi SAD üzerinden hesaplanan satış fiyatları.

En yüksek SAD ihtiva eden % 42 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lü cevher baz olarak alındığında satış fiyatları değişmekte ve daha adil bir hüviyet kazanmaktadır. Bu yöntemle hesaplanan her üç cevhere ait 42, 44, 46, ve 48 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü cevherlerin satış fiyatları Tablo : 7 de gösterilmiştir.

	42	44	46	48
Yakal Borasit	61.39	68.03	74.26	80.42
Rasih ve İnsan	60.00	67.19	73.81	80.10
Ali Şayakçı	60.44	67.32	73.90	80.15

Tablo : 7 En yüksek SAD i baz alındığında, her üç cevherin 42, 44, 46, 48 tenörlü cevherlerin hesaplanan satış fiyatları. (Not : en yüksek SAD 740.5 tir Tablo: 5)

Bu günkü satış usulüne göre cevherler aynı fiyatla satılır. % 42 lik 60 dolar, % 44 lük 64 , % 46 lık 68 , % 48 lik ise 72 dolar oluyor.

Yukarıdaki Tablolar incelendiğinde aşağıda açıklanan hususları kolaylıkla tesbit etmek mümkün olmaktadır. Kimyasal analizine dayanılarak



SAD hesaplanır. Bu değer, aynı  $B_2O_3$  tenörlü cevherleri birbirine göre karşılaştırmada bir mukayese ölçüsü de olabilir. Cevher satış fiyatı hesaplama sistemi ; alıcı ve satıcıya gayet açık, adil ve ilerlemeyi teşvik edici kolaylıklar getirmektedir. % 44  $B_2O_3$  tenörlü bir cevher eski hesaplama yoluyla her cevher aynı 64 dolar/ton satış fiyatına sahip iken yeni sistemde FOB satış fiyatı, kendi baz SAD üzerinden 2.64-3.19 dolar/ton fazlalık yapmaktadır. Halbuki en yüksek SAD ne sahip baz cevher temel alındığında satış fiyatı farkı gene % 44  $B_2O_3$  için 3.19-4.03 dolar/tona ulaşmaktadır.

#### SONUÇ :

Türkiye dünyanın en büyük kolemanit üreticisi ve ihracatçısıdır. Bugün standardlaşmış bir satış fiyatı formülü tesbit edilmemiştir. Halen satış fiyatı yalnız  $B_2O_3$  üzerinden hesaplanmaktadır. Bazı cevherler çok az nisbetlerde bulunan arsenik için kötülenmekte ; ticarî spekülasyon için vasıta haline getirilmektedir. Bazı cevherlerde ultrabazik mineral muhtevasının % 0.04 ten fazla olmaması talep edilmekte, buna karşılık cevher satış fiyatına ilâve yapılmaması kendi aralarında ve alıcı nezdinde iyi bir değerlendirmenin yapılabilmesini temin maksadıyla sülfürik asit değerinin ( SAD ) tayini ön görölmektedir.

Satış fiyatının hesabında aşağıdaki tekliflerin yerinc getirilmesi ile alıcı ve satıcı için adil bir yöntem bulunduğu sorucuna varılmıştır. Cevher satış fiyatı hesabı şöyle hesaplanmalıdır.

1. Cevher kimyasal analize tabi tutulmalıdır.  $SiO_2$  ,  $Al_2O_3$  ,  $Fe_2O_3$  ,  $CaO$  ,  $MgO$  ,  $B_2O_3$  ,  $CO_2$  tayinleri yapılmalıdır.
2. Satış mukavelesinde, % 42  $B_2O_3$  tenör için baz fiyat FOB , CIF ve alıcı ülkedeki sülfürik asit satış fiyatı dolar olarak belirlenmeli ve baz cevher SAD açıklanmalıdır.

Not : Baz cevher satış fiyatı için SAD devlet tarafından belirlenmesinde büyük yararlar vardır.

3. Sülfürik asit değeri SAD

$$SAD = \frac{984.8 \times C_c + 1369.7 M_c}{B_c} \quad \text{formülüyle hesaplanmalıdır.}$$

4. Satılan cevherin  $B_2O_3$  tenörü, 42 ye bölünür. Elde edilen rakam, baz satış fiyatı ile çarpılır. ( $S_1$ )

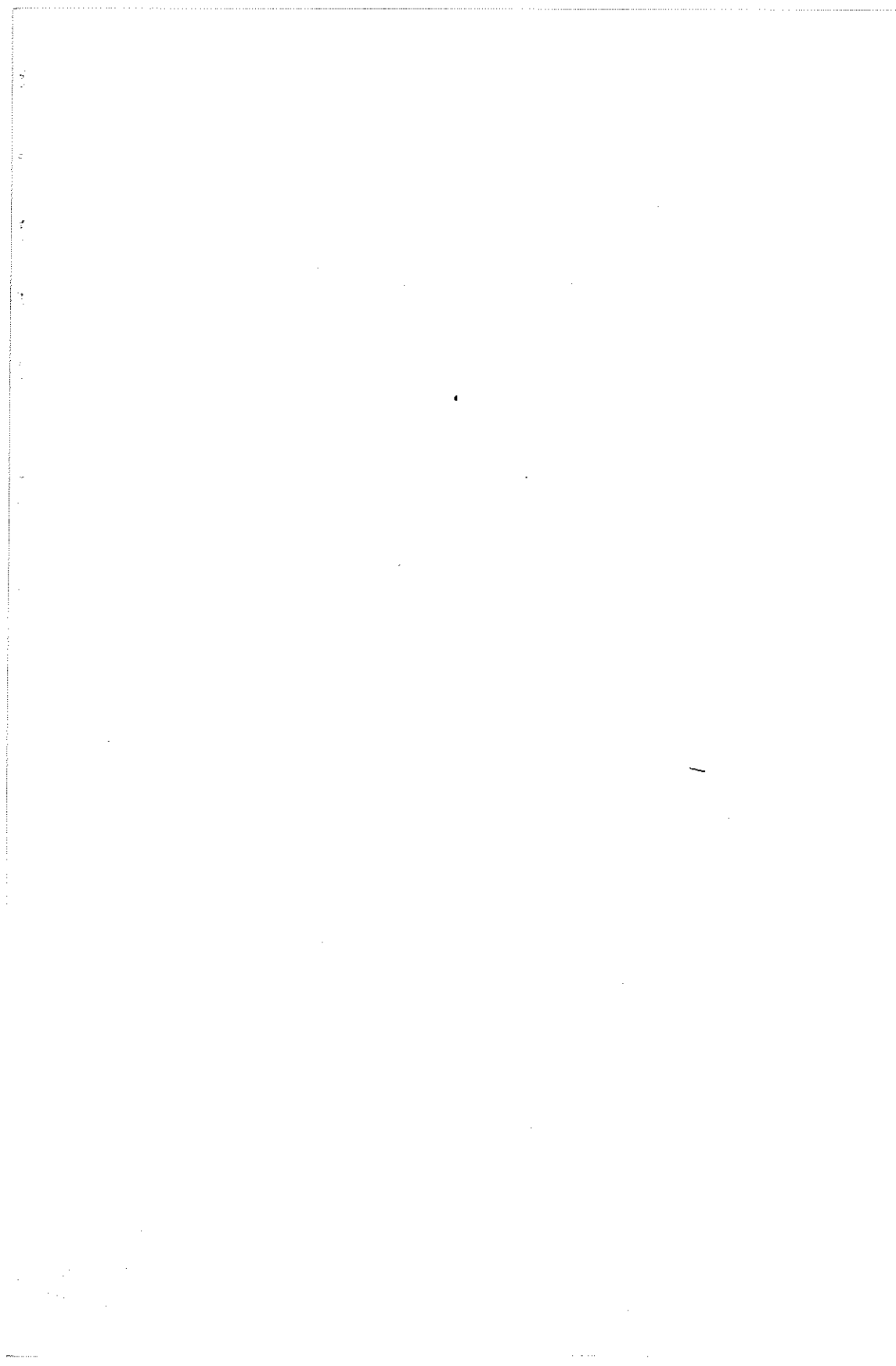
5. Satılan cevherin sülfürik asit değeri (SAD) baz cevher sülfürik asit değerinden çıkarılır, alıcı ülkedeki sülfürik asit satış fiyatının dolar cinsinden değeri ile çarpılır. ( $S_2$ )

6. Satılan cevherin baz miktarının 1.000 den fazlasına ait miktar (CIF-FOB) ile çarpılır. Bunun 0.80 kadarı alıcıya ödenmelidir. ( $S_3$ )

$$S_3 = \left( \frac{B_c}{42} - 1.000 \right) \times (CIF-FOB) \times 0.80 \quad \text{dir.}$$

Bir ton  $B_c$  tenörlü cevherin satış fiyatı (S)

$$S = S_1 + S_2 + S_3 \quad \text{olarak hesaplanmış olur.}$$



## P A R T İ İ Ç İ N D E

### B.YARAR :

I- Arsenik alıcı tarafından şu sebeplerle istenmemektedir:

I- Bu bileşiği ilaç sanayiinde kullanacaksa,

II- Kataliz sistemleri bahis konusu ise çünkü arsenik bir katalist zehiri olabilmektedir.

III-Bazen çevre suları ve çevre atmosferi kirlenmesi problemi doğuyorsa;

a) Bu yeni sistem kolemanitten başka bazı bileşiklerine de uygulandığı zaman yeni formüller yazmak gerekecektir. Bu durumda tarifimiz  $B_2O_3$  kavramının Universallığı kadar bir uygulama imkânı yaratabiliyor mu?

b) Analiz metodu alıcı ile satıcı arasında bir münakaşa konusu olan farklı  $B_2O_3$  yüzdeleri vermektedir. Teklif ettiğiniz bu yeni sistemde formüle %  $B_2O_3$  girmektedir. Başlı durumda teklif ettiğimiz yeni sistem değerini kaybetmekte midir?

### CEVAP :

Kolemanitlerdeki arsenik varlığı alıcı tarafından, ticari olarak fiyat indirimini yapmak maksadıyla kötüye kullanılmaktadır. Kolemanit cevherinden arsenik varlığı, teknik kalitedeki borik asit üretiminde kaliteyi bozan bir unsur olmamaktadır. Zira; alıcılar arsenikli cevherden ürettikleri borik asidi, arseniksiz cevherlerden yapılan borik asit fiyatına satabilmektedirler.

Etibank'da Bandırma'dan arsenikli cevherden imal ettiği borik asidi piyasa fiyatı üzerinden satabilmektedir. Şu halde arsenik varlığı cevheri kötüleme maksadıyla kullanılmaktadır.

a) Yeni sistem yalnız kolemanit cevheri için uygulanabilir. Üleksit vs. gibi bor minerallerine uygulanabilmesi için yeni formüllerin türetilmesi zorunludur. Yeni türetilecek formül, kolemanitte bulunan  $B_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  değerlendirmesine ek olarak  $Na_2O$  için de ilaveyi gerektirecektir. Bu formül  $B_2O_3$  değerinin Universallığına ilaveten daha adil değerlendirme getirmektedir.

b) Alıcı ve satıcı analiz metodu hakkında daha önce anlaşmış durumdadırlar. Bugün yalnız  $B_2O_3$  yüzdesi tayin edilmektedir. Yeni sistemde yalnız  $B_2O_3$  yüzdesi değil; ek olarak

SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO yüzdelerinin de tayinini gerektirmekte, dolayısıyla daha gelişmiş bir sistem getirmektedir. Bu yeni sistemle; eskisi, değerini kaybetmemekle beraber, daha ileri bir değerlendirme imkânı sağlamakta, dolayısıyla aynı B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü cevherleri birbirine göre mukayese edebilme olanağı vermektedir.

F.ERGUN :

- 1- Sülfirik asit değeri: Bugün yıkanmış kolemanite verilmekte olan pirimi içine almakta mıdır?
- 2- Satış fiyatı hesabında S<sub>3</sub> te kullanılan %80 faktörü hangi esasa göre alınmıştır.

CEVAP :

- 1- Sülfirik asit değeri yıkanmış kolemanit cevherini de içine almaktadır. Kalsine cevhere uygulanamaz. Yıkanmış cevhere verilen pirimi içine almakta, daha fazla pirimi haket - tiğini ortaya koymaktadır.
- 2- Satış fiyatı hesabındaki S<sub>3</sub> faktöründeki %80 değeri herhangi bir formülle elde edilmiş değildir. Yalnız CIF-FOB değeri daha çok satıcının gayretine bağlıdır. Dolayısıyla satıcının daha fazla yararlanması lazım geldiği düşüncesi ile buraya konmuştur.

G.BİRÖN :

- 1- Etibank cevherinin SAD değerleri nedir?
- 2- Halen satış imkânları azalmış görünüyor, sebepleri nedir?

CEVAP :

- 1- Etibank cevherlerinin SAD değeri; hesaplanabilir. Cevherin kimyasal analizi yapılmışsa adı geçen formüldeki değerler yerine konularak hesaplamak mümkündür. Şu anda elimde Etibank kolemanit cevherlerine ait kimyasal analiz raporu bulunmadığından kesin cevap verebilmem mümkün değildir.
- 2- Halen satış imkânlarının azalmış olması, kişisel kanaatim olarak şudur: U.S. Borax and Chemical Crop. nin %20 oranındaki kapasite artışının devreye girmesinden ve bizim pazarlama konusundaki eksiklerimizden ileri gelmektedir.

A.DOĞU :

Alıcı ülkelerdeki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fiyatlarının kolomanit satış fiyatı tayininde esas alınması ne denli doğrudur? Böylelikle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üretimi yüksek olan ülkeler, baz hammadmesine sahip

olmaksızın asit borik üretimi için gerekçesiz avantajlar kazanmış olmuyor mu? Örneğin ihracaata yönelik Asit Borik üretimi ülkemizde yapıldığı takdirde  $H_2SO_4$  fiyatı olarak iç piyasa değerleri mi alınacaktır? Alıcı ülkeler arasında bir ayrıcalık yaratmak ne denli doğrudur?

**CEVAP :**

Alıcı ülkelerdeki  $H_2SO_4$  fiyatlarının kolemanit satış fiyatı tayininde kullanılması şu bakımdan doğrudur: Alıcı %42  $B_2O_3$  ihtiva eden kolomanitten borik asit üretimi yaptığını düşünelim; bir ton borik asit için (SAD)<sub>42</sub> kadar  $H_2SO_4$  sarfedecekti. Yüksek  $B_2O_3$  tenörlü cevher kullandığında (SAD)<sub>1</sub> kadar daha az kullanacaktı. Bir ton borik asit üretimini etkileyen  $H_2SO_4$  harcanması, üretici için sabit kalmaktadır. Yalnız alıcı verim artışı, öğütme, kavurma, taşıma vs. gibi bir çok yan külfetlerden büyük yararlar sağlamaktadır. Tenör yükselişiyle ortaya çıkan yararları adil bir şekilde bölüştürmek için bu fonksiyon ortaya konmuştur. Satıcı alıcıya; yüksek tenörlü cevherinin içerisine taş, toprak vs. gibi yabancı maddeler ilâve ederek tenörü %42  $B_2O_3$  e ayarlasa ve satsa zaten o sülfirik asiti sarfedecekti. Durumda alıcı için bir dezavantaj durumu söz konusu değildir.  $H_2SO_4$  fiyatı alıcı ülkelerdeki fabrika satış fiyatı esas üzerinden hesaplanmalıdır.  $H_2SO_4$  fiyatının yüksek oluşu şüphesiz borik asit üretiminin maliyetini arttırır. Ama  $H_2SO_4$  fiyatı üretiminin maliyetini arttırır. Ama  $H_2SO_4$  fiyatı o ülkede yüksek diye kolemaniti daha ucuza vermek ticari kurallara aykırıdır. Ülkemizde çok özel bir durum vardır. Etibank kendi cevherini maliyet fiyatı üzerinden borik asit üretimine devretmekte,  $H_2SO_4$  de aynı şekilde, ihraç edildiği takdirde ihraç fiyatının %35 kadarnya varan bir vergi iadesi rejimi uygulanmaktadır.  $H_2SO_4$  fiyatından dolayı alıcı ülkeler arasında bir ayrıcalık doğması; zaten normal olarak söz konusudur. Bu sistemde adı geçen ayrıcalık biraz daha fazılaşmaktadır.

**C.UNAN :**

As içerisi hakikaten zararlı mıdır? Yoksa cevherin fiyatını düşürmek için ileri sürülen bir husus mudur?

**CEVAP :**

**Kölemanit** cevherinin arsenikli olması; borik asit üretimi için çok zararlı olduğu kanısında değilim. Cevherdeki arseniğin, borik asit üretimi sırasında atılacak çamur içerisinde kaldığını tahmin ediyorum. Daha önce de açıklandığı gibi arsenikli cevherden üretilen ile arseniksiz cevherden üretilen borik asit aynı fiata satılmaktadır. Demekki borik asit üretim teknolojisi arsenikli cevheri işliyor ve ürünün değerini etkilemiyor. Bu işi Türkler de yaptığına göre ; alıcı diğer arsenikli cevheri kullanırsam maliyet artışı söz konusu derse; uygun teknoloji yurdumuzdan aktarılabilir. Durum açıkça gösteriyorki cevherde bulunan arsenik, cevherin fiyatını düşürmek için kullanılan bir husustur.

**Z.DOĞAN :**

Sayın Demircioğlu'nun tebliğini ilgi ile izledim. Bu konuda Türk Standartlar Enstitüsü ile temas ederek kölemanit satış mukavelesinin bir mecburi standart olarak hazırlanmasını öneriyorum. Bu konu TSE Maden ve Kimya Hazırlık Grubunda oluşturulabilir.

## KOLEMANİT FLOTASYONU ve POLİOLLERİN ETKİSİ

Turhan AYOK

Raşit TOLUN

TBTAK - Marmara Araştırma Enstitüsü

### ABSTRAKT

Kolemanit mineralinin R-825 petroleum sulfonat anyonik kolektörü ve gazyağı emülsiyonu ile selektif flotasyonu olumlu olarak gözlenmiştir. Nişasta katkısının, bastırıcı etkisi ve bu nedenle kolemanit flotasyonunun hidroborasit ile ayrıcalık göstermesi aydınlatılmıştır. 2,3-dihidroksinaftalen katkısının flotasyona selektif ve olumlu etkisi gözlenmiştir. Son yıllarda, diollerin, boratlı çözeltilerin solvent akstraksiyonu alanında ekonomik uygulama bulması nedeni ile, durumun kolemanit flotasyonu açısından da ilginç olacağı belirlenmiştir.

### GİRİŞ

Düşük tenörlü boratların flotasyon yolu ile konsantrasyonu Rusya'da endüstriyel çapta uygulanmaya başlanmıştır. Hazar Denizi'nin kuzeyinde Ural Nehri doğusundaki Aşarit ( $MgHBO_3$ ) ve Hidroborasit ( $MgCaB_6O_{11} \cdot 6H_2O$ ) yataklarının işletilmesi sırasında 5 - 15  $B_2O_3$  lü kısım flotasyon yolu ile kalsit, dolomit ve jips'ten ayrılarak 34.3  $B_2O_3$  lük konsantre halinde borik asit üretimi için sevkedilmektedir. (1)

Flotasyon reaktifi olarak Nekal (alkil naftalen sulfonat) ve emülsiyon halinde gazyağı kullanıldığı, açıklanabilmiş olan araştırma sonuçlarına dayanılarak, tahmin edilmektedir. Ayrıca, jips ile hidroborasit'in ayrılmasında nişasta katkısının aktifleyici rolü gözlenmiştir. Ton başına 2 kg kadar nişasta ilâvesi ile jips peptize olmakta ve hidroborasit flokülasyonu sağlanmaktadır. (2) Gazyağının emülsiyon halinde, ton başına 74g., kullanılması ile 0.5 - 0.00mm tane iriliğindeki 3.7  $B_2O_3$  lü hidroborasitten, 61.5 vandımanla, 34  $B_2O_3$  lü konsantre elde olmuştur (3).



Yukarıda verilen bilgilerde nişastanın aktifleyici olarak kullanılması dikkatimizi çekmiştir. Zira bu madde, polar-OH grupları ile donanmış, glükozun yüksek polimerleri karışımıdır. Herhangi bir mineralin yüzeyine adsorplanması ise o mineralin daha hidrofil olmasını ve bastırılmasını sağlar. Klassen'in deneylerinde de hidroborasit nişastayı gips'ten daha fazla adsorplamaktadır. (4) Gorlovsky bu durumda, nişastanın borat iyonlarını alarak, kolektörün etkinliğini artırabileceğini öne sürmüştür.

Kuşkusuz, borat iyonlarının polioller ile ester-şelat kompleksleri verdiği bilinmektedir.

Borik asit titrasyonunda, gliserin ve mannitol gibi polioller, borat iyonunu bağlayarak kevvetli bir asit gibi tayinini sağlamaktadır. Alifatik 1,3 dioller (2-etil heksandiol-1,3 ve 2,2,4-trimetil pentandiol-1,3 gibi) borik asidin organik faza ekstraksiyonunda kullanılmaktadır. (6)

Endüstride ise, alifatik ve aromatik 1,2 dioller, borat iyonlarının solvent ekstraksiyonunda ekonomik olarak kullanılmaya başlamıştır. Searles Lake gölü (Kaliforniya) sularından potasyum ve sodyum bileşikleri üretiminden arta kalan sulardaki %1.7 lik  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , solvent ekstraksiyon uygulaması ile %0.1 - 0.2 ye düşürülmektedir. (7)

Kullanılan organik solventin, 2-kloro-4-(1,1,3,3-tetrametilbütil)-6-metilolfenol, isooktandiol-1,2 veya 2,3-dihidroksinaftalen veya benzer özellikte başka bir diol'un gazyağı ile karışımı olduğu sanılmaktadır. (8)

Elimizde ayrıntılı veriler olmamakla beraber, diol-borat komplekslerinin tuzlarının çözünürlükleri, basit borat tuzlarına kıyasla bir hayli düşüktür. pH'ın 3-5'e düşürülmesi ile magnezyum klorür çözeltisinden borat iyonlarını kalsiyum tuzu halinde 4-t-bütilkatesol ile selektif olarak organik faza almak mümkün olmuştur. (9) Ayrıca diol'un bir miktar kalsiyum klorürü de tercihan çekebildiği gözlenmiştir.

Kolemanit ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) flotasyonunun yağ asitleri ile ve daha selektif olarak sulfonat toplayıcıları ile gerçekleştirildiği bilinmektedir. (10) Yarar'ın bulgularına göre, kolemanit'in suda çözünürlüğü 0.8g/l ve suspansiyonun pH si 9.1 dir. Tampon etkisi oldukça kuvvetlidir. Zeta potansiyeli +13mV olarak kalsitinkine benzerlik göstermekte, hidrobo-rasidinkinden ise biraz daha yüksek olmaktadır.

Yarar, ortamda bulunan eksi yüklü kil şlamının, yüzey kaplaması sonucu flotasyonu önleyici etki yaptığını ve flotasyondan önce hidrosiklonla arıtılması gerektiğini de açıklığa kavuşturmuştur.

Kolemanit flotasyonunda poliollerin etkisi, ilginç bir araştırma sorunu olarak belirlenmiştir. Reaktif olarak denenmesi gereken, çeşitli diol-lerden yalnız 2,3 dihidroksinaftalen çalışmalarımız sırasında temin edilebilmiş olduğundan, bu çalışma konuya giriş olarak nitelendirilmelidir. (11)

#### DENEYLER

Flotasyon deneylerimizde, daha önce Yarar'ın araştırmalarında önerildiği gibi, -65 meş'e (0.2mm) öğütülmüş ve hidrosiklon ile şlamından arınmış %40.65  $\text{B}_2\text{O}_3$  tenörlü kolemanit kullanılmıştır.

Safsızlık olarak, kalker ve marn parçacıkları gözlenebilmiştir.

Toplayıcı olarak, American Cyanamid Co., nin R-825 adlı petroleum sulfo-natı %5 lik emülziyon halinde verilmiştir.

Nişasta, 4 oranında sodyum hidroksit katkısı ile %5 lik kolloidal çözelti halinde verilmiştir. (12)

Flotanol G, Hoechst AG.'ın su ile karıştırılarak kullanılabilen, yüksek alkol yapısında bir köpürtücüdür.

Gazyağı emülziyonu, 9 g gazyağına 1g R-825 katılarak 90g su ile karıştır-

rılarak hazırlanmıştır.

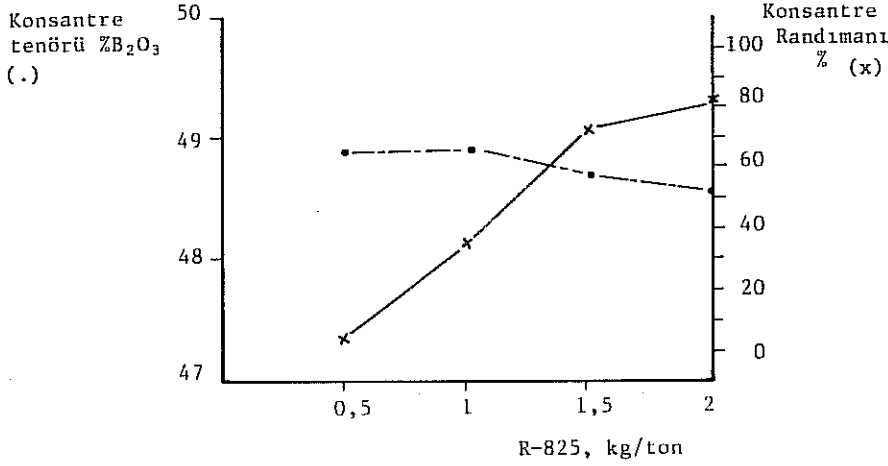
Deneyler 500g lık Denver Equipment Co.,'nin flotasyon makinası ile 4, katı/sıvı oranında yapılmıştır. Kondisyon süresi, ayrıca belirtilmediğinde 5 dakika olarak uygulanmıştır.

#### SONUÇLAR

1. R-825'in yalnız ilâvesi, zayıf toplayıcı etkisi göstermekte, bol köpük oluşturmakta ve fakat ince kölemanit ile hafif yüklü olduğundan verimi yeterli olmamaktadır. Bu yüzden ton başına 2kg'a kadar R-825 ilâvesi gerekmiş olup, sonuçlar Tablo 1. ve Şekil 1. de gösterilmiştir.

R-825 kg/ton	K o n s a n t r e		
	Miktarı %	Tenörü %B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Randımanı %
0.5	3.0	48.8	3.6
1.0	27.5	48.8	32.9
1.5	58.5	48.7	70.1
2.0	68.5	48.6	81.9

Tablo 1. R-825 in yalnız ilâvesi ile elde olunan flotasyon verileri.



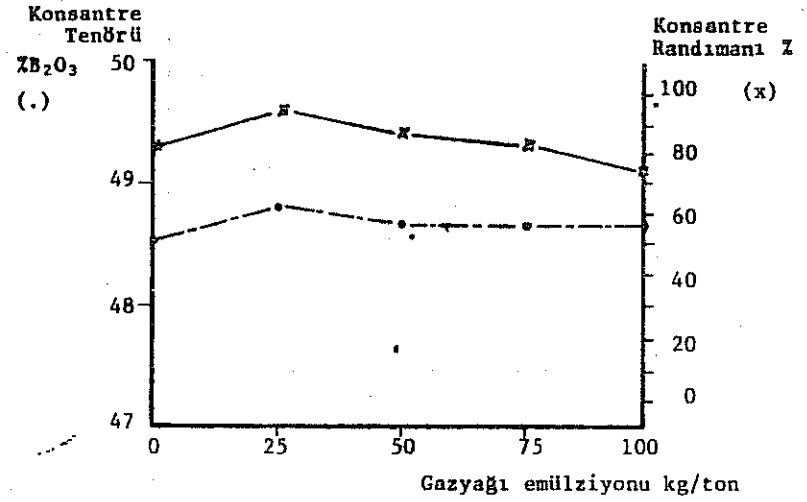
Şekil 1. R-825 ile konsantre tenörünün (.) ve flotasyon randımanının (x) değişimi.

Yukarıdaki verilerde, konsantrenin çok temiz oluşu, toplayıcının selektif olduğunu belirtmektedir. Buna karşılık, iri tanelerin yüzmemesi nedeni ile, randıman %81,9 un üzerine çıkamamıştır.

2. R-825'e gazyağı emülziyonunun katkısı, iri tanelerin de yüzmesine yardımcı olmakta ve ton başına 0.250g kullanılmakla randımanı %95 in üzerine çıkarabilmektedir. Aşırısı ise zararlı olmaktadır. Sonuçlar Tablo 2. ve Şekil 2. de gösterilmiştir.

Gazyağı Emülziyonu kg/ton	Konsantre		
	Miktarı %	Tenörü %B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Randımanı %
0.000	68.5	48.6	81.9
0.250	79.2	48.8	95.1
0.500	73.9	48.7	88.5
0.750	70.8	48.7	84.9
1.000	63.8	48.7	76.4

Tablo 2. 2kg/ton R-825'e gazyağı emülziyonu katkısı ile elde olunan flotasyon verileri.

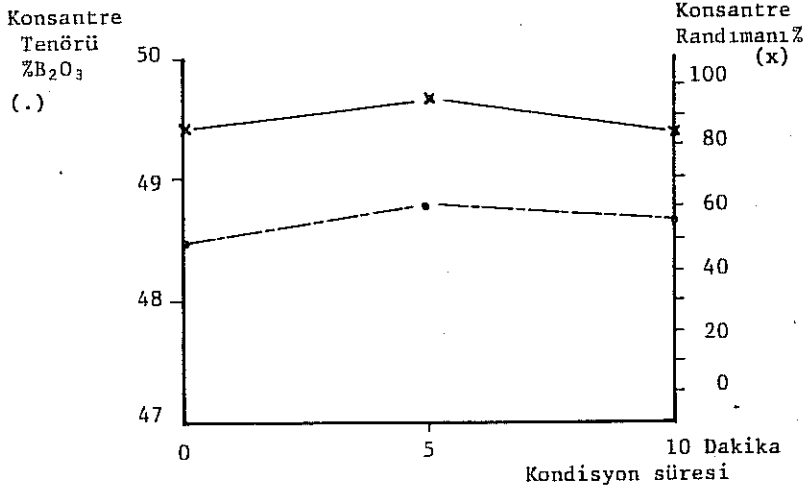


Şekil 2. R-825'e gazyağı emülzasyonu katılması ile konsantre tenörü ve randımanın değişimi.

3. Deneylerimizde, 5 dakikalık kondisyon süresi uygulanmıştır. Bu sürenin optimum olduğu, Tablo 3. ve Şekil 3. de gösterilen sonuçlardan da anlaşılmaktadır. Uzun süre karıştırma, muhtemelen şlam oluşmasına ve randımanın düşmesine yol açmaktadır. Çok kısa sürede ise, kolemanit parçacıklarının emülzasyonla kaplanması yeterince oluşmadan reaktifler köpüklerle dışarı atılmaktadır.

Kondisyon Süresi	Konsantre		
	Miktarı %	Tenörü %B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Randımanı %
Dakika			
0	74.0	48.5	88.3
5	79.2	48.8	95.1
10	72.0	48.7	86.3

Tablo 3. 2kg/ton R-825 ve 0.250kg/ton gazyağı emülzasyonu kullanılarak yapılan flotasyonda kondisyon süresinin etkisi.



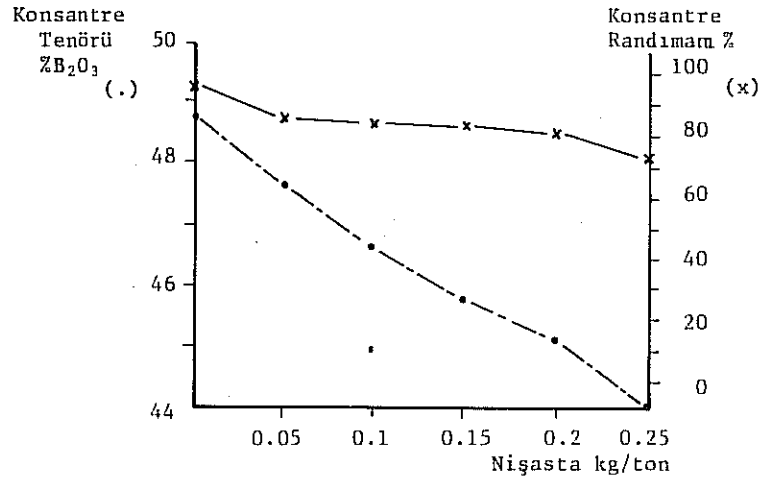
Şekil 3. Kondisyon süresine bağlı olarak flotasyon verilerinin değişimi.

4. Nişasta katkısının etkisi, beklenildiği gibi bastırıcı olarak gözlenmiştir.

Veriler Tablo 4. ve Şekil 4. de görülmektedir.

Nişasta kg/ton	K o n s a n t r e		
	Miktarı %	Tenörü %B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Randımanı %
0.000	79.2	48.8	95.1
0.050	73.8	47.7	86.3
0.100	72.6	46.6	83.2
0.150	72.0	45.9	81.2
0.200	71.4	45.2	79.4
0.250	65.5	44.0	70.5

Tablo 4. 2kg/ton R-825 ve 0.250kg/ton gaz-yağı emülzasyonu ile yapılan flotasyona nişasta katkısının etkisi.



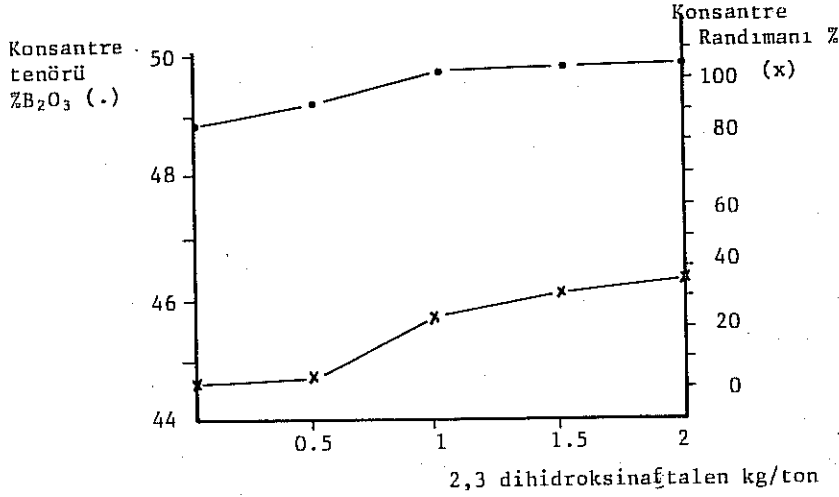
Şekil 4. Nişasta katkısının etkisi ile konsantre tenörü ve randımanının değişimi.

5. 2,3 dihidroksinaftalen katkısının kolemanit flotasyonuna etkisinin pozitif yönde oluşu nedeni ile, gözlemlerin daha iyi yansıtılabileceği bir ortam oluşturulmuştur. 0,5kg/ton R-825 ve 0,5kg/ton Flotanol G kullanılarak uygun ve yüksüz bir köpük oluşturulmuş ve diol katkıları ile flotasyon yapılmıştır.

Tablo 5. ve Şekil 5. de sonuçlar gösterilmiştir. Diol katkısının hem tenör, hem de randıman üzerine olumlu etkisi açıkça belirlenmektedir.

Diol kg/ton	Konsantre		
	Miktarı %	Tenörü %B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Randımanı %
0.0	3.0	48.8	3.6
0.5	5.0	49.2	6.0
1.0	21.5	49.7	26.3
1.5	24.5	49.8	30.0
2.0	29.2	49.7	35.7

Tablo 5. 0.5kg/ton R-825 ve 0.5kg/ton Flotanol G yanında 2,3 dihidroksinaftalen katkısının flotasyona etkisi



Şekil 5. 2,3 dihidroksinaftalen katkısı ile konsantre tenörü ve randımanın değışimi.

#### SONUÇLARIN KRİTİĞİ

Kolemanit mineralinin R-825 anyonik petroleum sulfonat toplayıcısı ile selektif flotasyonu, gazyağı emülzasyonu ile verimli hale gelmektedir. Hernekadar, 2kg/ton R-825 tüketimi fazla gibi görünüyorsa da, endüstriyel uygulamada, artık sularının devreye geri verilmesi ile, bu tüketimi azaltmak olanağı vardır. Gerçek değerler, pilot tesis deneyleri ile bulunmalıdır. Artıkda kaçabilen iri taneli kolemanit parçacıkları da basit bir hidroklasör ile devreye geri verilerek kazandırılabilir. Böylece %100'e yakın flotasyon randımanı ile, düşük tenörlü kolemanit artıkları kolayca değerlendirilmiş olacaktır.

2,3 hidroksinaftalen katkısının selektif ve olumlu etkisi, bu maddenin borat iyonları ile ester kompleksi vermesi ve bu kompleks anyonun da ayrıca kalsiyum katyonunu tercih etmesi ile açıklanabilir. Kuşkusuz borat ve kalsiyum iyonlarının flotasyon palpında, birlikte yoğun olduğu yer, kolemanin parçacıklarının yüzeyidir. Oluşan bileşim de hidrofo-biktir.

Nişastanın da, bir poliol polimeri olarak borat anyonları ve kalsiyum



katyonlarını tercih etmesi normaldir. Tümü ile hidrofilik makro moleküller yapıdaki bu maddenin adsorplanması ise, kolemanite bastırıcı etkisi yapmaktadır.

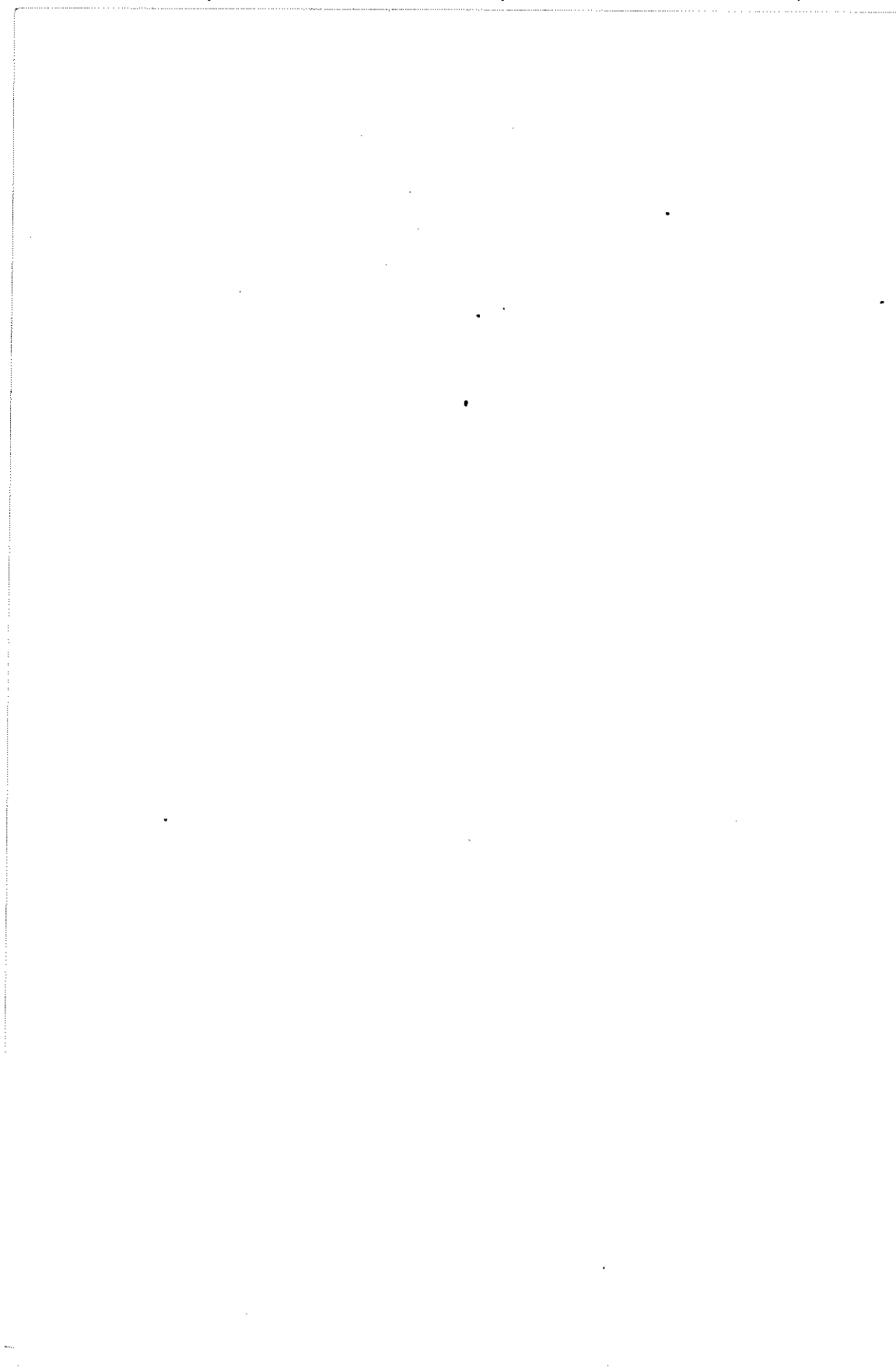
Klassen'in hidroborasit ile ayrıcalık taşıyan gözlemlerini, bu mineralin yüzeyindeki magnezyum katyonlarının borat-diol kompleksleri ile oluşturduğu bileşimlerin, kalsiyumunkilere kıyasla çok fazla çözünür olmalarında aramak doğru olacaktır. Grinstead, 4-t-bütilkateşol ile yaptığı deneylerde, magnezyum'un organik faza kalsiyum'a kıyasla 1000 kere daha az geçtiğini belirtmiştir. (9) Bu durumda, magnezyum borat minerallerinin yüzeyinde, sulfonat-nişasta rekabeti, diğer bir deyimle toplayıcı - bastırıcı rekabeti, sulfonat'ın lehine gelişmektedir.

Başlangıçta da belirttiğim gibi, bu çalışma, diollerin, bor minerallerinin flotasyonunda, olumlu etkisini ortaya koymuştur. Çeşitli ve ticari diolleri elde edebildiğimiz zaman, daha ayrıntılı deneylerin yapılmasında, bilimsel açıdan olduğu kadar ekonomik yönden de, yarar vardır.

#### REFERANSLAR

1. Smutzler, G. und Kircheisen, J., Chem.Techn. 20, 467 (1968).
2. Klassen, V.I. and Mokrousov, V.A., " An Introduction to the Theory of Flotation ", Butterworth, London (1963) S. 256.
3. S. 278.
4. S. 344.
5. S. 345.
6. Egneus, B. and Uppström, L., Anal.Chim.Acta, 66, 211 (1973).
7. Shreve, R.N., " Chemical Process Industries ", 3rd.Ed., McGraw-Hill, (1967), S. 359.
8. Garrett, D.E., U.S.Pat. 3,111,383 (1963).
9. Grinstead, R.R., Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Develop., 11, 454 (1972).
10. Yarar, B., " Kolemanit Mineralinin Flotasyon Yolu ile Değerlendirilmesi ", TBTA, MAG-Proje No: 228, (1971).
11. Ayok, T., " Further Studies on the Flotation of Colemanite ", M.Sc. Thesis (1975), O.D.T.Ü. Kimya Bölümü.

12. Glembotskii, V.A., Klassen, V.I., Plaksin, I.N., " Flotation ",  
Primary Sources, New York (1972), S. 205.



## T A R T I Ş M A

### A. KUNT :

- 1- Şlamdaki kaçak  $B_2O_3$  de hesaba katılarak,
  - a) 1 ton konsantre maliyeti ne olmaktadır?
  - b) Verim ne olmaktadır?
- 2- Tane inceliği olarak alınan 65 meş'in seçiminde gerekçeler neler olmuştur?

### CEVAP :

- 1- Şlamdaki kaçak  $B_2O_3$  de hesaba katılarak,
  - a) Maliyet hesabı yapılmamıştır.
  - b) Proses verimi % 87.18 olmaktadır.
- 2- Flotasyon için uygun tane iriliği -65+200 meş arası olarak saptanmıştır. İri tanelerin flotasyon randımanı düşüktür.

### A.DOĞU:

- 1- Hidrosiklonda kil atılması işleminde  $B_2O_3$  verimi ne kadardır? Artıktaki  $B_2O_3$  tenörü nedir? Artık miktarı ne kadardır? (Hidrosiklonda ve flotasyonda)
- 2- Artıkta atılan kilin cinsini tayin etmek amacıyla bir çalışma yapılmış mıdır?

### CEVAP :

- 1- Hidrosiklonla kil atılması işleminde  $B_2O_3$  verimi %91.67 dir. Artıktaki  $B_2O_3$  tenörü %12.3 dür. Artık miktarı, 650 gram girişe karşı, 150 gramdır. Flotasyonda ise,  $B_2O_3$  verimi ise %95.07 artıktaki  $B_2O_3$  tenörü %9.66 ve artık miktarı, 500 gram girişe karşı 104 gramdır.
- 2- Artıkta atılan kilin montmorillonit cinsinden olduğu bilinmektedir. Artığımızda ayrıca bir miktar da marn, kal-ker ve dolomit mevcuttur.



TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

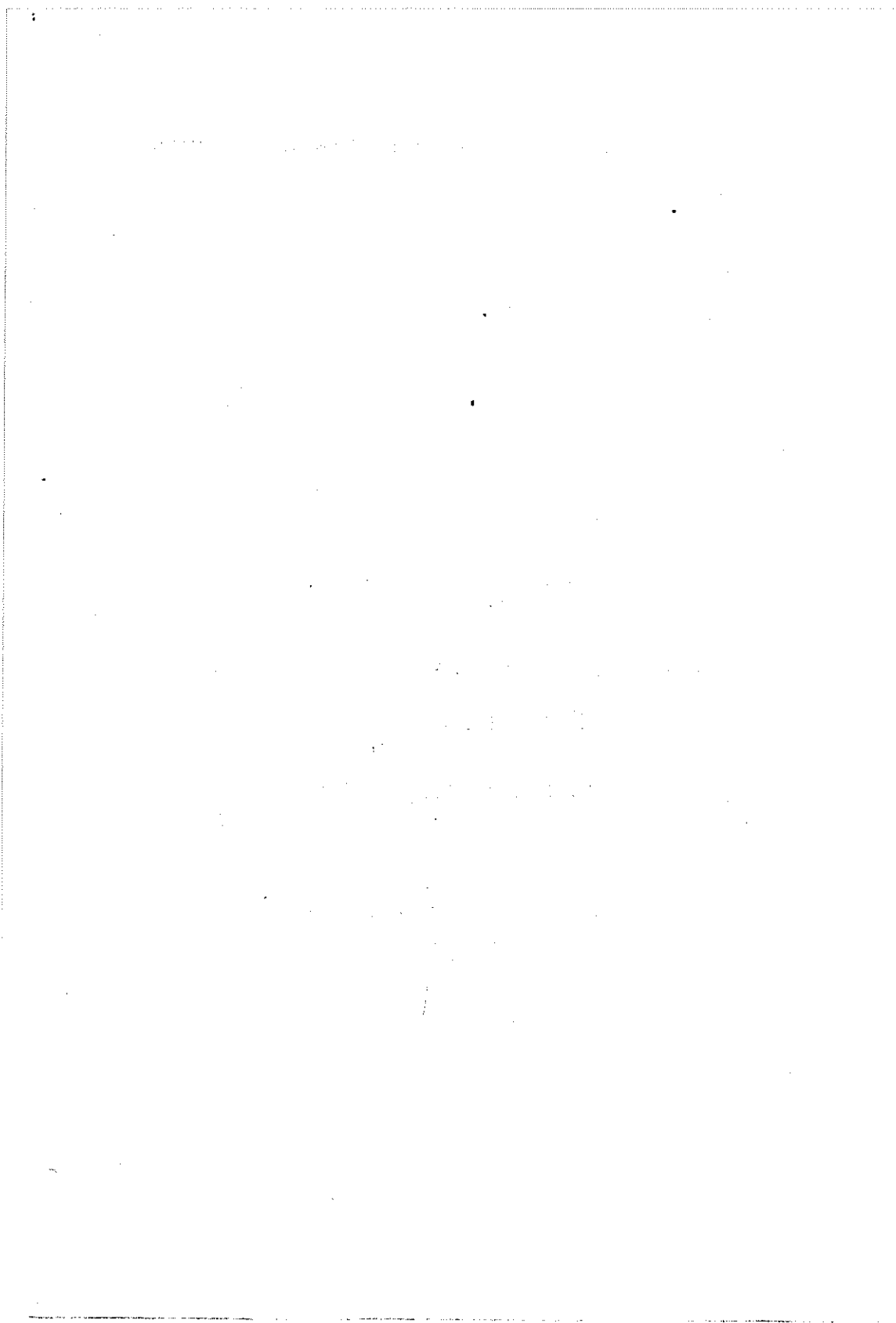
## V. BİLİM KONGRESİ

### MÜHENDİSLİK ARAŞTIRMA GRUBU TEBLİĞLERİ (METALURJİ SEKSİYONU)

29 - Eylül, 2 - Ekim 1975  
İSTANBUL

---

MÜHENDİSLİK ARAŞTIRMA GRUBU



## ALÇAK BASINÇLI PRES DÖKÜM

Dr. Ekrem SELÇUK

O.D.T.Ü. Metalurji Müh.Bölümü, Ankara

Asst. Levent MERİÇ

O.D.T.Ü. Metalurji Müh.Bölümü, Ankara

### ÖZET

Hafif metallerin, çinko kurşun ve benzeri alaşımlarının az yatırımı gerektiren bir tesisle metal kalıplara prese edilmesi imkanları alçak basınç ünitesinde araştırılmıştır.

Metalurji Mühendisliği Laboratuvarlarında Endüstriyel bir kuruluş adına yapılan çalışmalarda, prototip bir alçak basınçlı pres döküm ünitesi geliştirilmiştir.

$0.3 \text{ kg/cm}^2$  -  $1.0 \text{ kg/cm}^2$  basınç altında özel bir besleyici dizaynını gerektirmeden kalın ve ince kesitler dökülebilmektedir.

Özellikle elektrik makineleri sanayiinde kullanılacak alüminyum parçalar için başarıyla kullanılan üniteye diğer metodlara nazaran % 30 luk bir ekonomi elde edilmiştir.

### 1. GİRİŞ :

Sıvı metalin daimi kalıplara basınç altında prese edilmesi II. Dünya savaşından sonra hafif metaller için en çok kullanılan döküm metodlarından birisi olmuştur. Bu konuda uygulanan yöntem sıvı metali kalıp boşluğuna yüksek basınç altında 500-700 atmosferde göndermektir. Bu ise yatırımı büyük rakamlara ulaşan kompleks makinelerin geliştirilmesi demektir. Bu gün gerek otomotiv endüstrisine gerek elektrik makineleri ev eşyaları vb. gibi sanayi kollarına parça yapımında kullanılan makineler genellikle yüksek basınçlı ünitelerdir.



Geliştirmekte olduğumuz prototip alçak basınç ünitesi ise 0.3 - 1 atm basınç altında kalıp boşluğuna yükseltilecek sıvı metalin aynı basınç altında dondurulması prensibine dayanmaktadır.

## 2. TEMEL KAVRAMLAR:

Alçak basınçlı pres dökümde ana prensip gaz basıncı altında tutulabilecek sıvı metalin belirli bir hacimden uygun bir yolla gaz kaçırmaz bir şekilde bağlantı kurmuş metal kalıba gönderilmesidir. Alt derecesi sabit olan metal kalıbın üst derecesi mekanik veya hidrolik olarak hareket edebilir. Ünitelerde sıvı metalin bulunduğu kap bir ısıtma ve tutma fırını olabileceği gibi sadece bir tutma potası da olabilir.

Alçak basınçlı pres dökümde katılaşma döküm parçasının en üst noktasından bağlar ve egağıya doğru devam eder. Katılaşma süresince sıvı metal alt taraftan düzey yollukla kalıp içine devamlı olarak gönderilmektedir. Bu özelliği ile alçak basınçlı döküm ünitesinde ayrıca özel bir besleyici ve çıkıcı tasarımına gerek yoktur.

Sıvı metalin kalıp içine sakin bir şekilde girmesinin parça kalitesi yönünden önemli faydaları vardır. Bu konu detaylı hesaplamaları gerektiren bir metal giriş kapağı boyutlandırılmasını ve basınç ayarlamalarını içermektedir. Çalışmalarımızda en önemli noktalardan birisi bu olmuştur.

Statik bir basınç dengesi olarak basitçe incelenebilen münasebet, kısa aralıklarla dinamik rejime geçişteki sürünme kayıpları nazarı dikkate alınarak irdelenirse pota içindeki sıvı metal üstüne tatbik edilecek basınç alüminyum için 0.3 - 1 atm arasında turbulanssız bir metal akışı ile kalıbın dondurulması gerçekleştirmektedir. Şüphesiz bu hesaplamalarda fırın sıcaklığının gaz basıncı üzerindeki

tesirini de incelemek gereklidir. Basıncı dalgalandırmanın yaratacağı turbulansı önlemek için sistem dahili basıncı belli bir düzeyde tutulmalıdır. Sıcaklık değişimlerinin etkisi ile farklılaşan basıncın kontrolü ise zamanına göre kısa aralıklı boşaltmalar yapacak elektronik kontrollü bir ventil ile sağlanır.

Alçak basınçlı döküm ünitesinde ortaya çıkan bir önemli nokta metal kalıbın döküm süresindeki pozisyonundan ötürü ağırdırmalı kokil dökümde kabullenen kalıp sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda durmasıdır. Bu durum besleme süresini malzeme kalitesi lehine uzatır.

Prototip cihaza yapılan yaklaşımda önemli bir noktada besleyici (aynı zamanda yolluk) tübü içindeki metalin durumu olmuştur. Ön denemelerin ortaya çıkardığı bir sonuç sisteme dik olarak bağlanan bir kalıba metal enjeksiyonu süresince çesitli döküm aşamalarına göre değişen belirli bir sıcaklık aralığında tüp içindeki metalin sıvı buna karşılık meme ve boyun bölgesine kadar uzanan bir yönde katılaşmanın gerçekleştiğidir. Tecrübeler sonucu elde edilen bu zaman aralığı bitiminde sistem basıncı düşürülünce, sıvı metal kolonu meme ve boyun bölgesinden ayrılarak potaya düşmekte, böylece döküm parçasının çıkarılıp alınması kolaylaşmaktadır. Gerek kalıp özelliği gerekse besleyici tüp boyutlandırılmasından ötürü yukarıdaki şart gerçekleşmediği takdirde boyun ve meme bölgesi altına haric ısı jenerasyonu tatbik etmek zorunlu olacaktır.

Alçak basınçlı pres döküm sıcaklık ve malzeme yönünden düşük ergime noktalı metal ve alaşımlar için tercih edilen bir proses olmakla beraber temel prensiplerde hiç bir değişikliğe gitmeden aynı sistem grafit kalıp kullanılarak geluk dökümü için de kullanılabilir.

### 3. PROTOTİP ÜNİTE:

Üniversitemizde geliştirdiğimiz Ünitenin şematik görünümü Şekil.1 'de verilmiştir. Ünitenin iki ana bölümü vardır. 1) Fırın haznesi 2) Hidrolik döküm masası.

Ana hazne gelikten yapılmış bir silindirdir. Tutucu veya ergitici pota olarak grafit veya siliconkarbide kullanılabilir. Bu tip potalar alaşımın kontamine olmasını önler. Çünkü, hiç bir refrakter gömlek ile sıvamak gerekli değildir.

Isı üretimi rezistansla yapılacağı gibi indüksiyon lada yapmak mümkündür. Bu değişiklik kolayca yapılabilir.

Transfer tübü veya ana yolluk gelikten yapılmıştır. Gerektiğinde devreye girebilecek bir meme veya boyun bölgesi ısıtıcısı bu tübün uygun bir bölgesine yerleştirilmiştir.

Kokil kalıp hidrolik hareketli bir döküm masasına bağlanmıştır. Aynı yere değişik ağırlarda hidrolik pistonlar bağlanarak kalıbın istenilen yerlerden açılmasını sağlamak veya metal maça kullanmak mümkündür.

Fırınla kalıbın ayrı olması sayesinde kalıbın gabık ısıtılıp veya sonra soğuması kolaylaşmaktadır. Fırının üstünde bir doldurma deliği mevcuttur. Bu sayede sıvı metal, alaşım elementlerinin ilavesi veya gaz alma cihazının pozisyonunda bir değişiklik yapılmadan gerçekleştirilebilir.

Fırın ile döküm masası birbirlerinden hidrolik bir sistem ile kısa zamanda ayrılabilir. Dolayısıyla meme, yolluk değiştirmek, veya donan yolluğu açmak bu sayede kolayca mümkün olacaktır. Bütün hidrolik kontroller solenoid olup hareketleri bir kontrol masasından idare edilmektedir. Aynı masada hava kontrolü, fırın sıcaklık kontrolü ve diğer emniyet tertibatlarının şalter ve göstergeleri yer almaktadır.

### 3.1 Operasyon

Potadaki metal döküm sıcaklığına erişince, ki bu ya katıdan ergitilerek yada potaya aktarılan sıvı metal ısıtılarak sağlanır, bu durumda cihaz döküme hazır demektir. Fırın ile döküm masası birbirlerine kilitle bağlanır. Kalıp bir ön ısıtmaya tâbi tutulur ve grafit bazlı bir yağla yağlanır, ve kalıp kapatılır. Şayet yan parçalar veya maçalar varsa bunlarda kapatılır. O takdirde en son üst parça indirilir. Hava vanası açılarak kazan basınçlanır. Yeterli süre sonunda hava kesilir ve kazandaki basınçlı hava atmosfere boşaltılır. Döküm parçası kalıptan çıkarılırken kırılmıyacağı kadar sertleşmesi için bir süre daha beklenir ve kalıp açılır. Bu arada hava ile soğutma yapılabilir. Kalıp çok parçalı ise açarken ve kaparken hidrolik pistonları belli bir sıra ile hareket ettirmek gerekir. Bu işlemlerde programlanıp tam veya yarı otomatik hale getirilebilir. Bu sayede tek işçi bir cihazı rahatlıkla çalıştırabileceği gibi yeterli otomasyon sağlanırsa iki veya üç tanesinde çalıştırabilir.

### 4. ALAŞIM VE KALIP TASARIMI:

Alçak basınçlı dökümde kullanılacak alaşımın dar donma bölgesi olması sakıncalıdır. Çabuk katılaşan bu tip alaşımları beslemek güç olacaktır. Bu durum yüksek bakır ve çinko ihtiva eden alüminyum alaşımlarını prese edilmesi güç olan alaşımlar sınıfına itmekte buna karşılık magnezyum ve silikonlu alaşımları, tercih sebebi ortaya çıkmaktadır.

Kalıp tasarımı dikkat edilecek nokta katılaşmanın besleyiciden en uzakta başlayacak bir şekilde soğumayı gerçekleştirmesine çalışmaktadır. Kalıbın kalın kesitli bölgeleri bir soğutucu olarak etkili olacaktır. Buna karşılık ince kesitli bölgeler az ısı absorbe ettiklerinden

dolayı sıvı metalin uzun süre katılaşmadan bu yöreden geçmesini sağlar, dolayısıyla bir ısıtıcı etkisi gösterir.

Kalıp tasarımımda mümkün olduğu kadar kalıp yüksekliği minimum da tutulmalıdır ve metal akışı parçanın en ağır kısmına doğru yöneltilmelidir. Gerektiğinde soğutucu bakır yüksükler kullanılabilir. Kalıp ventilasyonu ve yüzey boyası ayrı önemli iki noktadır. Gaz boşluksuz ve düzün yüzeyde elde edilmesi için özellikle ventilasyonun yeterli ve kalıp yüzeyinin uygun bir yüzey boyası ile keplanması lüzumludur. Ventilasyon metal doluşunda turbulansı önlemek yönünden de önemlidir.

Kalıp parçalarını ek yerleri, sıyrma yüzeyi ve diğer çalşan parçaların grafit bazlı bir yağla yağlanmasında fayda görülmüştür.

Kalıp malzemeleri olarak AlSi alaşımları için 24Cr Mo54 veya H 11, H 13 ile SAE 6150 tercih edilmektedir. Alçak basınçlı pres döküm metoduyla yapılan motor silindir başlıkları ve silindir blokları için 40 Cr Mn Mo7 veya 24 Cr Mo 54 alaşımları kalıp malzemesi için kullanılabilir. Ayrıca dökme demir, grafit veya seramik kalıplarda kullanmak mümkündür.

Kalıp malzemesi olarak dökme demirin tercih edilmesi kolay işlenebilirliği ve düşük maliyetidir. Sıvı metal dökme demir kalıbın içersine yavaş girdiğinden dolayı geliştiği yakın performans vermektedir.

## 5. NEDEN ALÇAK BASINÇLI PRES DÖKÜM:

Alçak basınçlı pres döküm metodunun bilinen metodlara nazaran avantajları şöylece sıralanabilir.

1. Sıvı metalin kalıp içersine turbulanssız ve düzün bir rejimde girişinden dolayı , parça; yüksek yoğunlukta porozitesiz, uniform olacaktır. Böylece malzeme mukavemeti yüksek tutulabilir ve bu değer, bütün dökülen parçalar

için belli limitlerde aynı kalacaktır.

2. Yüksek yoğunlukta , porozitesiz olarak elde edilen parça,kaynak ve ısıtıl işleme tabi tutulabilir. Bu özellikler yüksek basınçlı pres dökümde elde etmek mümkün değildir.

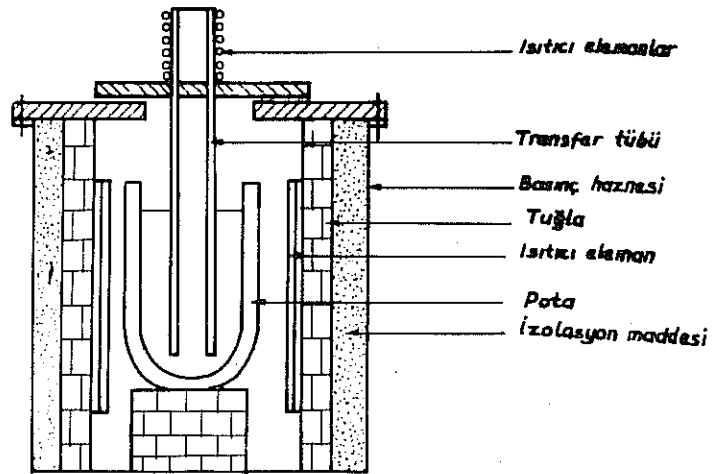
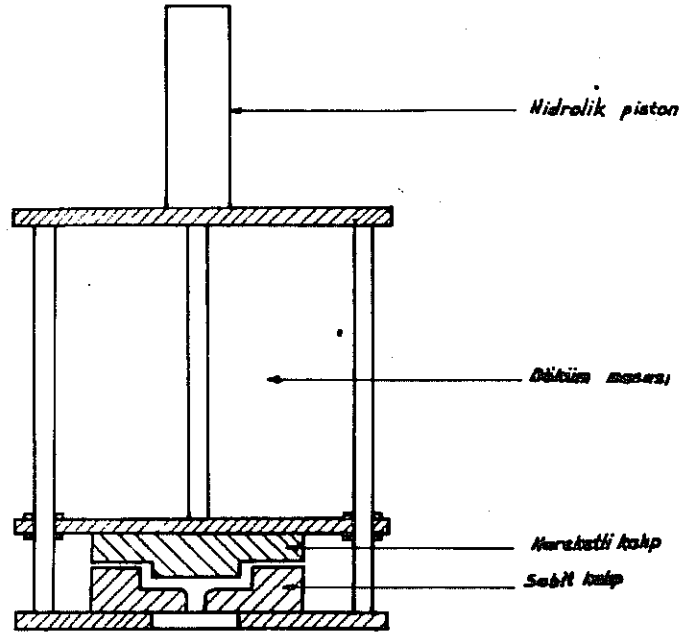
3. Ağdır malı kokil dökümde ve yüksek basınçlı pres dökümde genellikle parça ağırlığına yakın veya bazen parça ağırlığından büyük metal kütlesinin besleyici ve akıcı olarak kullanılması gerekmektedir. Alçak basınçlı press dökümde sıvı metal üzerine tatbik edilen basınç ve transfer tübünde devamlı sıvı metal bulunması ayrıca bir besleyiciye gereksinme göstermektedir.

Potadaki sıvı metal üzerine tatbik edilen basınç dikkatli bir şekilde ayarlanarak 3 metre yükseklikte bir besleyici etkisi yaratabilir.

4. Alçak basınçlı dökümde sıvı metal potanın dibine yakın bir yöreden gönderilir. Böylece metalik olmayan, flotasyonla metal yüzüne çıkmış enklizyon, curuf, artık gibi istenmeyen maddelerin döküm içine girmeleri önlenabilir. Diğer metodlarda böyle bir özellik mevcut değildir.

5. Kalıp metal ilişkilerinin daha sakın olduğu bu proses devamınca, döküm aralarında kalıp temizliği, yağlanma, yüzey boyama işlemlerinin önemi büyük değildir.

6. Alçak basınçlı pres dökümde otomasyon bütün diğer metodlara nazaran daha kolayca gerçekleştirilir ve prosesin verimi artabilir.



ŞEKİL - 1 - ALÇAK BASINÇ DÖKÜM ÜNİTESİNİN ŞEMATİK GÖSTERİLİŞİ

## T A R T I Ş M A

### N.ONGAR :

Dökülen parçanın büyüklüğü ne kadardır? Parçanın alttan soğumaya başlaması söz konusu değil midir? Parça kesidi metalografik olarak incelenmiş midir?

### CEVAP :

- a) Parça büyüklüğü maximum olarak 4 silindirli bir benzin motor kapağını içine alabilecek kadar olabilir.
- b) Sistemde sıcak bölge potadır ve sırasıyla transfer tüpü, alt kalıp ve üst kalıp olarak soğuk bölgeye doğru gitmektedir. Dolayısıyla katılaşma da üst kalıp en üst yöresinden başlamakta ve meme bölgesine kadar sırasıyla gelişmektedir.
- c) Makro-dağlama ile dene yapısı ve poroziteri incelenmiştir. Yapının gaz boşluksuz ve ince daneli olduğu görülmüştür.

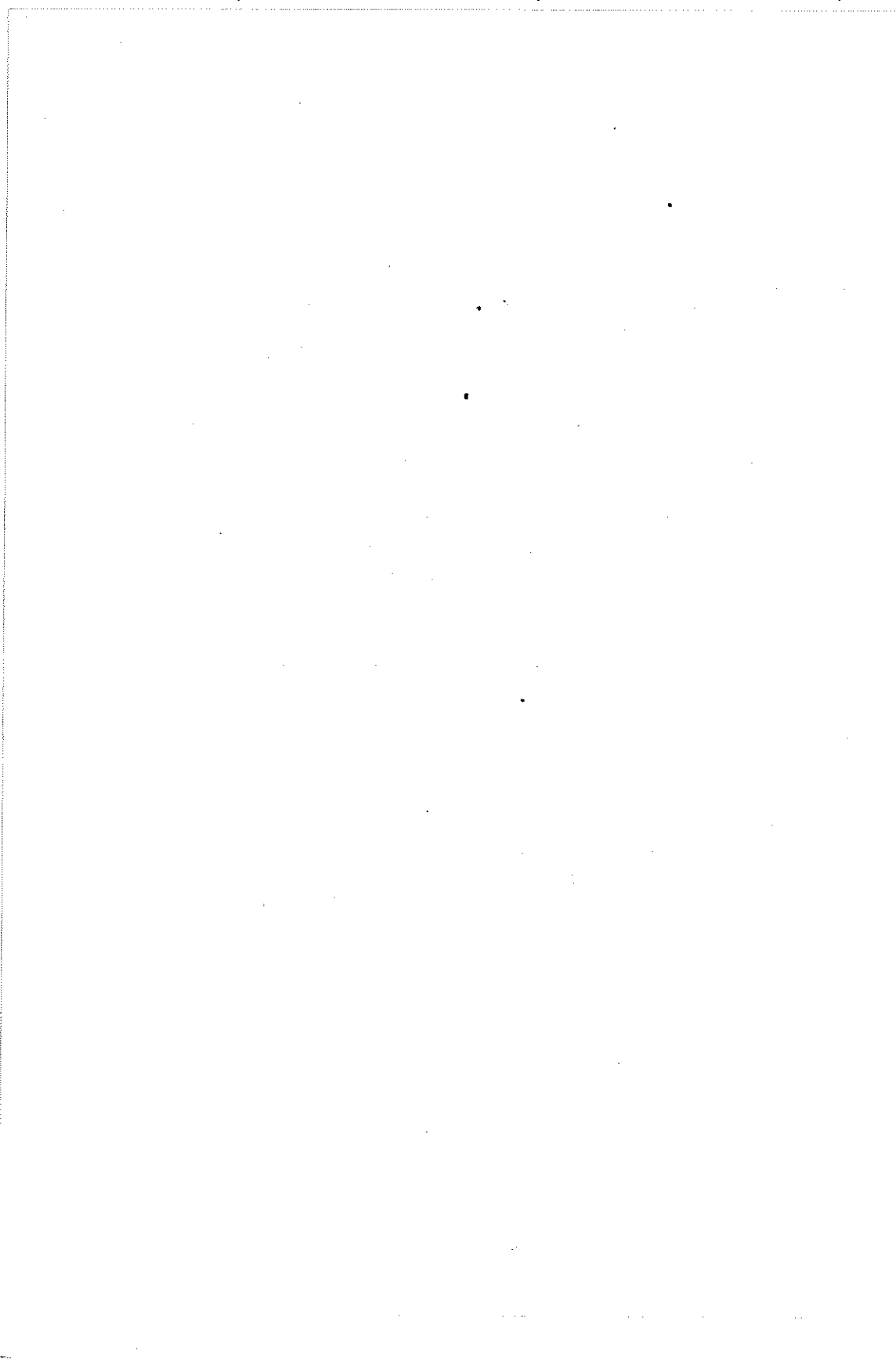
### V.AYTEKİN :

Alçak basınçla üretilebilecek parça büyüklüğü hakkında biraz açıklama yapabilir misiniz?

### CEVAP :

Alçak basınçlı döküm metoduyla, küçük tip elektrik motorlarının rotorlarından 4 silindirli bir benzin motorunun kapağına ve 4 HP lık bir elektrik motorunun gövdesine kadar çeşitli büyüklükteki parçalar dökülebilmektedir.





CURUF GAZLAŞTIRMA METODU İLE  
METALİK ÇİNKO VE KURŞUN ÜRETİMİ İÇİN  
BİR KOMPÜTER MODELİ

Ali Fuat ÇAKIR

İ.T.Ü. Maden Fakültesi, İstanbul

Ö Z E T

Curuf gazlaştırma metodu ile "plâkalı sütunda" %16.42 ZnO ve %1.05 PbO içeren curuftan çinko ve kurşun metalinin kazanılın kazanılmayacağı araştırılmış ve bu sistemi ifade eden matematiksel model geliştirilerek problem kompüter ile çözülmüştür.

Çalışma, a) Problemin sabit sıcaklıkta çözümü, b) Problemin ısı transferi (değişken sıcaklık) dikkate alınarak çözümünü içermektedir. Bunlardan birinci problemin tam, ikincisinin ise kısmi çözümleri verilmiştir. Sonuç olarak, 4 plâkalı bir sütunda sürekli bir işlem ile çinkonun %95.8'inin ve kurşunun %98.9'unun kazanılabileceği hesaplanmıştır.

## 1. GİRİŞ

Curuf gazlaştırma yolu ile çinko oksit üretimi uzun zamandır tatbik edilegelen bir metoddur (1). Bu metodu temsil eden matematik model ve buna bağlı kompüter programı ilk defa 1967 senesinde H.H.Kellogg tarafından geliştirilmiştir (2).

Program, "American Smelting and Refining Co. (ASARCO)" nun El Paso, Texas'daki curuf gazlaştırma tesislerinde, kömür miktarı, sekonder havanın ısısı ve kömür bileşimi gibi değişkenlerin işlem sartlarına tesirini tahminde büyük başarı ile kullanılmıştır. Her nekad ar model birçok kaba tahmin ihtiva ediyor ise de, neticede hakiki işlemlerde karşılaşılan özellikleri çok iyi bir şekilde gösterebilmektedir.

Gazlaştırılan curuftan çinko oksit yerine, doğrudan doğruya sıvı çinko metalin elde edilmesi de, gerçekleştirilebilmesi arzu edilen bir üretim seklidir. Bu çalışmada, plâkalı bir sütunda (plate tower) curuf gazlaştırma metodu ile çinko ve kursun üretiminin mümkün olup olmayacağı incelenmiş ve sistemi karakterize eden matematiksel model geliştirilerek bir kompüter programı hazırlanmıştır.

Hâlen tatbikatta curuf gazlaştırma, süreksiz bir işlem (batch operation) ile yanılmaktadır; teklif edilen sistem ise sürekli bir işlemdir (continuous operation). Sürekli işlemlerin birçok ynden, süreksiz işlemlerden üstün ve tercih edilen bir işlem einsi olduğu bilinen bir husustur. Her nekad ar tatbikatta burada teklif edilen plâkalı sütunlar çinko ve kursun üretiminde kullanılmıyor ise de, bu metotun ilerde tatbik edilememesi için bir sebeptir.

Problemin teknik zorluklarına burada değinilmemiştir. Teklif edilen model bu yönden halen teorik bir modeldir ve ancak istikbalde, teklif edilen şekilde çinko-kurşun üretiminin yapılması halinde doğruluğu tahkik edilebilecektir.

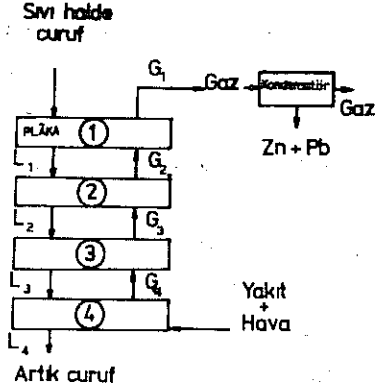
Bu çalışma iki kısımdan meydana gelmiştir :

- 1- Problemin sabit sıcaklıkta çözümü,
- 2- Problemin ısı transferi (değişken sıcaklık) dikkate alınarak çözümü  
(Bak:Ek 1).

Bu çalışma birinci problemin tam, ikinci problemin ise kısmî çözümlerini ihtiva etmektedir.

## 2. İŞLEMİN PRENSİBİ

İşlemin gayesi "n" plâkalı bir sütun vasıtasıyla çinko ve kurşun ihtiva eden curuftaki metal değerleri gazlaştırarak sıvı haldeki curuftan ayırmak ve bilahere gazlardan bu metalleri kazanmaktır. Şekil 1,  $n = 4$  için şematik olarak metodu özetlemektedir. Sisteme hava (primer ve sekonder) ve yakıt (kömür veya kok) en son, 4.cü, plâkadan verilmekte ve bütün yakıtın bu kademede yandığı kabul edilmektedir. Curuf ise sıvı halde birinci plâkadan sisteme girmektedir. Sıvı curuf yukardan aşağıya inerken redükleyici gaz ile tamamen karışmakta, Zn,Pb,S ve O curuftan gaz fazına transfer olmaktadır. Dördüncü plâkaya erişen sıvı curuf böylece, metal değerlerinin çok büyük bir kısmını gaz fazına geçirmiş olarak sistemden ayrılmaktadır ( $L_4$ ). Birinci plâkadan çıkan metal yüklü gaz ( $G_1$ ) ise bir kondansatöre gönderilerek (örneğin, Imperial Smelting metodundaki kurşun kondansatörü gibi) çinko ve kurşunu kazanılabilir.



Şekil 1 - Dört plâkalı bir "çinko curufu gazlaştırma" sütunu.

### 2.1. İşlemin Kimyası (2)

İşlem sırasında üstten sıvı halde kuleye verilen curuf ile, alttan verilip kule içinde yukarı yükselen redükleyici gaz arasında iyi bir karışma ve denge halinin mevcut olduğu kabul edilmiştir. Denge halinin kabulü, kinetik parametrelerin meydana gelen reaksiyonların denge sabitleri vasıtasıyla tesbit edilebilmelerini de sağlamaktadır. İlâveten,  $Fe^{++}/Fe^{+++}$  oranındaki değişimin, gazlaştırma kimyasının bir parçası olduğu kabul edilmiştir. Hesaplar, curufdaki kurşunun gazlaştırılması ve kükürdün curufa veya curufdan transferini dikkate almak için gaz fazına yapılan gerekli ilâveleri de ihtiva etmektedir.

Bu kabullere göre modelde kullanılan maddeler şunlar-

tır :

219

Curuf = ZnO, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PbO, CaO, CaS, DİĞERLERİ

Gaz = N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Zn, Pb, PbS, H<sub>2</sub>S, S<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, COS

DİĞERLERİ, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO vs. gibi diğer curuf yapıcılarıdır, ve asal kabul edilmişlerdir. Curuftaki ferrik demir Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> şeklinde, kükürt de CaS şeklinde gösterilmiştir. Bütün curuf bileşenleri için standard hal saf katı hal ve yalnız PbO için saf sıvı haldir. Aktivite katsayıları, verilen bir başlangıç curuf bileşimi için, curuf bileşiminden müstakil kabul edilmişlerdir. (Bak Tablo I)

TABLO I

Modelde Kullanılan  
Aktivite Katsayıları,  $\gamma_i(2)$

Curuf Bileşenler	Ampirik Denklem	1500°K Sıfırı
FeO (k)	$\ln \gamma_{\text{FeO}} = 920/T$	1,55
PbO (s)	$\ln \gamma_{\text{PbO}} = -3985/T$	0,073
FeO (k)	$\ln \gamma_{\text{FeO}} = 1501/T$	2,72
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (k)	$\ln \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 8495/T - 2,653$	20,3
CaS (k)	$\ln \gamma_{\text{CaS}} = 5697/T - 1,595$	9,04
CaO (k)	$\ln \gamma_{\text{CaO}} = 1373/T$	2,50

k = katı

s = sıvı

g = gaz

Diğer bir kabul de, aktivite katsayılarının ısı ile değişiminin,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve  $\text{CaS}$  hariç, düzgün çözeltilerdeki gibi olduğudur.

$$(\ln \gamma_i)_{T_2} = \frac{T_1}{T_2} (\ln \gamma_i)_{T_1} \dots\dots\dots (1)$$

$\gamma_i$  = i bileşeninin aktivite katsayısı,  $T_1$  ve  $T_2$  = °K.

Tablo II de, sistemde mevcudiyeti kabul edilen reaktif element ve bileşikler arasındaki dokuz müstakil reaksiyon ve bu reaksiyonların 1400-1600°K aralığında denge sabitelerinin değişmesini veren ampirik

$$\ln K = A/T + B \dots\dots\dots (2)$$

formülünün A ve B parametreleri verilmiştir.

### 3. PLAKALI KULELERDE PLAKA ADEDİ HESABI

Plakalı kule hesaplarında teorik ayırma ünitelerine "teorik plâka" denir. Teorik plâkada plâkaya giren sıvı ve plâkayı terkeden gaz denge halindedir. "İşletme çizgisi" (operating line) kulenin herhangi bir kesitindeki sıvı ve gaz fazı bileşimlerini birbirine bağlar ve kütle dengesi hesapları ile elde edilir. İşletme çizgisi, akış hızları ve giren veya çıkan her iki fazdaki maddelerin verilmesiyle kesin olarak tespit edilmiş olur, (Şekil 2 ve aşağıdaki şekilde hesaplanır.

Sisteme giren çözünen madde = Sistemden çıkan çözünen madde

$$G.Y_a + L.X_b = G.Y_b + L.Y_a \dots\dots\dots (3)$$

dolayısıyla

$$Y_a = \frac{L}{G} X_a - \frac{L}{G} X_b + Y_b \dots\dots\dots (4)$$

veya

$$Y_b = \frac{L}{G} X_b - \frac{L}{G} X_a + Y_a \dots\dots\dots (5)$$

TABLO II

Maddelerde Kullanılan Denge Sabiteleri (2)

No.	Reaksiyon	Sabitler		1500°K de
		A	B	K
1	$(ZnO)(k) + 3(FeO)(k) = (Fe_3O_4)(k) + 2Zn(g)$	-19587,0	+ 11,123	0,144
2	$(PbO)(s) + 3(FeO)(k) = (Fe_3O_4)(k) + Pb(g)$	- 7552,0	+ 5,092	2,88
3	$(CaS)(k) + (Fe_3O_4)(k) = (CaO)(k) + 3(FeO)(k) + \frac{1}{2}S_2(g)$	-25598,0	+ 12,985	0,0169
4	$(Fe_3O_4)(k) + CO = 3(FeO)(k) + CO_2$	- 2292,0	+ 2,612	2,96
5	$H_2 + CO_2 = H_2O + CO$	- 3628,0	+ 3,362	2,57
6	$1/2 S_2 + H_2 = H_2S$	+10894,0	- 5,938	3,76
7	$1/2 S_2 + Cu = CuS$	+10540,0	- 9,098	0,126
8	$1/2 S_2 + 200_2 = 200 + SO_2$	-23991,0	+ 11,766	0,0146
9	$Pb(g) + 1/2 S_2 = PbS(g)$	+14853,0	- 4,423	240,0

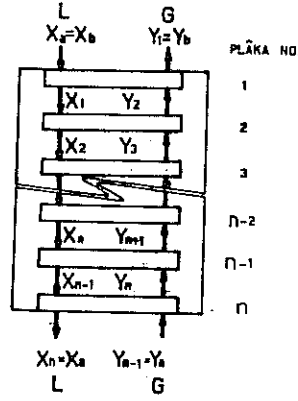
$$\ln K (1400^\circ \sim 1600^\circ K) = A/T + B$$

k = katı

s = sıvı

g = gaz





$G$  = Taşıyıcı gazın molar akış hızı.  
(Hesaplarımızda: akış hızı sabit olan azot gazı).

$L$  = Çözücünün molar akış hızı .  
(Hesaplarımızda: akış hızı sabit olan demir).

$Y$  = Bir fazdan öbür faza geçebilen elemanlardan birinin (Zn,Pb,S,O) molar miktarının taşıyıcı gazın (N) molar miktarına oranı.

$X$  = Bir fazdan öbür faza geçebilen elemanlardan birinin molar miktarının çözücünün molar miktarına oranı (Fe).

$n$  = Teorik plâka No.su.

Şekil 2 -  $n$  plâkalı bir sütundaki madde hareketi.

şeklinde yazılabilir. Gerek  $Y_a$  (giren), gerekse  $Y_b$  (çıkan) denklemleri

$$Y = aX + b \quad \text{..... (6)}$$

formuna uygun işletme çizgisinin denklemleridir. (Semboller için Şekil 2 deki izahata bakınız).  $n$ 'inci plâka için bu iki denklem şu şekilde yazılabilir :

$$Y_{n-1} = \frac{L}{G} X_n + Y_n - \frac{L}{G} X_{n-1} \quad (n\text{'inci plâkaya giren) ..... (7)$$

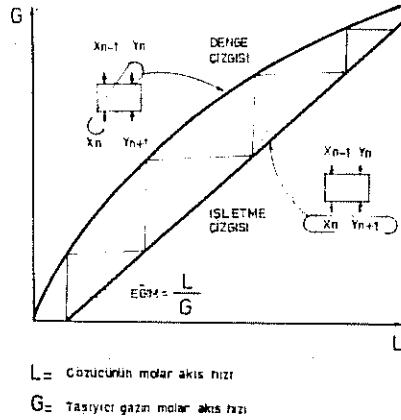
veya

$$Y_n = \frac{L}{G} X_{n-1} + Y_a - \frac{L}{G} X_n \quad (n\text{'inci plâkadan çıkan) ..... (8)$$

Bu durumda işletme çizgisinin eğimi :

$$\text{Eğim} = \frac{L}{G} = \frac{\text{Çözücünün molar akış hızı}}{\text{Taşıyıcı gazın molar akış hızı}} \quad \text{..... (9)}$$

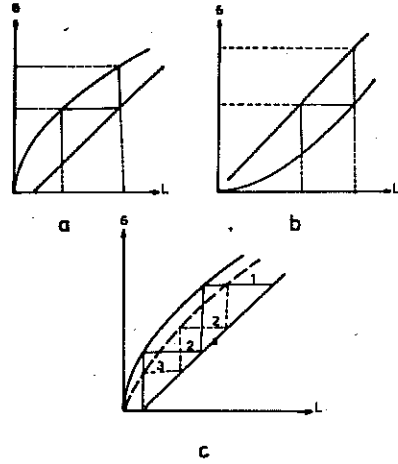
Bu eğrinin her noktası, keskin bir noktada iki fazın sonunda sıvı faz içinde bu fazdan başka fazlara geçebilen elementin (Pb, Zn, S veya O), cözüldüğü (B) molar miktarına oranını gösterir (Şekil 3).



Şekil 3'de bir elementin bir fazdan başka fazlara geçebilen miktarının cözüldüğü molar miktarına oranını gösteren bir grafik (Şekil 3'deki hali temül etmektedir).

İstenen miktarda teorik bir plâkaya terkeder anlar, bir fazdan başka fazlara geçebilen elementlerin cinsinden ve cinsinler-  
sin veya fakirleşirler. Şekil 4'deki 4a da cenginleşme, 4b de fakirleşme miktarını göstermektedir.

Ekstraksiyon izotermi denilen bu eğrilerdeki "denge çizgisi" dengeyel olarak bulunur ve aynı bir plâkaya giren ve çıkan denge halindeki iki faz arasındaki bağlantıyı verir. (Şekil 3). Tatbikatta, denge çizgisinin teorik yerinden başka bir yerde bulunması (Şekil 4a ve c) aynı bir sonuca ulaşmak için plâka adedinin değiştirilmesi gerektiğini gösterir. (Şekil 4c de kesikli çizgi).



Şekil 4 - Denge ve işletme çizgileri vasıtasıyla plâka sayısının tesbiti. (Ekstraksiyon izotermi).

#### 4. HESAPLAR

Hesaplar IBM 7094 kompüterinde Fortran IV lisanı ile yapılmıştır. Tablo III de, hesaplarda kullanılan curuf, artık curuf, hava ve yakıt (kömür ve kok) bileşimleri verilmiştir. Bu değerler hâlen tatbikatta kullanılan değerlere çok yakındır.

Hesaplar  $1500^{\circ}\text{K}$  ( $1227^{\circ}\text{C}$ ) için yapılmış ve hem kömür, hem de kok kullanılması durumuna göre iki defa tekrar edilmiştir.

##### 4.1. Hesapların Prensipleri

Problem, belirli bir bileşime sahip ve Zn, Pb ihtiva eden curufun metal değerlerinin kaç plâkalı bir kule ile kazanılabileceğinin bulunması olarak da nitelenebilir. Hesapların

TABLO III

Hesaplarda Kullanılan Değerler

T<sub>sl</sub> = 1500 °K  
 Basınç = 1 atm.  
 Hava = 8772 CFM (kübik feet/dakika)  
 Havanın rutubeti = 9.21 mm Hg (Kuru esasa göre)  
 Dengeye yaklaşma oranı, E = 1.00

	<u>Gazlaştırılacak Curuf</u>	<u>Artık Curuf (İlk tahmin)</u>
ZnO	16.42	0.90
FeO	27.97	35.59
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.06	2.363
PbO	1.05	0.02
CaO	14.90	17.92
CaS	3.59	4.16
Diğerleri	32.01	39.196
	<u>100.00</u>	<u>99.939</u>
Miktar	976 pound/dak.	820 pound/dak.
	<u>Kömür (Kuru esasa göre)</u>	<u>Kök (Kuru esasa göre)</u>
C	79.71	89.11
H	4.28	.14
N	1.71	.15
O	4.18	.10
S	.92	.70
Fül	9.20	9.80
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>
Miktar	100.0 pound/dak.	100.0 pound/dak.
Nem miktarı :	%2.3	%1

1 pound = 453,59 g

1 kübik feet/dak. = 28,32 dm<sup>3</sup>/dakika

yapılışında şu yol takip edilmiştir :

- a- "Curuf" ve "hava + yakıt" bileşiminin bilindiği kabul edilerek bir "artık curuf" bileşimi tahmin edilmiştir.
- b- Bu kabullere dayanarak kütle dengesi hesaplarından sistemden çıkan gazın,  $G_1$ , bileşimi hesaplanmış,
- c- Sistemdeki bütün gaz moleküllerinin kısmi basınçları hesaplanmış (Tablo II deki 9 denklem ve denge sabitleri kullanılarak).
- d- Kısmi basınçlar yardımıyla 1 No.lu plâkadan çıkan curufun bileşimi,  $S$ , bulunmuş ve
- e- Yukardaki neticelere dayanarak ve kütle dengesi hesapları ile 1 No.lu plâkaya giren gazın bileşimi,  $G_2$ , hesaplanmıştır.

Bu hesaplara devam edilerek, 4.cü plâkadan çıkan artık curuf,  $L_4$ , ile bu plâkaya giren gazın bileşimleri bulunmuştur. Hesaplanan artık curuf bileşimi,  $L_4$ , ile aynı curufun kabul edilen bileşiminin birbirine uymaması veya 4.cü plâkaya giren gazın, hesapla bulunan bileşiminin tahmin edilen "hava + yakıt" bileşiminden farklı olması halinde, hesaplara yeni bir "artık curuf" tahmini ile tekrar bağlanmıştır.

#### 4.2. Hesapların Yapılışı

İlk yapılan hesaplar, kütle dengesi hesaplarıdır. Bunu takiben gazların kısmi basınçları hesaplanmıştır. Bu hesaplar 12 bilinmeyen gaz basıncını ve her bir gazın molekül sayısını, oniki

ayrı denklem yazarak ve bu denklemleri iterasyon metodu ile çöze-  
rek yapılmıştır. Bu hesaplarda, aşağıdaki iki sınırlayıcı şarttan  
istifade edilmiştir :

$$1 - \frac{\text{Karbon Molekül Sayısı}}{\text{Azot Molekül Sayısı}} = \text{Sabit} \dots\dots (10)$$

$$2 - \frac{\text{Hidrojen Molekül Sayısı}}{\text{Azot Molekül Sayısı}} = \text{Sabit} \dots\dots (11)$$

İşlemler sırasında artık curuf bileşiminin ayarlanma-  
sında en önemli değişkenin kükürt olduğu görülmüştür. Kükürtteki  
değişimin çok az olması nedeniyle hesaplarda gerekli değişiklik  
yapılırken, diğer bileşikler sabit kabul edilmiş ve bunun sonuç-  
larda ehemmiyetli bir hatâ meydana getirmediği görülmüştür. Do-  
layısıyla, hakiki artık curuf bileşimine yaklaşmak için, bir plâ-  
kayı terkeden gazlar içindeki kükürt miktarı negatif bulunduğu  
zaman CaS miktarı azaltılmış ve toplam kalsiyum miktarının sabit  
olduğu dikkate alınarak, CaO yüzdesi ayarlanmış ve yeni CaO, CaS  
yüzdeleri ile hesaplara tekrar başlanmıştır.

##### 5. NETİCELER

Hesaplar, yakıt olarak kok veya kömür kullanılmasının  
neticeleri çok az değiştirdiğini göstermiştir. Bu nedenle burada  
yalnız kömür kullanılması halinde elde edilen neticelerden bahs-  
edilecektir.

Tablo IV de, her plâkadaki curuf akış hızı ve curuf  
bileşimi verilmiştir.

TABLO IV

Yakıt Olarak Kömür Kullanılması Halinde  
Her Plâkaya Giren Curufun Bilesimi.

Plâka	Curuf Akış Hızı (pound/dak.)	olarak						
		ZnO	FeO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	PbO	CaO	CaS	Di.
1	976.0	16.42	27.97	4.06	1.05	14.9	3.59	32
2	930.014	12.939	30.069	3.491	.499	15.76	3.624	33
3	874.287	7.744	32.360	3.311	.205	16.83	3.78	35
4	830.776	3.155	34.607	2.892	0.065	17.718	3.948	37
Artık	819.684	.811	35.574	2.395	0.013	17.905	4.074	39

Buna göre, 976.00 pound/dakika hız ile sütuna verilen curuf, 819.684 pound/dakika akış hızı ile sistemden çıkmaktadır. İşlem sırasında orijinal çinkonun %95.8'i, kursunun da %98.9'u curuf buharlaştırma metodu ile kazanılmaktadır. (Tablo V).

Tabloda görüldüğü gibi plâka verimi ise curufun sistemden çıkışına doğru artmaktadır. Bu durumda, örneğin, 4cü plâkada, plâkaya giren Zn'nun %74.6 sı ve Pb'un %80.3'ü; birinci plâkada ise o plâkaya giren Zn'nun ancak %25.4 ve Pb'un %54.7 si kazanılabilmektedir.

Şekil 5,6,7,8, de Zn, Pb, O ve S gibi bir fazdan (curuf) diğer faza (gaz) transfer edilebilen elementler için ekstraksiyon

TABLO V

4 Plâkalı bir Sütunda Curuf Gazlaştırma Metodu ile  
Zn ve Pb Ekstraksiyonu Hesap  
Neticeleri

Metal		Plâka No.			
		1	2	3	4
Zn	Plâka verimi %	25,4	43,7	61,3	74,6
	Kümülatif verim %	25,4	57,8	83,6	95,8
Pb	Plâka verimi %	54,7	61,4	69,8	80,3
	Kümülatif verim %	54,7	82,5	94,7	98,9

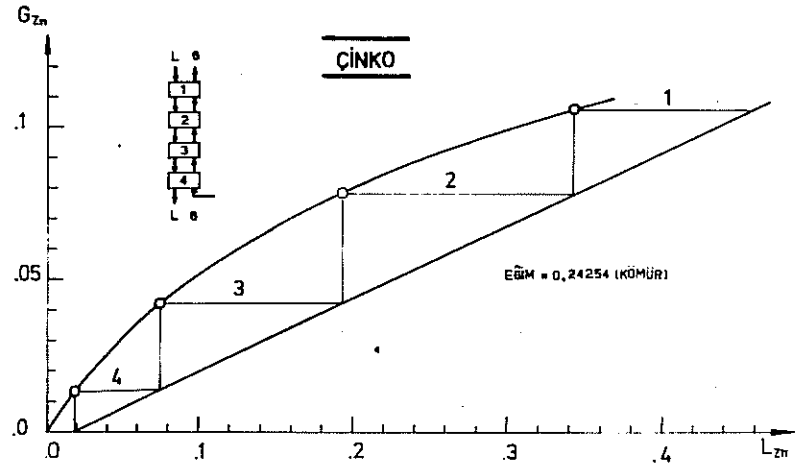
izotermeleri verilmiştir. Bu şekillerin çizimine esas olan değerler ve işletme eğrisinin denklemleri Tablo VI da gösterilmiştir. Bu şekiller 4 plâkalı bir sütundaki ekstraksiyon işlemini özetlemektedirler.

Sonuç olarak, 4 plâkalı bir sütunda sürekli bir işlem ile bileşimi Tablo III de verilen curuftan, yine aynı tabloda verilen şartlarda, curuf gazlaştırma metodu ile çinkonun %95.8'inin, kurşunun da %98.9'unun kazanılabileceği hesaplanmıştır.

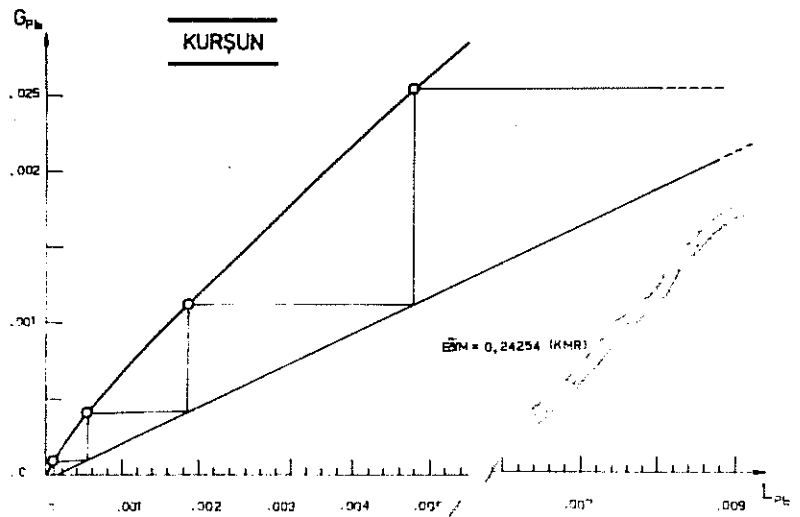
#### TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Columbia Üniversitesi, Henry Krumb School of Mines, New York, A.B.D.de yapılmıştır. Yazar, Prof.H.H.KELLOG ve Dr.R.L.AITMAN'a alâka ve yardımlarından dolayı teşekkür eder.

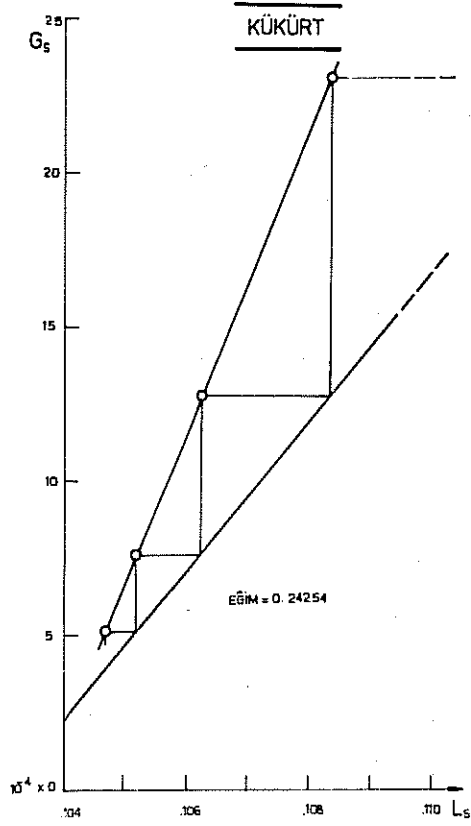




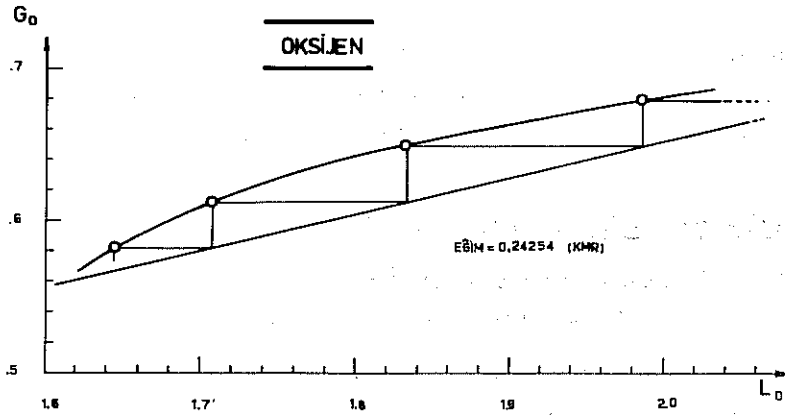
Şekil 5 \_ Çinko ekstraksiyon izotermi



Şekil 6 \_ Kurşun ekstraksiyon izotermi



Şekil 7 - Kükürt  
ekstraksiyon  
izoterml



Şekil 8 - Oksijen ekstraksiyon izoterml

TABLO VI

Yakıt olarak kömür kullanılması halinde  
denge ve işletme çizgilerinin koordinatları

Plâka No.	Transfer edilebilen elementlerin taşıyıcıya oranı			
	Zn	Pb	O	S
Plâkaya Giren	0.4566	0.01064	2.10827	0.11261
1 L	0.3429	0.00482	1.9862	0.10835
G	0.10622	0.002540	0.67913	0.002310
2 L	0.19292	0.001861	1.8321	0.10623
G	0.07863	0.001127	0.64954	0.001275
3 L	0.07471	0.000560	1.70816	0.105206
G	0.042258	0.000410	0.61215	0.000763
4 L	0.01869	0.00010	1.645	0.10470
G	0.013586	0.0000945	0.582090	0.0005114

Örnek :

$G_{Zn}$  = gaz fazındaki (pound mol Zn/pound mol N)

$I_{Zn}$  = curufdaki (pound mol Zn/pound mol Fe)

İşletme çizgisinin eğimi : 0.242540

İşletme çizgilerinin denklemleri :

$$G_{Zn} = 0.242540(S_{Zn}) - 0.0045338$$

$$G_{Pb} = 0.242540(S_{Pb}) - 0.0000413$$

$$G_O = 0.242540(S_O) + 0.1677929$$

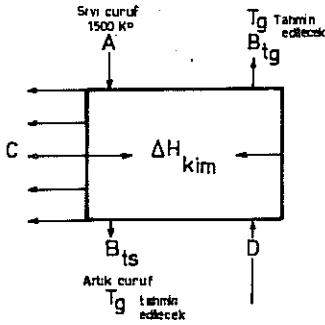
$$G_S = 0.242540(S_S) - 0.0250038$$

## REFERANSLAR

- 1 . Mathewson C.H. : Zinc  
Reinhold Publishing Corp. New York  
1959, S: 307/314.
- 2 . Kellogg H.H. : Trans. AIME, 239. 1967. S: 1439/49

EK :

Isı dengesi dikkate alınarak yapılacak hesaplar için kompiüter programının takibedeceği kademeler.



- A . Sisteme sıvı curufla giren ısı
- B<sub>tg</sub> . Sistemden gazlarla çıkan ısı.
- B<sub>ts</sub> . Sistemden curuf ile çıkan ısı.
- D . Sisteme gazlarla giren ısı.
- C . Sistemden cidarlar vasıtası ile kaybolan ısı.

GİREN ISI = ÇIKAN ISI

$$A + D + \Delta H_{kim} = B_{tg} + B_{ts} + C$$

Sekil 9 - Teklif edilen "ısı dengesi" yardımcı programında takibedilecek yolun sematik özeti.

- 1 - Sisteme giren curufun sıcaklığı, örneğin  $1500^{\circ}\text{K}$  kabul edilir.
- 2 - Hesaplara başlayabilmek için sisteme beslenen curufun yüzde cinsinden bileşiminin ve her bileşkenin molekül başına entalpi değişiminin, **sıcaklığın** fonksiyonu olarak bilinmesi gereklidir. ( $\Delta H = f(T)$ ). Curufun toplam entalpisi  $A$ , her bileşenin entalpi değişimi  $\Delta H_i$  ile bileşik yüzdesi çarpılarak elde edilen değerler toplanarak bulunur.
- 3 - Bir plâkayı terkeden gaz ve curufun **sıc.** yâni denge **sıcaklığı**  $T_g$  tahmin edilir.
- 4 - Bu tahmine dayanarak kompüter ile denge curufunun birinci kademedeki yüzdeler cinsinden bileşimi hesaplanır.
- 5 - Kompüterde tekrar  $\Delta H_{\text{kim}}$  hesaplanır.  $\Delta H_{\text{kim}}$  curuf reaksiyonlarının toplam entalpisidir.

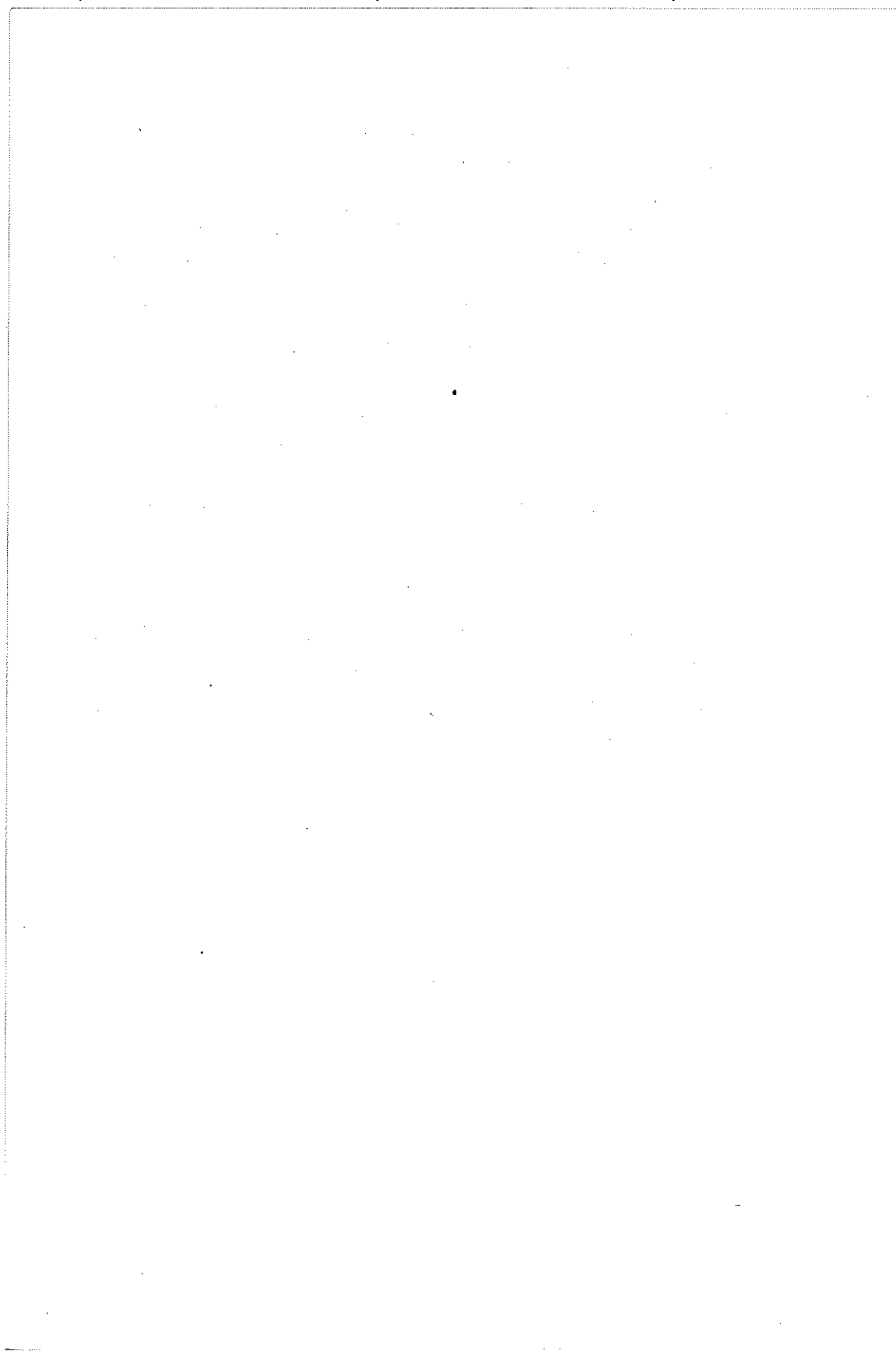
Denge curufunun yüzde cinsinden bileşimi bilinirse, bu değerler bileşenlerin molekül başına entalpi değişimleri ile çarpılarak ve bulunan değerler toplanarak  $\Delta H_{\text{kim}}$  bulunur.

- 6 - Yüzde cinsinden bileşim ve molekül başına entalpi değişimi değerleri kullanılarak, plâkayı terkeden curufun entalpisi,  $B_{\text{ts}}$ , aynı 2. deki gibi hesaplanır.
- 7 - Eğer plâkayı terkeden gazların bileşimi tahmin edilirse bu gazlarla, plâkayı terkeden ısı miktarı hesap edilebilir. Bira, bu gazların **sıc.** ve birim zamanda plâkayı terkeden miktarları bilinmektedir. Burada dikkat edilecek nokta, gaz bileşimleri tahmininin hakikate mümkün olduğu kadar yakın olmasıdır. Sabit sıcaklık hesapları ile bulunan değerler bu tahminde yardımcı olabilirler.

- 8 - Fırın cidarının ısı kaybı, fırın cidarının ısı kapasitesi değeri kullanılarak hesaplanır (C).
- 9 - Giren ısı çıkan ısıya eşittir kabulü yapılanca, ısı dengesi hesaplarından plâkaya giren gazların ısı muhtevası ,D, hesaplanır.

$$D = B_{ts} + B_{tg} + C - A - \Delta H_{kim}$$

- 10- Kütle dengesi hesaplarından, üçüncü plâkayı terkeden gaz bileşiklerinin "pound-atom" cinsinden ağırlıkları bulunur.
- 11- Müteakip plâkadaki ısı, yine daha önceki yolla ve 7.deki tahminlere benzer tahminler yapılarak yukarda anlatılan şekilde hesaplanır.
- 12- Program, sistemli bir şekilde yeni **slc**.tahmin ederek hesapları tekrarlar. Bu iterasyon, 4cü plâkadan çıkan ısı, sisteme giren kokdan (veya kömürden) elde edilen ısıya uyuncaya kadar tekrar edilir.



## T A R T I Ŗ M A

### N.ONGAR :

- 1- Miktarı az olduğu halde hesaba alınması gerektiği söylenilen dumanların verimlere tesiri incelenmiş midir?
- 2- Türkiye'de metrik ölçülerin kullanılması kanun gereği olduğu halde çeşitli ingiliz ölçülerinin kullanılmasının bir belirli sebebi var mıdır?

### CEVAP :

- 1- Tebliğ metninde bu konuya değinilmiştir.
- 2- Tebliğ metninde de belirtildiği gibi bu alışma ABD'de yapılmıştır. Yazılan proğramdan istifade etmek isteyenlerin bulunabileceği düşünölerek kullanılan anglosakson birimleri metrik birime değitirilmeden sunulmuştur.





Fe + H<sub>2</sub>S = FeS + H<sub>2</sub> REAKSİYONUNUN DİREKT REDÜKSİYON  
AÇISINDAN ÖNEMİ VE BU REAKSİYONUN KİMYASAL DENGESİ  
DURUMUNUN YENİ BİR DENEY YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

Alpaydın SAATÇİ

MKE Kurumu Çelik Fabrikası, Kırıkkale

ÖZET

İlk defa bu çalışmada uygulanan termogravimetrik yeni bir yöntem yardımıyla Fe + H<sub>2</sub>S = FeS + H<sub>2</sub> reaksiyonunun 750 ilâ 900 °C arasındaki kimyasal denge durumu incelenmiş ve denge sabitesi sıcaklığın fonksiyonu olarak matematiksel bir eşitlikle ifade edilmiştir.

Burada uygulanan yöntem, Fe ve FeS fazlarından oluşan bir numunenin H<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S gazlarından meydana gelen ve belirli bir hızla akan bir karışımla sabit bir sıcaklıkta muamele edilip numunenin ağırlık değişiminin bir termoteraziyle takip edilmesi esasına dayanır. (P<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub>) mevcut oranı numunenin ağırlığı sabit hale gelinceye kadar değiştirilerek

(P<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub>) denge Fe/FeS değeri bulunur.

1. GİRİŞ :

Doğrudan doğruya çelikhanede kullanılacak sünger demirin içindeki kükürt oranının % 0,030'dan daha düşük olmasının istenmesi, direkt redüksiyon prosesindeki kükürt alış verişi reaksiyonlarının gerek termodinamik ve gerekse kinetik yönünden iyice bilinmesini gerektirmektedir. Termodinamik verilere göre direkt redüksiyon prosesinde sünger demirin kükürt alış büyük ölçüde



reaksiyonları ile, kükürt verişi ise



reaksiyonları ile ifade edilebilir [1]. Kükürtün büyük bir

kısmı genellikle redükleyici maddeden (meselâ kömürden) gelmektedir.

Verilen bir sıcaklıkta mevcut gaz atmosferinin sünger demiri kükürtleyici (sülfüre edici) yönde mi, yoksa kükürt-süzleştirici (desülfüre edici) yönde mi etkiliyeceği  $P_{\text{COS}}/P_{\text{CO}}$  veya  $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$  oranlarıyla karakterize edilebilen mevcut kükürt kısmî basıncının Fe ve FeS fazları ile denge halinde bulunan kükürt kısmî basıncından daha büyük veya daha küçük oluşuna bağlıdır.

$$P_{\text{S}_2}^{\text{mevcut}} > P_{\text{S}_2}^{\text{denge Fe/FeS}} \dots\dots\dots(5)$$

durumunda sünger demir, gaz atmosferinden kükürt alacak

$$P_{\text{S}_2}^{\text{mevcut}} < P_{\text{S}_2}^{\text{denge Fe/FeS}} \dots\dots\dots(6)$$

durumunda ise redükleyici atmosfere kükürt verecektir. Buna göre  $\text{FeS} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{S}$  reaksiyonunun denge durumu iyice bilindiği takdirde, sünger demirin redükleyici gaz atmosferinden kükürt alıp almayacağı bilinmiş olacaktır.

$\text{FeS} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{S}$  reaksiyonunun denge durumu hakkında literatürdeki bilgiler birbirinden çok farklıdır. Meselâ 900 °C sıcaklık için verilen  $(P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2})_{\text{denge}}$  değerleri 0,00316 ilâ 0,01880 arasında değişmektedir [2] - [8]. Bu değerlerden hangisine itibar edilmesi gerektiğini söylemek kolay olmadığı için  $\text{FeS} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{S}$  reaksiyonunun 750 ilâ 900 °C arasındaki kimyasal denge durumu yeni bir yöntemle tarafımdan incelenmiştir

## 2. YÖNTEM :

$\text{FeS} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{S}$  reaksiyonunun kimyasal denge durumunun incelenmesinde literatürde iki ayrı yöntemden söz edilmektedir. Bunlardan biri beraberinde götürme yöntemi (titrüh-

runsmethode) [2, 3, 4 ve 6] diğeri ise sürekli dolaşım yöntemidir (Umströmverfahren) [5, 7 ve 8] . Beraberinde götürme yönteminde, istenilen sıcaklığa getirilmiş FeS üzerinden  $H_2$  gazı geçirilir, bu da FeS ile reaksiyona girerek kısmen  $H_2S$ 'e dönüşür. Muhtelif akış hızlarında elde edilen  $P_{H_2S}/P_{H_2}$  oranları sıfır hızına ekstrapole edilerek denge değeri bulunur. Sürekli dolaşım yönteminde de ilkin FeS üzerinden  $H_2$  gazı geçirilir. Meydana gelen  $H_2S + H_2$  karışımı, kompozisyonu sabit kalana kadar sürekli olarak FeS üzerinden geçirilir. Elde edilen sabit kompozisyon denge kompozisyonuna karşılık gelir. Her iki yöntemde de  $H_2S$  miktarı kimyasal analizle tayin edilir. Özellikle beraberinde götürme yönteminde ekstrapolasyon hataları veya gaz akış hızının düşük olması sebebiyle ortaya çıkabilen termodifüzyon olayları yanlış sonuçlara yol açabilir. Literatürde belirtilen denge sabitelerinin, meselâ 900 °C için birbirinden ne derece farklı olduğu aşağıdaki tablodan açıkça görülmektedir.

Tablo 1 Reaksiyon:  $FeS + H_2 = Fe + H_2S$

900 °C'deki $K_p$	Tayin yöntemi	Referans
$6,65 \cdot 10^{-3}$	beraberinde götürme	[2]
$10,60 \cdot 10^{-3}$	beraberinde götürme	[3]
$12,80 \cdot 10^{-3}$	beraberinde götürme	[4]
$3,16 \cdot 10^{-3}$	beraberinde götürme	[5]
$4,30 \cdot 10^{-3}$	sürekli dolaşım	[6]
$5,52 \cdot 10^{-3}$	sürekli dolaşım	[7]
$5,44 \cdot 10^{-3}$	sürekli dolaşım	[8]

$$K_p = (P_{H_2S}/P_{H_2})_{\text{denge Fe/FeS}} \dots\dots\dots (7)$$

İlk defa bu çalışmada uygulanan termogravimetrik yöntem ise tamamen fiziksel, zarif bir yöntem olup gaz karışımının hızının düşük tutulması gerekmediğinden termodifüzyon olayının ortaya çıkıp sonucu yanlışlaştırmaması söz konusu değildir. Sözü edilen termogravimetrik deney yönteminin dayandığı düşünce şudur:  $H_2 + H_2S$  atmosferinde bulunan, Fe ve FeS fazlarından oluşan bir numunenin ağırlığı

a)  $P_{H_2S}^{mevcut} > P_{H_2S}^{denge\ Fe/FeS}$  ise artar (çünkü Fe kısmen FeS'e dönüşür),

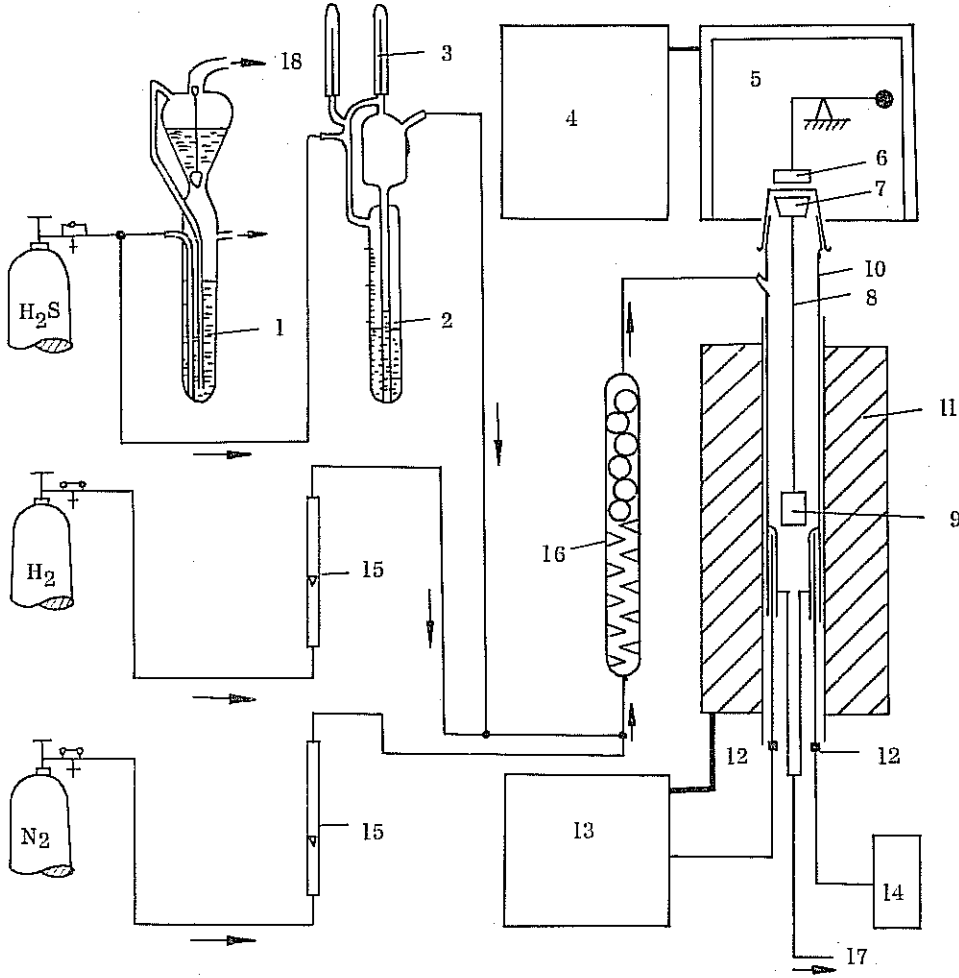
b)  $P_{H_2S}^{mevcut} < P_{H_2S}^{denge\ Fe/FeS}$  ise, azalır (çünkü FeS kısmen Fe'ye dönüşür) ve

c)  $P_{H_2S}^{mevcut} = P_{H_2S}^{denge\ Fe/FeS}$  ise, sabit kalır (çünkü hiç bir dönüşüm olmaz). Buna göre istenilen bir sıcaklıkta numunenin ağırlığının değişmesine yol açmayan  $P_{H_2S}/P_{H_2}$  oranı ancak reaksiyonun kimyasal denge oranı olabilir ki, bu da  $P_{H_2S}/P_{H_2}$  oranını değiştirmek suretiyle kolayca tesbit edilebilir.

Bu yöntem haliyle, meselâ  $Fe + CO_2 = FeO + CO$  gibi diğer gaz-katı reaksiyonlarının kimyasal denge durumlarının incelenmesinde de uygulanabilir

### 3. DENEY VE DÜZENİ :

Deney düzeninin hangi kısımlardan meydana geldiği Şekil 1'de gösterilmiştir. Numunenin ağırlık değişimi, elektro manyetik kuvvet kompanzasyonu prensibine göre otomatik olarak sürekli tartı yapan [9], Sartorius marka manyetik bir termoterazi yardımıyla takip edilmiştir. Numune, dış çapı 36 mm olan kuvars camından yapılmış ve reaksiyon hücresi vazifesini gören bir boru içerisinde, pla-



Şekil-1: DENEY DÜZENİNİN ŞEMATİK OLARAK GÖSTERİLMESİ

- |                                |                                     |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1 : Taşma kabı manostat olarak | 10 : Kuvars camından reaksiyon kabı |
| 2 : Kılcal borulu akış ölçer   | 11 : Dirençli fırın                 |
| 3 : Kılcal dozaj borusu        | 12 : Termoelement                   |
| 4 : Ağırlık gösterge cihazı    | 13 : Sıcaklık regülatörü            |
| regülatör                      | 14 : Sıcaklık ölçümü için hassas    |
| 5 : Yüzer mıknatıslı terazi    | galvanometre                        |
| 6 : Kumanda mıknatısı          | 15 : Rotametre                      |
| 7 : Yüzer mıknatıs             | 16 : Karıştırma kabı                |
| 8 : Platin tel                 | 17 : Bacaya gider                   |
| 9 : Nümune                     | 18 : Pompaya gider                  |

tin bir telle termoterazinin yüzer mıknatısına bağlı vaziyette bulunmaktadır. Yüzer mıknatıs kumanda mıknatısının manyetik alanı içinde muallâkta durmaktadır. İki mıknatıs arasındaki mesafe 5 - 8 mm olup, bunlar arasında hiçbir mekanik bağlantı bulunmadığı için, reaksiyon hücresini termoteraziden tamamen tecrit etmek mümkündür. Böylece  $H_2S$ ,  $Cl_2$  gibi korozyona yol açabilecek gazların termoteraziye girip onu zedelemesi önlenmiş olur. Termoteraziye en fazla 30 gramlık bir ağırlık bağlanabilir ve terazinin hata miktarı 0,03 miligramdan daha küçüktür. Kullanılan ocak, 60 cm uzunluğunda, düşey doğrultuda hareket ettirilebilen kanthal sargılı dirençli bir ocaktır. Sıcaklık ölçümü için Pt-PtRh'lu bir termoelement ve hassas bir galvanometre kullanılmıştır. Sıcaklık ayarı ise iki pozisyonlu elektronik bir regülatör ve Pt-PtRh'lu ikinci bir termoelement yardımıyla gerçekleştirilmiştir. İstenilen sıcaklık dijital bir şalter aracılığıyla  $\pm 2^\circ C$  doğrulukla ayarlanabilmektedir. Reaksiyon gazı kuvars boruya üst taraftan girip alt taraftan çıkmıştır.  $H_2$  ve  $H_2S$  gazları için piyasada bulunan gaz tüpleri kullanılmıştır.  $H_2S$  gazının miktarı, manostat vazifesini gören bir taşma kabı ile akuple edilmiş kılcal borulu bir akış ölçerle,  $H_2$  gazının miktarı ise devamlı kontrol edilen bir rotametre ile ayar edilmiştir.

Denge durumunu incelemek için plaka şeklinde 20x30x2 mm boyutlarında Armco demirinden yapılmış bir nümune kullanılmıştır. Nümunenin içindeki yabancı maddeler şunlardır: % 0,015 C, % 0,01 Si, % 0,02 Mn, % 0,01 P, % 0,02 S ve % 0,15 O. Nümune azot atmosferi altında ısıtılmış ve 900

$^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşıldıktan sonra 20 dakika hidrojenle muamele edilmiştir. Daha sonra % 2  $\text{H}_2\text{S}$  ve % 98  $\text{H}_2$ 'den meydana gelen bir gaz karışımıyla kısmen sülfürleştirilmiş, böylece Fe ve FeS fazlarından oluşan bir nümunne elde edilmiştir. Bu nümunenin üzerine daha sonra 3960 Torr vak'lık katımsel bir hızla muhtelif  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  oranlarında  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$  karışımı gönderilmiş ve denemek suretiyle, nümunenin ağırlığında hiçbir değişmeye yol açmayan karışımlar, yani  $\text{H}_2$  ve  $\text{H}_2\text{S}$  gazlarıyla nümunenin denge halinde olduğu karışımlar tesbit edilmiştir. Aynı yol takip edilerek diğer sıcaklıklardaki denge durumları da incelenmiş ve şu sonuçlar elde edilmiştir [1] :

Tablo 2

$\text{FeS} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{S}$  reaksiyonunun deneysel olarak tesbit edilen kimyasal denge değerleri ( $K_p$ )

Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	$K_p = (\text{P}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{P}_{\text{H}_2})_{\text{denge}}$
750	$1,40 \cdot 10^{-3}$
800	$2,11 \cdot 10^{-3}$
850	$3,02 \cdot 10^{-3}$
900	$3,90 \cdot 10^{-3}$

#### 4. SONUÇ :

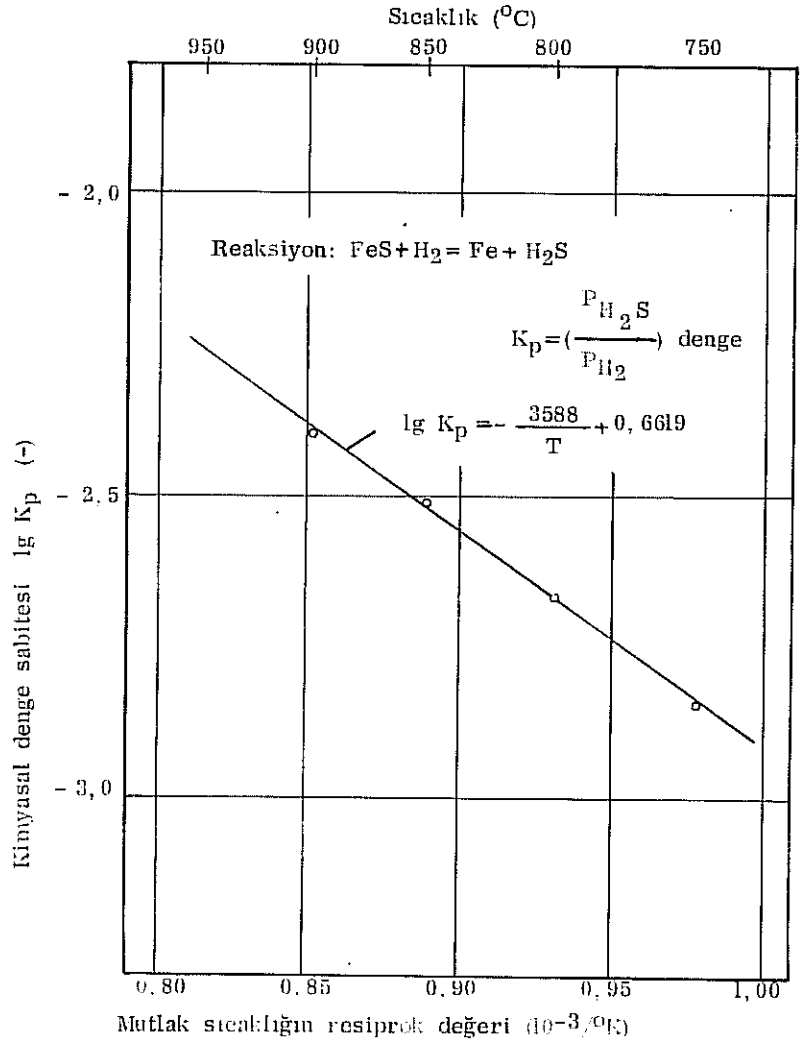
Tablo 2'deki değerler Şekil 2'de sıcaklığın fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Regresyon analizi yardımıyla şu eşitlik bulunmuştur:

$$\lg K_p = - \frac{3589}{T} + 0,6619 \dots\dots\dots(8)$$

Diğer taraftan

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} = - R \cdot T \cdot \ln K_p \dots\dots\dots(9)$$



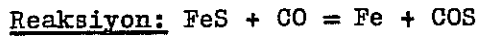


Şekil 2  
 $\text{FeS} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{S}$  REAKSİYONUNUN KİMYASAL Denge  
 SABİTESİNİN SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ

olduğundan

$$\Delta G^0 = 16412 - 3,0275 \cdot T \text{ (cal/mol) .....(10)}$$

bulunur. (9) ve (10) numaralı eşitlikleri diğer termodinamik değerlerle kombine etmek suretiyle (2) ve (4) numaralı eşitlik ile ifade edilen reaksiyonlarla ilgili olarak aşağıdaki termodinamik bağıntılar hesaplanmıştır [1] :

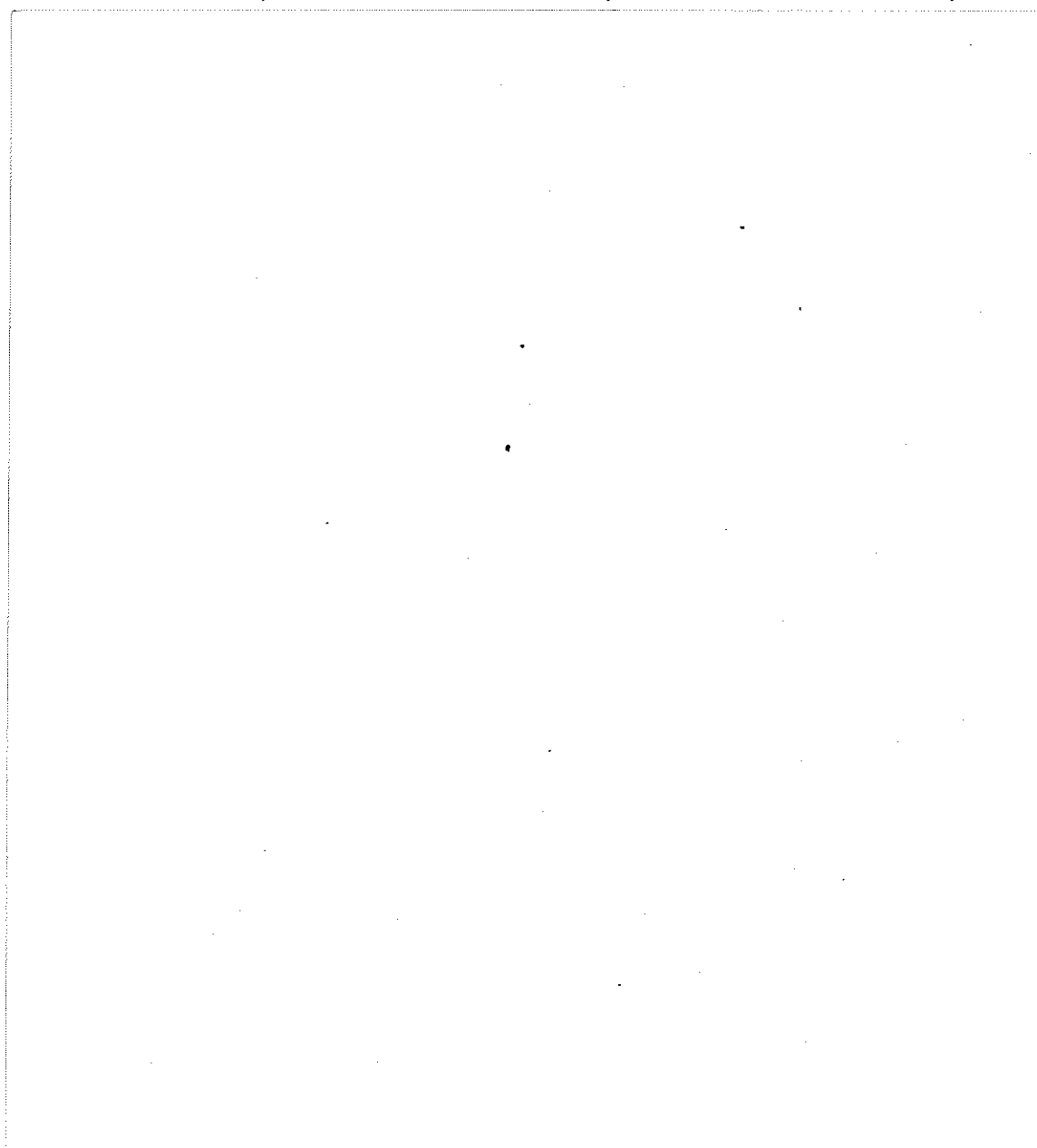


$$\lg K_p = - \frac{3308}{T} - 0,8455 \text{ .....(11)}$$

$$\Delta G^0 = 15128 + 3,8675 \cdot T \text{ (cal/mol) .....(12)}$$

#### 5. REFERANSLAR :

- [1]. Saatçi, A.: Doktora tezi, Berlin Teknik Üniversitesi, Berlin 1973
- [2]. Jellinek, K. und J. Zakowski: Z. anorg. allg. Chem. 142 (1925), S. 1/53.
- [3]. Britzke, E.V. und A.F. Kapustinsky: Z. anorg. allg. Chem. 194 (1930), S. 323/350
- [4]. Maurer, E., G. Hammer und H. Möbius: Arch. Eisenhüttenwes. 16 (1942), S. 159/165
- [5]. Cox, E.M., M.C. Bachelder, N.H. Nachtrieb und A.S. Skapski: J. Metals, Trans., 185 (1949), S. 27/31
- [6]. Sudo, K.: Sci. Rep. Res. Inst. Tōhoku Univ., Ser.A, 2 (1950), S. 312/317
- [7]. Alcock, C.B. u. F.D. Richardson: Nature, Lond., 168 (1951), S. 661/662
- [8]. Rosenqvist, T.: J. Iron Steel Inst. 176 (1954), S. 37/57
- [9]. Gast, Th.: Naturwissenschaften 56 (1969), S. 434/438



## T A R T I Ŗ M A

### V.AYTEKİN :

- 1- Uygulamada birden fazla plâka modeli mevcut mudur?
- 2- Çıkan gaz bileşimi uygulama sonuçlarına yakın mıdır?

### CEVAP :

- 1- Organik bileşikler üretim kimyasında çok plâkalı sütunlar mevcuttur.
- 2- Çıkan gaz bileşimi, Zn ve Pb nin kazanılmalarına olanak sağlayacak oranlardadır.

### A.ILGAZ :

Tebliğde sözü geçen "Termo Gravimetrik Terazî" yöntemi metalurjik proseslerde önemli sorun olan kükürtleşme veya kükürtsüzleşmeyi kontrol etmede kullanılabilir mi? Ve bu açıdan bakıldığında, yöntem pratikte bu gaye ile kullanılabilir mi?

### CEVAP :

Söz konusu yöntem kükürt durumunu kontrol etmede prensip olarak kullanılabilir, fakat pek ucuz değildir. Bu yüzden klâsik gaz analizine başvurmak daha ucuza mal olabilir. Termo terazî, reaksiyon kinetiksel incelemelerde özellikle tavsiye edilir.

### A.GEVECİ :

Termogravimetrik Yöntem'de ağırlık kayıplarını tesbit ederken  $H_2$  ve  $H_2S$  karışımı gazların termo terazî elemanlarıyla temas etmemesi nasıl sağlanmıştır? Gaz sızdırmazlığı nasıl temin edilmektedir? Askı plâtin telinin kalınlığı nedir? Benim bilgime göre "Termogravimetrik Yöntem yeni değildir. Ve Meselâ; Norveç'te başka araştırmalarda kullanılmaktadır. Burada sadece yöntemin Fe/FeS sistemine tatbiki yenidir."

### CEVAP :

Gaz karışımının termo terazî elemanlarıyla temas etmemesi yüzer mıknatıslı, Sartorius marka özel bir terazî yardımı ile sağlanmıştır. Daha geniş bilgi tebliğ metninde mevcuttur. Gaz sızdırmazlığını sağlamak için, reaksiyon hücresi-

ne takılan kapak ve bağlantı elemanları silikon yağı ile yağlanıp yaylar yardımıyla kapalı durması gerçekleştirilmiştir. Plâtin telin kalınlığı 0,1 mm. kadardır.

Bu çalışma 1970/1971 yıllarında yapılmıştır. O zamanlar böyle bir yöntemle yapılmış çalışmaya literatürde rastlamadım. Şayet sizin bildiğiniz denge durumunu inceleyen bu tür bir çalışma varsa lütfen bana ne zaman ve nerede yayınlandığını bildirirseniz çok memnun olurum.

METAL-KÜKÜRT-OKSİJEN ÜÇLÜ SİSTEMLERİNİN  
TERMODİNAMİK ETÜDÜ ve FAZ BÖLGELERİNİN  
HESAPLANMASI\*

Okan ADDEMİR

Veli AYTEKİN

Fuat Yavuz BOR

İ.T.Ü. Maden Fakültesi Tatbiki Metalurji Kürsüsü, İstanbul

ÖZET

Metal-kükürt-oksijen üçlü sistemlerinin termodinamik faz diyagramları, metal sülfürlerin kavrulmasında meydana gelen reaksiyonların ve birbirini takip eden fazların sıcaklık ve gaz bileşkenlerinin kısmi basınçlarının fonksiyonları olarak gösteren diyagramlardır.

Özellikle demirdışı ağır metaliferin bu tip üçlü diyagramlarının teşkiline ötedenberi çalışılmaktadır. Buna rağmen, bazı önemli sistemler üzerinde henüz yeterli katıyet yoktur.

Bu çalışmada, kompleks cevherlerin değerlendirilmesinde gerekli olan tüm sistemler ve bilhassa Cu-S-O ile Fe-S-O sistemleri, teknolojik uygulama sınırları olan 700° ve 1100°K sıcaklıkları arasında literatürdeki çeşitli termodinamik veriler yardımıyla yeniden hesaplanmıştır.

Özellikle Fe-S-O ve Cu-S-O sistemlerine fazlar kaidesi ve termodinamik serbest enerji bağıntıları uygulanarak denge koşulları hesaplanmış ve FeSO<sub>4</sub> bileşiği ile Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bileşiğinin

\* Bu etüd, O.ADDEMİR'in İ.T.Ü. Maden Fakültesi, Tatbiki Metalurji Kürsüsünde hazırlanmakta olduğu doktora çalışmasının bir bölümüdür.

kararlı birer faz halinde teşekkül edecekleri öngörülerek bu fazların ilgili sistemlerdeki kararlılık alanları saptanmıştır.

### GİRİŞ:

Metalsülfürleri içeren cevher ve konsantrelerin değerlendirilmesinde "Selektif Sülfatlayıcı Kavurma"ya ekstraktif metalurjide gittikçe önem kazanan alternatif bir proses olarak rastlanmaktadır. Bu metod ilk önce bakır içeren konsantrelere uygulanmıştır(1). Prensip olarak bakırsülfür suda çözünür sülfat haline dönüşürken demirsülfür suda çözünmez oksit haline dönüşüp bu şekliyle kalsinede kalmakta ve örneğin suda liç ve elektrolitik redüksiyonla bakır kazanılmaktadır. Selektif sülfatlayıcı kavurmanın kompleks cevherlere ve konsantrelere uygulanması gittikçe yaygınlaşmaktadır. Nitekim bu metod Dowa Mining Co. tarafından bakır-çinko içeren konsantrelere bakır ve çinkoyu kazanmak üzere uygulanmıştır(2). Outokumpu Oy kobalt taşıyan pirit küllerini(3) St. Joseph Lead Co., kadmiyumu, çinko kurşun ve demirden bu metoda göre selektif olarak ayırarak değerlendirmektedir(4). Keza metodun örneğin Cu-Zn-Pb kompleks sülfürlere uygulanması ile ilgili olarak laboratuvar ve pilot çapta yapılan ve yapılagelen bir çok çalışmadan çok müsbet sonuçlar alındığı görülmektedir(5, 6). Son zamanlardaki ilginç bir gelişme Hecla Co. tarafından bakır konsantrelerini değerlendirmek üzere yapılan pilot çaptaki çalışmadır(7); çok büyük üretim rakamlarının hedef olarak saptandığı bu incelemede teknik problemlere çözüm aranmaktadır.

İfade edilen bütün bu teknolojik öneme karşı metalsülfürlerin selektif olarak sülfat haline dönüşmesini sağlayan reaksiyonlar ve bunları kontrol eden kinetik şartlar henüz tam olarak bilinmemektedir. Elemanter olarak metaloksitler üzerinde sülfatlayıcı gaz atmosferinde sülfat teşekkül meka-

nizması ve kinetiği hakkında yapılan çalışmalar konunun bir yönden aydınlanmasını sağlamıştır. Ne var ki cevherin iç içe girmiş metal sülfürleri birarada bulundurması sistemin termodinamik ve kinetik tarifini güçleştirmektedir.

Mamafih metal-sülfür-oksijen üçlü sistemlerinin termodinamiği üzerinde yapılan çalışmalar, sistem içindeki metal-sülfürün kavrulmasında meydana gelebilecek reaksiyonların, birbirini takip eden fazların ve nihai ürünün sıcaklık ve gaz bileşimine göre tahmininde faydalı olmuştur.

#### METAL-KÜKÜRT-OKSİJEN ÜÇLÜ SİSTEMLERİNİN TERMODİNAMİĞİ

Reaksiyonların incelenmesinde termodinamikteki fazlar kaidesi hem reaksiyonların sınıflandırılması bakımından hem de reaksiyonu etkileyen faktörlerin aralarında mevcut olabilecek bağıntıların anlaşılması bakımından başlangıç noktası olmaktadır(8). Dengede bulunan kapalı bir sisteme fazlar kaidesi uygulanırken fazlar kaidesinin aritmetiksel  $f = c - p + 2$  ifadesi esas alınmaktadır. Bu ifadedeki terimlerin ayrı ayrı anlamları şöyledir;

$f$ ; Denge halinde bulunan bir sistemin değişken sayısıdır. Kapalı bir sistem için değişkenler basınç ve sıcaklık olduğuna göre  $f$ 'nin muhtemel değerleri, 0,1,2 olabilir.

$f = 0$  olursa denge halinde bulunan sistemin termodinamik özellikleri bellidir.  $f = 1$  olursa basınç ve sıcaklıktan biri bağımlı diğeri bağımsız değişkendir.  $f = 2$  olursa basınç ve sıcaklıktan her ikisinde birbirlerinden bağımsızdır.

$c$  ; Sistemde mevcut minimum bileşken sayısıdır. Arı madde için  $c = 1$ , ikili sistemler için  $c = 2$  vb.

Ancak dengede bulunan kimyasal bir reaksiyon için  $c, c = s - r$  ifadesinden yararlanılarak bulunabilir.



s, dengede bulunan reaksiyondaki madde sayısı  
r, Bu maddeler arasındaki reaksiyon sayısı.

P; Sistemde bulunan toplam faz sayısını göstermektedir. Katı fazların hepsi birer faz olarak, gaz fazı her zaman bir faz olarak alınmalıdır.

Metal-kükürt-oksijen üçlü sistemlerindeki reaksiyonlar için  $C = 3$  dür. f'nin çeşitli değerlerine göre f ile p arasında aşağıdaki şekilde bağıntılar kurabiliriz(8).  $f = 3 - p + 2$   
 $f = 5 - p$

f = 0 için	0 = 5 - p den	p = 5
f = 1 için	1 = 5 - p den	p = 4
f = 2 için	2 = 5 - p den	p = 3

Kondanse maddeler arasındaki denge reaksiyonları en azından bir adet gaz bileşiği ile stoikiyometrik olarak denkleştirilebileceğinden daima bir adet gaz fazı gözönünde tutulmalıdır.

Bu yorumlara dayanarak Metal-kükürt-oksijen üçlü sistemlerinde aranılabilecek reaksiyon sayısı 3 çeşittir:

i) 5 fazın dengesinin söz konusu olduğu denge reaksiyonları ( $p = 5$ ) nonvaryant denge bağıntısıdır.

ii) 4 fazın dengesinin söz konusu olduğu denge reaksiyonları ( $p = 4$ ) univaryant denge bağıntısıdır. Dengede bulunan reaksiyonda bir adet gaz fazı daima bulunacağından Kondanse faz sayısı =  $4 - 1 = 3$  dür.  $C = 3$  olduğundan tek bir reaksiyon için  $C = S - r$  den  $S = 4$  bulunur. Demek ki üçlü sistemlerde dengede bulunan bir reaksiyonda 4 tane madde bulunmaktadır. 3 tane kondanse madde olduğu bilindiğine göre gaz bileşiği sayısı =  $4 - 3 = 1$ 'tir.

Sonuç olarak dengede bulunan 4 fazın aralarındaki kimyasal reaksiyonu ifade etmek ve stoikiyometrik denkleştirme yapabilmek için 3 kondanse faz + 1 gaz bileşkeni kullanılmalıdır.

iii) 3 fazın dengesinin söz konusu olduğu denge reaksiyonları ( $p = 3$ ), bivaryant denge bağıntısıdır. Üç fazın dengesinde daima bir adet gaz fazı bulunacağına göre Kondanse faz sayısı =  $3 - 1 = 2$ 'dir. Üçlü sistemlerde tek bir reaksiyon için madde sayısı 4 olduğuna göre ve iki kondanse maddenin mevcudiyeti bilindiğine göre gaz bileşiği sayısı = 2 dir. 3 fazın dengede olduğu kimyasal reaksiyonu ifade edebilmek ve stoikiyometrik denkleştirme yapabilmek için 2 kondanse faz + 2 gaz bileşkeni (Örneğin  $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$  bileşkenlerinden herhangi ikisi) kullanılmalıdır.

#### 700-1100°K SICAKLIKLARI ARASINDA Ni-S-O ÜÇLÜ SİSTEMİNİN TERMODİNAMİĞİ

Bu çalışmada metal-sülfür-oksijen üçlü sistemlerinin  $\log p_{SO_2} - \log p_{O_2}$  diyagramlarının çıkarılmasında izlenen yol, Kellog ve Basu(9) tarafından önerilen yöntemde dayanmaktadır. Bu yöntemde göre önce sistemde mevcut kararlı univaryant denge bağıntılarını bilmek gerekmektedir. Bu maksatla sistemde mevcut bütün kondanse maddelerin sıra göz önünde tutulmaksızın üçlü kombinezonları yazılır  $SO_2$  gaz bileşiği ile denkleştirilir.

Ni - S - O üçlü sisteminde bulunabilecek bu tür reaksiyonların sayısı  $5!/(5-3)!3! = 10$  tanedir.

10 adet univaryant denge reaksiyonlarına ait denge sabitleri sistemde mevcut  $NiS$ ,  $Ni_3S_2$ ,  $NiO$ ,  $NiSO_4$ ,  $SO_2$  ve  $SO_3$  bileşiklerinin teşekkül reaksiyonlarının termodinamik fonksiyonlarından hesaplanabilir. Bulunan değerlerden istifade ederek univaryant denge bağıntılarına ait denge doğruları  $\log p_{SO_2} - 10^3/T^{\circ}K$  eksenleri üzerinde çizilir. Şekil 1; Ni-S-O üçlü sisteminde bulunması muhtemel bir değişkenli denge bağıntılarını gös-

termektedir. Hesaplamalara esas olan temel reaksiyonlar ve bu reaksiyonların ortalama bir sıcaklık olan  $677^{\circ}\text{C} = 950^{\circ}\text{K}$  sıcaklığındaki denge sabitleri Tablo 1'de bir değişkenli reaksiyonlar ve  $677^{\circ}\text{C}$  için denge sabitleri Tablo 2'de gösterilmiştir.

Şekil 1'den dikkat edilirse denge doğruları arasında kalan alanlarda  $\log P_{\text{SO}_2}$  ve sıcaklığı istediğimiz gibi değiştirebileceğimizden  $f = 2$  dir. O halde bu alanlarda bulunabilecek maksimum kondanse madde sayısı  $2 = 5 - p$  den  $p = 3$ , bir adet gaz fazı her zaman bulunduğundan kondense madde sayısı 2 olmalıdır. Bir araya getirilmiş denge doğrularından Le Chatelier prensibine uygun olarak Şekil 1'deki alanlarda iki kondanse maddeyi teşkil edemeyen denge doğrularına tekabül eden reaksiyonlar fazlar kaidesini sağlayamadıklarından geçersizdirler.

Yukarıdaki yorumlara dayanarak bulunabilen kararlı bir değişkenli reaksiyonları Şekil 2'de verilmiştir.

İki değişkenli reaksiyonların hesaplanmasında ayrıca sistematığa girmeye lüzum yoktur. Şekil 2'den kondanse maddeler arasındaki dengeyi bulmak ve fazlar kanunu ile tespit edildiği gibi iki adet gaz bileşiği ile örneğin  $\text{SO}_2 - \text{O}_2$  ile denkleştirerek yazmak mümkündür. Bilinen bir sıcaklık için,  $950^{\circ}\text{K}$ 'de  $\text{SO}_2$  ve  $\text{O}_2$ 'nin basınçları değişken olarak seçilirse, iki değişkenli reaksiyonlar için Şekil 3 türetilebilir. Şekil 3; Ni-S-O üçlü sisteminde  $677^{\circ}\text{C}$  da iki değişkenli reaksiyonlara ait denge doğruları ve faz alanlarını göstermektedir.  $677^{\circ}\text{C}$  için Ni-S-O üçlü sisteminde iki değişkenli reaksiyonlar ve denge sabitleri Tablo 3'de verilmiştir.

Şekil 3'den çıkarılabilecek bazı önemli sonuçlar şunlardır:

NiS'ün direkt olarak (7) no'lu reaksiyonuna göre  $-677^{\circ}\text{C}$  da sülfatlaşması normal atmosferik ve normal kavurma şartlarında (N.K.Ş.)\* imkânsız görünmektedir. Zira böyle bir reaksiyonun meydana gelebilmesi için  $677^{\circ}\text{C}$   $P_{\text{SO}_2} \gg 10^2 \text{ Atm.}$  olmalıdır.

\* Endüstriyel kavurucuların gaz kompozisyonları genel olarak 1 Atm basınçta % 1-10  $\text{SO}_2$  % 1-10  $\text{O}_2$  olarak verilmektedir.

677°C de NiS'ün kavrulmasında(5) reaksiyonu ile teşekkül eden NiO'in(6) reaksiyonu ile sülfatlaşması beklenmelidir. Ayrıca düşük  $P_{SO_2}$  basınçlarında  $Ni_3S_2$  de ara faz olarak teşekkül edebilir.

#### Cu-S-O ÜÇLÜ SİSTEMİNİN TERNODİNAMİĞİ

Örnek olarak verilen Ni-S-O üçlü sistemindeki temel ilkelerden hareketle Cu-S-O üçlü sistemi için de bağıntılar bulunabilir ve örneğin  $\log P_{SO_2} - \log P_{O_2}$  diyagramları halinde sabit sıcaklıklar için hesaplanabilir. Cu-S-O sistemindeki değişik fazların termodinamik kararlılıklarını gösteren hakim faz alanlarının değişik durumları literatürde verilmiştir(14, 15). Fakat ne var ki, gerek Ingraham'ın detaylı temel araştırması(14) gerekse bu konudaki en son çalışma(15) dahi sistemde bulunması gereken bakır-I-sülfat bileşiğinin ( $Cu_2SO_4$ ) kararlılık alanını göstermemektedir. Bu çalışmamızda Cu-S-O üçlü sistemi için  $\log P_{SO_2} - \log P_{O_2}$  diyagramları 700-1100°K sıcaklık aralığında yeniden ve  $Cu_2SO_4$  bileşiğinin kararlılık alanını da kapsayacak şekilde teşkil edilmiştir.

$Cu_2SO_4$ 'ın standart teşekkül entalpisi ( $\Delta H_{298}^{\circ}$ ) - 179,2 ± 2,5 kcal/mol olarak verilmektedir(16). Bu bileşiğe ait entropi verilerine literatürde rastlanmamıştır, ancak katı iyonik çözeltilerin bilinmeyen entropilerinin tahmininde kullanılan Latimer metodu(17) uygulanabilir bir yaklaşım olarak kabul edilebilir(18). Bu metoda dayanarak bakır-I-sülfatın standart entropi değeri ( $S_{298}^{\circ}$ ) 43,6 cal/mol.°K olarak hesaplanmıştır.  $Cu(k)$ ,  $O_2(g)$ ,  $Srh.$ ,  $S_2(g)$  için bilinen değerlerden(12, 19) hareketle  $2 Cu_{(k)} + 1/2 S_2(g) + 2 O_2(g) = Cu_2SO_4(k) \dots \dots \dots (1)$  teşekkül denklemini kurmak ve bakır-I-sülfatın standart serbest enerji değişiminin sıcaklık fonksiyonunu

$$\Delta F_{(1)}^{\circ} = -194.540 + 97,601. T$$

olarak hesaplamak mümkün olmuştur. Bu tip lineer yaklaşımlar çoğunlukla daha karışık kompleks denklemlerle uyusabilmektedir.

Bu çalışmamızın tamamlanmasından sonra aynı tip bir yaklaşım Nagamori ve Habashi(21) tarafından uygulanarak  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  bileşiğinin stabil faz alanının mevcudiyeti belirtilmiştir. Bu çalışmamız ile Nagamori ve Habashi arasında termodinamik değerler yönünden farklılıklar vardır. Bu farklılıklar ayrı bir etüdümüzün konusunu teşkil etmekte olup, yakında yayınlanacaktır.

Tablo 4'de Cu-S-O üçlü sistemimizde temel reaksiyonlar ile  $677^\circ\text{C}$  için denge sabitleri, Tablo: 5'de bir değişkenli reaksiyonlar ve  $677^\circ\text{C}$  için denge sabitleri verilmektedir. Tablo 6 da verilen iki değişkenli reaksiyonlar çerçevesinde  $\log P_{\text{SO}_2}$  -  $\log P_{\text{O}_2}$  değişkenleri arasında  $677^\circ\text{C}$  için Cu-S-O üçlü sisteminin durumu Şekil 4'te gösterilmiştir.

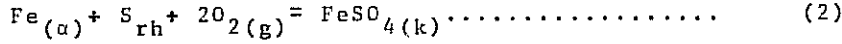
Şekilden görülebileceği gibi  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'ün oksidasyonu sonucu ara ürün olarak Cu,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , CuO teşekkül edebilir. Gaz bileşimine bağlı olarak son ürünün  $\text{CuSO}_4$  ve/veya  $\text{CuO}.\text{CuSO}_4$  bileşikleri şeklinde olması mümkündür ve endüstriyel uygulama (N.K.Ş.) sınırları dahilindedir.  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'ün normal şartlarda doğrudan  $\text{CuSO}_4$  haline dönüşmesi ise (gerekli  $\text{SO}_2$  basınçları yüzünden) ihtimal dahilinde değildir. Aynı şekilde oksidasyon esnasında  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  bileşiğinin ara faz olarak görülmeme ihtimali de (kararlılık şartları yüzünden) vardır.

#### Fe-S-O ÜÇLÜ SİSTEMİNİN TERMODİNAMİĞİ

Fe-S-O sistemi metalurjideki büyük önemi yüzünden çok çeşitli etüdlere konu olmuştur. Fakat bu sistem içindeki stabil fazlar ve bunların alanları yine de tamamen açıklanmamıştır. Mevcut çalışmalar arasında örneğin Pretzsch(15) ferrosulfat ( $\text{FeSO}_4$ ) bileşiğinin varlığını ve diyagramdaki alanını hesaplarlarken, pek çok yerlerde(20) bu bileşik ve kapsadığı faz alanı mevcut değildir. Bu bileşiğin sadece redükleyici şartlarda kararlı olabileceği ifade edilmekte(18), termogravimetrik analizlerde parçalanma üzerinden kesin sonuca gidilememektedir(23).

Bu karışıklığa bir çözüm getirmek amacıyla Fe-S-O üçlü sistemi yeniden ele alınmıştır. Ferrosulfatın stabilite alanına

temel teşkil edecek termodinamik değerler Moore'dan(22) alınmıştır. Ferrosülfatın standart teşekkül entalpisi ( $\Delta H_{298}^0 = -221.000 \text{ cal/cmole}$ ) ve standart antropisi ( $S_{298}^0$ ) değeri kullanılarak



teşekkül reaksiyonu ve serbest enerji değişiminin sıcaklık fonksiyonu

$$\Delta F^0 = -236.340 + 106.051.T$$

hesaplanabilmektedir.

Bunu takiben üçlü sistem, hesaplanarak  $677^\circ\text{C}$  için Şekil 5'te verilmiştir. Hesaplamalarda kullanılan temel reaksiyonlar Tablo 7'de, kararlı bir değişkenli reaksiyonlar Tablo 8'de ve kararlı iki değişkenli reaksiyonlar Tablo 9'da verilmiştir. Tablolarda aynı zamanda reaksiyonlar için  $677^\circ\text{C}$  için denge sabitleri de bulunmaktadır.

Şekil 5'ten görüleceği gibi piritin kavrulması  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  üzerinden olmakta, verilen sıcaklıkta normal kavurma şartlarının son ürünü hematit bileşiği şeklinde belirlemektedir. Mevcudiyeti saptanan ferrosülfat bileşiği düşük sıcaklıklarda (h) reaksiyonu normal kavurma şartları içine düşeceğinden kararlı bileşik olabilmektedir. Teknolojik uygulama sıcaklıklarında ( $677^\circ\text{C}$  olduğu gibi) ferrosülfatın ara ürün olarak teşekkülü beklenmemelidir.

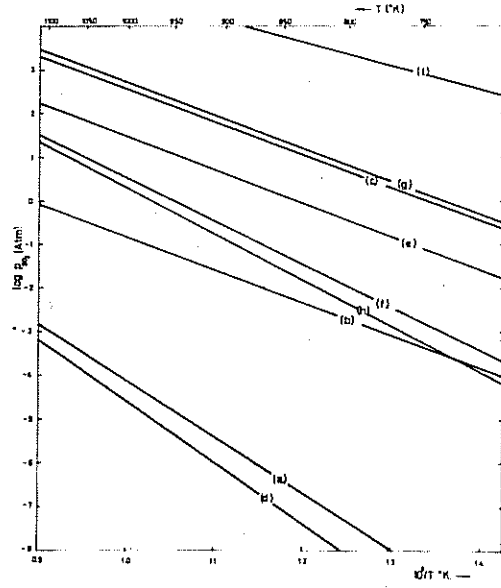
Tablo 1- Ni-S-O Üçlü Sisteminde Temel Reaksiyonlar ve 677°C de Denge Sabitleri

Reaksiyonlar	$\log K_{677^\circ\text{C}}$	Referanslar
(A) $1/2\text{S}_2 + \text{O}_2 = \text{SO}_2$	16,0923	(10), (13)
(B) $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{SO}_3$	0,5175	(10), (13)
(C) $\text{Ni} + 1/2\text{O}_2 = \text{NiO}$	8,2805	(11)
(D) $2\text{Ni} + \text{S}_2 = 2\text{NiS}$	8,5753*	(12)
(E) $3\text{Ni} + \text{S}_2 = \text{Ni}_3\text{S}_2$	9,7050*	(12)
(F) $\text{NiO} + \text{SO}_3 = \text{NiSO}_4$	3,2548	(13)

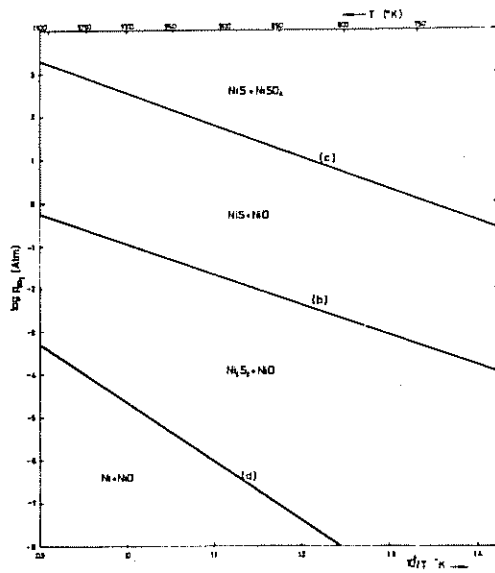
\*Ekstrapole ederek hesaplanmış değerlerdir.

Tablo 2- Ni-S-O Üçlü Sisteminde Bulunması Muhtemel Bir Değişkenli Reaksiyonlar ve 677°C'da Denge Sabitleri

Reaksiyonlar	$\log K_{677^\circ\text{C}}$
(a) $\text{NiS} + 2\text{NiO} = 3\text{Ni} + \text{SO}_2$	-4,7564
(b) $7/3\text{NiS} + 2/3\text{NiO} = \text{Ni}_3\text{S}_2 + 1/3\text{SO}_2$	-0,4557
(c) $\text{NiSO}_4 + 1/3\text{NiS} = 4/3\text{NiO} + 4/3\text{SO}_2$	2,9228
(d) $\text{Ni}_3\text{S}_2 + 4\text{NiO} = 7\text{Ni} + 2\text{SO}_2$	-10,6424
(e) $5\text{NiS} + \text{NiSO}_4 = 2\text{Ni}_3\text{S}_2 + 2\text{SO}_2$	2,0112
(f) $\text{NiSO}_4 + \text{NiS} = 2\text{Ni} + 2\text{SO}_2$	-0,2482
(g) $\text{Ni}_3\text{S}_2 + 7\text{NiSO}_4 = 10\text{NiO} + 9\text{SO}_2$	20,9150
(h) $\text{Ni}_3\text{S}_2 + 2\text{NiSO}_4 = 5\text{Ni} + 4\text{SO}_2$	-1,6260
(1) $\text{NiSO}_4 + \text{Ni} = 2\text{NiO} + \text{SO}_2$	4,5082



Şekil: 1 Ni-S-O Üçlü sisteminde bulunması muhtemel bir değişkenli denge reaksiyonlarına ait doğrular.

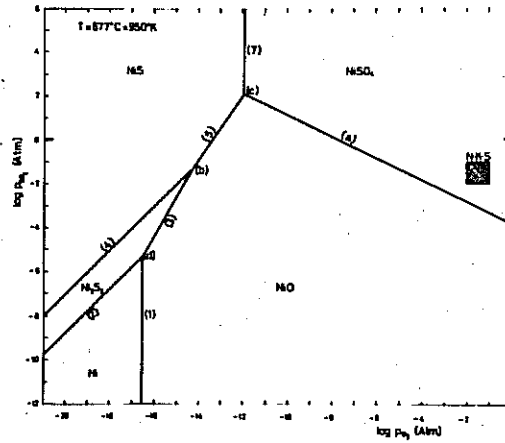


Şekil: 2 Ni-S-O Üçlü sisteminde kararlı bir değişkenli denge reaksiyonlarına ait doğrular.



Tablo 3- Ni-S-O Üçlü Sisteminde Kararlı İki Değişkenli Reaksiyonlar ve 677°C'de Denge Sabiteleri

Reaksiyonlar	$\log K_{677^\circ\text{C}}$
(1) $2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}$	16,5610
(2) $\text{Ni}_3\text{S}_2 + 2\text{O}_2 = 3\text{Ni} + 2\text{SO}_2$	22,4796
(3) $\text{Ni}_3\text{S}_2 + 7/2\text{O}_2 = 3\text{NiO} + 2\text{SO}_2$	47,3211
(4) $3\text{NiS} + \text{O}_2 = \text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{SO}_2$	12,9344
(5) $\text{NiS} + 3/2\text{O}_2 = \text{NiO} + \text{SO}_2$	20,0852
(6) $\text{NiSO}_4 = \text{NiO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$	- 3,7723
(7) $\text{NiS} + 2\text{O}_2 = \text{NiSO}_4$	23,8574



Şekil:3 Ni-S-O Üçlü sisteminde kararlı iki değişkenli reaksiyonlara ait denge doğruları ve faz alanları.

Tablo 4- Cu-S-O Uçlu Sisteminde Temel Reaksiyonlar ve 677°C Denge Sabitleri

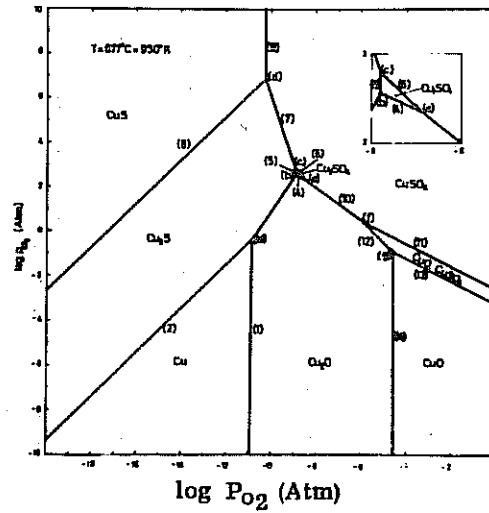
Reaksiyonlar	$\log K_{677^\circ\text{C}}$	Referanslar
(A) $1/2 \text{ S}_2 + \text{O}_2 = \text{SO}_2$	16,0923	(10), (13)
(B) $\text{SO}_2 + 1/2 \text{ O}_2 = \text{SO}_3$	0,5175	(10), (13)
(C) $2\text{Cu} + 1/2 \text{ O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}$	5,4452	(11)
(D) $\text{Cu} + 1/2 \text{ O}_2 = \text{CuO}$	3,8542	(11)
(E) $2\text{Cu} + 1/2 \text{ S}_2 = \text{Cu}_2\text{S}$	5,6238	(12)
(F) $\text{Cu} + 1/2 \text{ S}_2 = \text{CuS}$	2,1601	(25)
(G) $2\text{CuO} + \text{SO}_3 = \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$	2,6922	(14)
(H) $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 + \text{SO}_3 = 2\text{CuSO}_4$	2,0091	(14)
(L) $2\text{Cu} + 1/2 \text{ S}_2 + 2\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{SO}_4$	23,4269	(12), (16), (17), (19)

Tablo 5- Cu-S-O Uçlu Sisteminde Kararlı Bir Değişkenli Reaksiyonlar ve 677°C de Denge Sabitleri

Reaksiyonlar	$\log K_{677^\circ\text{C}}$
(a) $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} = 6\text{Cu} + \text{SO}_2$	- 0,4219
(b) $\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{Cu}_2\text{SO}_4 = 4\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{SO}_2$	10,2455
(c) $4\text{CuSO}_4 + \text{Cu}_2\text{S} = 3\text{Cu}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2$	5,5829
(d) $\text{CuSO}_4 + 3\text{CuS} = 2\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{SO}_2$	14,1372
(e) $3\text{Cu}_2\text{SO}_4 + 2\text{CuSO}_4 = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$	2,3313
(f) $4\text{CuSO}_4 + \text{Cu}_2\text{O} = \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2$	0,4197
(g) $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 + \text{Cu}_2\text{O} = 4\text{CuO} + \text{SO}_2$	- 0,9465

Tablo 6- Cu-S-O Üçlü Sisteminde Kararlı İki Değişkenli Reaksiyonlar ve 677°C da Denge Sabitleri

Reaksiyonlar	$\log K_{677^\circ\text{C}}$
(1) $2\text{Cu}_2\text{O} = 4\text{Cu} + \text{O}_2$	- 10,8904
(2) $\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{Cu} + \text{SO}_2$	10,4685
(3) $\text{Cu}_2\text{S} + 3/2 \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$	15,9137
(4) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{SO}_4$	1,8894
(5) $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{SO}_4$	17,8032
(6) $2\text{CuSO}_4 = \text{Cu}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$	- 6,1101
(7) $2\text{CuSO}_4 = \text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_2 + 3\text{O}_2$	- 23,8133
(8) $2\text{CuS} + \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_2$	17,3959
(9) $\text{CuS} + 2\text{O}_2 = \text{CuSO}_4$	20,6546
(10) $2\text{CuSO}_4 = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + 3/2 \text{O}_2$	- 7,9995
(11) $2\text{CuSO}_4 = \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$	- 2,5266
(12) $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{O}_2$	- 5,4729
(13) $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 = 2\text{CuO} + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$	- 3,2097
(14) $4\text{CuO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$	- 4,5264



Şekil:4 Cu-S-O Üçlü sisteminde 677°C da kararlı iki değişkenli reaksiyonlara ait denge doğruları ve faz alanları.

Tablo 7- Fe-S-O Üçlü Sisteminde Temel Reaksiyonlar ve 677°C'da Denge Sabitleri

Reaksiyonlar	$\log K_{677^\circ\text{C}}$	Referanslar
(A) $1/2 \text{ S}_2 + \text{O}_2 = \text{SO}_2$	16,0923	(10), (13)
(B) $\text{SO}_2 + 1/2 \text{ O}_2 = \text{SO}_3$	0,3175	(10), (13)
(C) $\text{Fe} + 1/2 \text{ O}_2 = \text{FeO}$	11,0978	(11)
(D) $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$	44,0229	(11)
(E) $2\text{Fe} + 3/2 \text{ O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$	31,4101*	(11)
(F) $\text{Fe} + \text{S}_2 = \text{FeS}_2$	6,1096	(20)
(G) $\text{Fe} + 1/2 \text{ S}_2 = \text{FeS}$	5,5910	(25)
(H) $1/3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 = 1/3 \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0,9593	(13)
(I) $\text{Fe} + 1/2 \text{ S}_2 + 2\text{O}_2 = \text{FeSO}_4$	31,1974	(12), (19), (22)

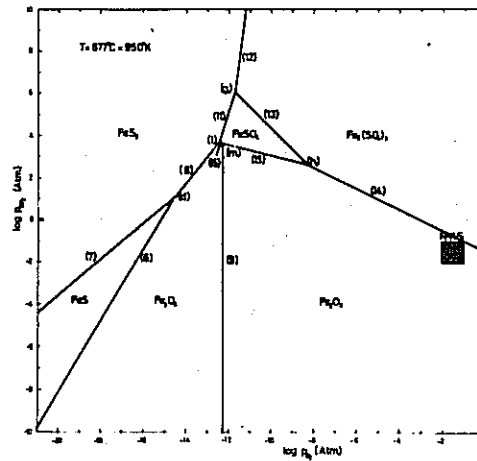
\* Ekstrapole ederek hesaplanmış değerdir.

Tablo 8- Fe-S-O Üçlü Sisteminde Kararlı Bir Değişkenli Reaksiyonlar ve 677°C'da Denge Sabitleri

Reaksiyonlar	$\log K_{677^\circ\text{C}}$
(a) $2\text{FeO} + \text{FeS} = 3\text{Fe} + \text{SO}_2$	- 11,9643
(b) $\text{FeS} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 = 10\text{FeO} + \text{SO}_2$	- 10,5894
(c) $2\text{FeS} + \text{Fe}_3\text{O}_4 = 5\text{Fe} + 2\text{SO}_2$	- 23,0203
(d) $5\text{FeS}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4 = 8\text{FeS} + 2\text{SO}_2$	2,3447
(e) $\text{FeS}_2 + 16\text{Fe}_2\text{O}_3 = 11\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{SO}_2$	7,7653
(f) $\text{FeS}_2 + 11\text{FeSO}_4 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3 + 13\text{SO}_2$	48,3795
(g) $\text{FeS}_2 + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 7\text{FeSO}_4 + 4\text{SO}_2$	24,2892
(h) $6\text{FeSO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2$	8,0301
(i) $\text{FeS}_2 + 8\text{FeSO}_4 = 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 10\text{SO}_2$	37,3030
(m) $\text{FeSO}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$	3,6922

Tablo 9- Fe-S-O Üçlü Sisteminde Kararlı İki Değişkenli Reaksiyonlar ve 677°C de Denge Sabitleri

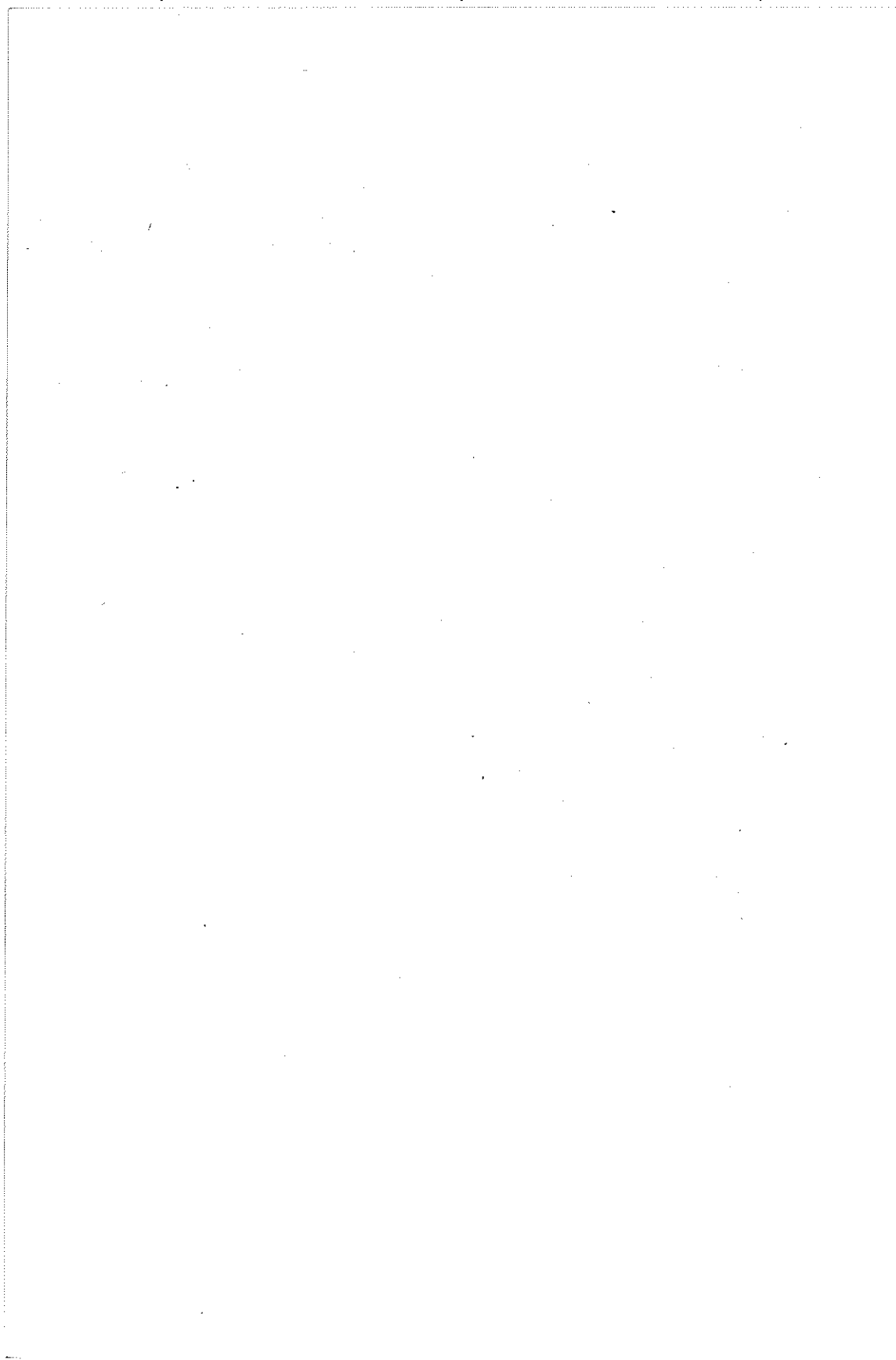
Reaksiyonlar	$\log K_{677^\circ\text{C}}$
(1) $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$	-
(2) $2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$	22,1956
(3) $3/2 \text{FeO} + \text{O}_2 = 1/2 \text{Fe}_3\text{O}_4$	21,4590
(4) $\text{FeS} + \text{O}_2 = \text{Fe} + \text{SO}_2$	10,5013
(5) $\text{FeS} + 3/2 \text{O}_2 = \text{FeO} + \text{SO}_2$	21,5991
(6) $3\text{FeS} + 5\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2$	75,5268
(7) $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 = \text{FeS} + \text{SO}_2$	15,5737
(8) $3\text{FeS}_2 + 8\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_2$	122,2478
(9) $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	12,3690
(10) $2\text{FeS}_2 + 11/2 \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$	-
(11) $\text{FeS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{FeSO}_4 + \text{SO}_2$	41,1802
(12) $2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2$	87,9905
(13) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2 \text{FeSO}_4 + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$	- 5,6303
(14) $1/3 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1/3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$	- 1,4768
(15) $2\text{FeSO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$	- 1,1999
(16) $3\text{FeSO}_4 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2 + \text{O}_2$	- 1,2924



Şekil: Fe-S-O Üçlü sisteminde 677°C da kararlı iki değişkenli reaksiyonlara ait denge doğruları ve faz alanları.

#### REFERANSLAR

- (1) Howell E.S. ve Grothe, J.D.; EMJ, 158(1957) No.7 S. 86/89
- (2) Jessup W.A.; EMJ, 155(1954) No.1, S. 72/74
- (3) Palperi M. ve Aaltone, O.; J. Metals, (1958) No. 2, S. 134/136
- (4) Lund, R. E. ve Wornes D.E.; J. Metals (1957) No. 4, S. 608/611
- (5) Smithson G.R. ve Honway T.E.; TMS-AIME, 224(1962) No. 8, S. 827/834
- (6) Lund R.E., Wornes D.E.ve Morgan J.A.; TMS-AIME, 224(1962) No.8 S. 834/841
- (7) Griffith W.A., ve arkadaşları; J. Metals (1975) No. 2, S. 17/25
- (8) Aytakin V.; TBTAK Proje No.; Mag E4
- (9) Kellog, H.H. ve Basu S.K.; TMS-AIME, 218 (1970) No.2, S. 70/81
- (10) Evans W.H. ve Wagman D.D.; J.Res. Nat. Bur. Std, 1952, S. 49
- (11) Charette G.G., Flengas S.N.; J. Electrochem. Soc. 115(1968) No. 7 S. 796/804
- (12) Kubaschewski O.; "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press 4. baskı, 1967
- (13) Kellog H.H.; TMS-AIME, 230(1964) No.12, S. 1624
- (14) Ingraham, T.R.; TMS-AIME, 233(1965) No.2, S.359
- (15) Pretzch, K., Dissestation TH Aachen 1972
- (16) Latimer; Oxitation Potentials, Printice Hall, 1952
- (17) Latimer W.M.; J.Am.Chem. Soc. 73(1951) No. 4, S. 1480/1482
- (18) Kellog H.H.; "Application of Fundemetal Thermodynamics to the Metallurgical Processes." Problems in the non ferrous Metallurgy. Gordon Beach Sci. Pub., 1967, S. 361
- (19) Wogmann D.D.; NBS Techn. Note 1968, No. 1, S. 270/273
- (20) Toulmin P. ve Borton P.B.; Geochim. Cosmochim. Acto., 28(1964), S. 641/671
- (21) Nagamori, M. ve Habashi, F.; Mit. Trans. 5(1974) No.2, S. 523/524.
- (22) Moore G.E. ve Kelley K.K.; J.Am. Chem. Soc., 64(1942) No. 12, S. 2949/2951
- (23) Ingraham T.R.; "Application of Fundamental Thermodynamics to the Metallurgical Processes." Sulphate stability and phase diagrams Gordon Bauch Sci. Pub. 1967, S. 189
- (24) Alcock, C.B. v.d.; TMS-AIME, 233(1964) No. 4, S. 655/661
- (25) Barin, I ve Knacke, O.; "Thermochemical Properties of Inorganic Substances" Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf, 1973.



% 1 MANGANEZLİ ALÜMİNYUM ALAŞIMINDA  
TOPARLANMA TAVINDAN SONRA OLUŞAN  
SABSTRÜKTÜRÜN ÇEKME DENEYİ ÖZELLİKLERİ  
İLE İLİŞKİLERİ.

Ergin N. ÇAVUŞOĞLU  
İ.T.Ü.Maden Fakültesi-İSTANBUL

ÖZET

Bu araştırmada, % 1 Manganez nominal bileşiminde ve yüksek oranda (%98) soğuk deforme olmuş alüminyum alaşımı varaklarının, değişik sıcaklıklardaki toparlanma tavi sonrası sabstrüktürleri ve çekme deneyi özellikleri incelenmiş ve aralarındaki ilişkinin tespitine çalışılmıştır.

Bazı toparlanma şartları için bu varaklarda çekme deneyi esnasında müşahade edilen, homojen olmayan plâstik deformasyon ve yüzey hatalarının sabstrüktürdeki değişimlerle açıklama imkânı araştırılmıştır.

Bu gaye ile yapılan çekme deneyleri ve elektron mikroskobu ile incelemeler sonunda, 250-290°C arasında 4 saat süreli toparlanma tavında hem sürekliliğin hem mukavemetin ters yönde etkilendiği ve malzeme sabstrüktürünün homojen olmadığı tespit edilmiştir.

Çekme deneyi özellikleri ile sabstrüktürün korelasyonunda, % 0.2 akma dayanımı ile sabgren boyutu arasında değişmiş Hall-Petch bağıntısının<sup>(1)</sup> geçerli olduğu kanıtlanmıştır.

Şekillendirme işlemlerinde, bu tür (H<sub>2</sub> tipi) temper işlemine tabi tutulmuş haldeki 3 S malzemesinin kullanılamayacağı sonucuna varılmıştır.

Deneysel çalışmalar 3 S alaşımına % 0.2 Cu ilâvesi ile elde edilen D3 S alaşımı varakları ile de tekrarlanmış ve her iki malzeme, çekme özellikleri ve yapıları açısından mukayese edilmişlerdir.

1- GİRİŞ

Alüminyum alaşımları arasında en iyi bilinen ve en çok kullanılanlardan biri de 3S veya 3003 alaşımıdır. Bu alaşımdaki %(1.0-1.2 Mn) esas alaşım elemanı olup, saf alüminyuma nazaran % 20 mukavemet artışı vermektedir. Derin sıvamaya uygun ve korozyon direncinin yüksek oluşu, geniş bir uygulama alanı sağlamaktadır.



Yüksek oranda ( ~ %98) soğuk deforme olmuş ve toparlanma tavına (Recovery or partial annealing) tabi tutulmuş 3S varaklarıyla yapılan derin sıvama işlemlerinde istenmeyen yüzey hataları müşahade edilmektedir. Bu çalışmanın amacı 3S malzemesinin değişik sıcaklıklarda tavlamadan sonra çekme deneyi esnasındaki deformasyonun daha detaylı olarak incelenmesi ve tavlamadan oluşan sabit tür ile ilişkisinin tespit edilmesi olmuştur. Bu amaçla 16 ayrı toparlanma tav sıcaklığı için çekme deneyi özellikleri ve her tav şartı için ortalama sabit boyutları ölçülmüştür. Aynı deneyler, 3S'in özel bir tipi olan ve % 0.2 Cu ihtiva eden D3S alaşımı varakları için de yapılmış ve iki malzeme toparlanma tava sonrası özellikleri açısından mukayese edilmiştir.

Yukarıda belirtilen özellik değişimleri deformasyon toparlanma ve yeniden kristalleşme gibi kompleks mekanizmalara tabi olduğundan, deney sonuçları daha ziyade basit bir irdelene ile açıklanmaya çalışılmıştır.

## 2- DENEYSEL YÖNTEM

Deneylerde kullanılan 3S ve D3S malzemelerinin tipik bileşimleri Tablo.1 de verilmektedir. 3S alaşımı yarı kontinü usulle dökülmüş, 595°C'ta 8 saat, 610°C'ta 6 saat ısıtılıp, 2 saat sürede 485°C'ta soğutulup ve bu sıcaklıkta 30 saat tutularak homojenleştirilmiştir. 5 mm kalınlığa kadar sıcak haddelenmiş, ara tav yapılmadan 0.5 mm kalınlığa kadar soğuk haddelenmiştir ve müteakiben yine soğuk haddelene ile ~ 100 µ kalınlığında varak haline getirilmiştir. D3S alaşımı için homojenleştirme işlemi biraz farklı olup, dökümden sonra 590-620°C sıcaklıkta homojenleştirilip, 570°C'ta soğutulularak haddelenmiştir. Varak haline geliş kademeleri 3S için yapılanla aynıdır.

Çekme deneyleri için numuneler çift bıçaklı giyotin ile 12.72 mm genişliğinde ve paralelkenarlı olarak hazırlanmıştır. Numune boyutları (Tablo. 1) de verilmektedir. Numuneler her iki alaşım için hadde yönünde alınmıştır.

Çekme deneyleri oda sıcaklığında ve 10 ton'luk INSTRON marka sabit çene hareketli, (Hard Machine) çekme cihazında üç ayrı çene hızında (0,05, 0.1, 0.5 cm dak<sup>-1</sup>) gerçekleştirilmiştir. Her hız değerinde yük-uzama eğrileri (100x) büyütülerek çizilmiş ve bu eğrilerdeki değişimlerin daha detaylı olarak incelenmesine çalışılmıştır.

Tablo. 1- Çekme Deneyi Örneklerinin Boyutları ve Tipik Bileşimleri.

Alaşım	Geniş- lik mm	Kalın- lık mm	Alan m <sup>2</sup>	Ölçü Uzun- luğu mm	Tipik Bileşim %
3S	12.72	0.093	1.183	120	1.10 Mn, 0.50 Fe, 0.25 Si, <0.05 Cu
D3S	12.72	0.111	1.417	120	1.05 Mn, 0.55 Fe, 0.20 Si, 0.2 Cu

Numuneler, kontrollü sıcaklıktaki bir fırında 4 saat sabit süre ile 175°C ile 365°C arasında, 10°C farklı sıcaklıklarda, ısıtılmış ve vakum havada soğutulmuşlardır. Aynı sıcaklıkta tavlanan numunelerden bir adedi metalografik incelemeye ayrılmıştır.

Metalografik incelemelerde standart optik yöntemler ve 100 kv transmisyon elektron mikroskobu kullanılmıştır. Elektron mikroskobundan 20.000 x büyültmede elde edilen fotoğraflarda sabgrenler sayılarak ortalama boyutları mikron (μ) cinsinden, aşağıda verilen basit denklem yardımı ile hesaplanmıştır.

$$d(\mu) = \frac{1}{x} \cdot \frac{A \times 10^8}{(a + 0.5 b + 0.25 c)} \quad (1)$$

Burada: d = Sabgren boyutu  
x = Büyültme miktarı  
A = Fotoğraf alanı  
a = Fotoğraf alanında tüm olarak gözüken sabgren sayısı  
b = " " kısmen " " " "  
c = Fotoğraf köşelerindeki sabgrenlerin sayısı.

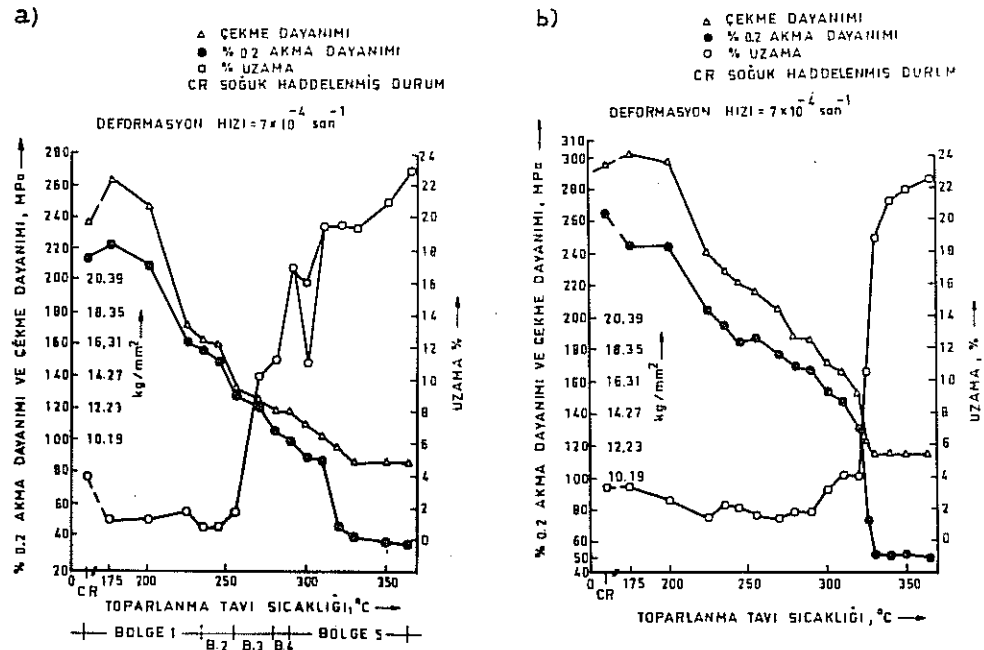
Her bir tav sıcaklığı için 6 ilâ 15 fotoğraf çekilmiş ve mütakabil sabgren boyutu, bunların ortalaması olarak alınmıştır. Boyutlarda önemli oranda farklılığın müşahade edildiği örneklerde fotoğraf sayısı daha da fazla olmuştur.

### 3- DENEYLER ve SONUÇLARI.

#### 3. 1- Çekme Deneyleri :

Çekme deneyleri, çene hızındaki değişimin, akma çekme dayanımları ve % uzama değerleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Bununla beraber birkaç aksi yönde değer haricinde, çene hızında on misli bir artışın, bütün özelliklerde hafif bir artışa sebep olduğu müşahade edilmiştir.

Her iki alaşım için muhtelif toparlanma tavlı sıcaklıklarına göre çekme özelliklerinin değişimi Şekil. (1 a-b) ve Tablo. (2 a-b) de verilmektedir.



Şekil. 1- Toparlanma tavlı sıcaklığına göre çekme özelliklerinin değişimi. a) 35 b) D3S

Tablo. 2-a) Değişik Toparlanma Tavrı Sıcaklıklarında 3S Alaşımı Varaklarına Ait Çekme Deneyi Sonuçları.

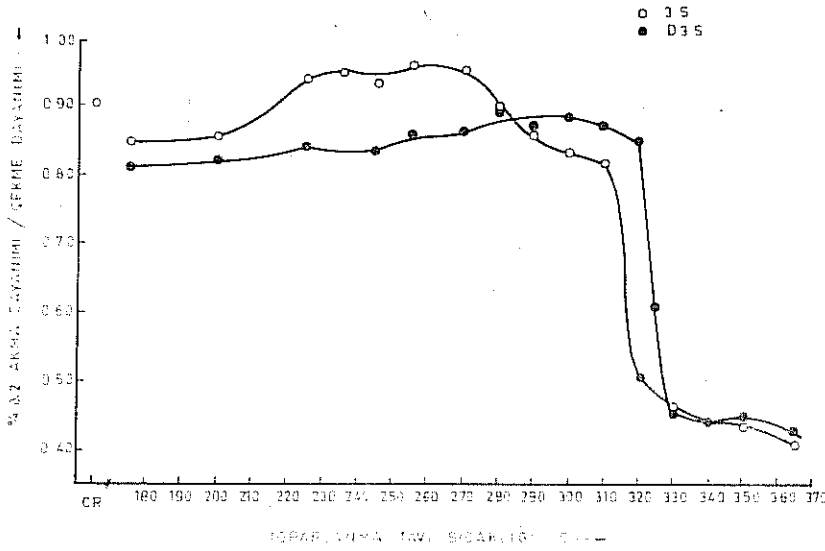
3S	Çene Hızı 0.5 cm dak <sup>-1</sup>				Çene Hızı 0.1 cm dak <sup>-1</sup>				Çene Hızı 0.05 cm dak <sup>-1</sup>			
°C	% 0.2 Akma Dayanımı MPa	Çekme Dayanımı MPa	Uzama %	% 0.2 Akma Dayanımı MPa	Çekme Dayanımı MPa	Uzama %	% 0.2 Akma Dayanımı MPa	Çekme Dayanımı MPa	Uzama %	% 0.2 Akma Dayanımı MPa	Çekme Dayanımı MPa	Uzama %
CR	214	237	3.45	209	237	4.4	-	232	-	232	4.3	
175	224	264	1.09	-	254	1.05	-	263	-	263	1.31	
200	210	247	1.15	-	230	0.58	-	237	-	237	1.00	
225	163	172	1.75	-	158	0.52	156	170	156	170	0.75	
235	158	163	0.70	-	167	0.67	142	164	142	164	0.79	
245	150	161	0.77	143	154	0.92	144	151	144	151	0.92	
255	129	134	1.75	126	139	2.75	124	135	124	135	1.62	
270	123	127	10.20	110	124	8.8	103	114	103	114	12.6	
280	108	120	11.20	-	119	10.9	107	110	107	110	14.2	
290	102	119	17.0	-	114	15.2	97	112	97	112	15.3	
300	91	111	16.0	90	107	15.5	-	102	-	102	10.1	
310	90	107	19.60	-	109	12.6	88	107	88	107	13.7	
320	49	98	19.60	48.2	95	19.4	-	-	-	-	-	
330	41	89	19.4	-	-	-	40	89	40	89	19.6	
350	40	90	21.0	-	-	-	-	-	-	-	-	
365	38	90	23.0	37	91	23.0	36	88	36	88	24.0	

Tablo. 2-b) Değişik Toparlanma Tavı Sıcaklıklarında D3S Alaşımı Varaklarına Ait Çekme Deneyi Sonuçları.

D3S	Çene Hızı 0.5 cm dak <sup>-1</sup>				Çene Hızı 0.1 cm dk <sup>-1</sup>				Çene Hızı 0.05 cm dak <sup>-1</sup>			
	% 0.2 Akma Dayanımı MPa	Çekme Dayanımı MPa	Uzama %	% 0.2 Akma Dayanımı MPa	Çekme Dayanımı MPa	Uzama %	% 0.2 Akma Dayanımı MPa	Çekme Dayanımı MPa	Uzama %	% 0.2 Akma Dayanımı MPa	Çekme Dayanımı MPa	Uzama %
CR	265	295	3.42	255	291	3.56	251	288	2.98			
175	244	302	3.52	247	299	2.58	247	297	2.39			
200	244	297	2.75	241	291	2.90	242	291	2.20			
225	205	241	1.38	-	242	1.86	-	235	2.22			
235	195	228	2.34	-	231	2.21	-	231	2.23			
245	184	222	2.13	184	223	272	-	219	2.24			
255	180	217	1.61	-	212	1.54	-	213	1.54			
270	177	205	1.38	175	207	1.57	-	205	1.77			
280	169	187	1.81	-	189	2.76	165	187	2.76			
290	167	186	1.88	-	183	2.47	160	183	1.80			
300	152	172	3.20	-	175	2.87	-	167	3.40			
310	147	166	4.20	-	161	4.30	-	158	4.21			
320	130	152	4.00	135	152	3.61	123	149	4.12			
325	75	123	10.6	74	122	10.5	-	-	-			
330	53	112	19.1	51	114	18.6	53	112	10.5			
340	50	114	21.2	51.5	112	17.2	-	-	-			
350	52	114	22.0	-	-	-	49.4	110	19.7			
365	49	114	22.9	47	114	23.0	-	-	-			

Düşük toparlanma tavlı sıcaklıklarında, % uzamada bir azalış ve dayanım değerlerinde bir artış görülmektedir. Bu durum ısıtıl işlem esnasında meydana gelen toparlanma sertleşmesi (recovery hardening) olayına bağlanabilir(8).

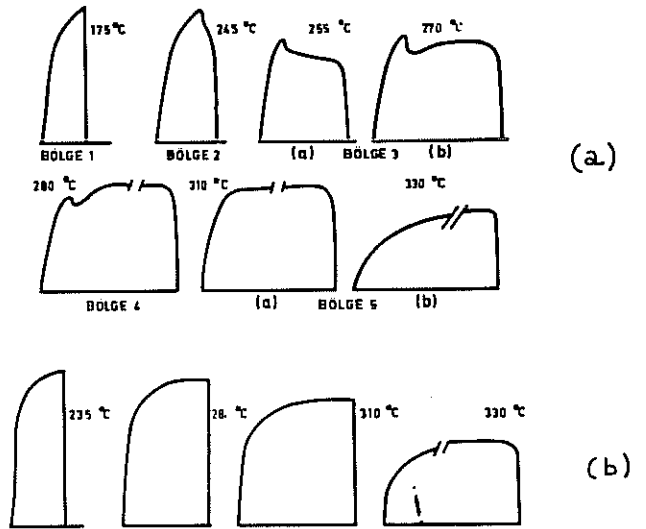
% 0.2 akma dayanımının çekme dayanımına olan oranı yine her iki aşım için (Şekil.2) de verilmektedir. Yeniden kristalleşmenin yaklaşık bir endikasyonu olan bu oranda genel olarak artan tav sıcaklığına göre önce bir artış ve yeniden kristalleşmenin başlaması ile kesin bir azalış görülmektedir.



Şekil. 2- % 0.2 Akma dayanımı/Çekme dayanımı oranının toparlanma tavlı sıcaklığı ile değişimi.

### 3. 1.1- Çekme Deneyindeki Davranış ve Sonuçları :

3S ve D3S alaşımlarının çekme deneyindeki davranışları birbirinden farklı olmuştur. D3S alaşımında 3S 'e nazaran daha yüksek akma ve kopma dayanımları ölçülmüştür. Detaylı olarak incelenen yük-uzama eğrilerinden karakteristik örnekler her iki alaşım için (Şekil.3) de gösterilmiştir.



Şekil. 3- 3S ve D3S numunelerine ait tipik (ölçeksiz) yük-uzama eğrileri.  
a) 3S b) D3S

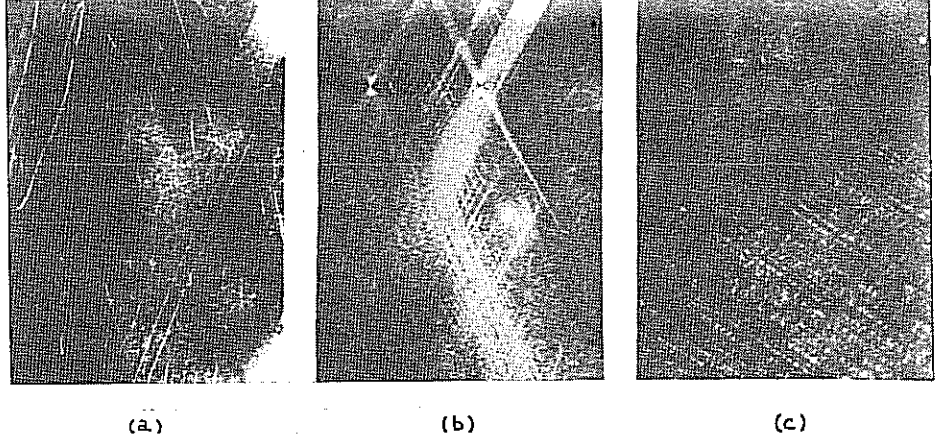
3S alaşımında, çekme özelliklerinin tav sıcaklığı ile değişimi ve yük-uzama eğrileri incelendiğinde beş ayrı bölge tefrik edilebilir : İlk bölge soğuk haddelenmiş durumdan 235°C'a kadar olan sıcaklık aralığını kapsamaktadır. Bu bölgede yük-uzama eğrileri, soğuk çekilmiş malzeme tipik eğrileri şeklinde-dir. Düşük tav sıcaklıkları için (175, 200°C) % 0.2 akma ve çekme dayanımlarının soğuk haddelenmiş duruma nazaran biraz daha fazla, % uzama değerlerinin ise biraz düşük oluşu, tavlama esnasındaki sertleşmeye bağlanmaktadır.

İkinci bölge 235°C-255°C aralığını teşkil etmektedir. Bu bölgedeki numunelerde kopma, yükün azamî değerinde hemen olmamakta ve yükte ani bir azalma (5-8 Newton) ile numune üzerinde hadde yönü ile 60° açılı geniş bir veya birbirini kesen iki deformasyon bandı meydana gelmektedir (Şekil.4). Az bir plâstik deformasyondan sonra kopma, bandın içinde olmaktadır. Yükteki azalış miktarı deformasyon hızı ile etkilenmekte ve bu etki artan deformasyon hızı ile azalan yönde olmaktadır. Band içinde hadde çizgilerinin yön değişimi, kopmanın kesme (Shear) tipi bir deformasyonla meydana geldiğini göstermektedir.

Üçüncü bölge 255 ile 270°C arasında kalmaktadır. Çekme deneyindeki davranış ikinci bölgede rastlanana benzemekte, ancak band teşekkülünden sonra, ya azalan yük ile veya sabit yükte belirli bir miktar uzamayı takiben artan yük ile deformasyon devam etmektedir ve yüzeyde birbirini kesen izler (Cross -Hatching) görülmektedir.

Dördüncü bölge 270°C ilâ 290°C arasında olup, gerçekte üçüncü bölgenin devamı sayılabilir. Ortalama % 0.6 plâstik deformasyondan sonra meydana gelen yük değişiminin başlangıcı azamî yüke tekabül etmemekte, meydana





Şekil. 4- Çekme deneyinde yüzeyde teşekkül eden bantlar.

- a) 255°C'ta toparlanma tavına tabi tutulmuş 3S numunesi, (x5)
- b) 270°C ta " " " " " " " " (x5)
- c) (a) daki band içinde hadde çizgilerin yön değişimi, (x40)

gelen band zorlukla görülmektedir. Kopma, ikinci bölgeye nazaran çok daha yüksek bir % uzamadan sonra meydana gelmektedir.

Nihayet 290-365°C arasındaki beşinci bölgede herhangi bir yük düşüşü görülmemekte yük-uzama eğrileri tipik tavllanmış malzeme eğrisi görünümünde olmaktadır.

D3S alaşımında ise, eşit sıcaklık ve sürede yapılan toparlanma tavin-  
dan sonra yapılan çekme deneylerinde 3S alaşımındaki davranış görülmemiştir.  
Bu farklılık her iki alaşımın tavlama ile oluşan sabstrüktürlerinin farklı oluşuna bağlanmıştır.

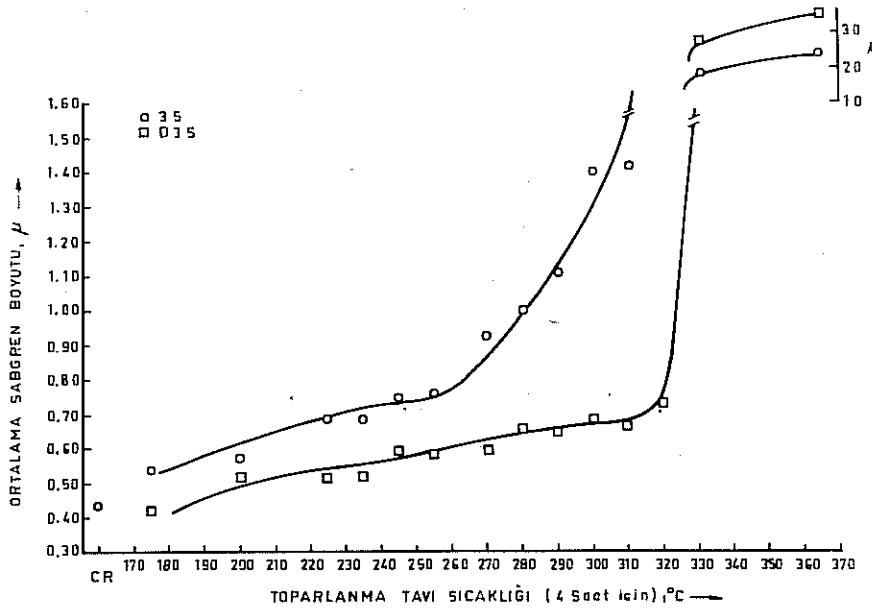
Yük-uzama eğrilerinin dikkatle incelenmesi gerek 3S gerekse D3S ala-  
şımlarında çok hafif de olsa bir dinamik deformasyon yaşanması temayülünün  
varlığını göstermektedir. Bu yaşanma plâstik deformasyon esnasında muntazam  
olmayan basamaklar şeklinde görülmektedir. (Al - % 1.2 Mn) alaşımında oda  
sıcaklığında dinamik deformasyon yaşanması daha önce de bir çok araştırmacı  
tarafından belirtilmiştir(15,17).

### 3. 2- Toparlanma Tavı İle Sabstrüktürdeki Değişim :

3S ve D3S alaşımlarının değişik tav sıcaklıklarına tekabül eden strüktür ve sabstrüktürleri gerek standart optik yöntemler, gerekse elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Optik inceleme sonuçları (Şekil.2) deki sonuçlarla uygun olmuştur. 3S ve D3S de yeniden kristalleşmenin başlaması, ihtiyaç ettikleri manganez nedeniyle, saf alüminyuma nazaran, beklendiği gibi, daha yüksek sıcaklıklarda olmaktadır.

Elektron mikroskobu ile yapılan incelemeler, D3S alaşımında toparlanmış yapının stabilitesini, 3S'e nazaran daha yüksek sıcaklıklara kadar muhafaza edebildiğini ve bu alaşımda yeniden kristalleşmiş yapıya oldukça hızlı bir geçiş olduğunu göstermiştir.

Toparlanma tavı sıcaklığının fonksiyonu olarak 3S ve D3S numunelerinde ölçülen sabgren boyutlarındaki değişim (Şekil.5 ve Tablo.3) de verilmiştir.



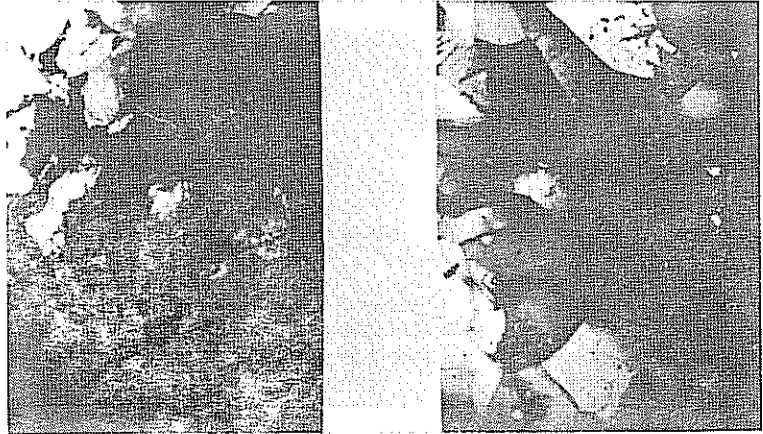
Şekil.5- Sabgren ortalama boyutunun toparlanma tavı sıcaklığı ile değişimi.

Tablo. 3- Değişik Toparlanma Tavi Sıcaklıklarında Sabgren Boyutları.

°C	3S			D3S		
	m.O.	M.O.	G.O.	m.O.	M.O.	G.O.
175	0.469	0.766	0.540	0.414	0.670	0.420
200	0.346	0.485	0.570	0.510	0.812	0.575
225	0.655	0.741	0.685	0.497	0.539	0.570
235	0.617	0.791	0.680	0.456	0.550	0.575
245	0.706	0.786	0.750	0.556	0.655	0.585
255	0.616	0.786	0.760	0.574	0.642	0.580
270	0.717	1.188	0.930	0.574	0.629	0.590
280	0.719	1.283	1.000	0.594	0.740	0.650
290	0.970	1.340	1.110	0.605	0.670	0.645
300	1.200	1.815	1.400	0.620	0.812	0.680
310	1.233	1.815	1.420	0.600	0.750	0.661
320				0.597	0.950	0.730

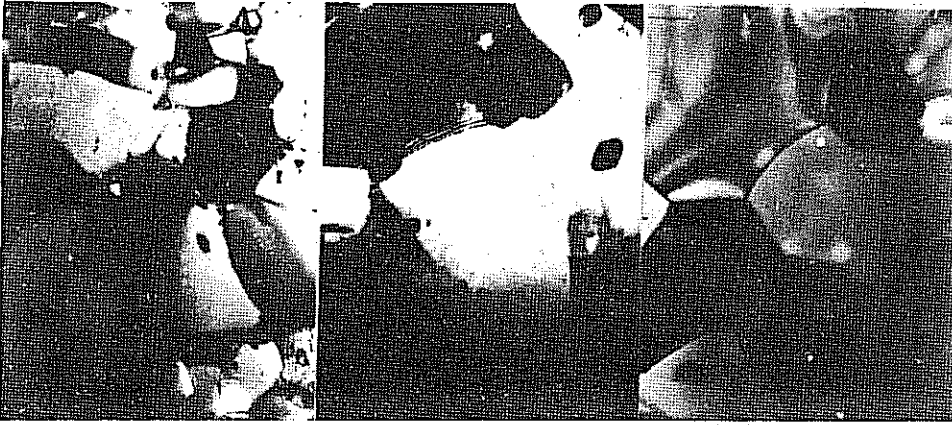
m.O.: Minimum ortalama  
M.O.: Maksimum ortalama  
G.O.: Genel ortalama.

Soğuk haddelenmiş yapıda, bilhassa 3S alaşımında, dislokasyon düğümlerinden (tangles) oluşan sabstrüktürün yanında kabaca eşit eksenli ve iyi belirlenmiş sabgrenler de görülmektedir (Şekil.6). Bu durum soğuk haddelenme esnasında meydana gelen dinamik toparlanmaya atfedilmektedir<sup>(12)</sup>.



Şekil.6- 3S alaşımında soğuk haddelenmiş haldeki sabstrüktürler. (x 20.000)

Toparlanma tavında sabgren ortalama boyutu artan sıcaklık ile artış göstermekte ve belli bir denge boyutuna erişmektedir. İçi dislokasyonlardan temizlenmiş ve kabaca eşit eksenli sabgrenler toparlanmış yapıya tekabül etmektedir.(Şekil. 7c). Toparlanma derecesinin bir ölçüsü ve toparlanma veya süresinin veya her ikisinin bir fonksiyonu olan sabgren denge boyutunun, her iki alaşımı için (0.70-0.80 $\mu$ ) mertebesinde olduğu tespit edilmiştir. Bununla beraber bu boyutun geniş bir aralıkta değişen boyutlarının ortalaması olduğunu belirtmek gerekir.



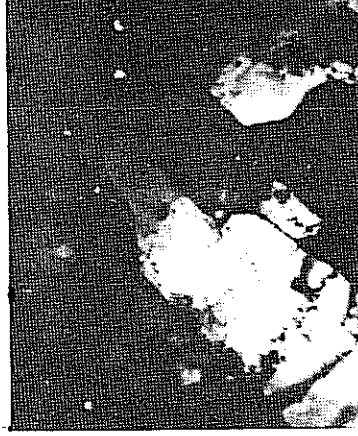
(a)

(b)

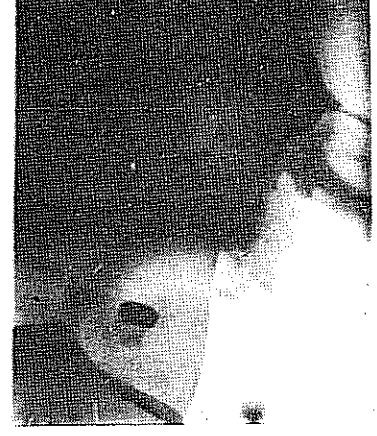
(c)

Şekil.7- Toparlanma tavına tabi tutulmuş 3S varaklarında sabstrüktürün değişimi. (x 20.000)  
a) 250°C      b) 270°C      c) 310°C

D3S alaşımında denge boyutuna 320°C civarında erişilmiştir (Şekil.8b). Bu sıcaklık % 0.2 Akma/Çekme dayanımları oranındaki ani azalışa tekabül etmektedir. 3S alaşımında ise denge boyutuna 250 C civarında, yeniden kristalleşmenin kesin belirlendiği 310 C'ın oldukça altında, erişilmiştir (Şek. 7a ve c). Bu iki sıcaklık arasındaki bölge akma ve çekme dayanımları oranında yavaş bir azalmaya tekabül etmektedir. Bu bölge devam eden toparlanma ve yeniden kristalleşmenin müşterek olduğu bir geçiş bölgesi olarak tariflenebilir.



(a)



(b)

Şekil.8- Toparlanma tavına tabi tutulmuş D3S varaklarında Sabstrüktürün değişimi. (x 20.000)  
a) 245°C . b) 320°C

Yine bu bölgeye ait mikroyapı etüdüleri, kolayca teşhis edilebilen karışık bir sabstrüktür göstermektedir (Şekil.7b). "Çok iri sabgrenler veya yeniden kristalleşmiş grenler, denge boyutundaki sabgrenlerin teşkil ettiği matris içinde görülmektedir.

Her iki malzeme yapısında, muhtemelen  $\alpha$  (Al Fe Mn Si) ve (Al Fe Si) tanelerinin çok değişik boyutlarda olduğu ve genel olarak 3S alaşımında D3S dekine nazaran çok daha iri oldukları görülmüştür. Ancak bunların sabgren sınırlarının hareketine etkili olup olmadıkları konusunda kesin bir yargı elde edilememiştir. Bununla beraber, yeniden kristalleşme mekanizması ile ilgili çalışmalarda<sup>(18)</sup>, dağınık ve iri tanelerin bulunduğu malzemede yeniden kristalleşmenin hızları, diğer buna mukabil ince tanelerin mevcudiyetinde ise geciktiği belirtilmektedir.

### 3. 3- Sabstrüktür ile Çekme Deneyi Sonuçlarının İlişkisi :

Elektron mikroskobu gözlemleri ile çekme deneyi sonuçlarının karşılaştırılmasında, sabgren boyutundaki artışın, % 0.2 akma dayanımı ve çekme dayanımı değerlerinde azalışa tekabül ettiği görülmektedir. Bununla beraber

tav sıcaklığına bağlı olarak % uzama değerlerindeki önce azalış, sonra artış şeklindeki değişim ve % 0.2 akma/çekme dayanımı oranındaki artış ve azalış ile sabgren boyutlarındaki değişim arasında bir ilişki kurulamamıştır. % 0.2 akma dayanımı ile sabgren ortalama boyutu arasında standart Hall-Petch bağıntısı :

$$\sigma = \sigma_0 + k d^{-1/2} \quad . . . . . (2)$$

vu bunun değişmiş şekli

$$\sigma = \sigma_0 + k' d^{-3/4} \quad . . . . . (3)$$

kullanılmıştır.

Burada :  $\sigma =$  % 0.2 akma dayanımı

$\sigma_0 =$  Gren (veya sabgren) içindeki hareketli dislokasyonlara karşı gelen sürtünme gerilimi.

$k =$  Gren (veya sabgren) sınırları dayanımı ölçüsü olan parametre.

$d =$  Gren (veya sabgren) ortalama boyutu 'dur.

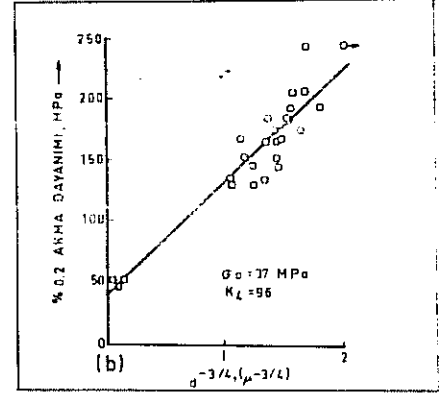
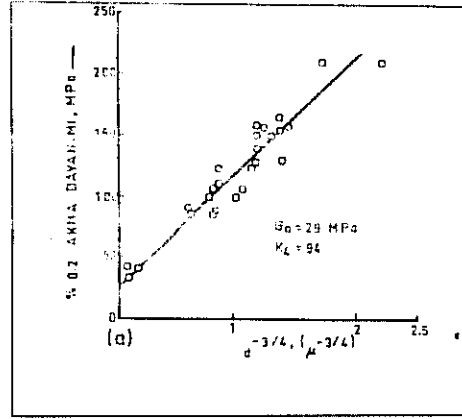
Başlangıçta grenler için ortaya konan bu bağıntı, birçok araştırmacı tarafından sabgrenlere de uygulanmaya çalışılmıştır<sup>(1)</sup>. Ancak bu araştırmacıların yayınlarında belirtildiği gibi bu çalışmada da Standart bağıntı ile çok yüksek ( $k$ ) değerleri ve çok küçük (bazen negatif)  $\sigma_0$  değerleri elde edilmiştir.  $\sigma_0$ 'in belirli bir değerden ( $\sigma_0 \equiv m \tau_0$ ,  $m =$  Taylor faktörü,  $\tau_0 =$  kritik kesme "(shear)" gerilimi) küçük olamayacağı ve negatif değerlerin ise anlamsız olduğu açıktır. Abson ve Jonas (1970-71)<sup>(1,2)</sup> de sabgrenlere "Hall-Petch" bağıntısının değişmiş bir şeklinin uygulanabileceğini ileri sürmüşlerdir. Bu araştırmacılara göre, sabgren sınırlarındaki misorientasyon ve bu sınırlardaki dislokasyon yoğunluğunun, ( $d$ ) sabgren boyutu ile değişmesi ve bu durumun ( $k$ ) 'nın değerini etkilemesi söz konusudur. Dolayısıyla ( $k$ ) , ( $d$ ) 'nin aşağıda verilen şekilde bir fonksiyonu olarak alınmaktadır.

$$k(d) = k' d^{-p} \quad . . . . . (4)$$

ve

$$\sigma = \sigma_0 + k(d) d^{-1/2} = \sigma_0 + k' d^{-m} \quad . . . (5)$$

aynı araştırmacılara göre ( $m$ ) için en uygun değer  $-3/4$  olmaktadır. Her ne kadar aynı yıllarda Rayboul ve Sheppard<sup>(16)</sup> standart bağıntının, sabgrenler için uygulanabileceğini iddia etmişlerse de, bu çalışmada, ( $m = -3/4$ ) alınarak yapılan uygulamanın, daha doğru ve benzer alaşımlar için elde edilenlere<sup>(3)</sup> çok yakın sonuçlar verdiği görülmüştür (Şekil. 9). Her iki malzeme için bulunan  $\sigma_0$  ve  $k$  değerleri Şekil.9 da gösterilmektedir. Burada not edilmesi gereken husus bilhassa 3S alaşımında, 250-290°C sıcaklıklar



Şekil19- % 0.2 akma dayanımının (sabgren boyutu)<sup>-3/4</sup> ile değişimi.  
a) 3S b) D3S

arasındaki bölgeye tekabül eden sabgrenlerden, ortalama değerden büyük boyuttakilerin bağıntıya uyduğu, bir başka deyimle, % 0.2 akma dayanımındaki azalışın, sabgren boyutundaki azalıştan daha hızlı olduğu görülmektedir.

#### 4- SONUÇLARIN TOPLU İRDELENESİ

Yapılan deney sonuçları, 298 oranında soğuk haddelenmiş 3S varaklarında, toparlanma tavına tabi tutuldukları zaman heterojen bir sabstrüktürün meydana geldiğini göstermiştir. Bilhassa 250-290°C arasında 4 saat süre ile ısıtılmış ve havada soğumuş numunelerin çekme deneylerinde dengesiz bir deformasyonun varlığı, yapının heterojenitesine bağlanmıştır. Nitekim D3S varaklarında aynı tav sıcaklıklarında çok daha homojen bir sabstrüktür ve dolayısıyla dengeli bir deformasyon görülmüştür. 3S alüminyumun çekme deneylerinde, deformasyondaki dengesizlik, yeniden kristalleşmeden önce aşırı ve bölgesel bir gren büyümesi gösteren numunelerde meydana gelmektedir. Dolayısıyla bahis konusu numunelerde elâstik deformasyondan plâstik deformasyona geçişte, yapıya ve deformasyon hızına bağlı olarak daha ziyade yumuşak bölgelerin kullanılabildiği, ancak bu deformasyonu sert (küçük boyutlu sabgrenler) matrisin engellediği ve yükteki ani azalışın bu matrisin deformasyonuna

tekabül ettiği kanısına varılmıştır. Elektron mikroskobu etüdlerinden 3S alaşımında toparlanma ve yeniden kristalleşmenin belirli sıcaklıklarda bir arada olabildiği, oysa D3S alaşımında nispeten homojen sabstrüktürün denge boyutuna erişmesinden sonra yeniden kristalleşmenin başladığı tespit edilmiştir. İki alaşım arasındaki bu farklılık birçok nedene bağlanabilir. Öncelikle homojenleştirme işlemleri farklıdır: 3S için D3S 'e nazaran kompleks bir işlem uygulanarak tanelerin daha düzgün dağılımının sağlanması amaçlanmış ve muhtemelen çözelti içinde daha az manganez kalmasına sebep olmuştur. P. Lücke<sup>(9)</sup>, ye göre çözelti içinde eriyen atomların yayınma hızının sabgren sınır hareketlerini ne yönde etkilediği önemli bir sorun olmakta, ayrıca eriyen atomlarının çözelti içinde ve dışındaki oranları da toparlanma ve yeniden kristalleşme mekanizmasında büyük ölçüde rol oynamaktadır. Alaşım elementinin dağılımı hakkındaki bilgiler ve bu yönde yapılmış çalışmalar son derece azdır. Alüminyum alaşımları ile yapılan çalışmalarda<sup>(18,9)</sup>, alüminyum içinde % 0.4 oranında bakırın mevcudiyeti, yeniden kristalleşmede gren boyutlarının daha küçük olmasına sebep olduğu ileri sürülmüştür. Dolayısıyla D3S alaşımının toparlanmada farklı davranışı bir ölçüde bakır muhtevasına da bağlanabilmektedir.

Sonuç olarak yüksek oranda soğuk deforme olmuş 3S varaklarının 250-290°C arasında toparlanma tavına tabi tutulduklarında gerek çekme özellikleri ters yönde etkilenmekte, gerekse heterojen yapı nedeni ile müteakip şekil verme işlemlerinde istenmeyen yüzey hataları göstermektedir. Dolayısıyla bu alaşımın bu tür sert temper işlemine müsait olmadığı kanısına varılmıştır.

#### REFERANSLAR

- 1- ABSON, J., Jonas, J. - Metal Science Journal, Vol.4, 1970
- 2- ABSON, J., Jonas, J., Kasik, O. - Journal of the Iron and Steel Inst. Aug., 1971.
- 3- BLADE, J.C. - Sub-Grain boundary strengthening ALCAN, R and D Baubury, Report No. B-RR-1236.
- 4- BOWEN, A., Partridge B.G., - J.Phys., D.App.Phys. Vol.7, 1974.
- 5- CHAKRABARTI, A.K. - Scripta Met. Vol.8, sayfa 743, 1974.



- 6- COTTRELL, A.H. - Relation between the structure and mechanical properties of metals, 1963.
- 7- HUTCHISON, M.M. - Metal Science Journal, Vol.7, 1973.
- 8- JAKEMAN, S.R. - The hardening by low temperature annealing of aluminium-manganese and aluminium-zirconium alloys prepared under laboratory conditions. Alcanint : Banbury, Report No. B-RR-1242.
- 9- LUCKE, K., Dietert, K. - Acta Metallurgica. Vol.5, 628, 1957.
- 10- Marc. V. Laucker. - Metallurgy of Aluminium Alloys. Chap. Hall, 1967.
- 11- Metals Handbook, Vol. 7 and Vol. 8, 1973,
- 12- MORRIS, P.L. - Sub-grain structures in foil samples. Alcanint: Banbury Report No. BP-PM 13/72.
- 13- NES, E. - Acta Metallurgica 20, s.299, 1972.
- 14- PETCH, N.T. - Acta Metallurgica. Sayı.12, s.59, 1964.
- 15- PHILLIPS, L. - Journal of the Inst. of Met. Vol.81, 1953.
- 16- REYBOULT and SHEPPARD. - Journal of Inst. of Met., Vol.101, 1973.
- 17- THOMAS, A.T. - Acta Metallurgica. Vol.5, 628, 1957.
- 18- WOOD, W.A. - The study of metal structures and their mechanical properties. Pergamon.P. 1971.

## T A R T I Ş M A

### V.AYTEKİN :

Soğuk deformasyon çok fazla olursa yine substrüktür oluşuyor mu?

### CEVAP :

Evet, %98 oranında soğuk deforme olmuş yapıda da "Dynamic Recovery" dinamik toparlanma sonucu, toparlanmış yapıyı karakterize eden içi dislokasyonlardan temizlenmiş kabaca eğiit eksenli sabbenler teşhis edilebilmiştir.

### T.ÖĞÜRTANİ :

- 1- % 1 Mn değeri hangi metodla tesbit edildi?
- 2- Bu miktar doyma sınırının dışına mı düşüyor?

### CEVAP :

- 1- Spektrografik yöntemle ölçülmüştür.
- 2- Evet, 500° de çözünen Mn miktarı eser miktara düşmektedir.

### A.F.ÇAKIR :

Mn'in yeniden kristalleşmeyi geciktirmesini nasıl izah edersiniz?

### CEVAP :

Bu sorunun cevabını iki varsayım ile verebiliriz. Birinci varsayım Al ile Mn'in teşkil ettiğı Al<sub>6</sub>Mn teneciklerinin sabgren hudutlarının kitlenmesi şeklindedir. Ancak biz çalışmamızda teşhis ettiğimiz teneciklerini oldukça iri boyutlu oluşları nedeni ile bu mekanizmaya neden olamayacakları kanısına vardık.

İkinci varsayım ise Al içinde çözünmüş olan Mn atomlarının dislokasyonlar ve boşluklar ile intereaksiyonları (ki bunların oluş yeri sabgren hudutlarıdır) yeniden kristalleşmeyi sabgren boyutlarının artışı engelleyerek geciktirmektedir. Delaysıyla çözültiden kalan Mn miktarı ile gecikmenin oranlı olabileceğı kanısındayız.

E.SELÇUK :

1- Al içinde Mn'in katı çözünürlüğü hakkında kısa bir açıklama yapabilir misiniz?

2- Cu, Mn'un katı çözünürlüğünü arttırıyor mu?

CEVAP :

1- Mn-Al içinde çözünen miktar, denge diyagramına göre 650°C da % 1.82 en fazla çözünen miktar olmaktadır.

500°C da ise bu miktar çok çok küçük sınırlara inmektedir.

2- Cu ilâvesinin Mn'in katı çözünürlüğüne arttırıcı etkisini kanıtlayan çalışma mevcuttur. Bu deneyler katılaşma esnasında katı ve sıvı arasında Mn paylaşım oranlarını mikroprob ile tesbit edilen bileşimlerden hesaplanması şeklinde olmuştur.

BORİK OKSİT( $B_2O_3$ ) VE KOLEMANİT( $2CaO.3B_2O_3$ )  
KATKILARININ MURGUL REVERBER FIRINI CURUF-  
LARINDAKİ DENGİ BAKIR MİKTARINA ETKİLERİ

Ahmet GEVECİ  
O.D.T.Ü. Metalurji Bölümü, Ankara

ÖZET

Bu çalışmada borik oksit ve kolemanit ilâvelerinin Murgul reverber fırını curuflarında bulunan bakır miktarı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, kırılmış ve öğütülmüş mat ve curuf numuneler, borik oksit veya kolemanit ile beraber demir kruzelerde ve argon gazı altında  $1250^{\circ}C$ 'da ısıtılarak denge deneylerine tâbi tutulmuştur. Deneysel bulgular, borik oksit veya kolemanit katmakla denge durumuna çok daha hızlı erişmenin mümkün olduğunu göstermiştir. Dengedeki bakır miktarına erişildikten sonra ise, % 6'dan daha fazla borik oksit veya kolemanit katmanın curufdaki denge bakır miktarını değıştirmedeğı saptanmıştır.

1. GİRİŞ:

Bakır pirometalurjisindeki çeşitli teknik gelişmelere [1,2,3,4,5] rağmen curuf içindeki bakır miktarını % 0.5'in altına düşürmek mümkün olamamaktadır. Teknolojide bu bakır miktarı çoğu zaman % 0.5-1.0 arasında kalmaktadır. Bakır curufları içindeki bakır miktarını azaltmak için yapılan bir kısım araştırmalar [6,7,8] bakır kayıplarının başlıca iki şekilde oluştuğunu göstermişlerdir:

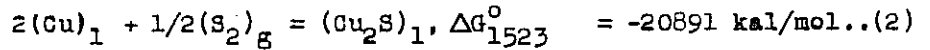
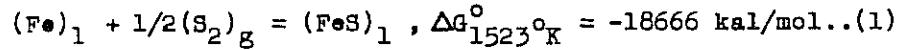
- a) Curuf içinde süspansiyon halindeki mat veya bakır taneciklerinin meydana getirdiğı mekanik kayıplar.
- b) Bakırın iyonize curuf eriyiğı içine  $Cu^{+}$  iyonu olarak girmesi dolayısıyla oluşan kimyasal çözünme kayıpları. Pirometalurjik olarak, demir ve silikaya doymuş bir curuf içinde daha çok birinci tip bakır kayıplarını azaltmak mümkündür.

Bakır reverber fırın curufları genellikle demir-silikatlardan meydana gelmişlerdir. Mat, curuf ve gazdan müteşekkil üçlü ideal sistemin  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Si$ ,  $S$ , ve  $O$  olmak üzere beş bileşkeni vardır ve dolayısıyla fazlar kaidesine göre dengede bulunan sistemin serbest değişken sayısı dörttür. Bu durumda, toplam basıncı ve sıcaklığı sabit tutup demir ve silikaya doycak şekilde curuf bileşimini ayarlayınca diğeri

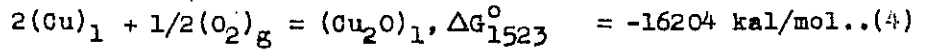
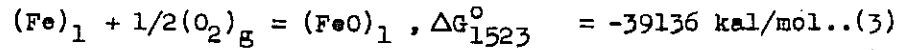
bütün özelliklerin sabit kalması gerekir. Esasında, bu deneylerde kullanılan reverber fırın curuf ve matlarını gözönüne aldığımızda sistemde Zn, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de vardır. Dolayısıyla, serbest değişken sayısı dörtten daha yüksektir ve söz konusu sabit özellikler ancak yaklaşık olarak elde edilebilir.

Curufların iyonik sıvılar oldukları bilinmektedir [9, 10, 11] ve curuf içinde bakır Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>++</sup> veya diğer curuf bileşiklerini içine alan kompleks bir iyon şeklinde mevcut olabilir. Lumsden [11], demir-silikat curufları içindeki iyonik dengeyi kolayca ifade etmek için curuf bileşiklerini olarak hipotetik nötr oksitlerin alınabileceğini göstermiştir. Lumsden'in bu kavramını ve mevcut termodinamik verileri [6, 7] inceleyerek bakırın curuf içindeki miktarı üzerine bazı hesaplar yapılabilir:

Mevcut termodinamik veriler incelendiğinde, sülfürlerin standard serbest oluşum enerjileri cinsinden, bakır ve demirin kükürte olan afinitelerinin birbirinden çok farklı olmadığı anlaşılmaktadır;



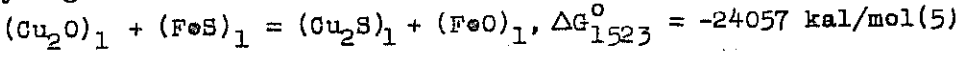
Diğer taraftan, bakır ve demirin oksijene olan afiniteleri ise büyük farklılıklar göstermektedir;



Dolayısıyla, mat ergitmesinde oluşan demir ve bakır ayrışımının, esas olarak, metallerin kükürten ziyade oksijene olan relatif afinitelerine bağlı olduğunu kabul etmek gerekir.

Zengin sülfürlü flotasyon konsantreleri mat ergitme fırınına garj edildiği zaman sülfürlerin bir kısmı fırın içindeki oksijen ile birleşerek oksitler meydana getirirler. (1) ve (2) numaralı reaksiyonların standard oluşum enerjileri sıcaklığa bağlıdır. Dolayısıyla, mat içinde esas olarak demir, bakır ve kükürt mevcut ise oksitlenmeden sonra geriye kalan sülfürlerin denge miktarları da sıcaklığa bağlı olarak değişir. Sistem 1250°C'da dengedeysen şu reaksi-

yon gözönüne alınır;



Bu reaksiyonun denge sabitesi aşağıda verilmiştir:

$$K_5 = \frac{(a_{\text{Cu}_2\text{S}}) \cdot (a_{\text{FeO}})}{(a_{\text{FeS}}) \cdot (a_{\text{Cu}_2\text{O}})} = 2.80 \times 10^3 \dots\dots\dots(6)$$

Matların ideal bir çözelti meydana getirdiğini [12] kabul eder ve FeO aktivitesini Schuhmann ve Ensio'dan [13] alırsak  $\text{Cu}_2\text{O}$  aktivitesini hesaplayabiliriz. Sonra, fayalitik curuflar için verilen aşağıdaki denklemi [9] kullanarak curuf içindeki yaklaşık bakır miktarını bulabiliriz:

$$\text{Cu} \% (\text{Curuf Ağırlık Yüzdesi}) = 29.73 (a_{\text{Cu}_2\text{O}})^{1/2} \dots\dots(7)$$

Bu, curufla hakiki çözelti meydana getiren bakırın  $\text{Cu}_2\text{O}$  cinsinden miktarı olur. Görüldüğü gibi bu değer mat ve curufun bileşimine bağlıdır. Analiz sonunda ortaya çıkan değerler, yukarıdaki gibi hesaplanan bakır miktarının üstündeyse, hesaplanan miktardan geriye kalan bakır süspende mat veya bakır taneciklerinden dolaydır.

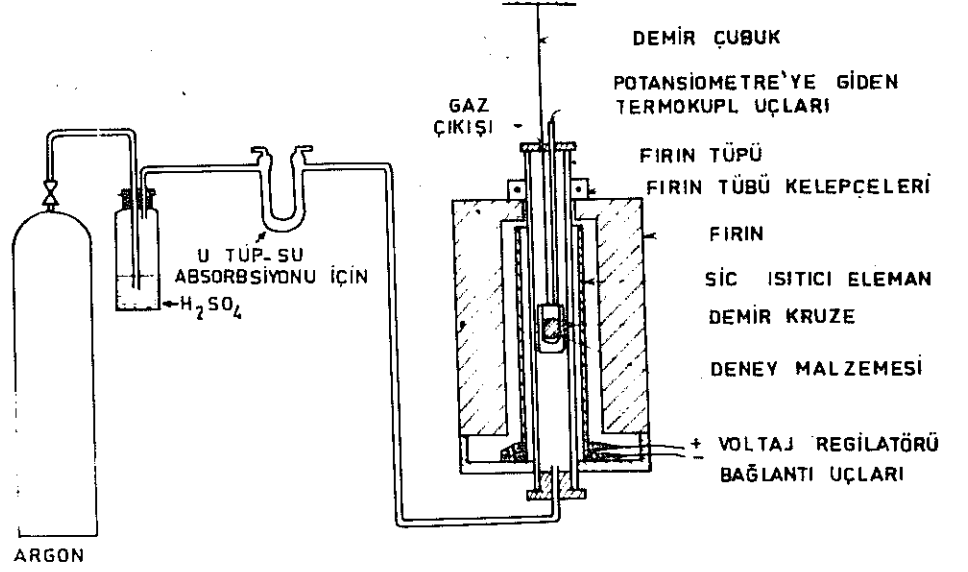
Bu çalışmada, memleketimizde kolemanit cevherinin bol miktarda mevcut olması dolayısıyla borik oksit ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) ve kurutulmuş kolemanitin ( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ) curuf içindeki bakır miktarını düşürmek için bakır endüstrisinde kullanılıp kullanılamıyacağı araştırılmıştır. Bu kolemanit katkısının, reverber fırında bakır konsantrasyonunun ergitilmesi sırasında silika flaksla beraber yapılacağı kabul edilmiştir.

Borik oksit, bakır ve bakır bileşikleri arasındaki reaksiyonlar ve bu reaksiyonların termodinamik serbest enerjileri üzerine yeterli yayın olmadığı için bu çalışmada sadece silika ve demire çifte doymuş demir-silikat curufu içindeki bakır miktarlarının  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve kolemanit katkılarına göre değişimi incelenmiştir.

## 2. METOD:

### 2.1. Deney Düzeni

Çalışmada kullanılan deneysel düzen argon tüpü, gaz içindeki yabancı maddeleri ve nemi absorbe edecek sistemler, ve deney fırınından meydana gelmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Deney Tertip Şeması

Deney kruzesinin ve içindeki malzemelerin oksitlenmesini önlemek için fırından argon gazı geçirilerek asal bir ortam temin edilmektedir. Argon gazı, içinde sülfürik asit bulunan bir gaz yıkama kulesinden geçirilerek muhtemel yabancı organik maddelerden temizlenmekte, daha sonra da nemini absorbe etmek için Kalsiyum Sulfat dolu bir U-tübü içinden geçirilerek deney fırınına yollanmaktadır.

Deney fırını, silikon karbür elemanla ısıtılan dik tüplü bir fırındır. Bu elemanla, fırın tüpü içindeki sıcaklık istenirse 1500 °C'ta kadar çıkarılabilmektedir. Fırın tübünün dış çapı 28 mm, iç çapı 22 mm ve uzunluğu 600 milimetredir. Tüpü fırından rahatca çıkarabilmek için tüp kelepçeleri yukarıdan fırına serbest olarak dayanmaktadır. Nümune sıcaklığı, Pt/Pt%10Rh kılıflı termokupl teline bağlanan potansiyometre ile ölçülmektedir. Ölçülen sıcaklık değerlerine göre sıcaklık kontrolü, ana elektrik şebekesine bağlı bir voltaj regülatörünün ayarlanmasıyla yapılmaktadır. Voltaj regülatörü ve fırın arasına seri olarak yerleştirilen bir ampermetre fırından geçen elektrik akımını göstermektedir.

## 2.2. Malzeme

Deneylerde Murgul reverber fırını curufu ve matı kullanılmıştır. Bunların kimyasal bileşimi Tablo 1'de gösterilmiştir. Borik oksit elde edilmesinde kullanılan borik asit ( $H_3BO_3$ ) ve kristal suyu uçurulmuş kolemanit ( $2CaO.3B_2O_3$ ) ise analitik saflıktadırlar.

Tablo 1. Murgul Reverber Fırın Curufu ve Matının Kimyasal Bileşimi.

Malzeme	Cu%	S%	Zn%	Fe%	FeO% <sup>1)</sup>	SiO <sub>2</sub> %	CaO%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %
Curuf	0.49	4.66	3.32	44.00	56.61	27.03	3.15	1.82
Mat	19.62	23.39	4.56	45.75	-	1.62	1.12	0.85

Borik oksit, cam gibi saydam(vitrus)  $B_2O_3$ ,  $\alpha$ - $B_2O_3$  veya  $\beta$ - $B_2O_3$  şekillerinde olabilir[14].  $\beta$ - $B_2O_3$ ,  $\alpha$ - $B_2O_3$ 'den yapılır.  $\alpha$ - $B_2O_3$  ve saydam  $B_2O_3$  ise saf borik asidi çeşitli şartlarda ısıtarak suyunu uçurma yoluyla elde edilir. Bu araştırmada ise daha değişik bir yöntem uygulanmıştır:

İstenilen değişik borik asit ve reverber curuf miktarları önceden tartılmış ve birbirine karıştırılmıştır. Oksitler, homojen karışımı temin için 30 dakika aseton içinde üğütülmüştür. Daha sonra bu karışım, içindeki borik asidin kimyasal suyunu uçurabilmek için şu şekilde ısıtılmıştır; Deney karışımlarının herbiri kurutma fırınına konmuş ve sıcaklık yavaş yavaş kademeli olarak arttırılmıştır. Sıcaklık kademeleri 100, 150, 200, 250 ve 300 °C'tir. Bu kademeler arasındaki zaman aralıkları 24 saattir. Bu şekilde borik asit içindeki suyu tamamen uçurmak mümkün olmuştur.

Kolemanit katkısını hazırlarken ise kristal suyunu ihtiva eden  $2CaO.3B_2O_3.5H_2O$  büyük bir beher içinde fırına konularak 24 saat 400 °C'ta tutulmuş ve suyu tamamen uçurul-

1) Curufdaki  $Fe_2O_3$  miktarının düşük olacağı gözönüne alınarak demirin hep  $FeO$  olarak hesaplanmıştır.



muştur. Dolayısıyla, kolemanit ilâvesi curufla karışık de-  
ğil ayrı olarak hesaplanmıştır.

Curufun bileşiminin demir ve silikaya çifte doymuş du-  
rumda kalmasını sağlamak için kuvarz bagetler kullanılmış-  
tır. Bunlar, yabancı madde olarak %1-2 CaO ihtiva ederler.

Deneylerde dış çapı 19 mm, yüksekliği 80 mm, cidar ka-  
lınlığı 3 mm ve taban kalınlığı 8 mm olan demir kruzeler  
kullanılmıştır. Bu kruzeler düşük karbonlu çelik malzemeden  
tornada imal edilmiştir. Demir kruze kullanmadaki gaye hem  
demire doymayı temin etmek, hem de FeO meydana getirerek  
oksijen kısmî basıncını devamlı düşük tutmaktır.

### 2.3. Deneysel İşlemler

Murguldan temin edilen reverber fırın curufu ve matı  
kırılmış ve -100 meş'e öğütülmüştür.

Hazırlanan borik oksit ve curuf karışımı veya kolema-  
nit ve curuf, toz halindeki mat ile iyice karıştırılmış ve  
kruzelere sıkıştırılarak doldurulmuştur. Bunun üzerine de  
kırılmış halde bagetler konmuştur. Sonra, fırın tübü içinde  
kruzenin serbestce durabilmesi için kruzenin ağzına bir 'T'  
çubuk kaynaklanmış ve kruze fırının içine dik olarak yuka-  
rıdan asılmıştır. Kruzenin yeri, fırının en sıcak bölgesine  
göre ayarlanırken argon gaz akımı açılmış ve oda sıcaklı-  
ğından itibaren ısıtma başlatılmıştır. Ön çalışmalar, ısıt-  
ma hızı fazla olduğu zaman toz halindeki malzemenin sıkış-  
tırılmış halde bile kruzeden taşıdığını gösterdiği için p-  
rogramlı bir ısıtma yürütülmüştür: Önce, 500 °C sıcaklığa  
3-4 saatte varılmış, bu sıcaklıktan sonra hız arttırılarak  
1000 °C'ta 1 1/2 saatte erişilmiştir. Bu sıcaklıkta, ergi-  
mekde olan malzemenin taşmasını önlemek için hız tekrar dü-  
şürülmüş ve 1250 °C deney sıcaklığına 3 saatte varılmıştır.  
Fırın sıcaklığının 1250 °C'ta eriştiği an denge deneyinin  
başlangıcı olarak kabul edilmiştir. Bu esnada fırın tüpü  
ağzındaki gözetleme deliğinden mat ve curufun tamamen ergi-  
miş olduğu görülmüştür.

Nümuneler, 1250 °C olan sabit deney sıcaklığında her-  
biri için önceden saptanan belli süreler tutulduktan sonra  
voltaaj regülatörü aniden sıfıra getirilmiş ve ısıtma kesil-  
miştir. Bu an deneyin sonu olarak kaydedilmiş ve fırın 18

saatte 1250 °C`tan oda sıcaklığına kendiliğinden soğumuştur. Oda sıcaklığında kruze mullit fırın tübünün içinden çıkarılmıştır.

#### 2.4. Nümune Alma ve Analiz

Nümune almak için demir kruze dikey olarak ikiye bölünmüştür. Kruzenin bir yarısından curuf nümunesi elle ayırma yoluyla alınmıştır. Bu curuf nümunesini analiz etmeden önce yüzeyinde meydana gelmiş olan çok ince Cu-Fe alaşım tabakası temizlenmiştir. Bu ince tabakanın, curuf yüzeyinin fazlaca soğumasından meydana geldiği tahmin edilmektedir.

Mat fazı ise demir kruzeden tamamen ayrılmamıştır. Mat analiz nümunesi, matkapla talas alarak hazırlanmıştır.

Analize hazırlarken, curuf nümunesi çok sert olduğu için evvelâ bir kumaş parçası arasına konarak demir çekiçle kırılmıştır. Sonra bu curuf havanda -100 meş`e öğütülmüştür. Mat doğrudan doğruya havanda kırılmış ve orta bir dane iriliğine öğütülmüştür.

Başlangıçta, curuf nümunelerinin analiz için çözülmesinde problemle karşılaşılmalıdır. Buna sebep de eldeki curufu tamamen çözmede uygulanacak belli bir yöntem olmamasıdır. Dolayısıyla, çeşitli denemelerden sonra en uygun olarak aşağıdaki metod bulunmuştur:

İnce öğütülmüş her curuf nümunesinden birer gram kadar tartılarak 250 mililitrelilik teflon-plastik kaplara konmuş, her kabın içine 20 ml hidroflorik asit ve 3 ml nitrik asit ilâve edilmiştir. Sonra, buharlaşan silikon florürün uçmasına engel olmak için kapların ağzı sıkı bir şekilde kapanmıştır. Hiçbir ısıtma işlemi tatbik etmeden iki veya üç gün sonra curufun tamamen çözüldüğü görülmüştür. Bu derişik asitli eriyik, damıtık su ile 250 mililitreye seyreltilmiş ve içindeki Cu,  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$  ve Fe analiz edilmiştir. CaO ve S tesbiti yapılacak curuf nümuneleri bilinen kimyasal usüllerle çözümlere [15] analiz edilmiştir.

İkiyüzelli miligram olarak tartılan mat nümuneleri aynı metod ile, fakat birkaç dakika çok yavaş ısıttıktan sonra kolayca çözülmüştür. Elde edilen eriyikler 250 mililitreye seyreltilmiş ve, Cu ve Fe analizi yapılmıştır. Bir mat nümunesi bilinen usüllerle çözümlere kükürt oranı tesbit edil-

miştir.

Çabuk ve ekseriyetle güvenilir neticeler verdiği için curuf içindeki Cu, FeO ve SiO<sub>2</sub> ve, mat içindeki Cu ve Fe analizleri atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılmıştır. Curuf içindeki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO ve S, ve mat içindeki S ise standard yaş kimyasal usullerle [15] analiz edilmiştir.

### 3. SONUÇLAR:

#### 3.1. Borik Oksitin Tesiri

Şekil 2`de borik oksitsiz ve ortalama % 6.0 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilâve edildiği zaman curuftaki bakır miktarının zamana göre değişimi ve denge süresi görülmektedir. Ayrıca, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilâvesinin tesiri Tablo 2 ve Şekil 4`de topluca verilmiştir.

#### 3.2. Kolemanitin Tesiri

Şekil 3`de kolemanitsiz ve curufa ortalama % 6.2 kolemanit ilâve edildiği zaman % bakır-zaman münasebeti ve denge süresi görülmektedir. Ayrıca, kolemanit ilâvesinin tesiri Tablo 3 ve Şekil 5`de topluca verilmiştir.

### 4. YORUM VE SONUÇLAMA:

#### 4.1. Deney ve Analiz Güçlükleri

Deneyler esnasında bazı güçlüklerle karşılaşmıştır:

Bunlardan biri, ilk deneylerde fırın tüplerinin hava alması veya kruze içindeki curufun erirken çubuğa bulaşması neticesi kruzeye kaynaklı 3 mm çapındaki çubuğun kaynak yerine yakın kopması ve kruzenin tüpün soğuk kısmına düşmesiydi. Diğer bir problem de ilk deneylerde ergimiş curuf ve matın fırın tübü içine fışkırarak taşması ve tüpü bozmasıydı. Sıcaklık artışlarını devamlı bir şekilde ve yavaş tutmakla bu tip olaylar önlenebilmiştir. Bozulan deneyler ise tekrarlanmıştır.

Analizlerle ilgili en önemli problem curufların çözülmesiydi. Analiz kısmında değinildiği gibi curuf numunelerini hidroflorik asitle çözerken plâtin kruze yerine teflonplastik kaplar kullanarak bu mesele halledilmiştir. Fakat, bu güçlük dolayısıyla deneylere paralel olarak analizleri yapmak mümkün olmamıştır. Dolayısıyla, curufun silikaya doyup doymadığı deneyler esnasında öğrenilememiş, sadece curuf ve matın başlangıç analizine göre baget parçaları ilâve

**Tablo 2.  $B_2O_3$  ilâvesinin Curuf Bakır Yüzdesine Tesiri<sup>1)</sup>**

Curuf								Mat	
Deney No	Zaman saat	Cu %	$B_2O_3$ %	Fe %	$FeO^{2)}$ %	$SiO_2$ %	CaO %	Cu %	Fe %
1	1	0.52	0.00	43.0	55.2	34.4	4.70	20.5	51.0
2	2	0.46	0.00	35.2	45.3	35.5	- <sup>3)</sup>	17.8	53.0
3	3	0.70 <sup>4)</sup>	0.00	39.5	50.8	33.9	-	18.5	54.0
4	5	0.20	0.00	34.4	44.2	37.1	3.77	17.8	57.0
5	1	0.51	2.78	32.2	41.4	37.1	-	22.3	52.0
8	2	0.29	3.03	36.5	46.9	35.0	3.60	19.0	54.0
12	3	0.19	3.48	37.8	48.6	34.3	-	20.0	54.0
6	1	0.21	5.50	36.5	46.9	32.1	-	20.0	54.0
9	2	0.25	5.22	37.8	48.6	30.6	2.48	21.5	50.0
13	3	0.25	5.22	37.8	48.6	32.8	3.40	20.5	53.0
15	1	0.19	6.26	34.4	44.2	36.0	3.55	24.0	48.0
17	2	0.18	5.22	34.4	44.2	41.5	-	-	-
19	3	0.20	6.60	31.3	40.3	40.2	3.68	20.0	54.0
7	1	0.25	8.80	38.6	49.7	29.5	-	21.5	50.0
10	2	0.22	8.80	39.5	50.8	27.3	2.82	25.5	47.0
14	3	0.19	11.83	38.6	49.7	31.0	-	24.0	50.0
16	1	0.20	10.40	36.0	46.4	39.3	-	21.5	52.0
18	2	0.21	10.44	35.2	45.3	32.8	3.11	23.0	50.0
20	3	0.20	10.40	35.6	45.8	35.0	3.06	21.5	52.0

1) Bütün neticeler iki analizin ortalamasıdır.

2) Demirin hepsi  $FeO$  olarak hesaplandı.

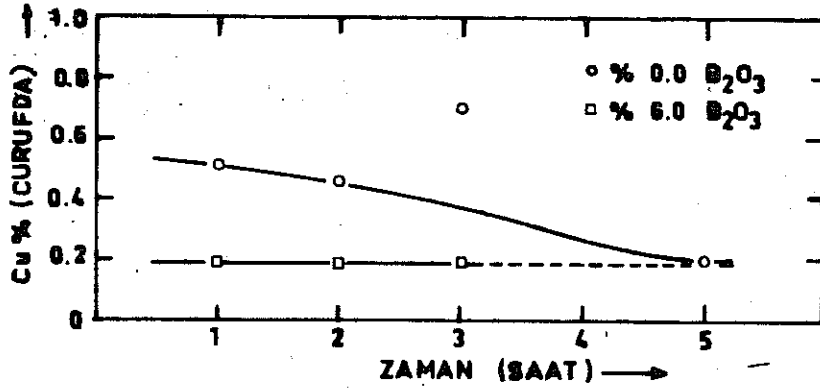
3) Yeterli nümune olmadığı için analiz edilmedi.

4) Bu deneyde fırına hava girmiş veya nümune alırken curufa mat karışmış olabilir.

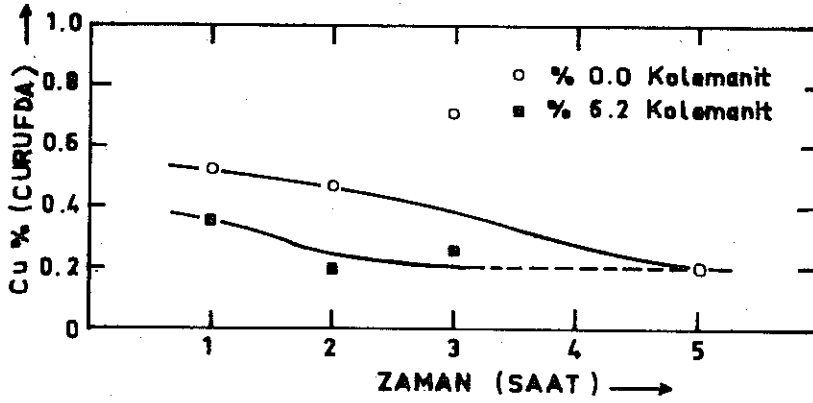
**Tablo 3. Kolemanit ilâvesinin Curuf Bakır Yüzdesine Tesiri**

Curuf								Mat	
Deney No	Zaman saat	Cu %	Kolemanit %	Fe %	FeO <sup>1)</sup> %	SiO <sub>2</sub> %	CaO <sup>2)</sup> %	Cu %	Fe %
21	1	0.19	3.70	34.4	44.2	39.3	5.17	21.5	50.0
24	2	0.17	5.05	34.4	44.2	39.9	- <sup>3)</sup>	22.3	50.0
27	3	0.21	4.60	36.0	46.4	35.2	4.39	22.3	50.0
22	1	0.36	5.82	30.9	39.7	39.3	5.56	21.5	50.0
25	2	0.20	5.82	34.4	44.2	37.1	4.98	22.3	48.0
28	3	0.25	6.90	34.4	44.2	37.1	-	20.5	53.0
23	1	0.15	12.70	31.3	40.3	36.0	6.15	-	-
26	2	0.30 <sup>4)</sup>	12.30	34.4	44.2	32.8	-	26.8	45.5
29	3	0.38 <sup>4)</sup>	12.20	31.3	40.3	33.6	-	20.5	50.0

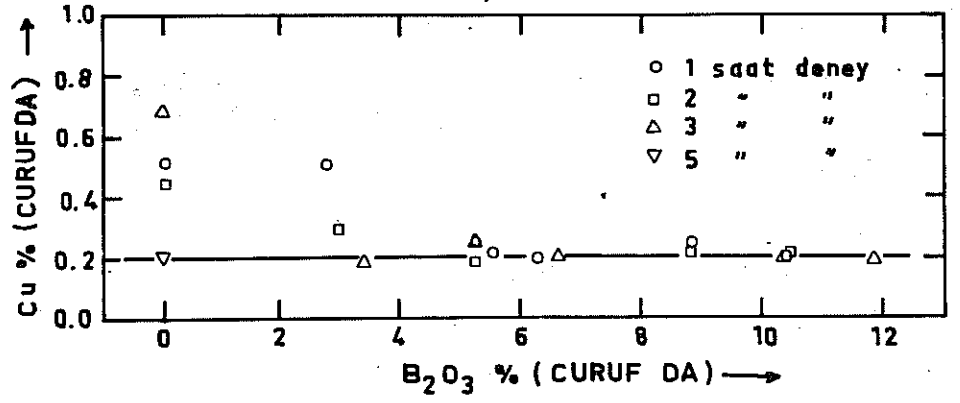
- 1) Demirin hepsi FeO olarak hesaplandı.
- 2) Kolemanit içindeki CaO yüzdesi de dahil.
- 3) Yeterli nümune olmadığı için analiz edilmedi.
- 4) Nümune hazırlarken mat karışmış olabilir.



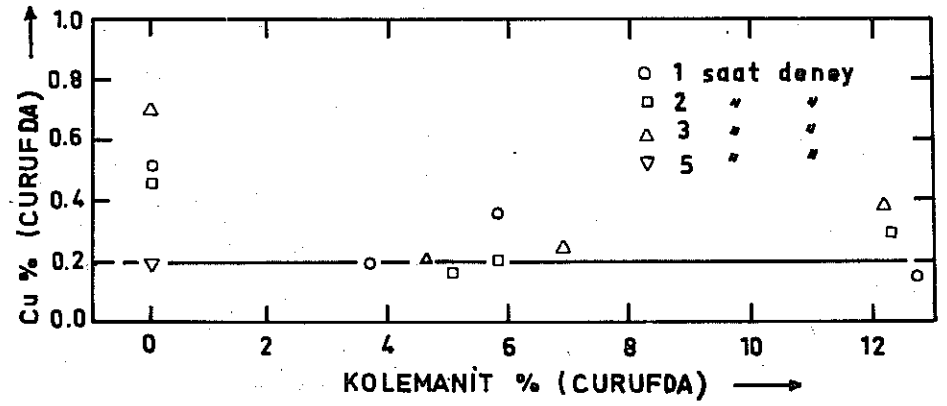
Şekil 2.  $B_2O_3$ 'siz ve ortalama % 6.0  $B_2O_3$  ilâve edildiği durumda curuf içindeki bakırın zamana göre değişimi.



Şekil 3. Kolemanitsiz ve ortalama % 6.2 Kolemanit ilâve edildiği durumda curuf içindeki bakırın zamana göre değişimi.



Şekil 4. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilâvesinin curuf içindeki bakır miktarına etkisi.



Şekil 5. K Colemanit ilâvesinin curuf içindeki bakır miktarına etkisi.

edilerek curuf içindeki silika miktarı % 36-44 arasında tutulmaya çalışılmıştır. Fakat, deneyler demir kruzelerde yapıldığı için bir miktar demir FeO olarak curufa karışmış ve oksijen basıncını sabitleştirmiştir. Bu FeO dolayısıyla SiO<sub>2</sub> miktarını her zaman istenilen değerde tutmak mümkün olmamış ve silika miktarları 'Sonuçlar' kısmında verildiği şekilde oluşmuştur. Tam olarak demir ve silikaya doymuş bir curuf elde etmek için silika kruzeler kullanmak ve içine demir çubuklar koymak gerekliydi. Fakat bu durumda oksijen potansiyelini kontrol etmek problem olacaktı. Böyle bir problemin doğması, demir kruzeler kullanarak Fe/FeO dengesini temin etmekle önlenmiştir.

#### 4.2. Sonuçların Geçerliliği

Deney analizlerinin geçerliliğini kontrol için 19 numaralı deneyde, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hariç, mevcut analizlere ek olarak Fe<sup>+++</sup>, S ve Zn analizleri yapılmıştır. Bu curuflarda % 39.2 FeO, % 1.13 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 0.0 Zn ve % 1.06 S bulunmuştur. Argon gazı çıkışında önemli miktarlarda çinko oksit toplanması da çinkonun 1250 °C'da tamamen uçtuğunu göstermektedir. Yazawa ve Kameda[16] 1250 °C'da ve aynı şartlarda %20 Cu ihtiva eden mat ile dengedeki demir-silikat curufları içinde % 1.0 S bulmuştur. 19 No'lu deneyde, master curuf analizlerindeki gibi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'i ortalama % 2 olarak alınca toplam curuf analiz yüzdesi % 94.0'e varmaktadır. % 6 eksiklik diğer empüritelerden ve toplam analiz hatalarından ileri gelmektedir. Aynı deneyde, mat içindeki çinko % 0.0 ve kükürt %18.5 olarak bulunmuştur. Toplam mat analizi ise % 92.5'e varmıştır. Burada, % 7.5 eksiklik mat içinde FeO halinde mevcut oksijenden ve SiO<sub>2</sub> gibi diğer empüritelerden ileri gelmektedir.

Deney bulgularının incelenmesinden anlaşılabileceği gibi curuf içindeki bakır miktarları % 0.15 ile % 0.70 arasında değişmektedir. Bu düşük bakır miktarları için Atomik Absorbsiyon Spektrometresinin hassasiyeti yüksektir. Dolayısıyla, eğer analizlerde 3 No'lu deneyde olduğu gibi anormal bakır miktarları çıkarsa bu ya süspende mat taneciklerinin curuf içinde mahfuz kalmasından, ya da nümune alırken mat fazının curufa karışmasındandır. Fakat, genellikle, curuf fazı matdan ayrılırken çok dikkat edilmiştir.



Şekil 2`de görüldüğü gibi, curufa borik oksit ilâve edilmeyen zaman bakır miktarı 5 saatte sabitleşmiştir. Bu da, mevcut şartlarda dengeye ortalama 5 saatte erişmenin mümkün olduğunu göstermektedir. Curufa ortalama % 6.0  $B_2O_3$  ilâve edildiği zaman ise (Şekil 2) denge bakır miktarı olan % 0.2`ye ortalama 1 saatte erişmenin mümkün olduğu görülmektedir. Aynı şekilde, curufa ortalama % 6.2 kolemanit ilâve edildiği zaman (Şekil 3) ortalama 1-1.5 saatte dengeye varılmaktadır.

On dokuz deneyin neticelerini gösteren Şekil 4, curuf bakır miktarının hem  $B_2O_3$ `e hem de zamana göre değişimini kapsamaktadır. Bu grafikde, bileşiminde % 0 ile 5 arasında  $B_2O_3$  olan curufu gözönüne alırsak denge bakır miktarına zamanla erişildiği fakat belli bir dağılım olduğu görülür. Borik oksit miktarı % 5`in üzerine çıkarıldığı zaman ise  $B_2O_3$  katkısının curuf bakır miktarına herhangi bir tesiri olmamakta ve % 0.2 Cu`da sabit kalmaktadır. Bu değere, curuf içinde % 5`den fazla  $B_2O_3$  olduğu zaman 1 saatte bile varılmakta ve bundan sonra zamanla değişmemektedir.

Kolemanit ilâvesinin curuf içindeki bakır miktarına tesirini gösteren Şekil 5 de  $B_2O_3$  ilâvesindeki (Şekil 4) benzerdir. Sadece, kolemanit ilâvesinde grafik noktaları daha fazla dağılım göstermektedir. Meselâ, Şekil 4`de % 8.8  $B_2O_3$  ilâve edildiği durumda bakır değerleri, Şekil 5`de ortalama % 12.4 kolemanit (% 8.2  $B_2O_3$ ) ilâvesine nazaran daha az dağılım göstermektedir. Daha evvel de belirtildiği gibi, nümune hazırlarken curufa mat karışması buna sebep olabilir.

Deney neticelerinden anlaşılacağı gibi, curuflara  $B_2O_3$  yerine kolemanit ilâve edildiği zaman CaO miktarında ortalama % 2`lik bir artış olmaktadır. Buna rağmen, curuf denge bakır miktarı gene % 0.2`de sabit kalmaktadır. Bu da, kolemanit içindeki kalsiyum oksitın bakır kayıplarını azaltmada herhangi bir rolü olmadığını göstermektedir.

% 0.2 bakır miktarının geçerliliğini göstermek için 'Giriş' kısmındaki prensipleri kullanarak yaklaşık bir hesap yapılabilir:

19 No`lu deney matında ortalama % 25  $Cu_2S$  ve % 37  $FeS$

olduğunu kabul edersak ideal solüsyon için  $a_{CuS} = N_{CuS} = 0.15$  ve  $a_{FeS} = N_{FeS} = 0.40$  olur. Ayrıca, yaklaşık % 40 olan silika yüzdesini ve, Schumann ve Ensio'nun [13]  $a_{FeO}$  ya karşı  $SiO_2$  grafiğini kullanarak  $a_{FeO} = 0.4$  bulunur. Dolayısıyla, 5 No'lu denklemden  $a_{Cu_2O} = 5.36 \times 10^{-5}$  olarak hesaplanır. Bu  $Cu_2O$  aktivitesini 7 No'lu denklemde kullanırsak curuf içindeki bakır yüzdesi 0.22 olarak elde edilir. Çeşitli varsayımlar gözönüne alınırsa bu değer in % 0.20 bakıra çok yakın olduğu açıktır. Dolayısıyla, deneylerle bulunan curuf bakır miktarının tamamen hakiki eriyikte olan bakıra tekabül ettiği söylenebilir.

#### 4.3. Sonuçlama

Bu araştırmada şu sonuçlar elde edilmiştir:

1) Deneylerde, curuf içindeki bakır miktarının ortalama % 0.5'den ortalama denge bakır miktarı olan % 0.2'ye düştüğü saptanmıştır.

2) Borik oksit veya kolemanit katmadan denge bakır miktarına ancak 5 saatte erişilmektedir.

3) % 5-6 borik oksit veya kolemanit ilâve edildiği zaman, denge bakır miktarına erişmek için 1 saat yeterli olmaktadır. Bu da borik oksit veya kolemanit katmakla denge durumuna çok daha hızlı erişmenin mümkün olduğunu göstermiştir.

4) Denge durumuna eriştikten sonra, borik oksit veya kolemanit katılan durumlarda, bakır miktarı ile zaman arasında belli bir bağlantı bulunmamakta, genellikle bakır miktarı zamanla değişmemektedir. Yani, bu katkılar mat ve curufun fiziksel ayırımını çabuklaştırmakta fakat curufun kimyasal özelliklerine tesir edip hakiki eriyikteki bakır kayıplarını düşürmemektedir.

5) Kolemanit ilâve edildiği durumda curuf içindeki kalsiyum oksidin ortalama % 2 artması denge bakır miktarına tesir etmemektedir.

6) Deneylerde elde edilen curuf içindeki % 0.2 denge bakır miktarının, yaklaşık teorik hesaplardan çıkan hakiki solüsyondaki bakır miktarı ile uyuşması sonucu deneysel miktarın hakiki solüsyondaki bakır olduğu kanısına varılmıştır.

7) Bu laboratuvar çalışmalarında, şarj malzemeleri er-

gidikten sonra kruze içinde % 12`den fazla  $B_2O_3$  ihtiva eden bir curuf meydana geldiği zaman deneyin başarısızlıkla neticelendiği görülmüştür. Yüzde 12`den fazla borik oksit ilâve edildiğinde yoğunluğu az ve akışkanlığı çok bir curuf meydana gelmekte ve ergimiş malzeme kruzeden dışarı taşarak fırını tahrip etmektedir. Dolayısıyla, curuf içinde % 12`den fazla borik oksit veya aynı miktarı veren kolemanit ile çalışmak mümkün değildir.

#### REFERANSLAR

- [1]. Bryk P., Ryselin J., Honkasalo J. ve Malmström R.: Flash Smelting Copper Concentrates, Journal of Metals 10 (1958) Nr. 6, S. 395/400 .
- [2]. Tsurumoto T.: Copper Smelting in the Converter, Journal of Metals 13 (1961) Nr. 11, S. 820/824 .
- [3]. Sehnálek F., Holéczy J. ve Schmiedl J.: Continuous Converting of Copper Mattes, Journal of Metals 16(1964) Nr.5, S. 416/420 .
- [4]. Worner H.K.: Continuous Smelting and Refining by the WORORA Process, Advances in Extractive Metallurgy, I.M.M. London (1968), S. 245/263 .
- [5]. Themelis N.J. et al.: The Noranda Process, Journal of Metals 24 (1972), Nr. 4, S. 25/32 .
- [6]. Evans G.L.: Copper in Smelting Furnace Slags, Min. Magazine 88 (1953), S. 9/16 .
- [7]. Ruddle R.W.: The Physical Chemistry of Copper Smelting, I.M.M. London (1953), S. 64/107 .
- [8]. Ruddle R.W., Taylor B. ve Bates A.P.: The Solubility of Copper in Iron Silicate Slags, Trans. Instn Min. Metall 75 (1966), S. 61/612 .
- [9]. Teguri J.M. ve Santander N.H.: The Solubility of Copper in Fayalite Slags at 1300 °C, Can. Metall. Q. 8 (1969), S. 167/171 .
- [10]. Richardson F.D. ve Billington J.C.: Copper and Silver in Silicate Slag, Trans. Instn Min. Metall. 65 (1956), S. 273/297 .
- [11]. Lumsden J.: Physical Chemistry of Process Metallurgy, Interscience P. (1961), S. 166/205.

olduğunu kabul edersek ideal solüsyon için  $a_{Cu_2S} = N_{Cu_2S} = 0.15$  ve  $a_{FeS} = N_{FeS} = 0.40$  olur. Ayrıca, yaklaşık % 40 olan silika yüzdesini ve, Schumann ve Ensio'nun [13]  $a_{FeO}$  ya karşı  $SiO_2$  grafiğini kullanarak  $a_{FeO} = 0.4$  bulunur. Dolayısıyla, 5 No'lu denklemden  $a_{Cu_2O} = 5.36 \times 10^{-5}$  olarak hesaplanır. Bu  $Cu_2O$  aktivitesini 7 No'lu denklemde kullanırsak curuf içindeki bakır yüzdesi 0.22 olarak elde edilir. Çeşitli varsayımlar gözönüne alınırsa bu değer % 0.20 bakıra çok yakın olduğu açıktır. Dolayısıyla, deneylerle bulunan curuf bakır miktarının tamamen hakiki eriyikte olan bakıra tekâbül ettiği söylenebilir.

#### 4.3. Sonuçlama

Bu araştırmada şu sonuçlar elde edilmiştir:

- 1) Deneylerde, curuf içindeki bakır miktarının ortalama % 0.5'den ortalama denge bakır miktarı olan % 0.2'ye düştüğü saptanmıştır.
- 2) Borik oksit veya kolemanit katmadan denge bakır miktarına ancak 5 saatte erişilmektedir.
- 3) % 5-6 borik oksit veya kolemanit ilâve edildiği zaman, denge bakır miktarına erişmek için 1 saat yeterli olmaktadır. Bu da borik oksit veya kolemanit katmakla denge durumuna çok daha hızlı erişimin mümkün olduğunu göstermiştir.
- 4) Denge durumuna eriştikten sonra, borik oksit veya kolemanit katılan durumlarda, bakır miktarı ile zaman arasında belli bir bağlantı bulunmamakta, genellikle bakır miktarı zamanla değişmemektedir. Yani, bu katkılar mat ve curufun fiziksel ayırımını çabuklaştırmakta fakat curufun kimyasal özelliklerine tesir edip hakiki eriyikteki bakır kayıplarını düşürmemektedir.
- 5) Kolemanit ilâve edildiği durumda curuf içindeki kalsiyum oksidin ortalama % 2 artması denge bakır miktarına tesir etmemektedir.
- 6) Deneylerde elde edilen curuf içindeki % 0.2 denge bakır miktarının, yaklaşık teorik hesaplardan çıkan hakiki solüsyondaki bakır miktarı ile uyuması sonucu deneysel miktarın hakiki solüsyondaki bakır olduğu kanısına varılmıştır.
- 7) Bu laboratuvar çalışmalarında, garj malzemeleri er-

gidikten sonra kruze içinde % 12`den fazla  $B_2O_3$  ihtiva eden bir curuf meydana geldiği zaman deneyin başarısızlıkla neticelendiği görülmüştür. Yüzde 12`den fazla borik oksit ilâve edildiğinde yoğunluğu az ve akışkanlığı çok bir curuf meydana gelmekte ve ergimiş malzeme kruzeden dışarı taşarak fırını tahrip etmektedir. Dolayısıyla, curuf içinde % 12`den fazla borik oksit veya aynı miktarı veren kolemanit ile çalışmak mümkün değildir.

#### REFERANSLAR

- [1]. Bryk P., Ryselin J., Honkasalo J. ve Malmström R.: Flash Smelting Copper Concentrates, Journal of Metals 10 (1958) Nr. 6, S. 395/400 .
- [2]. Tsurumoto T.: Copper Smelting in the Converter, Journal of Metals 13 (1961) Nr. 11, S. 820/824 .
- [3]. Šohnálek F., Holéczy J. ve Schmiedl J.: Continuous Converting of Copper Mattes, Journal of Metals 16(1964) Nr.5, S. 416/420 .
- [4]. Worner H.K.: Continuous Smelting and Refining by the WORCRA Process, Advances in Extractive Metallurgy, I.M.M. London (1968), S. 245/263 .
- [5]. Themelis N.J. et al.: The Noranda Process, Journal of Metals 24 (1972), Nr. 4, S. 25/32 .
- [6]. Evans G.L.: Copper in Smelting Furnace Slags, Min. Magazine 88 (1953), S. 9/16 .
- [7]. Ruddle R.W.: The Physical Chemistry of Copper Smelting, I.M.M. London (1953), S. 64/107 .
- [8]. Ruddle R.W., Taylor B. ve Bates A.P.: The Solubility of Copper in Iron Silicate Slags, Trans. Instn Min. Metall 75 (1966), S. 61/612 .
- [9]. Teguri J.M. ve Santander N.H.: The Solubility of Copper in Fayalite Slags at 1300 °C, Can. Metall. Q. 8 (1969), S. 167/171 .
- [10]. Richardson F.D. ve Billington J.C.: Copper and Silver in Silicate Slag, Trans. Instn Min. Metall. 65 (1956), S. 273/297 .
- [11]. Lumsden J.: Physical Chemistry of Process Metallurgy, Interscience P. (1961), S. 166/205.

- [12]. Krivsky W.A. ve Schuhmann R. Jr.: Thermodynamics of the Cu-Fe-S System at Matte Smelting Temperatures, Trans. Am. Inst. Min. Engrs 209 (1957), S. 981/988 .
- [13]. Schuhmann R. Jr. ve Ensio P.J.: Thermodynamics of Iron Silicate Slags-Slags Saturated with Gamma Iron, Trans. Am. Inst. Min. Engrs 191 (1951), S. 401/411 .
- [14]. Kirk - Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology-2nd Edition, Interscience P. (1964), S. 609/612 .
- [15]. Vogel A.I.: Quantitative Inorganic Analysis-3rd Edition Longmans (1961), S. 350/467 .
- [16]. Yazawa A. ve Kameda M.: Fundamental Studies on Copper Smelting II - Solubilities of Constituents of Matte in Slag, Technical Report of the Tohoku University 19 (1954), S. 1/22 .
-



## T A R T I Ş M A

### A.F.ÇAKIR :

Curuf içindeki bakırın % 0,6 civarından % 0,2 ye düşürülebilmesi için %6 lık kolemanit ilâvesi gerekmektedir. Bu açıdan kolemanit ilâvesinin ekonomisi incelenmiş midir?

### CEVAP :

Kolemanit ilâvesinin ekonomisi bu araştırmanın kapsamı dışındadır. Fakat tabii ki incelenmelidir. Senede tonlarca curuf içindeki bakır miktarını azaltmak için flotasyona tabi tutulduğu ve %0,1 lik bir curuf içindeki bakır azaltmasının bile mühim olduğu bir durumda memleketimiz için ekonomik olabilir.

### F.DİKEÇ :

- 1- Reverberde uygulaması yapılmış mıdır?
- 2- Kolemanit veya  $B_2O_3$  bir başka katkı maddesi yerine ikâme olarak mı düşünülmeli yoksa normal bileşimli curufa katkı olarak etkilerinin ne olacağı mı araştırılmıştır?

### CEVAP :

- 1- Reverberde uygulaması henüz yapılmamıştır. İleride ODTÜ de bir pilot tesiste böyle bir uygulama düşünülmektedir.
- 2- Kolemanit veya  $B_2O_3$  ün nominal bileşimli curufa katkı olarak etkilerinin ne olacağı araştırılmıştır. Bir başka katkı maddesi yerine ikâme olarak düşünülmemiştir.

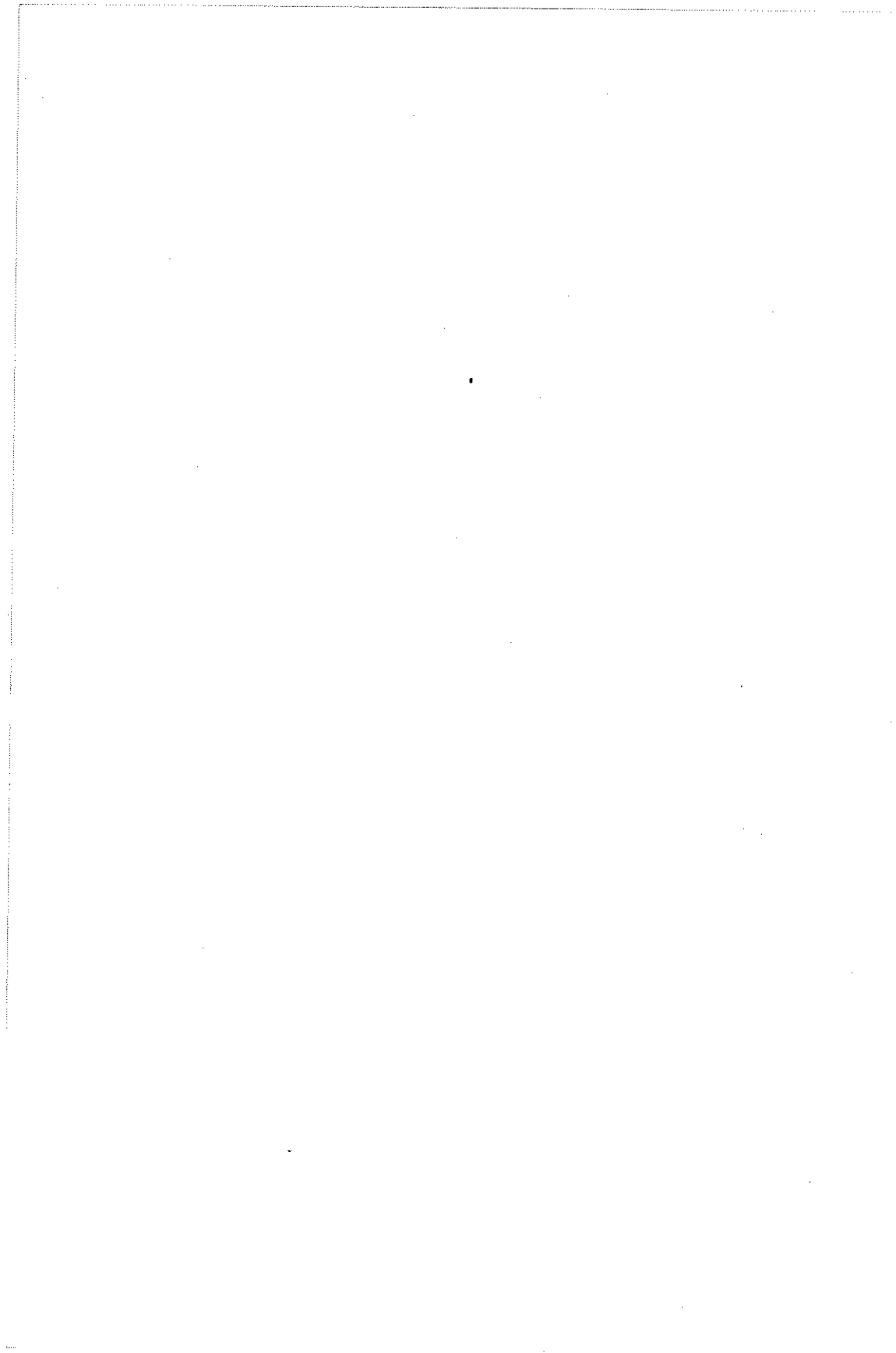
### Y.ATALAY :

Bor mineralinin bakırın özelliklerine etkisi incelenmiş midir ve nedir?

### CEVAP :

Bor mineralinin bakırın özelliklerine etkisi bu araştırmada incelenmemiştir. Fakat bakır matı içine  $B_2O_3$  ün çok az miktarda geçeceği; dolayısıyla konverterde matdan bakır yapılırken blister bakıra çok az, Boron olarak geçeceği ve bakırın fiziksel özelliklerine fazla tesir etmeyeceği tahmin edilmektedir.





**SAF DEMİR KRİSTALİ MÖSSBAUER SPEKTRUMUNDA  
NÜKLEER ZEEMAN ÇİZGİLERİNİN İZAFİ ŞİDDETLERİNİN TAYİNİ**

**Mehmet AYDIN**

O.D.T.Ü. Metalurji Mühendisliği Bölümü, Ankara

**ÖZET**

Bir  $^{57}\text{Fe}$  çekirdeğinin magnetik dipol momenti  $\mu$  ile çekirdeğin ait olduğu demir kristalinin H iç magnetik alanı arasındaki interaksion sonucu çekirdeğin enerji seviyesinde yarılmalar meydana gelir. Bu çalışmada, çekirdeğin taban enerji seviyesi ile 14,4 keV'lik birinci uyarılmış enerji seviyesi arasında mümkün olan  $\gamma$ -ışını tranzisyonları incelenmiş ve iterasyon tekniği kullanılarak, farklı kalınlıklarda iki ayrı saf ince demir levha için oda sıcaklığında elde edilen Mössbauer diagramındaki nükleer Zeeman çizgilerinin izafi şiddetleri tayin edilmiştir.

**1. GİRİŞ:**

Nükleer Zeeman olayı, Mössbauer olayının keşfedilmesinden [1,2] sonra ilk defa denel olarak Pound ve Rebka [3] tarafından gözlenmiştir. Daha sonra Pasquali et al. [4] ve Hanna et al. [5] olayı daha geniş bir şekilde etüt etmişlerdir.

Magnetik  $^{57}\text{Fe}$  ihtiva eden her demir bileşiminde nükleer Zeeman olayını gözlemek mümkündür. Çizgilerin herbirinin izafi şiddeti, çekirdek magnetik dipol momentlerinin doğrultularının kristal içinde nasıl bir dağılım gösterdiklerine bağlı olduğu için, saf olmayan demir kristalleri ve demir alaşımlarına ait Mössbauer spektrumları, bir saf demir kristaline ait spektruma göre, yarılmaların adedi, yeri ve şiddetleri yönünden farklılıklar göstermektedir.

Bu çalışmada, nükleer Zeeman çizgilerinin izafi şiddetlerinin farklı oluş nedeni incelenmiş ve 0.001'' ve 0.00025'' kalınlıklarındaki ince

levha şeklindeki saf demir kristallerinin oda sıcaklığında verdiği Mössbauer spektrumundaki çizgilerin izafi şiddetleri iterasyon tekniği yardımıyla tayin edilmiştir.

## 2. NÜKLEER ZEEMAN EĞİLİMİ:

Bir kristal içinde çekirdeklerle atomların elektronları arasındaki interaksionlara "hyperfine" interaksionlar denir. Bunların şiddeti büyük ölçüde atomun elektronik, kimyasal ve magnetik durumuna bağlıdır ve Mössbauer spektrumundaki Zeeman çizgilerinin sayısı da genel olarak çekirdeğin taban seviyesinin ve uyarılmış seviyenin açısal momentumlarının bir fonksiyonudur.

Nükleer magnetik dipol momenti  $\mu$  ve çekirdek spin'i I olan bir Mössbauer atomu bir H magnetik alan içinde bulunduğunda çekirdeğin enerji seviyesi yarılmalara uğrar. Böylece meydana gelen yeni seviyelerin herbirinin enerjisi [6],

$$E_m = -\mu H \frac{m_l}{I} = -g \mu_0 H m_l \quad \dots \dots \dots (1)$$

ifadesi ile verilir. Burada g'ye, nükleer g-faktörü denir ve  $\mu_0$  da nükleer magneton'dur.  $m_l$  çekirdeğin magnetik quant sayısıdır ve

$$m_l = I, I-1, I-2, \dots, 0, \dots, -I \quad \dots \dots \dots (2)$$

gibi değerler alır. Denklem (2) gereğince çekirdeğin enerjisi, eşit aralıklarla,  $2I+1$  adet alt enerji seviyesine ayrılır. Bu yeni enerji seviyeleri arasındaki fark

$$\Delta E = - \frac{\mu H}{I} \dots \dots \dots (3)$$

dır.

Mössbauer olayı, genellikle hfs gösteren çekirdek enerji seviyeleri arasındaki  $\gamma$ -ışını tranzisyonları sonucu meydana gelir. Buna göre ikinci çekirdek enerji seviyesini gözönüne alacak olursak, bu enerji seviyesi için  $\mu$  ve  $I$  nın değerleri farklı olacağından enerji yarılmaları arasındaki fark da farklı olacaktır.

Soğurucu madde olarak ince levha halinde saf demir kristalini göz önüne alalım. Bir  $^{57}\text{Fe}$  çekirdeğinin, çekirdek spin'i  $I_g = \frac{1}{2}$  olan taban enerji seviyesi ile, gene çekirdek spin'i  $I_e = \frac{3}{2}$  olan birinci uyarılmış enerji seviyesi arasındaki  $\gamma$ -ışınları tranzisyonu sonucu Mössbauer olayı meydana gelmektedir. Eğer  $H=0$  olsaydı (örneğin paslanmaz çelik'de olduğu gibi), bu gamma ışınlarının enerjileri 14,4 keV olurdu ve Mössbauer spektrumunda tek bir Lorentz çizgisi elde edilirdi. Fakat, saf demir kristali halinde  $^{57}\text{Fe}$  çekirdeklerinin herbiri kendilerini kuvvetli bir  $H$  iç magnetik alanı içinde bulduklarından, çekirdek taban enerji seviyesi, yukarıda belirtildiği üzere 2 yarılmaya ve birinci uyarılmış enerji seviyesi de 4 yarılmaya uğrar. Bu durumda, Mössbauer spektrumunda 1'den fazla Lorentz çizgisi elde edileceği açıktır. Burada mümkün olan  $\gamma$ -ışını tranzisyonlarının sayısı

$$m_l = 0, \pm 1$$

Pauli prensibine göre bulunur. Şekil (1)'de açıkça görüldüğü üzere bu sayı 6'dır ve bunun sonucu olarak Mössbauer diagramında, "Nükleer Zeeman çizgileri" adı verilen 6 Lorentz çizgisi elde edilir. Bu çizgilerin enerjileri,

$$E_1 = E_0 - \frac{3}{2} \frac{\mu_e^H}{I_e} - \frac{1}{2} \frac{\mu_g^H}{I_g}$$

$$E_2 = E_0 - \frac{1}{2} \frac{\mu_e^H}{I_e} - \frac{1}{2} \frac{\mu_g^H}{I_g}$$

$$E_3 = E_0 + \frac{1}{2} \frac{\mu_e^H}{I_e} - \frac{1}{2} \frac{\mu_g^H}{I_g}$$

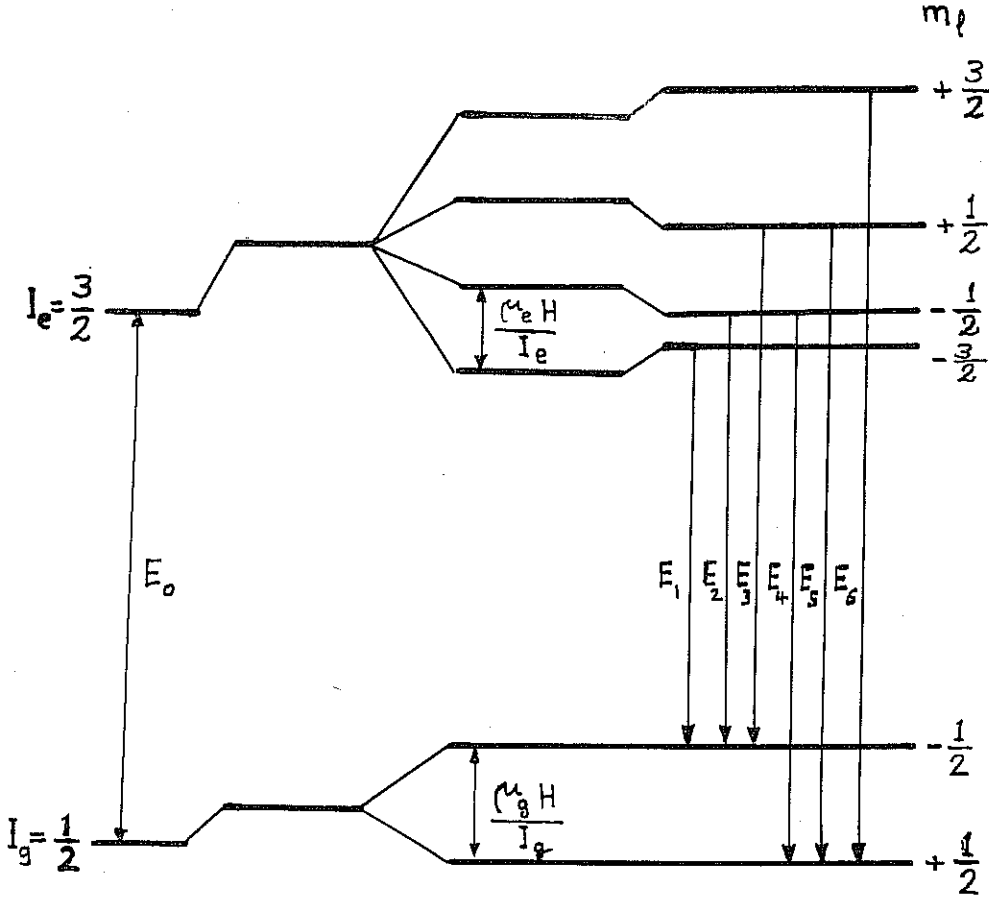
$$E_4 = E_0 - \frac{1}{2} \frac{\mu_e^H}{I_e} + \frac{1}{2} \frac{\mu_g^H}{I_g}$$

$$E_5 = E_0 + \frac{1}{2} \frac{\mu_e^H}{I_e} + \frac{1}{2} \frac{\mu_g^H}{I_g}$$

$$E_6 = E_0 + \frac{3}{2} \frac{\mu_e^H}{I_e} + \frac{1}{2} \frac{\mu_g^H}{I_g}$$

denklemleri ile verilir. Bu denklemler Zeeman çizgilerinin enerjilerinin  $E_0$ 'a göre simetrik olduklarını göstermekte, fakat bunların şiddetlerini vermemektedirler.

İnce levha şeklindeki saf demir kristalinin oda sıcaklığındaki Mössbauer diagramında, Zeeman çizgilerinin herbiri bir Lorentz eğrisi olarak gözönüne alınabilir ve çizgilerin şiddeti, ait olduğu eğrinin altında kalan alanla orantılıdır. Her demir kristal için farklı şiddetlerde spektrum elde edilmesinin nedeni, Zeeman çizgilerinin izafi transmisyon şiddetlerinin, kristal içindeki H magnetik alan doğrultusu ile kristalden çıkan  $\gamma$ -ışınlarının doğrultuları arasındaki  $\theta$  açısına bağlı olmasıdır. Kaynak kristalde veya soğurucu kristalde H magnetik alan doğrultusunda değişiklik meydana getirecek her işlem, spektrum çizgilerinin şiddetlerinde değişik bir dağılım meydana getirir.



Şekil 1.  $^{57}\text{Fe}$  çekirdeği için taban ve birinci uyarılmış çekirdek enerji seviyelerinin magnetik yarilmaları ve Mössbauer spektrumunu oluşturan  $\gamma$ -ışın transizyonları.

Zeeman çizgilerinin transmisyon şiddetlerinin mümkün olan her transizyon için  $\theta$  ya göre bağıllığı aşağıdaki denklemlerle verilmiştir [7]:

$$A(\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2) = 3/4 (1 + \cos^2 \theta)$$

$$A(\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2) = \sin^2 \theta$$

$$A(\mp 1/2 \rightarrow \pm 1/2) = 1/4 (1 + \cos^2 \theta)$$

Burada A normalize edilmiş çizgi şiddetini ifade etmektedir.  $\theta$  nın bazı özel değerleri için çizgilerin izafi şiddetleri hesaplanmıştır. Örneğin, H magnetik alan doğrultusunun,  $\gamma$ -ışınları transmisyon doğrultusuna dik olması ( $\theta = 90^\circ$ ) halinde çizgilerin izafi şiddetleri 3:4:1:1:4:3, aynı doğrultuda olması ( $\theta = 0^\circ$ ) halinde 3:0:1:1:0:3 dir. Kristal içindeki magnetik domain'lerin gelişigüzel yönelmeleri halinde ise izafi transmisyon şiddetleri arasındaki oran 3:2:1:1:2:3 olarak bulunmuştur.

### 3. DENEYSEL İŞLEMLER VE TEKNİK:

#### 3.1. Kaynak ve Soğurucular

Bu çalışmada, 0.00025'' kalınlığında saf bakır kristali içine difüze edilmiş 2 m.c. şiddetinde radyoaktif  $^{57}\text{Co}$  kaynağı ve soğurucu olarak da, piyasadan<sup>1)</sup> temin edilen 0.001'' ve 0.00025'' kalınlıklarında 2 x 2 cm'lik ince levhalar halinde saf demir kristalleri kullanılmıştır.

#### 3.2. Alet

"Mössbauer Olayı Analizörü" adı verilen bir alet yardımıyla soğurucunun kaynağa göre ileri-geri hareket etmesi sağlanmıştır. Analizörün hız kalibrasyonundaki duyarlık 0 ile 15 mm/sn hızlar arasında  $\pm \% 1$  mertebesinde dir.

Dedektör olarak, içinde 1 atmosfer basınçta xenon-metan karışımı gaz bulunan bir orantılı sayaç kullanılmıştır.

---

<sup>1)</sup> Nuclear Science and Engineering Corporation.

Elektronik sayma ünitesi, ilci amplifikatör, bir puls yüksekliği analizörü, bir sayaç ve bir yüksek gerilim güç kaynağından ibarettir.

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR:

Soğurucu, kaynağa göre  $v$  izafi hızı ile hareket ettiğinde sayaçta saniyede elde edilen sayma sayısını  $n_v$  ve izafi hızın  $v=\infty$  değeri için sayaçtaki sayma sayısını  $n_{v\infty}$  ile gösterelim.  $n_B$  tabii fon (background)'u göstermek üzere,

$$N_v = \frac{n_v - n_B}{n_{v\infty} - n_B} \dots \dots \dots (4)$$

bağıntısı deneysel izafi transmisyon şiddetini verir. Aynı  $v$  değeri için teorik izafi transmisyon şiddeti hesapla bulunabilir [8]. Bu sayıyı  $P_v$  ile gösterirsek,

$$P_v = 1 - \frac{f}{\pi} \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} \frac{\exp \left[ - \sum_{i=1}^6 \frac{T_i}{(x+a_i)^2 + 1} \right]}{(x+b)^2 + 1} dx \dots \dots (5)$$

dır. Burada  $a_i$ , Mössbauer diagramında Zeeman çizgilerinin yerlerini belirleyen ve denel olarak bulunan parametrelerdir.  $T_i$  ise her çizgi için "etkin kalınlık"dır ve  $T_i = k n_i$  denklemi ile verilir. Burada  $k$  bir sabitedir ve  $n_i$  de, soğurucu içinde birim hacimde bulunan ve  $i$ 'inci Zeeman çizgisini oluşturan  $^{57}\text{Fe}$  atomlarının sayısıdır. Ayrıca, bu çizgi için rezonans absorpsiyon şiddeti  $N_i$  ile gösterilmektedir.

##### 4.1. Zeeman Çizgilerinin İzafi Transmisyon Şiddetleri

0.001" kalınlığındaki ince saf demir levha için oda sıcaklığında alınan Mössbauer data'sı aşağıda, Tablo I'de verilmiştir. Bu veriler ve



TABLE I

$v$ mm/sm	$n_v$ sayma/sm (+)	$\frac{n_v - n_B}{n_{v=0} - n_B}$ (+)	$n_v$ sayma/sm (-)	$\frac{n_v - n_B}{n_{v=0} - n_B}$ (-)
0.00	71.59	0.9527	71.95	0.9592
0.20	71.63	0.9534	72.39	0.9672
0.40	70.34	0.9300	72.43	0.9679
0.50	67.86	0.8851	71.76	0.9557
0.60	65.13	0.8356	71.98	0.9597
0.70	66.20	0.8550	72.78	0.9742
0.80	70.60	0.9347	70.11	0.9259
1.00	71.64	0.9536	66.67	0.8635
1.10	72.75	0.9737	65.67	0.8454
1.20	71.71	0.9548	69.35	0.9121
1.30	72.96	0.9775	71.42	0.9496
1.60	75.76	1.0282	72.64	0.9717
2.00	72.77	0.9740	72.97	0.9777
2.20	72.16	0.9630	73.34	0.9844
2.50	71.09	0.9436	73.63	0.9896
2.60	68.58	0.8981	73.17	0.9813
2.70	64.38	0.8221	73.25	0.9827
2.80	60.68	0.7550	73.89	0.9943
2.90	61.94	0.7778	72.90	0.9764
3.00	67.69	0.8820	69.84	0.9210
3.20	73.30	0.9836	61.85	0.7762
3.30	72.50	0.9692	60.69	0.7552
3.40	73.43	0.9860	64.93	0.8320
3.80	72.93	0.9769	71.85	0.9674
4.00	74.67	1.0085	74.40	1.0050
4.30	73.44	0.9862	74.26	1.0000
4.60	73.19	0.9817	75.11	1.0164
4.80	70.10	0.9257	74.87	1.0121
4.90	64.81	0.8298	74.61	1.0074
5.00	60.77	0.7567	73.46	0.9865
5.10	61.94	0.7778	73.44	0.9860
5.30	72.38	0.9670	68.28	0.8927
5.40	72.04	0.9608	62.60	0.7898
5.50	73.06	0.9793	62.03	0.7795
5.75	75.09	1.0161	70.64	0.9355
6.00	73.71	0.9911	73.53	0.9878
6.50	75.66	1.0264	76.26	1.0373
7.00	76.01	1.0327	77.41	1.0581

Denklem (4) yardımıyla Mössbauer diagramını çizebilmek için  $n_B$  nin değerini bulmak gerekmektedir. Bunun için önce, Tablo II'de özet olarak görüldüğü gibi, iterasyon tekniği kullanılarak ve  $n_1=0$ 'dan başlayarak her  $n_B$  için  $N_i$ 'lerin ve  $T_i$ 'lerin değerleri bulunur. Her  $T_i$  değerine bir  $n_i$  tekabül ettiğinden, saf natürel demir için rezonant yoğunluğun  $n = 1,82 \times 10^{21}$  atom/cm<sup>3</sup> olduğu gerçeği de gözönüne alınarak,

$$\sum_{i=1}^6 n_i = 1,82 \times 10^{21}$$

bağıntısı gerçekleşinceye kadar bu işleme devam edilir. Yukarıdaki tabloda açıkça görüldüğü gibi,  $n_B=19$  sayma/sn değeri için bu bağıntı gerçekleşmektedir ve sonuç olarak  $N_i$ 'lerin ve  $T_i$ 'lerin gerçek değerleri bulunmuş olmaktadır.

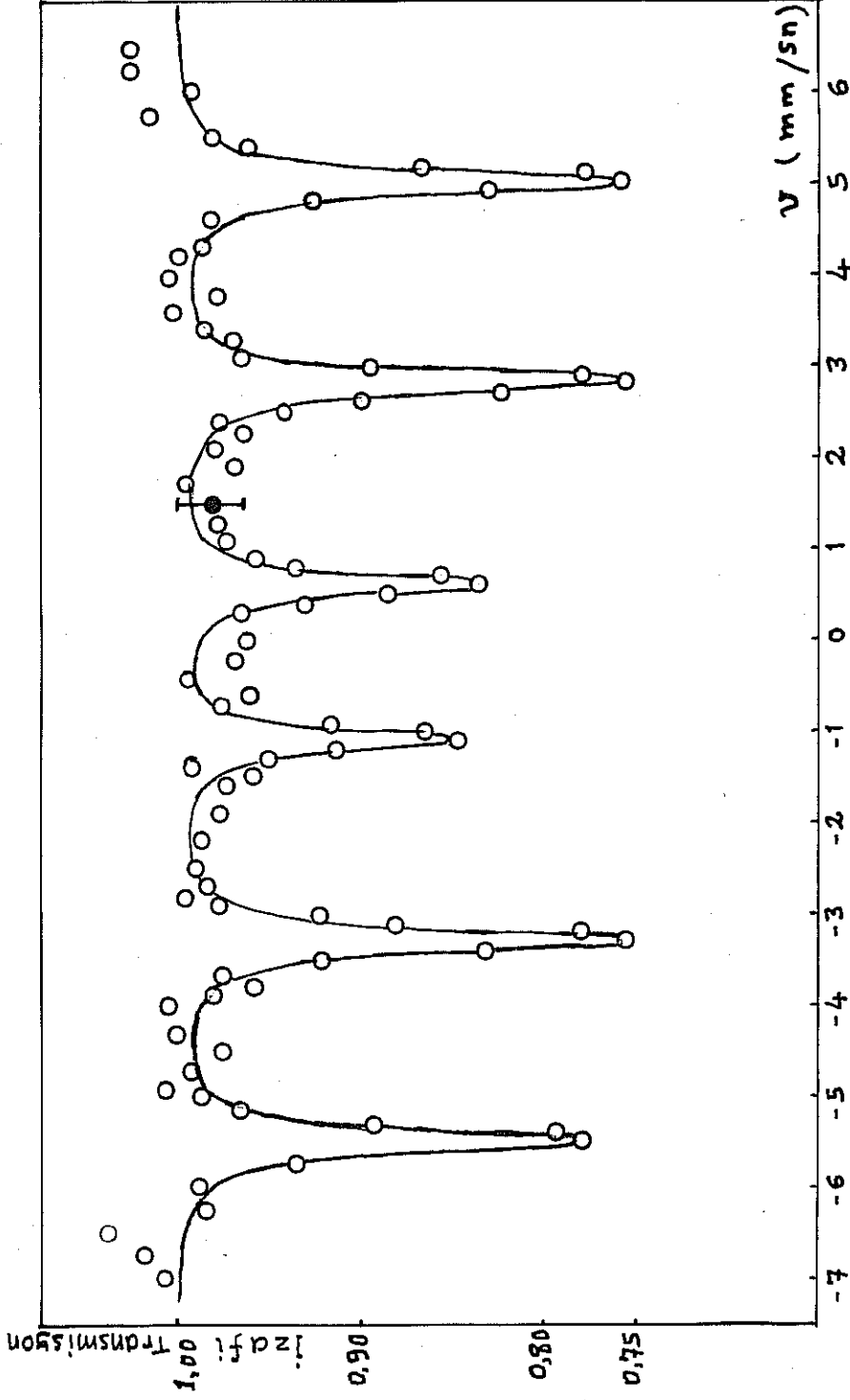
$n_B=19$  sayma/sn değeri denklem (4)'de yerine konularak, 0.001" lik saf demir soğurucu için, Şekil (2)'de görülen Mössbauer diagramı çizilmiştir. Tablo II'de, altı çizili olarak verilen gerçek  $T_i$  değerleri de denklem (5)'de yerine konularak, aynı şekil üzerinde görüldüğü gibi, deneysel Mössbauer diagramına en iyi uyan eğri çizilmiş olur.

Bu deneyde, nükleer Zeeman çizgilerinin izafi transmisyon şiddetleri,  $n_1/n = 0,17 \pm \% 6$ ,  $n_2/n = 0,20 \pm \% 5$ ,  $n_3/n = 0,11 \pm \% 7$ ,  $n_4/n = 0,12 \pm \% 7$ ,  $n_5/n = 0,20 \pm \% 5$ , ve  $n_6/n = 0,20 \pm \% 5$  olarak hesaplanmıştır. Bu da, çizgilerin şiddetleri arasında yaklaşık olarak 3 : 3 : 2 : 2 : 3 : 3 şeklinde bir dağılım olduğunu göstermektedir.

0.00025" kalınlığındaki saf demir levha için oda sıcaklığında elde edilen Mössbauer diagramında, çizgilerin izafi transmisyon şiddetleri arasında, 6 : 6 : 1 : 1 : 6 : 6 şeklinde bir dağılım olduğu görülmüştür.

TABLE II

$n_B$	$N_1$	$N_2$	$N_3$	$N_4$	$N_5$	$N_6$	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$	$T_6$	$n_1 \times 10^{-21}$	$n_2 \times 10^{-21}$	$n_3 \times 10^{-21}$	$n_4 \times 10^{-21}$	$n_5 \times 10^{-21}$	$n_6 \times 10^{-21}$
00	0.835	0.817	0.895	0.877	0.817	0.819	0.570	0.650	0.375	0.400	0.655	0.650	0.213	0.243	0.140	0.149	0.245	0.243
02	0.831	0.812	0.881	0.874	0.812	0.813	0.592	0.677	0.387	0.415	0.677	0.672	0.221	0.253	0.145	0.155	0.253	0.251
04	0.826	0.807	0.878	0.870	0.807	0.808	0.614	0.702	0.399	0.429	0.702	0.697	0.230	0.263	0.149	0.160	0.263	0.261
06	0.821	0.801	0.874	0.867	0.801	0.803	0.637	0.729	0.413	0.443	0.730	0.723	0.238	0.273	0.154	0.166	0.273	0.271
08	0.816	0.795	0.871	0.862	0.795	0.797	0.661	0.758	0.428	0.460	0.758	0.752	0.247	0.284	0.160	0.172	0.284	0.281
10	0.810	0.789	0.867	0.858	0.789	0.790	0.688	0.790	0.443	0.478	0.790	0.783	0.257	0.296	0.166	0.179	0.296	0.293
12	0.804	0.782	0.862	0.854	0.782	0.784	0.718	0.825	0.460	0.496	0.825	0.818	0.269	0.309	0.172	0.185	0.309	0.306
14	0.797	0.775	0.858	0.849	0.775	0.776	0.749	0.863	0.479	0.514	0.863	0.855	0.280	0.323	0.179	0.192	0.323	0.320
16	0.790	0.767	0.853	0.844	0.767	0.770	0.784	0.905	0.498	0.538	0.905	0.897	0.293	0.339	0.186	0.201	0.339	0.336
18	0.783	0.759	0.848	0.838	0.759	0.761	0.821	0.950	0.520	0.561	0.951	0.942	0.307	0.356	0.194	0.210	0.356	0.353
20	0.775	0.750	0.842	0.832	0.750	0.752	0.863	1.000	0.544	0.588	1.002	0.992	0.323	0.374	0.203	0.220	0.375	0.371
22	0.766	0.741	0.836	0.826	0.740	0.742	0.910	1.058	0.570	0.615	1.060	1.049	0.341	0.396	0.213	0.230	0.397	0.393
24	0.779	0.755	0.845	0.835	0.755	0.756	0.842	0.975	0.533	0.574	0.976	0.967	0.315	0.365	0.199	0.215	0.365	0.362
26																		
28																		
30																		
32																		
34																		
36																		
38																		
40																		
42																		
44																		
46																		
48																		
50																		
52																		
54																		
56																		
58																		
60																		
62																		
64																		
66																		
68																		
70																		
72																		
74																		
76																		
78																		
80																		
82																		
84																		
86																		
88																		
90																		
92																		
94																		
96																		
98																		
100																		



Şekil 2. 0.001" kalınlığındaki saf demir levha için oda sıcaklığında Mössbauer spektrumu

Teşekkür: Deneysel verilerin alınmasında ve komputer çalışmalarındaki yardımları için Sayın Mevlüt Yılmaz'a teşekkür ederim.

#### REFERANSLAR

- [ 1 ]. Mössbauer, R.L., Z. Phys., 151, 124 (1958); Naturwissenschaften, 45, 538 (1958).
- [ 2 ]. Mössbauer, R.L., Z. Naturforsch., 14a, 211 (1959).
- [ 3 ]. Pound, R.V. and Rebka, G.A., Phys. Rev. Letters, 3, 439 (1959 a); Phys. Rev. Letters, 3, 554 (1959 b); Phys. Rev. Letters, 4, 274 (1960 a); Phys. Rev. Letters, 4, 337 (1960 b); Phys. Rev. Letters, 4, 397 (1960 c).
- [ 4 ]. Pasquali, G., Frauenfelder, H., Marquies, S. and Peacock, R.N., Phys. Rev. Letters, 4, 71 (1960).
- [ 5 ]. Hanna, S.S., Heberle, J., Littlejohn, C., Perlow, G.J., Preston, R.S. and Vincent, D.H., Phys. Rev. Letters, 4, 28 (1960 a); Phys. Rev. Letters, 4, 177 (1960 b).
- [ 6 ]. Wertheim, G.K., Mössbauer Effect, Principles and Applications, Academic Press, 1964.
- [ 7 ]. Boyle, A.J.F. and Hall, H.E., Rept. Progr. Phys., 25, 441 (1962).
- [ 8 ]. Aydın, M., METU J. of Pure and Applied Sciences, 6, 333-341 (1973).

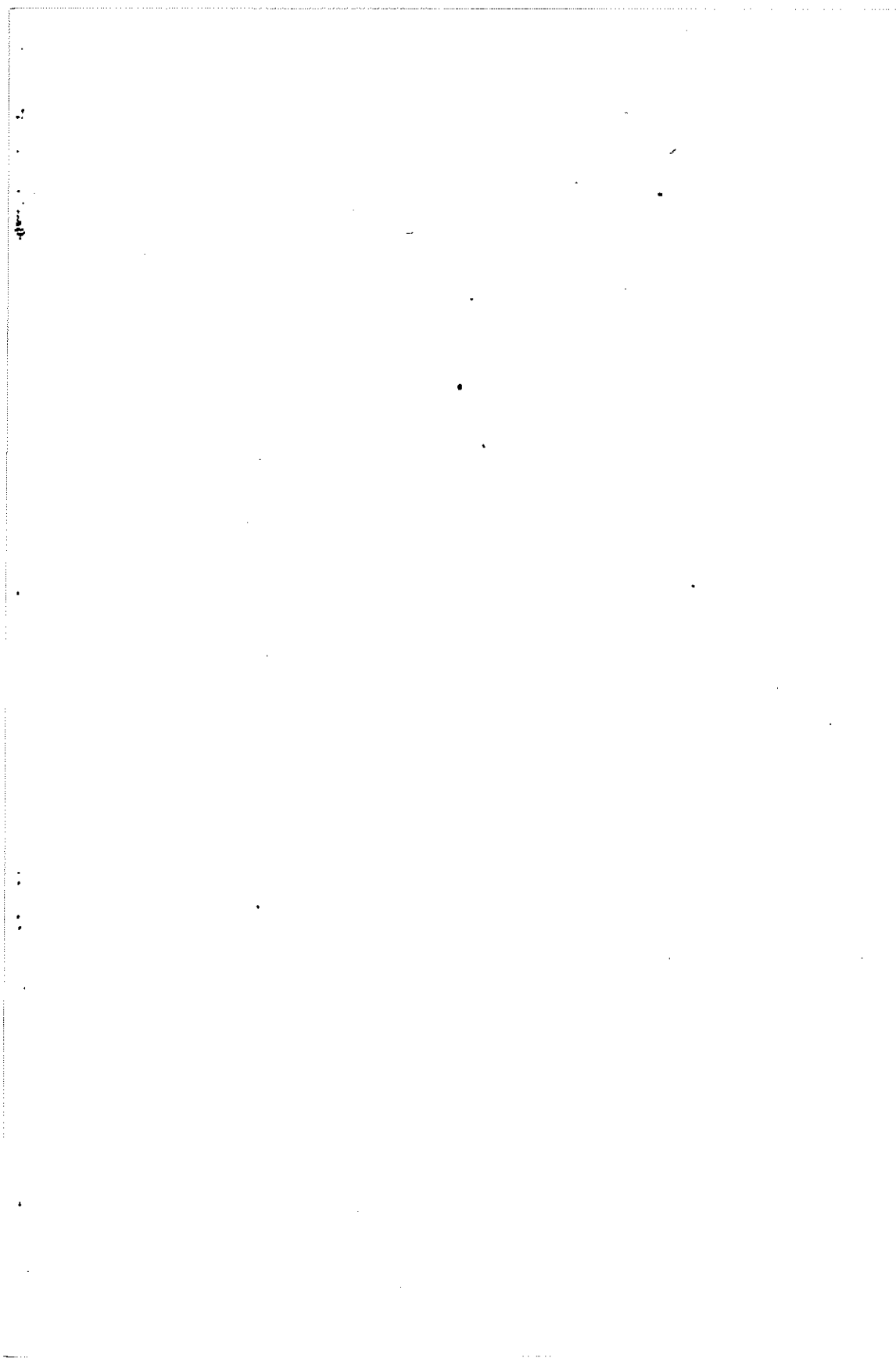
## T A R T I Ş M A

### T.ÖGÜRTAN :

- 1-  $3/2 \rightarrow -1/2$  transisyonu mümkün olmasa gerek  $S_{m_1}=0, \pm 1$  kaidesine göre. Acaba bir hata mı var?
- 2- Bütün hesapları tek bir komputer programı haline getirdiniz mi?

### CEVAP :

- 1-  $3/2 \rightarrow 1/2$  transisyonu mümkündür. Açıklamayı yaparken  $-1/2$  ve  $+ 1/2$  çizgilerinin yanlışıyla yerdeğiştirmiş olarak çizilmesi bu sorunun sorulmasına yol açmıştır.
- 2- Güç bir iş olmakla beraber, herhalde mümkün olabilir.



SÜPERPLASTİK<sup>\*</sup> MALZEMEDE  
İÇ GERİLİMLER

A.Emel GEÇKİNLİ

İ.T.Ü. Maden Fakültesi, İstanbul

Craig R. BARRETT

Stanford University, Stanford, California

Ö Z E T

Bu çalışmada, oda sıcaklığında süperplastik olan Pb-Sn ötektik alaşımında iç gerilimler deneysel olarak saptanmış ve ölçülen iç gerilimlerin orijini belirtilmiştir.

1. GİRİŞ

Son senelerde, yüksek sıcaklıktaki deformasyonlarda meydana gelen iç gerilimler üzerine yoğun çalışmalar yapılmış ve bu gerilimlerin deformasyon esnasında meydana gelen dislokasyon yapısı ile ilgili olduğu belirtilmiştir [1]-[5]. Diğer taraftan bazı araştırmacılar ise [6] [7], dislokasyon yapısının hemen hemen hiç yer almadığı [8]-[10] süperplastik deformasyonda iç gerilimleri tesbit etmişlerdir. Bu nedenledir ki iç gerilimlerin orijini hak-

---

\* Çekme deneyi sırasında boyun vermeden %500-2000 kadar uzayabilen malzemeye "süperplastik" denilmektedir.



kinda literatürde çelişki mevcut olup bu çalışmanın amacı, süperplastik deformasyon esnasında meydana gelen iç gerilimlerin orijini saptamaktır.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Malzeme ve Cihaz

Bu çalışmada kullanılan Pb-Sn ötektik alaşımı %99.99 Pb ve %99.99 Sn'den hazırlanmıştır. Yassı çekme numuneleri, dökülmüş alaşımın oda sıcaklığında haddelenmesiyle elde edilmisti. Numunelerin hazırlanması sırasında deformasyona maruz kalmaması amacıyla çekme numuneleri, elektro-spark cihazı vasıtasıyla şekillendirilmişlerdir[9].

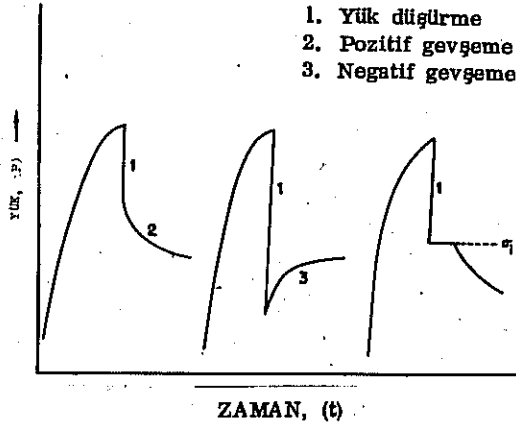
Deneyler Instron Universal test cihazında yapılmıştır.

### 2.2. Seçilen Yöntem

Deforme olmuş malzemelerde iç gerilimlerin ölçülmesi için son senelerde birçok indirekt deneysel yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan gerilim düşürme (stress reduction) tekniğinin çekme testinde iç gerilimlerin ölçülmesi için direkt bir yöntem olduğu gösterilmiştir[11]-[12].

Bu çalışmada da, süperplastik Pb-Sn ötektik malzeme-  
deki iç gerilimleri ölçmede gerilim düşürme yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemle göre, çekme testinde yüklenmiş numunede yük aniden düşürülerek, düşürülmüş bu gerilim seviyesinden numunenin gevsemesine (stress relaxation) müsaade edilmektedir. Şekil:1 de mümkün gerilim düşürme ve bunları takip eden gevsemeler sematik

olarak gösterilmiştir.



Şekil-1: İç gerilimleri bulmak için Yük düşürme-gevşeme yönteminin şematik gösterilişi .

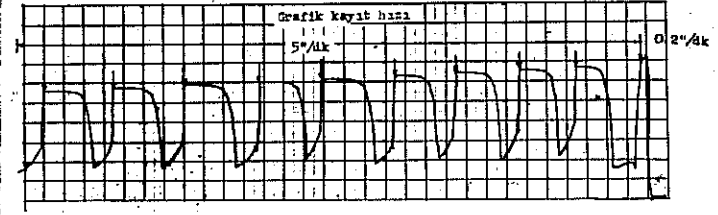
Yük (P) eğer iç gerilim  $\sigma_i^*(P_i)$  seviyesinin üzerine düşürülmüşse , bu durumda pozitif yük gevşemesi  $(\frac{dP}{dt}) > 0$  elde edilmektedir. Yük eğer iç gerilim seviyesinin altına düşürülürse bu defa negatif yük gevşemesi  $(\frac{dP}{dt}) < 0$  elde edilmektedir.  $(\frac{dP}{dt}) = 0$  tekabül eden yük seviyesi ise iç gerilimi vermektedir. Bu yöntemin analizi geniş olarak Ek'de verilmiştir.

### 3. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞILMASI

#### 3.1. Deney Sonuçları

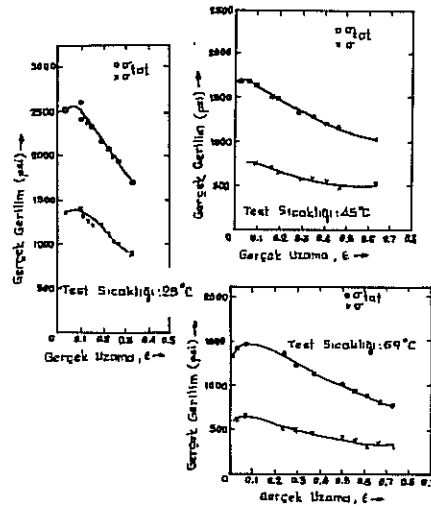
Şekil:2 de, çekme deneyi sırasında uygulanan tipik yük düşürme ve gevşemeyi göstermektedir. Şekilde yer yer iç gerilimlere tekabül eden basamaklar  $(\frac{dP}{dt}) = 0$  görülmektedir.

$$\sigma_i = \frac{P_i}{A_i} \text{ olup burada } A_i \text{ numunenin o andaki kesitidir.}$$



Şekil-2: Pb-Sn ötektikliğinde tipik yük düşürme ve gevşeme eğrileri. Yük düşürmeler şekilde oklarla gösterilmiştir. Gren boyu:  $3 \times 10^{-6} \text{m}$ . Başlangıç deformasyon hızı:  $4.6 \times 10^{-4} \text{sn}^{-1}$  Test sıcaklığı: 48 C. Toplam yük skalası: 20lb.

Şekil-3 de ise, farklı deney sıcaklıklarındaki iç gerilimlerin uzama ile değişimi görülmektedir. Ölçülen iç gerilimlerle tatbik edilen gerilim  $\sigma_{\text{tat}}$ , arasında genel olarak  $\sigma_i \approx \frac{1}{2} \sigma_{\text{tat}}$  ilişkisinin bulunduğu saptanmıştır. Ayrıca, ölçülen iç gerilimlerin gren hudutlarındaki kayma için gerekli olan kritik gerilimin [9] üzerinde olduğu tesbit edilmiştir.

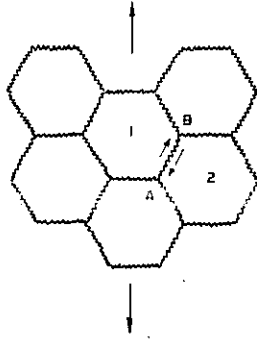


Şekil-3: Pb-Sn ötektikliğinde iç gerilimlerin, gerilim ve deney sıcaklığı ile değişimi. Gren boyu:  $3 \times 10^{-6} \text{m}$ . Defor. Hızı:  $4.6 \times 10^{-4} \text{sn}^{-1}$

### 3.2. Ölçülen İç Gerilimlerin Orijinine

#### Bir Fiziksel Model ve İncelenmesi

Bu modelde süperplastik deformasyonun gren hudutlarındaki kayma neticesi meydana geldiği ve grenler arasındaki bütünlüğün difüzyon yolu ile sağlandığı kabul edilmiştir. [9]-[14]. Ayrıca Şekil:4 deki gibi, hekzagonal grenler ele alınarak gren hudutlarının mikroskopik olarak pürüzlü olduğu kabul edilmiştir. Bu tip yapı, süperplastik deformasyondan sonra genellikle saatanmıştır [15] [16] [17].

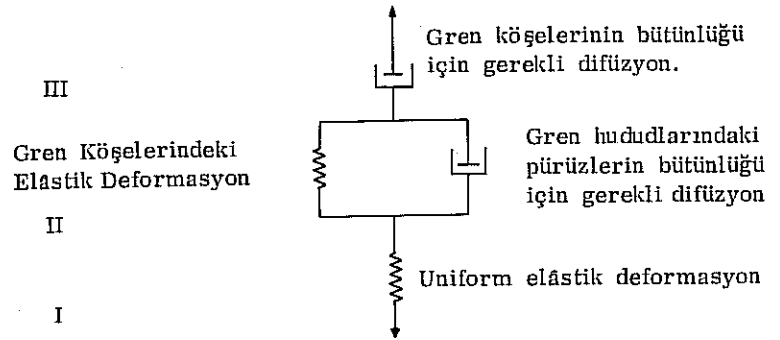


Şekil-4: Ölçülen iç gerilimlerin orijini gösteren şematik model.

Süperplastik deformasyon esnasında gren hudutlarındaki kaymaların sebep olduğu grenler arasındaki uyumsuzluk, gren köşelerinde ve gren hudutlarındaki pürüzler de yok edilmelidir. Aksi halde gren hudutlarındaki kaymalar, mikro çatlaklara sebep olarak malzemenin kopmasına yol açar. İşte, süperplastik deformasyon esnasında grenler arasındaki bütünlük, difüzyon yolu ile sağlanmaktadır. Gren köşeleri arasındaki difüzyon mesafesi, pürüzler arasındaki difüzyon mesafesinden çok fazla olduğundan gren köşelerindeki difüzyon, süperplastik deformasyonu kontrol etmektedir.

Şekil:4 deki 1 No.lu grenle 2 No.lu grenlerin birbirine göre hareketini göz önüne alalım.

Kararlı deformasyon şartları altında sabit gerilim tatbiki ile, 1 ve 2 No.lu gren hududunun A ve B noktalarında, kayma neticesi elastik gerilim konsantrasyonu meydana gelecektir. Tatbik edilmekte olan gerilim eğer aniden düşürülürse A ve B noktalarındaki gerilim konsantrasyonları, düşürülen gerilim miktarına uygun bir şekilde gevşeyecektir. Bu gevşeme 1-2 gren hududunu ters yönde kaymasına neden olacaktır. Ters yöndeki kayma ise, nürüzler nedeniyle derhal gerçekleşmeyerek difüzyon ile zamanla meydana gelecektir. Gevşeme olayının yaklaşık mekanik analojisi Şekil:5 de gösterilmiştir. Yay-piston modelinin III bölümlü, gevşemenin zamana bağlı bölümünü temsil etmektedir.



Şekil-5: Şekil-4'de gösterilen modelin mekanik analojisi.

Bu model yardımıyla deformasyon hızını sıfıra eşit kılan düşürülmesi gerekli gerilim miktarını yaklaşık olarak hesaplayabiliriz. Bu hesaplamada ayrıca aşağıdaki kabuller yapılmıştır :

- 1- Gren hudutlarındaki pürüzleri temsil eden pistonun viskozitesinin, gren köşelerini temsil eden pistonun viskozitesinin yarısı olduğu kabul edilmiştir. Aşıkâr olarak bu oran herhangi bir değere sahip olabilir. 1/2 oranı her iki işlemin deformasyonu kontrol etkileri göz önüne alınarak sadece makul bir değer olarak alınmıştır.
- 2- Gevşeme başlamadan hemen önce gerilim konsantrasyonunu temsil eden yaydaki gerilim, gren köşelerindeki bütünlüğü sağlayan gerilime eşit kabul edilmiştir.
- 3- Şekil-5 de üniform elastik uzamayı temsil eden Ici bölümdeki yay, kalıcı deformasyonu temsil etmediğinden hesaplarda ihmal edilmiştir.

Bu kabullerle Newtonian viskoz akma bağıntısını ( $\dot{\epsilon} = \frac{\sigma}{\eta}$   $\eta$  = Viskozite,  $\dot{\epsilon}$  = Deformasyon hızı). Şekil-5 deki mekanik analogi için yazarsak, sisteme ait deformasyon hızının sıfır olmasına tekabül eden gerilim bize iç gerilmeyi verecektir. (Ek'e bakınız). Böylece,

$$\dot{\epsilon}_{\text{sistem}} = \frac{\sigma_i}{\eta_1} + \frac{(\sigma_i - \sigma_{\text{tat}})}{\eta_2} = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

yazabiliriz. Burada,

$\dot{\epsilon}_{\text{sistem}}$  = sisteme ait deformasyon hızını

$\eta_1$  = Gren köşeleri viskozitesini

$\eta_2 = \frac{1}{2}\eta_1$  = Gren hududu viskozitesini

göstermektedir.

$$(1) \text{ denklem açılırsa } \sigma_i = \frac{2}{3} \sigma_{\text{tat}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

şekline dönüşür. Bu basit netice, deneysel verilere uymaktadır.

Yani iç gerilim, tatbik edilen gerilimin sabit bir fraksiyonu-  
dur. Eğer  $\eta_1$  ve  $\eta_2$  nin sıcaklıkla değişimleri farklı ise, bu du-  
rumda,

$$\sigma_i = \frac{\eta_1}{\eta_1 + \eta_2} \sigma_{tat} \dots\dots\dots (3)$$

olur ve  $\sigma_i$  sıcaklıkla değişir.

Ortaya atılan bu model, süperplastik deformasyon es-  
nasında saptanan görünür iç gerilimlerin orijinini makul bir se-  
kilde açıklamaktadır. Yani iç gerilimler, gren hudutlarının vis-  
kozitesi neticesinde ortaya çıkmaktadır. Bu viskozite, elastik  
deformasyon enerjisinin zamanla gevşemesine sebep olarak görünür  
iç gerilimler yaratmaktadır.

Bu çalışma A.B.D. Atom Enerji Komisyonunun AT(04-3)  
326 PA-17 No.lu projesi ile desteklenmiştir.

EK

İç gerilimlerin, gerilim düşürmesi yöntemi ile santanması ve  
deneyin analizi.

Gerilim gevşemesi  $\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)$  ile deformasyon hızı  $(\dot{\epsilon})$   
arasındaki bağıntı

$$\dot{\epsilon} = - \frac{1}{K_{el}} \left( \frac{d\sigma}{dt} \right) \dots\dots\dots E.1$$

şeklindedir [18]. Burada  $K_{el}$  sistemin (cihaz ve numune) elas-  
tik sabitidir.

Deformasyon.. diğer taraftan sıcakta meydana geldiğinden  $\dot{\epsilon}$  . aynı zamanda Arrhenius denklemi şeklinde

$$\dot{\epsilon} = A e^{\left(\frac{-\Delta F(\sigma)}{kT}\right)} \dots\dots\dots E.2$$

ifade edilebilir. Burada  $\Delta F$  aktivasyon enerjisi ve A sabiti göstermektedir.

Diğer taraftan deformasyon için gerekli aktivasyon enerjisinin, gerilim miktarı ile azal dıñı bilinmektedir. Deformasyon esnasında sadece etkin gerilim ( $\sigma_{etk} = \sigma_{tat} - \sigma_i$ ) iş gördüğünden aktivasyon enerjisi için de

$$\Delta F(\sigma_{etk}) = \Delta F_0 - V^* (\sigma_{tat} - \sigma_i) \dots\dots\dots E.3$$

yazılabilir. Burada  $V^*$  aktivasyon hacmi (activation volume) ve  $\Delta F_0$  da gerilim tatbik edilmediği haldeki aktivasyon enerjisidir. Bu durumda E.2 denklemi

$$\dot{\epsilon} = A e^{\left(\frac{-\Delta F_0}{kT}\right)} e^{\frac{V^* (\sigma_{tat} - \sigma_i)}{kT}} \dots\dots\dots E.4$$

şekline gelir.

Bu bağıntıyı, ters yöndeki aktivasyonu da göz önüne alarak genelleştirirsek

$$e^{\frac{V^* (\sigma_{tat} - \sigma_i)}{kT}} \longrightarrow \sinh \left[ \frac{V^* (\sigma_{tat} - \sigma_i)}{kT} \right]$$

ve E.4 denklemi

$$\dot{\epsilon} = A e^{\frac{-\Delta F_0}{kT}} \sinh \frac{V^* (\sigma_{tat} - \sigma_i)}{kT} \dots\dots\dots E.5$$

şekline gelir.



Eğer,  $\sigma_{tat} > \sigma_i$  ise,  $\dot{\epsilon} = A e^{[-\Delta F(\sigma_{tat})/kT]} > 0$

pozitif gerilim gevsemesi elde edilir (E.1 denklemine bakınız).

$\sigma_{tat} < \sigma_i$  "  $\dot{\epsilon} = -A e^{[-\Delta F(\sigma_{tat})/kT]} < 0$

negatif gerilim gevsemesi elde edilir.

$\sigma_{tat} = \sigma_i$  "  $\dot{\epsilon} = 0$

diyagramda basamak elde edilir.

Bu sebepten,

$$\dot{\epsilon} = -\frac{1}{K_{el}} \frac{d\sigma_{tat}}{dt} = 0$$

olduğu zaman  $\sigma_{tat} = \sigma_i$  elde edilir.

Böylece, deney esnasında yük-zaman (P-t) eğrisindeki basamak ( $P_i$ ) iç gerilime tekabül etmektedir.

#### REFERANSLAR

- [1] - A.A. Solomon, W.D.Nix : Acta Met. 18, 863 (1970)
- [2] - C.N.Ahlquist, W.D.Nix : Scripta Met. 3, 679 (1969)
- [3] - A.A. Solomon, C.N.Ahlquist, W.D.Nix : Scripta Met. 4, 231 (1970)
- [4] - I.Gunta, J.C.M.Li, : Met. Trans. 1, 2323 (1970)
- [5] - I. Gunta, J.C.M.Li : Mat. Sci. and Eng. 6, 20. (1970)

- [6] - G. Murty : Scripta Met. 6, 663. (1972)
- [7] - G.L.Dunlon, D.M.Taplin T. Met.Sci. 7, 84 (1972)
- [8] - D.T.Dingley, Scanning Electron Microscopy 1970  
Proceedings of the 3rd Annual Scanning Electron  
Microscope Symposium, Apr.28-30 (1970),Chicago, Ill.
- [9] - A.E.Geçkinli, Ph.D.Thesis, Stanford University,  
Dept. of Materials Science and Eng. Feb. (1973)
- [10] - G.L.Dunlon, D.M.R. Taplin : Solid Mechanics Division,  
University of Waterloo, Waterloo, Ontario,Canada  
Report Nr. 93, Sept (1971)
- [11] - G.B.Gibbs, Phi. Mag., 13, 317 (1966)
- [12] - S.R.Mac Even, D.A.Kupcis ve B.Romaswomi : Scripta Met.3  
441 (1969)
- [13] - M. Bocek, D.Preiminger: Mat.Sci.and Eng.9,301 (1972)
- [14] - M.F.Ashby ve R.A.Verrall : Acta Met. 21,149 (1973)
- [15] - S.W.Zehr ve W.A.Backofen : Trans.ASM 61, 300 (1968)
- [16] - A.E.Geçkinli ve C.R.Barrett : (Neşredilecek)
- [17] - D.Lee : Metal.Trans., 1, 309 (1970)
- [18] - D.Lee ve E.W.Hart : Metal.Trans. 2, 1245 (1971)



## T A R T I Ş M A

### T.ÖĞÜRTANİ :

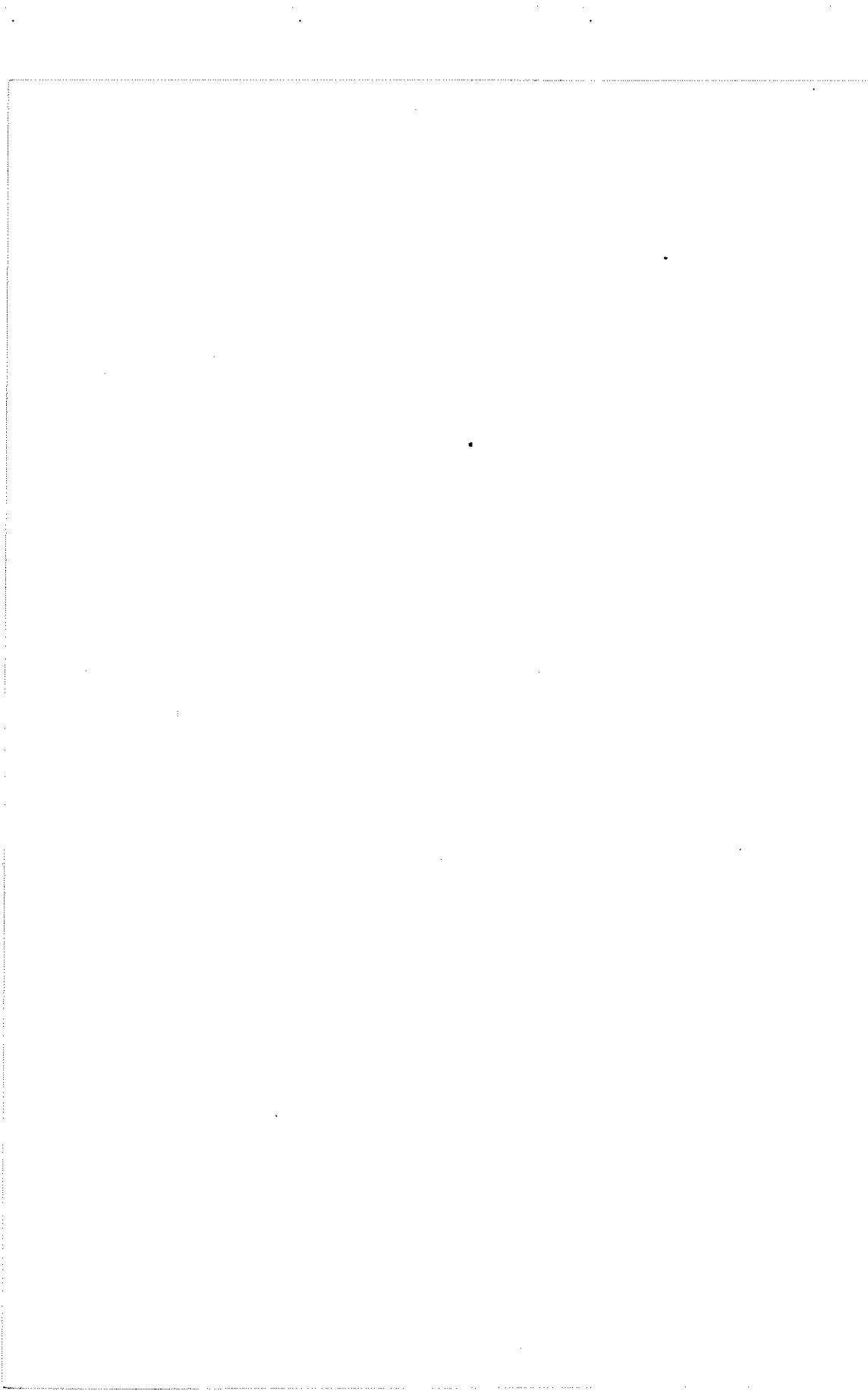
1- Difüzyon nasıl etkili oluyor? Deney sıcaklığında eğer kafes boşlukları termal dengeli ise  $D=10^{-30}$  cm/San. civarında olup etkisi yok gibi.

2- Pürüzlerin yapısı nasıl? Ne ile müşahade ettiniz?

### CEVAL

1- Deformasyon için gerekli aktivasyon enerjisi ölçülerek deformasyonda coble tipi difüzyon yer aldığı tesbit edilmiştir. Ayrıca süperplastik malzemelerde gren boyutu çok küçük olduğundan ( $1-3 \mu$ ) gren köşelerindeki ve pürüzlerdeki difüzyonu dahada hızlandırmaktadır.

2- Pürüzler Scanning Elektron Mikroskobu ile tesbit edilmiştir. Kayma yüzeylerinde lifi bir görünüştedir.



# PERİYODİK ISI İŞLEMLERİNİN AUSTENİTE VE MARTENSİTE FAZLARDAKİ Fe-Ni-C ALAŞIMLARININ SERTLİĞİNE ETKİSİ

Tahsin Nuri DURLU  
A.Ü. Fen Fakültesi, Ankara

## ÖZET

Bu çalışmada farklı nikel ve karbon yüzdelerine sahip iki Fe-Ni-C alaşımında austenite-martensite-austenite periyodik transformasyonları gözlenerek austenite ve martensite başlama sıcaklıkları ile her iki fazdaki alaşımlarda görülen sıkışma direnci değişimleri ölçülmüştür. Aynı zamanda martensite ve austenitin iç yapısındaki farklılıklarda elektronmikroskopu ile gözlenerek sonuçlar arasında bağlantı kurulmaya çalışılmıştır.

## 1. GİRİŞ :

Austenite-martensite-austenite periyodik ısı işlemlerinin materyalin sertliğine büyük katkısı olduğu bulunduğundan sonra pek çok araştırmacı bu işlemlerin şekli ve ortaya çıkardığı kristalografik yapı değişikliği üzerinde çalışmalar yapmıştır. Eichen ve Spretnak[1] saf demirde martensite-austenite transformasyonunun çok hızlı olduğunu göstermiş daha sonra Zerwekh ve Wayman[2] bu transformasyonun kristalografik özelliklerini ortaya koymuşlardır. Aynı araştırmacılar şekil değişimi miktarı ve dönüşme bağıntılarını da teorik olarak hesaplamışlar ve bulguları ölçmelerle sağlamışlardır. Bu konuda Fe-Ni-C alaşımları üzerinde çalışan Apple ve Krauss[3] yüksek hızla ısınma mevzu bahis olduğu takdirde martensite ve austenite transformasyonunun çok anlı olduğunu ancak alçak hızlarda yavaş cereyan ettiğini belirtmişlerdir. Aynı alaşımlarla deneyler yapan Hyatt ve Krauss[4] ise ısı işlemi sonunda austenite yapısını gözlemişler ve austenite bitiş ( $A_f$ ) sıcaklığını ölçmüşlerdir. Periyodik ısı işlemlerinin demirli alaşımların sertliğine etkisi geniş şekilde ilk kez Krauss ve Cohen[5] tarafından incelenmiş ve araştırmacılar Fe-Ni alaşımlarında periyodik ısı işlemlerinin austenite kararlılı-

ğı üzerinde önemli etkide bulunduğunu ancak bu etkinin her periyottan sonra azaldığını ve dört periyot sonunda ortadan kalktığını bulmuşlardır. Thomas ve Krauss[6] ticari paslanmaz çeliklerde austenite ve martensite yapısını gözlemiş ve bu tür ısı işlemlerinin her iki yapıda da çığışel kristal yapı düzensizliklerinin(dislocations) yoğunluğunu artırdığı sonucuna varmışlardır.

Fe-24%Ni-0.45%C ve Fe-26.4%Ni-0.24%C alaşımları üzerinde yapılan bu çalışmada çeşitli fiziksel şartlar altında gerçekleştirilen periyodik ısı işlemlerinin yapı ve mekanik özelliklerde gösterdiği değişimler hem austenite ve hem de martensite için ayrı ayrı incelenmiştir.

## 2. METOD :

### 2.1. Alet

Martensite-austenite başlama sıcaklıkları mikroskopik gözlemler yanında, hazırlanan bir direnç devresi ilede ölçüldü, 0.6x6x80 mm boyutlarında kesilen malzeme havası boşaltılmış bir fırın içerisinde ısıtılırken iki ucuna takılan elektrotlarla direncindeki değişme 5  $\mu$ V luk incelikle ölçülerek bir otomatik kaydediciye verildi ve kaydedicideki sapmalardan transformasyonun başlama noktası bulundu.

İç yapı gözlemleri 125 kV luk Siemens Elmiskop 1A ve Hitachi 500 ,100 kV luk Philips 300, Jeol 100B, 75 kV luk Hitachi HS9 ve 1 kV luk AEI EM7 yüksek voltaj-geçirme elektron mikroskopları ile yapıldı. Bu arada Cambridge Stereoscan Mk1 tarama elektron mikroskopunda yüzeysel gözlemlerde yapıldı.

Sıkışma dirençleri 1000 kg maximum kapasiteli, yükleme hücresi 1% ye ayarlanabilen bir düzenele ölçülerek çıkışına bağlanan bir otomatik kaydediciden zor-zorlanma eğrileri 50 kg lık aralıklarla alındı. Alçak sıcaklık ölçmeleri 0.5 °C incelikli pentane termometreleri ve Fe-Au termocuiftleri ile yapıldı.

Yüksek voltaj-geçirme elektronmikroskopu için ha -

zırılanan ısıtıcılı ve soğutuculu numune tutacakları ile numunenin sıcaklığı gözlemler esnasında 700 °C ile sıvı helyum sıcaklıkları arasında değiştirilerek periyodik değişimler sürekli olarak da gözlemlendi ve yüksek sıcaklıklarda Rh-Pt, alçak sıcaklıklardada Fe-Au termo-çiftleri ile numune sıcaklığı her an ölçüldü.

## 2.2. Malzeme

Kullanılan iki Fe-Ni-C alaşımı aşağıdaki bileşimlerde United Steel Co.Ltd.,U.K.,firmasından 10 kg lık bloklar halinde alındı;

<u>Döküm No.</u>	<u>C</u>	<u>Si</u>	<u>Ni</u>
RS 2677	0.45	0.07	24.0
RS 2681	0.24	0.08	26.4

Işık ve tarama elektron mikroskobu gözlemleri için numuneler 0.5 mikron elmas-pasta ile parlatıldıktan sonra 5% HNO<sub>3</sub>-metil alkol karışımında belirli süre aşınmaya bırakılarak,geçirme elektron mikroskobu için gerekli ince numuneler ise 2.3 ve 3.0 mm çaplı 250 µ kalınlıktaki diskler kıvılcımlı kesicilerle kesildikten sonra 75% HCl ile oyulup,5 % perklorik asit-metil alkol karışımında elektrolize tutularak hazırlandı.

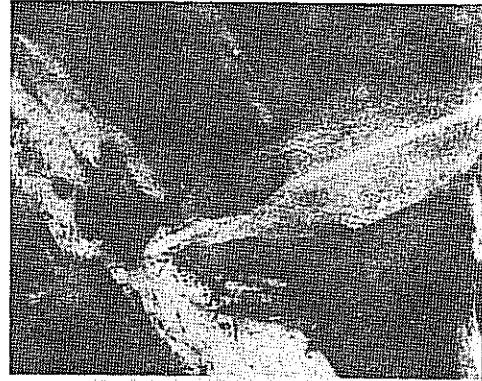
Sıkıştırma deneyleri için numuneler önce kıvılcımlı kesicilerle kesildi daha sonra zımparalanarak 2x2x5 mm boyutlarına getirildi.Transformasyon öncesi bazı numuneler merdanelerde ~2% aralıklarla deforme edildi.

## 3. AUSTENİTE BAŞLAMA SICAKLIĞININ ÖLÇÜLMESİ :

Fe-24%Ni-0.45%C ve Fe-26.4%Ni-0.24%C alaşımları için austenite-martensite transformasyon sıcaklığı ( $M_s$ ) karşılıklı olarak -35 ve -41 °C olarak bulundu ve daha öncedende bilindiği gibi bu transformasyonlarda soğutma hızının  $M_s$  üzerinde bir etkisi olmadığı gözlemlendi.Isıtma ile gerçekleşen martensite-austenite ters transformas -

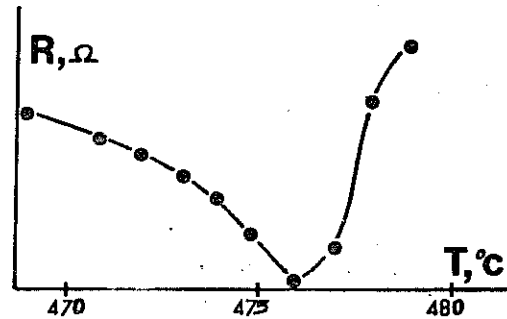


yonlarında durum bundan farklı idi, yaklaşık  $3^{\circ}\text{C}/\text{sn}$  ısıtma hızında transformasyon gözle izlenebilecek kadar yavaş daha yüksek hızlarda çok anı olarak gelişti. Bu gözlem Apple ve Krauss [3] un ters transformasyonların yavaş ısıtma hızlarında ısı kontrollü olduğu önerisini sağlayan bir veri olarak düşünüldü. Şekil 1, önceden austenite-martensite transformasyonuna uğramış bir Fe-26.4%Ni-0.24%C numunesinin  $470^{\circ}\text{C}$  ye ısıtıldıktan sonraki durumunu göstermektedir ki martensite plakalarındaki küçük beyaz lekeler ısınma



Şekil 1

sırasında yeniden oluşmuş austenite bölgelerini belirlemektedir. Şekil 2'deki direnç-sıcaklık eğrisi Fe-24%Ni-0.45%C alaşımı için martensite-austenite transformasyonunun  $476^{\circ}\text{C}$  de başladığını göstermektedir. Martensitin



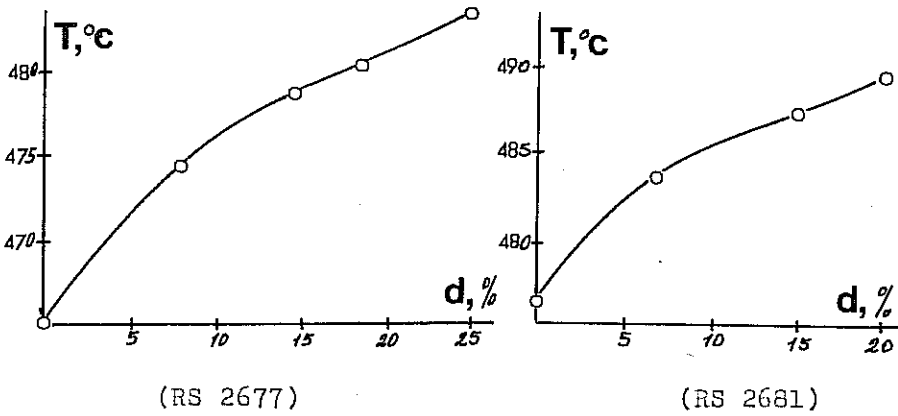
Şekil 2

elektriksel direnci austenite'den küçük olduğu için ters transformasyon başlayınca eğride ani bir sapma gözlenmiştir [7]. Aynı yolla Fe-26.4%Ni-0.24%C alaşımı içinde  $A_s$  sıcaklığı 465 °C olarak bulunmuştur.

#### 4. DEFORMASYONUN AUSTENİTE BAŞLAMA SICAKLIĞINA ETKİSİ :

Mel'nikov ve arkadaşları[8] daha önce yaptıkları çalışmalarında Fe-Ni alaşımlarında transformasyon öncesi deformasyonun ve bu deformasyonun gerçekleştirildiği sıcaklığın austenite başlama sıcaklığı ( $A_s$ ) üzerine etkisi olduğunu bulmuşlardır. Karbonun ne gibi bir etkiye bulacağı daha önce tesbit edilmemiş olduğundan bu çalışmada deformasyonun Fe-Ni-C alaşımlarının  $A_s$  sıcaklığına etkisi özel olarak incelemiştir.

Austenite-martensite transformasyonuna uğramış Fe-24%Ni-0.45%C ve Fe-26.4%Ni-0.24%C alaşımları merdane -lerde farklı yüzdelere deforme edildikten sonra  $A_s$  sıcaklıkları daha önceki bölümde anlatıldığı gibi ölçülmüş ve her iki alaşım içinde önemli ölçüde arttığı bulunmuştur. Artma miktarları Şekil 3 ' deki eğrilerde görülmektedir.



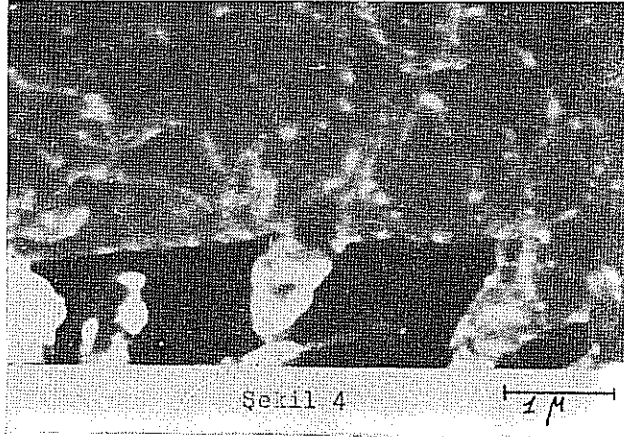
Şekil 3

İçerisinde martensite ihtiva eden austenite kristalleri deforme olurken martensite yüzdesi şüphesiz önemli rol oynamış ancak bu 50% den az martensite plakalarına

sahip austenite kristallerinde pek büyük bir değişime sebep olmamıştır.

##### 5. MARTENSİTE-AUSTENİTE TERS TRANSFORMASYONLARININ MEKANİZMASI :

Daha önceki araştırmacılar [9,10] demir alaşımlarında martensite-austenite ters transformasyonunun hem austenite -martensite sınırının ısı etkisi ile geri çekilmesi hem de yeni austenite kristallerinin martensite içerisinde oluşması ile mümkün olabileceğini ortaya atmışlardır. Bu çalışmada iki ihtimalden hangisinin gerçek olduğu Fe-Ni-C alaşımları için araştırılmıştır. Şekil 4 Fe-26.4%Ni-0.24%C alaşımından hazırlanıp  $-40^{\circ}\text{C}$  de austenite-martensite transformasyonuna uğratıldıktan sonra  $480^{\circ}\text{C}$  de kısmen austenite'ye dönüştürülmüş bir numunenin yüksek voltaj -geçirme elektron mikroskobunda çekilmiş bir fotoğrafını göstermektedir. Fotoğrafta görüldüğü gibi martensite içerisinde oluşan austenite ile daha önce oluşmuş ana austenite

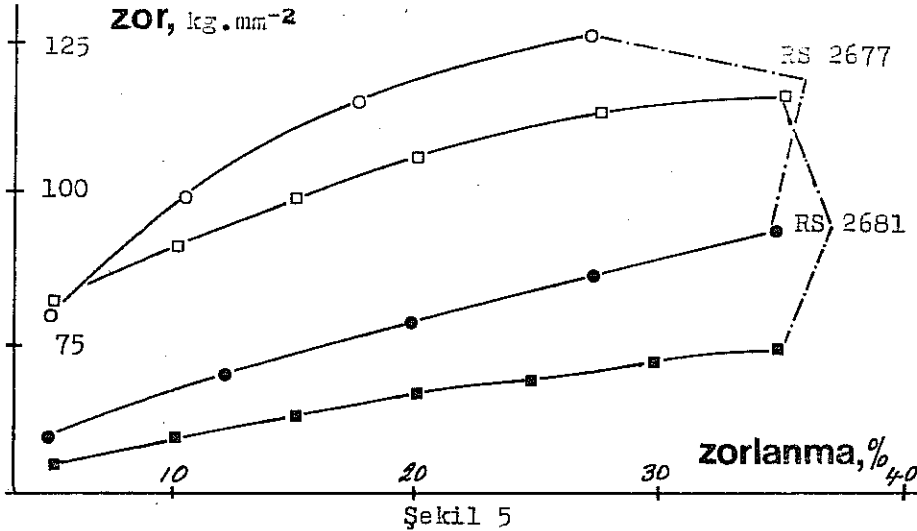


arasında bir sınır yoktur, difraksiyon deneyleride her ikisinin aynı kristalografik düzlemde olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca iki farklı oluşum şekline sahip austenite arasında dislocation'ların kesiksiz olarak devam ettiğide aynı fotoğrafta görülmektedir ki bu da esas olarak iki

yapının birbiriini devam olacağını ortada tutar. Bu gözlemlerin ışığı altında ters transformasyonla oluşan austenitin daha önce ortaya atıldığı gibi yeniden kristalleşme ile değil martensite-austenite dönüşünün ısı etkisi ile geri çekilmesi şeklinde oluştuğunu söylemek mümkündür.

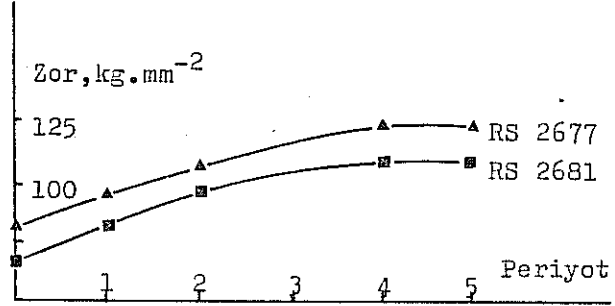
#### 6. PERİYODİK ISI İŞLEMLERİNİN AUSTENİTE SERTLİĞİNE ETKİSİ :

Bu araştırma için numuneler daha önce sıvı azot sıcaklığına soğutulup, 600 °C ye ısıtılarak periyodik ısı işlemine tutulmuş materyalden kesilerek hazırlandı. Ters transformasyon için tesbit edilen 600 °C lik sıcaklık austenitin yeniden-kristalleşme sıcaklığının en az 100 °C altında olduğundan yeniden-kristalleşme etkisi gözlenmedi. Her iki alaşım için beş austenite-martensite-austenite periyodik transformasyonundan önce ve sonra bulunan austenite zor-zorlanma eğrileri Şekil 5 de görülmektedir. Ayrıca



Şekil 5

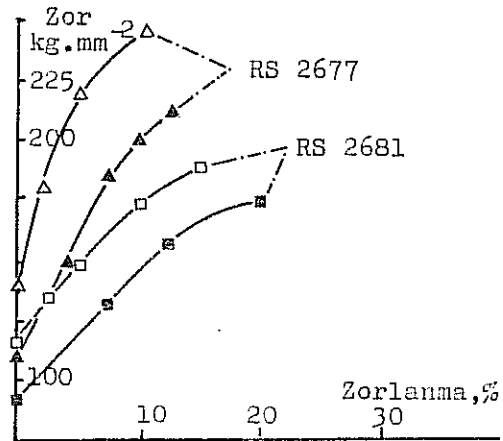
25% zorlanmaya karşı zorun beş periyot için değişme miktarlarında Şekil 6 da ayrıca verilmektedir. Beş periyottan sonra austenite sertliğinde gözlenebilir bir artma bulunamamıştır ki bu sonuç Krauss ve Cohen[5] tarafından Fe-Ni alaşımları için bulunan sonuçlarla uyuşma durumundadır.



Şekil 6

#### 7. PERİYODİK ISI İŞLEMLERİNİN MARTENSİTE SERTLİĞİNE ETKİSİ :

Isı işlemleri sırasında 600 °C ye kadar ısıtılan numuneler sıvı azot içerisinde austenite-martensite transformasyonu için soğutulduklarında duyulabilir bir sesle transformasyon gerçekleşmiştir. Şekil 7 de her iki alaya ait martensitik numunelerle bulunmuş periyodik işlemler - den önce ve beş işlemde sonraki zor-zorlanma eğrileri görülmektedir. Martensite'in çok yüksek sertliğe sahip olması dolayısı ile kullanılan aletlerle zorlanmanın 15% üzerine

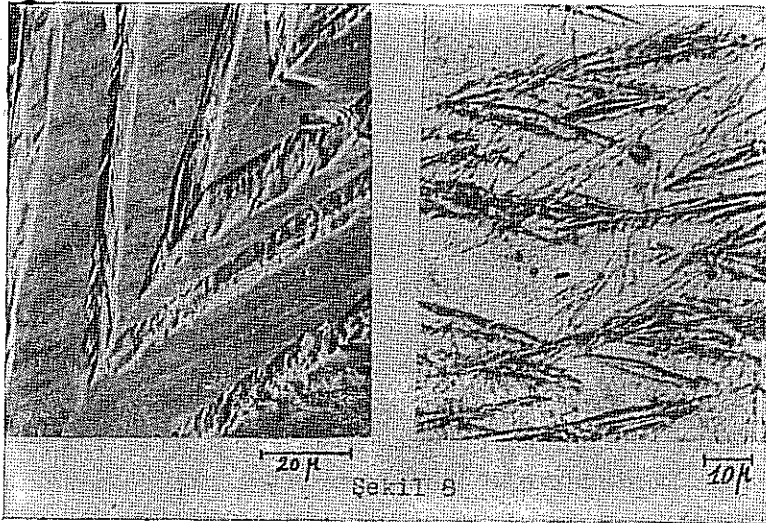


Şekil 7

çıkarılması mümkün olamamıştır. Buna rağmen eğrilerden, periyodik ısı işlemlerinin martensite'in sertliğinde önemli ölçüde artmalar sağladığını söyleyebiliriz.

#### 8. PERİYODİK ISI İŞLEMLERİNDEN SONRA AUSTENİTİN VE MARTENSİTİN YAPISI :

Daha öncede belirtildiği gibi periyodik ısı işlemleri hem austenite hem de martensite kristallerinde gizgisel yapı değişikliklerine(dislocations) sebep olmaktadır. Bu çalışmada yapı değişiklikleri ilk olarak X-Işınları geri yansımali Laue metodu ile incelenmiş ve periyodik ısı işlemlerine tutulmuş austenite kristallerinde yansıma noktalarının normallerine nazaran çok belirgin ölçüde yayılma gösterdiği bulunmuştur. Şekil 8 de ısı işlemlerinden önce ve üç periyotluk ısı işlemi sonunda martensite transformasyonuna uğratılmış Fe-26.4%Ni-0.24% C numunesinin tarama elektron mikroskobu fotoğrafları görülmektedir, ısı işlemlerinden sonra çekilen(b) fotoğraftaki austenite bölgesinin daha önce oluşup kaybolan martensite plakaları ile ne şekilde etkilendiği açıkça gözlenmektedir. Isı işlemleri sonunda yapılan geçirme



elektron mikroskobu gözlemleride austenite içerisinde oluşmuş yüksek yoğunlukta çizgisel kristal yapı düzensizliklerini(dislocations) ortaya çıkarmıştır.Aynı düzensizlikler martensite'den oluşmuş austenite bölgeleri dışında martensite transformasyonuna uğramış bölgelerde de gözlenmiştir,daha az yoğunluğa sahip bu yapı düzensizliklerinin martensite plakalarının ortaya çıkardığı yerleşme zorlanmaları(accomodation strains) ile oluştuğu sanılmaktadır.Daha önceki bölümlerde sözü edildiği üzere materyalin sertliğinin artmasına da bu dislocation'ların sebep olduğu aşıkardır.Bu tür gözlemler martensite plakaları üzerinde de yapılmış ancak kayda değer bir değişim bulunamamıştır.

#### 9. PERİYODİK ISI İŞLEMLERİNİN AUSTENİTE BAŞLAMA SICAKLIĞINA ETKİSİ :

Daha önceki bölümlerde  $A_s$  sıcaklığının Fe-Ni-C alaşımlarında deformasyonla yükseldiği gözlenmişti,bu yükselmenin esas sebebi şüphesiz deformasyon sırasında açığa çıkan çizgisel kristal yapı düzensizlikleridir . Periyodik ısı işlemleride bu düzensizliklerin ortaya çıkmasına veya diğer bir deyişle austenite kristallerinin deformasyonuna sebep olduğuna göre  $A_s$  sıcaklığının buradada değişmesi tabii bir durum olarak beklenmelidir.Bu çalışma sırasında Fe-24%Ni-0.45%C alaşımından hazırlanan numuneler periyodik ısı işlemlerinden önce ve sonra incelenerek  $A_s$  sıcaklıkları bulunmuş ve beş periyotluk işlem sonucunda  $A_s$  sıcaklığının 6 °C arttığı bulunmuştur.Bu sonuca dayanarak periyodik ısı işlemlerinin austenite ve martensite sertliğini artırmak yanında martensite'i daha kararlı duruma getirmek gibi bir değişime de etken olduğu söylenebilir.

## 10. SONUÇ :

Bu çalışmada iki farklı Fe-Ni-C alaşımları ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar şu şekilde verilebilir ;

- (a) Fe-Ni-C alaşımlarında martensite-austenite transformasyonu, sıcaklık  $3^{\circ}\text{C}/\text{sn}$  hızı ile arttırıldığında, austenite-martensite transformasyonlarından farklı olarak, ısı-kontrollü ve gözle izlenebilecek kadar yavaş oluşur.
- (b) Fe-Ni-C alaşımlarında austenite'in deformasyonu ile ortaya çıkan çizgisel kristal yapı düzensizlikleri (dislocations) martensite'i daha kararlı duruma getirir ve martensite-austenite başlama sıcaklığını yükseltir.
- (c) Bu alaşımlarda martensite-austenite transformasyonu ana austenite'in martensite içerisine ilerlemesi şeklinde oluşur.
- (d) Periyodik ısı işlemleri Fe-Ni-C alaşımlarında hem austenite hem de martensite fazlarda sertliğin artmasına yol açar.
- (e) Periyodik ısı işlemlerinin ortaya çıkardığı sertleşme ilk periyotta en fazla olup beşinci periyottan sonra hemen hemen kaybolur.
- (f) Austenite-martensite-austenite periyodik dönüşümleri (transformations) Fe-Ni-C austenite yapısında fazla miktarda çizgisel kristal yapı düzensizliklerinin ortaya çıkmasına sebep olur ve aynı deformasyonla olduğu gibi martensite'i daha kararlı hale getirir,  $A_s$  sıcaklığını yükseltir.

## 11. REFERANSLAR :

- [1] . Eichen E. ve Spretnak J.W. : Trans.Am.Soc.Met.51 (1959),S.454
- [2] . Zerwekh R.P. ve Wayman C.M. : Acta Met.13 (1965) S.99



- [3] . Apple C.A. ve Krauss G. : Acta Met.20 (1972),S.849
- [4] . Hyatt B. ve Krauss G. : Trans.Am.Soc.Met.61 (1968)  
S.168
- [5] . Krauss G. ve Cohen M. : Trans.A.I.M.E. 224 (1962)  
S.1212
- [6] . Thomas G. ve Krauss G. : Trans.A.I.M.E. 239 (1967)  
S.1136
- [7] . Durlu T.N. ve Christian J.W. : Met.Sci.Jour.8 (1974)  
S.1/4
- [8] . Mel'nikov L.A.,Sokolov B.K. ve Stregulin A.I. :  
Fiz.Metal.Metalloved 17 (1964),S.313
- [9] . Garbach V.G. ve Butakova E.D. : Fiz.Metal.Metalloved  
16 (1963),S.292
- [10] . Pope L.E. : Met.Trans. 3 (1972),S.2151

DÜŞÜK KARBONLU ÇELİKLERDE  
ÇÖKELME YAŞLANMASININ ETÜDÜ

Mehmet ÖZKILIÇCI  
Feridun DİKEÇ  
Veli AYTEKİN

İ.T.Ü. Maden Fakültesi, Tatbiki Metalürji Kürsüsü

Ö Z E T

Bu araştırmada düşük karbonlu çeliklerden üretilen, 1 mm kalınlıktaki ekstra derin çekme kalitesi sac malzemelerin çökelme yaşlanması incelenmiştir. Bu amaçla yapılan deneysel çalışmalarda, çökelme yaşlanması olayına etki eden önemli faktörlerden çözeltiye alma sıcaklığı, yaşlandırma (çökeltme) sıcaklık ve zamanının adı geçen malzemelerin mekanik özelliklerinde meydana getirdiği değişimler (çekme, sertlik ve Erichsen çökertme deneyleri uygulanarak) saptanmıştır.

1. GİRİŞ

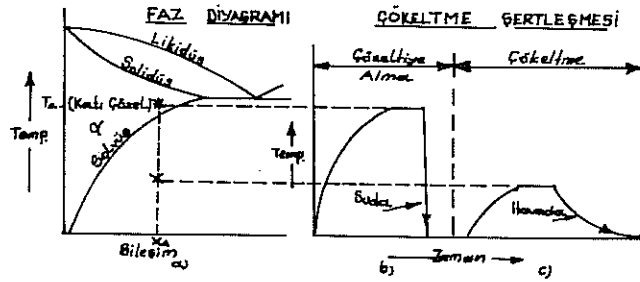
Çeliklerde üç türlü yaşlanma olayı görülür. Bunlar, çökelme yaşlanması, deformasyon yaşlanması ve manyetik yaşlanma olarak bilinir.

Çökelme yaşlanması, aşırı doymuş bir katı fazdan zaman ve sıcaklık etkisiyle yeni bir fazın çökmesi, buna bağlı olarak da malzeme özelliklerinde meydana gelen değişimlere verilen isimdir.

### 1.1. Çökelme Yaşlanmasıın Koşulları ve Mekanizması

Çökelme yaşlanmasına uğrayacak olan malzemelerin, genel olarak denge diyagramlarının belirli bir şekli haiz olması şarttır. Çökelme yaşlanması için gerekli diğer bir şart, çökelen ikinci faz ile matris arasında bir koherans (latis benzerliği) bulunmasının zorunluluğudur.

Bu şartlara sahip olan alaşımlarda çökelme yaşlanması mekanizması şu şekilde açıklanabilir. Şekil 1 de görüldüğü gibi, çökelme yaşlanmasına uğratılabilen tipdeki alaşımlarda iki kademede çökelme yaşlanması gerçekleştirilir. Bu kademeler çözeltiye alma ve çökeltme olarak tanımlanır.



Şekil 1 - Çökelme yaşlanmasına uğratılabilen alaşımların denge diyagramının şekli ve çökelme yaşlanmasının mekanizması

**Çözeltiye Alma :** Bu işlemden amaç, maksimum seviyede, çökecek fazı içeren aşırı doymuş tek fazlı bir katı çözelti elde etmektir. Şekil 1 de görüldüğü gibi, yüksek sıcaklıkta başarılan bu işlem sonucunda elde edilen katı faz (yüksek oranda eriyen metali içeren durumda) ani olarak soğutulmak suretiyle oda sıcaklığında

aşırı doymuş primer katı faz halinde bulundurulur. Bu hali ile katı faz kararsızdır.

Çökelme : Aşırı doymuş katı çözelti içerisinde çözünmüş halde bulunan ikinci faz, sıcaklık ve zamanın etkisiyle kararlı bir faz olarak ortaya çıkar. Aşırı doymuş katı çözeltiden ikinci fazın çökmesi :

- a) Çekirdeklenme ve
- b) Yayınma yolu ile tanelerin büyümesi

şeklinde gelişmektedir.

Çökelme olayının kontrolü, çekirdeklenme ve yayınma aktivasyon enerjisi ile yapılır. Çökelme olayının reaksiyon hızı aşağıdaki bağıntı ile gösterilebilir.

$$\text{Reaksiyon hızı} = A \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

A = Olaya ait sabite

$\Delta E$  = Çekirdek teşekkülü ve yayınma aktivasyon enerjileri toplamı

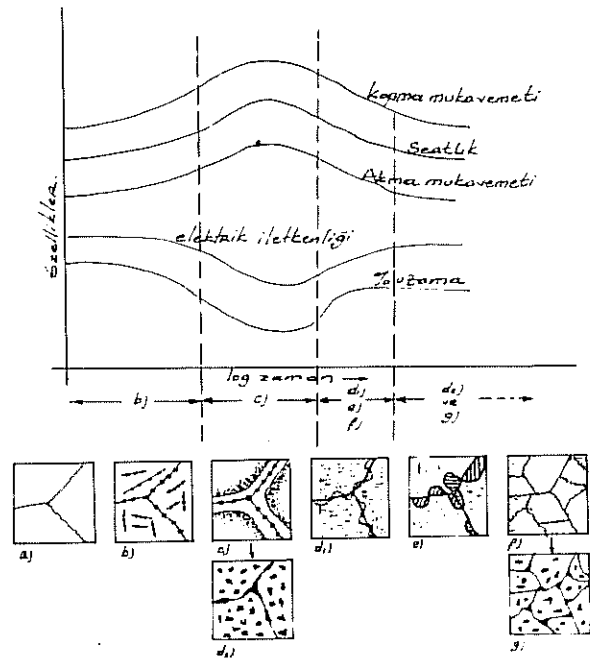
R = Gaz sabitesi

T = Mutlak sıcaklık

Çökelme olayındaki çekirdeklenmeyi etkileyen önemli faktörler alaşımın bileşimi, çözeltiye alındıktan sonraki ani soğutma gücü ve malzeme içerisindeki atom boşlukları olarak sıralanabilir. Tanelerin büyüme olayını etkileyen ise, yayınma, difüzyonuyla sıcaklık ve zamandır.

Çökelme yaşlanması olayı süresince malzemelerin yapı ve mekanik özelliklerinde de değişimler olmaktadır. Şekil 2 de

tipik bir cökeltme yaşlanması sonucunda malzeme yapı ve özelliklerindeki değişimler gösterilmektedir.



Şekil 2 - Cökeltme yaşlanmasına uğrayan bir alaşımın sabit sıcaklıkta zamana göre yapı ve özelliklerinin değişimi [2]

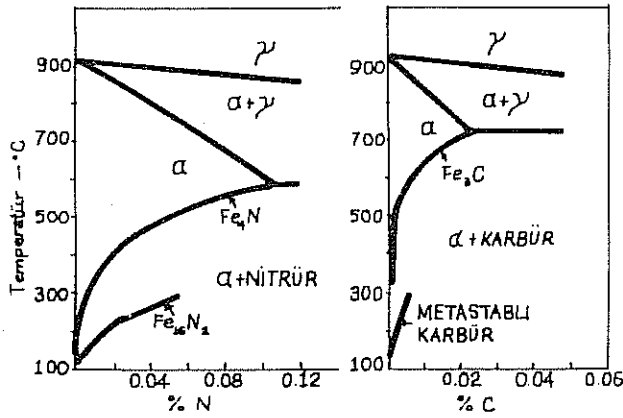
Cökeltme sonucunda, cökelen küçük boyutlu taneler ile dislokasyonların müsterek tesirleri sonucunda malzemede sertleşme meydana gelir. Sertliğe bağlı olarak diğer mekanik özellikler de aynı yönde değişim gösterirler.

Cökelen tanelerin birbirleriyle birleşmeleri ve büyümeleri sonucu dislokasyonların hareketine mani olamayışları nedeniyle malzemede bir yumuşama başlar. Bu olaya da aşırı yaşlan-

ma adı verilir. Bu safhada dislokasyonlar tanelerin arasından kıvrılarak geçerler. Bu kıvrılma esnasındaki ekrilik yarı çapı ne kadar büyük olursa, elastik sınır da o kadar küçük olur.

### 1.2. Düşük Karbonlu Çeliklerde Çökelme Yaşlanması

Ferrit içerisinde çözünen C ve N çeliklerde çökelme yaşlanması yaratan iki elementtir. Zira bu iki element demirle, çökelme yaşlanması için öngörülen yatak çözücü ekrilerine sahip olan denge diyagramları oluşturmaktadırlar. Şekil 3 de, Fe-N ve Fe-C denge diyagramlarının Fe köşesinin katı fazlar bölgesi görülmektedir.



Şekil 3 - Azot ve karbonun ferrit içerisindeki çözünürlük sınırlarının sıcaklıkla değişimi [4]

Fe-N ve Fe-C alaşımları denge diyagramlarının şekillerinden dolayı çökelme yaşlanmasına uğratılabilirler. Şekiller-

den de görüldüğü gibi, N ve C nun en fazla erirlik gösterdiği ötektoid sıcaklığı civarında çözeltiye alma işlemi uygulanır.

Cökeltme sıcaklıkları düşük tutulursa iki tür değişim vuku bulur.

- a) Çökelen  $Fe_3C$ , metastabl karbüre dönüşür
- b) Matris içerisindeki çekirdeklenme, dislokasyonlardaki çekirdeklenmeye ilâve olur.

Çeliklerde düşük sıcaklıklarda yapılan cökeltmelerde ilk çökelen fazlar  $Fe_{16}N_2$  ve  $Fe_{24}C$  metastabl bileşikleridir. Demir nitrid hacim merkezli tetragonal yapıdadır. Metastabl karbürün ise hekzagonal yapıda olduğu kanısı mevcuttur (5)

Ticari düşük karbonlu çeliklerde manganezin metastabl karbür teşekkülüne mani oluşu nedeniyle değişiklik pek görülmez ve çökelen faz olarak yalnız  $Fe_3C$  görülür. Silisyum ise metastabl karbürü stabl olmaya zorlayan bir elementtir.

Yaşlandırma yüksek sıcaklıklarda tamamlanırsa metastabl karbürler ve nitridler yerlerini, daha az erirlik gösteren  $Fe_4N$  ve  $Fe_3C$  bileşiklerine bırakırlar veya bunlar ilk çökelen fazlar olabilir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu araştırmada düşük karbonlu çeliklerde cökeltme yapılmasının bazı koşullara bağlı olarak malzeme mekanik özelliklerinde meydana getirdiği değişimler incelenmeye çalışılmıştır.

Teorik bilgilerin ışığı altında özelliklerdeki değişimleri maksimum seviyede basaracak olan çözeltiye alma sıcaklığı, yaşlandırma sıcaklığı ve yaşlandırma zamanının tayini için bir seri deney yapılmıştır.

### 2.1. Deneylerde Kullanılan Aletler

Deneyisel çalışmalarda malzemelerin mekanik özelliklerini tayine yarayan :

- Üniversal çekme deneyi cihazı
- Sertlik ölçme cihazı
- Erichsen çökeltme cihazı
- Laboratuvar tını elektrikli tav fırınları

### 2.2. Numuneler

Deneyisel çalışmalarda Ereğli Demir Çelik Fabrikaları T.A.Ş.'nin imalatı olan iki ayrı cins düşük karbonlu ekstra derin çekme kalite saclar kullanılmıştır. Malzemelerin cins ve kimyasal bileşimleri Tablo-1 de verilmiştir.

Her iki malzemede de üretim sonucunda %1 kadar yüzey ezmeye (temper haddemesi) tabi tutulmuş olarak piyasaya verilmektedir. Deneylere başlamadan önce temper haddesinin etkilerini kaldırmak için malzemeler 650°C da 30 dakika tavlama tabi tutulmuştur. Bu durumda malzemelerin mekanik özellikleri Tablo-2 de gösterilmiştir.



TABLO 1

Deneylere Konu Olan Malzeme Cins ve Bileşimleri

Çelik Cinsi		Kimyasal Bileşim, %					
Erdemir Kod No.	DIN 1623 standardına göre işareti						
		C	Mn	P	S	Si	Al
1114	U St 14	0,065	0,28	0,013	0,016	0,002	-
6114	RR St 14	0,070	0,37	0,015	0,022	0,016	0,02

TABLO 2

Deneylere Konu Olan Malzemelerin Her İkisi İçinde  
Tesbit Edilen Mekanik Özellikler

Akma dayanımı,	kg/mm <sup>2</sup>	:	23 - 28
Çekme dayanımı,	kg/mm <sup>2</sup>	:	33 - 36
Uzama,	%	:	31 - 39
Sertlik,	R <sub>B</sub>	:	50 - 60
Erichsen derinliği,	mm	:	12.7 - 13.0

### 2.3. Yanılan Deneyler

#### a) Çözeltiye alma işlemleri :

Hazırlanan numunelerde çözeltiye alma işlemi 600, 675 ve 720°C larda otuzar dakika bekletmek ve bilahere su-  
da soğutmak suretiyle yapılmıştır.

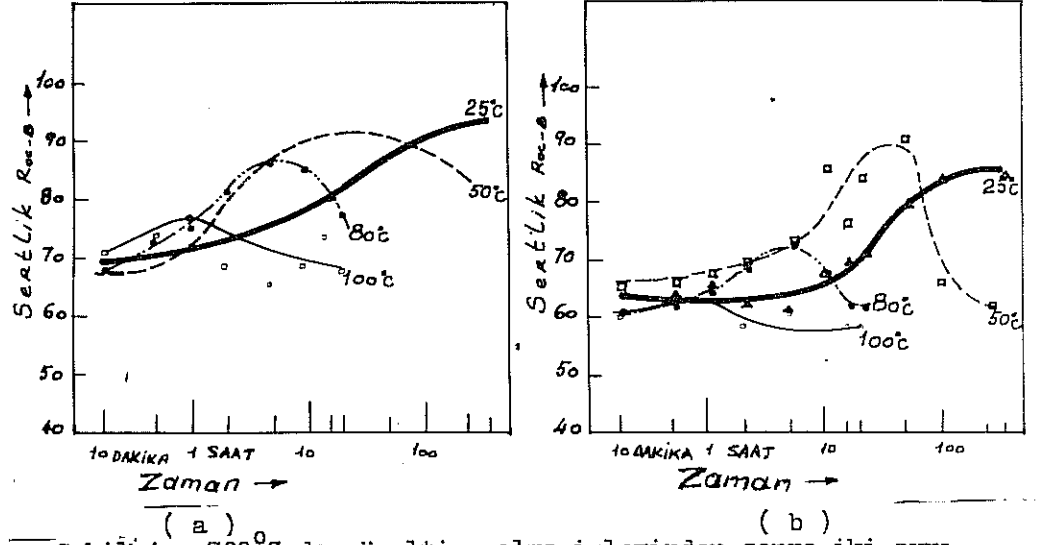
#### b) Yaşlandırma işlemleri :

Çözeltiye alma işlemleri tatbik edilmiş ve asırı doymuş hale getirilmiş olan numunelerin 25, 50, 100 ve 150°C sıcaklıklarda muhtelif zamanlarda mekanik özellikleri kontrol edilerek çökelme yaşanması incelenmiştir.

### 3. SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

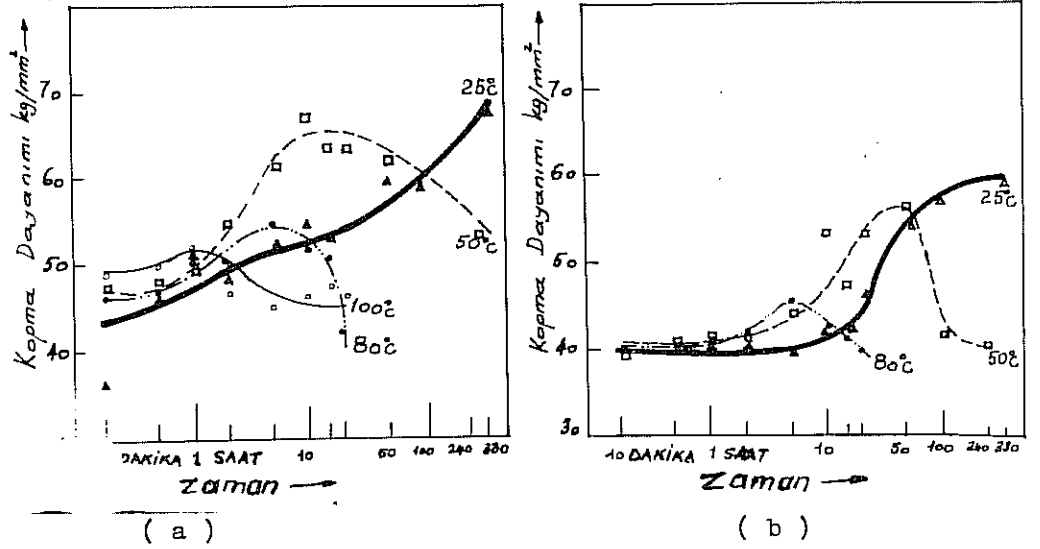
a) Çözeltiye alma işlemi olarak denenilen 600, 675 ve 720°C lerden 600 ve 675°C lerde çözeltiye alma işlemi uygulanan numunelerde yaşlandırma süresince mekanik özelliklerde önemli değişiklikler meydana gelmediği tesbit edilmiştir.

b) 720°C da yapılan çözeltiye alma işlemi sonucu yaşlandırılan numunelerde, bütün yaşlandırma sıcaklıklarında sistematik olarak mekanik özellik değişimleri tesbit edilmiştir. Bu özellik değişimleri Şekil 4,5,6 ve 7 'te sırasıyla sertlik, kırma mukavemeti, % uzama ve Erichsen çökeltme değerleri olarak gösterilmiştir.



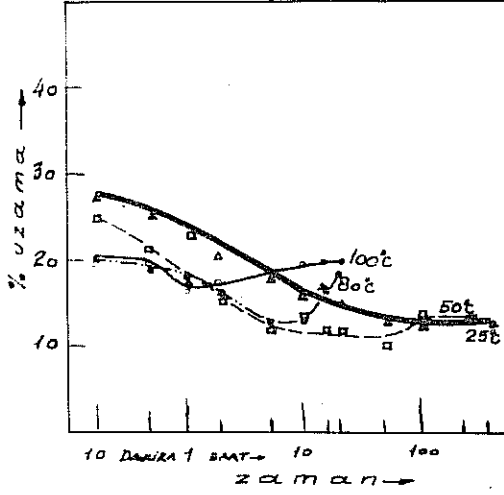
Şekil 4 - 720°C da çözeltiye alma işleminden sonra iki ayrı çeliğin sertliğinin yaşlanma sıcaklık ve zamanına göre değişimi.

- a) 6114 (killed) kalite çelik  
b) 1114 (rimmed) kalite çelik

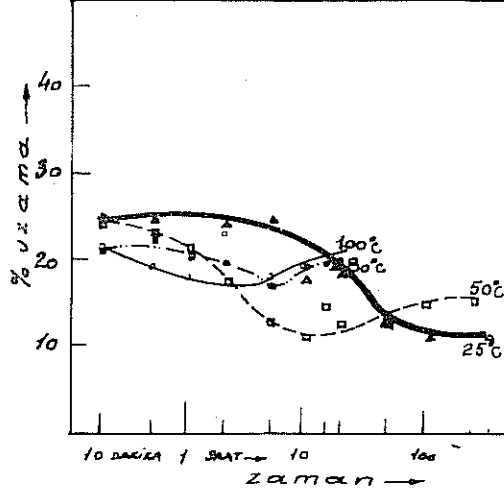


Şekil 5 - 720°C da çözeltiye alma işleminden sonra iki ayrı çeliğin kopma mukavemetinin yaşlanma sıcaklık ve zamanına göre değişimi.

- a) 6114 (killed) kalite çelik  
b) 1114 (rimmed) kalite çelik



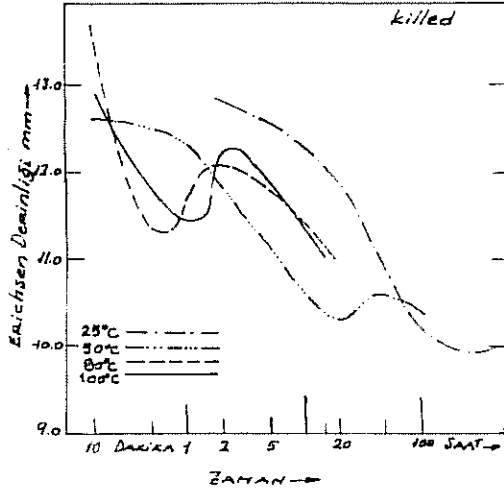
( a )



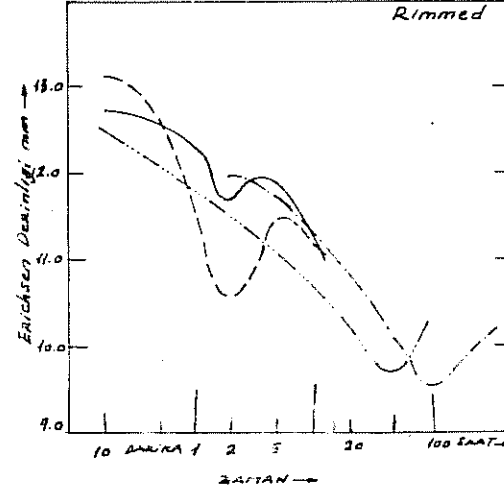
( b )

Şekil 6 - 720°C da çözeltiye alma işleminden sonra iki ayrı çeliğin kopmada % uzama değerlerinin yaşlanma sıcaklık ve zamanına göre değişimi.

- a) 6114 (killed) kalite çelik  
b) 1114 (rimmed) kalite çelik



( a )



( b )

Şekil 7 - 720°C da çözeltiye alma işleminden sonra iki ayrı çeliğin Erichsen çökertme değerlerinin yaşlanma sıcaklık ve zamanına göre değişimi

- a) 6114 (killed) kalite çelik  
b) 1114 (rimmed) kalite çelik

TÜRKİYE  
BİLİMSEL VE TEKNİK  
ARASTIRMA KURUMU  
KÜTÜPHANESİ

c) Çözeltiye alma sıcaklığı olan 720°C, östektoid sıcaklığının civarında olduğu ve ferrit içerisinde en çok karbonun eridiği bir sıcaklık olduğundan en etkili çökelme yaşlanmasını gerçekleştirmektedir.

d) Çökelme sıcaklığının oda sıcaklığı civarında olması halinde mekanik özelliklerdeki değişimler maksimum seviyeye ulaşmaktadır. Bu değişimleri her iki cins malzeme içinde aşağıdaki örneklerle gösterebiliriz.

Mekanik Özellikler	Orijinal Halde	25°C da 330 saat yaşlandırılmış halde
Sertlik. Rockwell B	50 - 60	84 - 95
Akma dayanımı, kg/mm <sup>2</sup>	23 - 28	58.6- 69.0
Çekme dayanımı, kg/mm <sup>2</sup>	32 - 36	58.6- 69.0
Uzama, %	31 - 39	11.4- 12.4
Erichsen derinliği, mm	12.7-13.1	10.1- 10.2

e) Tabii yaşlanma diyaceğimiz bu işlem sonucunda malzemenin mukavemet değerleri yükselmekte, buna mukabil süneklik özellikleri de o nisbette azalmakta ve malzeme gevreklemektedir.

f) Tabii yaşlandırılmış malzemelerde 300 saat civarında malzemenin orijinal halinde görülen %2-4 civarındaki uzama uzaması da görülmektedir.

g) Yaşlandırma sıcaklığı artırıldıkça malzemenin mekanik özelliklerindeki maksimum değişimler azalma göstermektedir. Aynı zamanda değişimler daha kısa sürede gerçekleşmektedir.

b) Düşük karbonlu yumuşak çeliklerde görülen deformasyon vaslanması olayında, deneylere tabi tutulan iki cins malzemeden 5114 kalite çelik vaslanmayan malzeme olarak tesbit edilebilmekte (6) ve 1114 ile bilhassa akma olayının vaslanma sonrası ortaya çıkışı çok bariz şekilde izlenebilmektedir. Oysaki, çökeltme vaslanması deneylerinde deney süreleri içerisinde her iki malzemede bariz farklar müşahade edilmemektedir.

i) Çökeltme vaslanmasına uğratılan 1114 ve 5114 kalite ekstra derin çekme saçlarının sertlik ve mukavemetleri arttığı halde kendilerinden beklenen süneklilik özellikleri oldukça tehlikeli sınırlara düşmektedir.

#### REFERANSTAR

- 1 - "Engineering Metallurgy"  
The Committee of Metallurgy Professors  
Pitman Pub.Corp. , New York 1957.
- 2 - "Physical Metallurgy"  
BRICHENALL, C.F.  
MacGraw Hill Book Co., 1959
- 3 - "Theoretical and Structural Metallurgy"  
COTTRELL, A.H.  
Edward Arnold Pub.Ltd. 1965
- 4 - "Mechanical Working of Steel II" - MORGAN, E.R., KNIGHT, D.J.  
AIME Metallurgical Society Conference Vol.26, S:379/400,1965
- 5 - "Mechanical Working of Steel II" - LESLIE, W.C., KFH, A.S.  
AIME Metallurgical Society Conference Vol.26,1965,S:337/378.

6 - "Yumuşak çeliklerde akma ve deformasyon yaslanması"

AYTEKİN, V. Prof.Dr.

T.B.T.A.K. Proje No. MAG-8/A, 1969.

## T A R T I Ş M A

### A.ANKARA :

Kullanılan çeliklerde kapma dayançlarında meydana gelen büyük farkları nasıl izah ediyorsunuz. Bu durumda yaşlanma ile akma sınırındaki değişmeyi incelemek daha aydınlatıcı olmaz mı?

### CEVAP :

Meydana gelen farklar çok büyük değildir. Sertliğin artışına paralel bir artış bulunmuştur. Deformasyon yaşlanması konusunda yapılan (aynı malzemelerle) araştırmada akma sınırının davranışları izlenerek sonuca gidilmiştir. Çökelme yaşlanması konusunda ise genel olarak mekanik özelliklerin değişimleri izlenmiştir. İşaret ettiğiniz husus ve daha başkaları için özel çalışma düzenleri kullanılarak incelemelerin yapılması muhakkakki daha orijinal sonuçların çıkmasına yardım edecektir.

### T.ÖGÜRTANİ :

- 1- USt 14 ile RRSt 14 arasında (N) ve (O) katık elemanları bakımından büyük farklar var mı?
- 2- İç sürtünme tekniği kullanılsa idi bazı farklı davranışların gözlenebileceğini tahmin ediyor musunuz?

### CEVAP :

- 1- RRSt 14 talite çelikler Aliminyum ilâve edilerek Sehin dökülmüş (deokside edilmiş) şekilde üretilmişlerdi. Aliminyumun çeliğe ilâvesi sonucunda çelikteki Oksijen ve azotu bağladığı ve giderdiği bilinmektedir. Bu sebeple RRSt 14 malzemelerinde USt 14 malzemeye göre daha az Oksijen ve Azot ihtiva etmektedirler.
- 2- Evet. Dahabaşka yöntemler kullanılarak her iki malzemede çözünen fazların cinsleri, büyüklükleri gibi faktörler ve varsa farkları incelenebilir.

### E.GEÇKİNLİ :

- 1- Yaşlanma diagramlarında (sertlik ve mukavemet) aşırı yaşlanma bölgelerinde her iki malzemede bir farklılaşma görülmektedir. Bu konudaki görüşünüz?



2- Kopma gerilmesindeki her iki malzemeye ait farkın sebebi sizce ne olabilir?

3- Her iki malzemede çökelen fazlar aynı mıdır? Mikroskopla çökeltilerin büyüklüğü ve dağılımı tesbit edilmiş midir?

CEVAP :

1- Bu düşüş farklılığının sebebini herhangi bir şeye bağlamak (diyagrama göre) zor. Zira diagramdaki eğrilerin noktaları 3 deneyin ortalamasıdır. Ve eğriler herhangi bir hesap metodu tatbik edilmeden çizilmiştir. Bu sebeple eğriler arasındaki farklılaşmayı çökeltme yağlanması mekanizması, çökelen fazın büyüklüğü, cinsi vs. gibi faktörlerden geldiğini saptamak zor olmaktadır.

2- Kopma gerilmesindeki farklar, malzemelerin kimyasal bileşimlerinden meydana gelmektedir. Zira iki malzemede bileşim farkı yok gibi görünüyorsa da RRSt 14 kalite çelikte görülen Alüminyum bu malzemenin Sehin dökülmüş olduğunu (Deokside edilmiş, içerisinden Oksijen, Azot'u alınmış) ve ince daneli bir yapıya sahip olması icap ettiğini biliyoruz.

3- Yağlanma zamana bağlı bir olay olduğundan, malzemelerin 1 mm. gibi çok ince malzemeler olması nedenleri ile optik mikroskopla çalışmak çok zor olmaktadır. Bu sebeple mekanik özelliklerin tesbit edilmesi yanısıra malzeme yapısının optik mikroskopla incelenmesi yapılmamıştır.

## DEMİR VANADYUM ALAŞIMLARININ NİTRÜRLENME KİNETİĞİ\*

Ö. Ertuğrul ATASOY

Metalurji Mühendisliği Bölümü

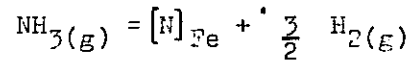
O.D.T.Ü. Ankara

### ÖZET

1.06; 5.23 ve 15.55 %V ihtiva eden Fe-V alaşımları -nın saf  $\text{NH}_3$  içinde nitrürleme kinetiği  $500^\circ\text{C}$  -  $900^\circ\text{C}$  arasında incelendi. Nitrürlenmiş bölgenin kalınlığının zamanın parabolik bir fonksiyonu olduğu görüldü. Nitrürleme kinetiğine ait parabolik hız sabitesi sıcaklıkla artarken vanadyum miktarı ile azalmaktadır. Parabolik hız sabitele-rinin logaritmasının, mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi düşük sıcaklıklarda doğrusal olup tipik bir Arrhenius gra-fiği gösterirken yüksek sıcaklıklarda bu doğrusallık bo-zulmaktadır. Nitrürlenmiş bölgenin sertliği genel olarak çok yüksek değerlerde olup bir plâto göstermekte ve müte-akiben iç düzey sertliğine, 1.06 %V ihtiva eden malzemede tedrici olarak, diğerlerinde ise ani olarak geçmektedir. Bu geçiş yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça tedricileşmekte ve aynı zamanda nitrürlenmiş bölgenin sertliği de düşmek-tedir.

## 1- GİRİŞ

$\text{NH}_3$  atmosferinin Fe esaslı alaşımların yüzeyinde aşağıda ki denkleme göre ayrışması



ve bu reaksiyonun çeliklerin yüzey sertliğinin arttırılmasında kullanılması ise takriben 1920 lerin sonlarından itibaren endüstride istifade edilmektedir. Demir esaslı bir alaşımın bu metodla sertleştirilmesinde esas, reaksiyona göre yüzeyde adsorbe edilen N atomlarının daha sonra alaşımın içine yayınması ve azota karşı kimyasal ilgisi demirinkinden fazla olan alaşım elementleri ile çökelekler yapmasıdır.

İkili Fe alaşımlarının nitrürlenme kinetiği ile ilgili pek çok çalışmadan ; meselâ Fe-Al [1], Fe-Mo [2], Fe-Nb [3] Fe-Ti [2], [4] sayılabilir. Fe-V [5] sisteminde yapılan çalışmada ise sadece tek bir sıcaklık göz önüne alınmış olup sıcaklığın tesiri görülmüdüğü için komple bir kinetik çalışması olmadığı açıktır. O yüzden sıcaklığın, geniş bir aralıkta ve aynı zamanda çok farklı vanadyum miktarlarının nitrürlenme kinetiğine tesirini anlamak için bu çalışma gerçekleştirildi.

## 2- MATERYAL VE METOT

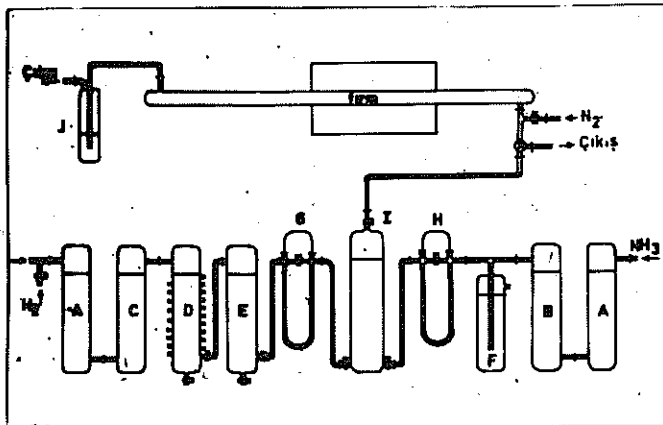
### 2.1 Alaşımalar

BISRA tarafından hazırlanan alaşımlar vakum altında dökülmüş ve daha sonra bu ingotlar sıcak haddelenecek 1 cm<sup>2</sup> kesitindeki çubuklar haline getirilmiştir. Deneylerde kullanılan alaşımların kimyasal bileşimi aşağıda verilmiştir.

Alaşım No	%V	%C
2809	1.06	0.01
2810	5.23	0.01
2811	15.55	0.02

### 2.2 Nitrürlendirme Cihazı

Sistem başlıca gaz temizleme, debi ölçme, karıştırma ve reaksiyon odasından, (Şekil 1), meydana gelmiş olup tamamen seramik ve cam malzemeden imâl edildi. Gazların yolu üzerinde sistemde tek metal yüzey nitrürlenecek numuneye ait idi.



- A: Soda asbestos
- B: KOH pelletleri
- F: Taşırma
- H: Debimetre
- I: Karıştırıcı

Şekil:1

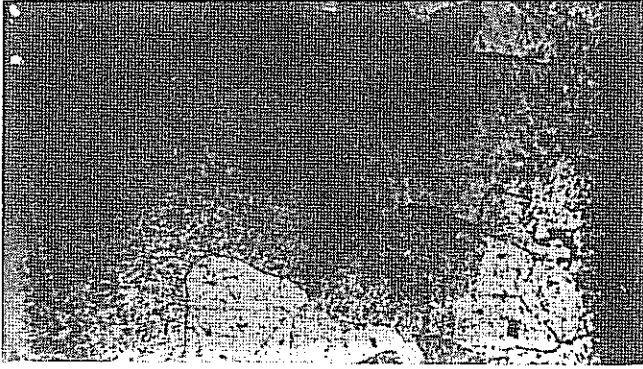
Her ne kadar  $\text{NH}_3$  gazının  $\text{H}_2$  ile karşılaştırılması plânlanmış ise de  $\text{H}_2$  gazının devamlı temin güçlüğü deneylerin saf  $\text{NH}_3$  içinde yapılmasını gerektirdi. Kütahya Azot İşletmelerinden sıvı halde temin edilen  $\text{NH}_3$  gazı  $\text{CO}_2$  ve su buharının alınması için sırası ile soda asbestos ve Potas (KOH Pelletleri) ihtiva eden kaplardan geçirildi. Daha önceden kalibrasyonu yapılan bir kapileri debimetre ile gazın miktarı ölçüldü ve müteakiben fırına gönderildi.

### 2.3 Nümune Hazırlanması ve Nitrürleme:

1  $\text{cm}^2$  kesitindeki sıcak haddelenmiş çubuklardan 2 mm ve bazan daha kalın (nitrürleme zamanına göre) kesilen nümuneler herhangi bir oksit tabakasını ortadan kaldırmak için, zımparalandı alkolle yıkandı ve bir silika çubuğun ucundaki Pt tele asılarak fırının soğuk bölgesinde kalmak üzere sisteme dahil edilip sistem oda atmosferinden izole edildi. Fırının içinden daha sonra, tüp hacminin en az üç katı kadar  $\text{NH}_3$  gazı geçirildikten sonra silika çubuğun diğer ucuna bağlı olan bir yumuşak demir parça dışardan bir elektro magnetle hareket ettirilerek nümunenin sıcak bölgeye gelmesi sağlandı. Arzu edilen zamanın bitiminde ise önce nümune soğuk bölgeye çekildi.  $\text{NH}_3$  akışı kesilip fırın tüpü  $\text{N}_2$  gazı ile temizlendi ve daha sonra sistem açılarak nümune dışarı alındı. Nitrürleme sırasında  $\text{NH}_3$  gazının lineer akış hızı  $500^\circ\text{--}600^\circ$  ve  $700^\circ\text{C}$  deneylerinde 6 mm/sn iken daha yüksek sıcaklıklarda 15 mm/sn olması sağlandı.

#### 2.4 X-ışınları ve Optik Metallografi:

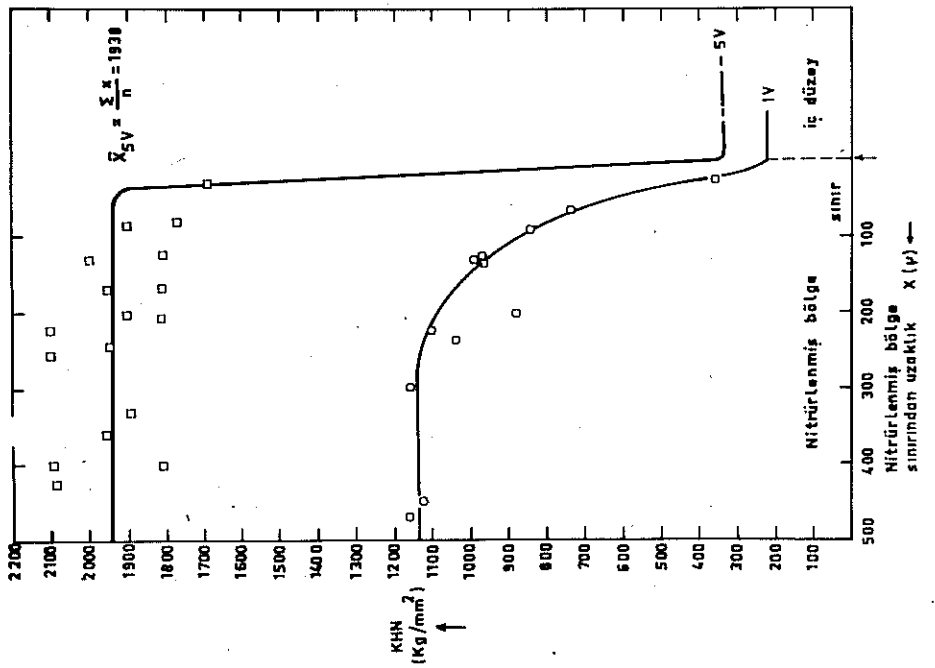
Fırından çıkarılan nümuneler dik olarak bakalite gömüldü ve takriben nümunenin yarı kalınlığı kadar zımparalandıktan sonra parlatıldı ve Nital ile dağlanarak mikroskopta muayene edildi.Nmunelerin büyük gğunluğunda nitrrlenmiğ bölge rahatęa ayırdedilebiliyordu (ęekil 2.)



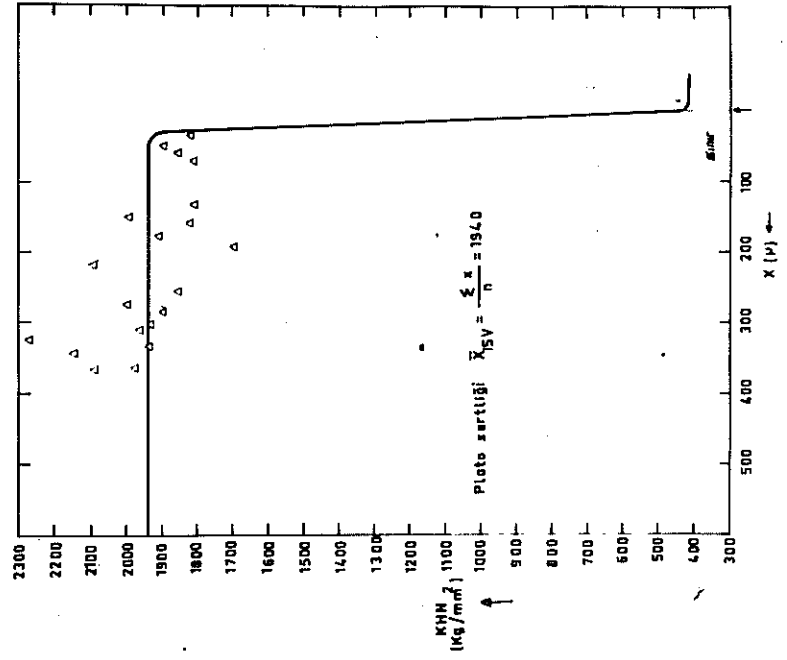
ęekil:2 (X300)

↑  
Bakalit

ve bölgenin kalınlığı optik mikroskopta lęld.Aksi halde sertlik lęmleri nitrrlenmiğ bölge kalınlığı tayininde kullanıldı.Sertlik lęmleri için Tukon Mikrosertlik lęme Cihazı 200 gm. yk tatbik edilerek kullanıldı.Nitrrlenmiğ nümunelerde alınan sertlik değerleri bir plato gösterdikten sonra nitrrlenmemiğ bölge sertliğine 1.06%V malzemede tedrici,diğerlerinde ise ani geğiğ gösterdi,ęekil(3).ęeęitli gruplardan seçilen nümuneler daha sonra X-ışını diffraksiyon metodu ile muayene edilip nitrrlenmiğ tabaka incelendi.Bu inceleme de  $\text{CuK}\alpha$  karakteristik ışını kullanıldı.



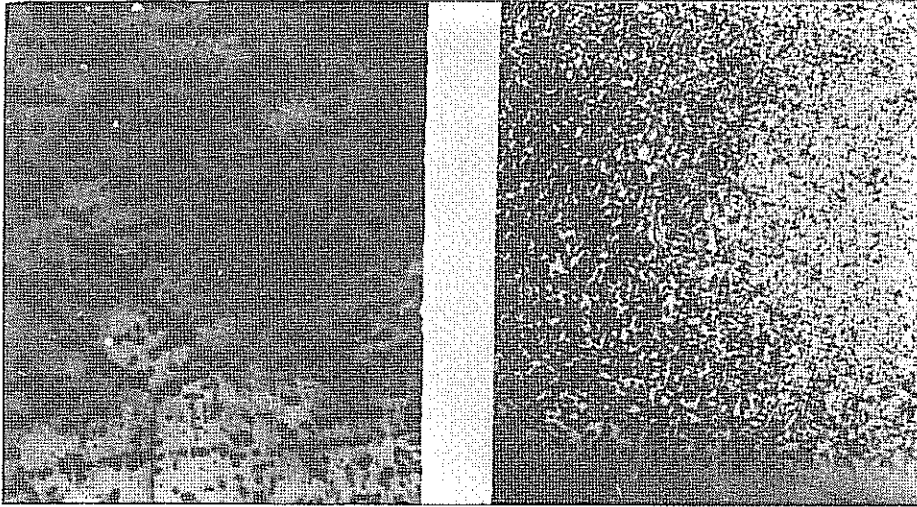
% 1.06 V ve % 5.23 V ihtiva eden numunelerde nitrürlenmiş bölgedeki sertlik değişimi, nitrürlenme sıcaklığı 600 °C, yük 200 gr



% 15.55 V ihtiva eden numunelerde nitrürlenmiş bölgedeki sertlik değişimi, nitrürlenme sıcaklığı 600 °C, yük 200 gr

### 3. DENEY NETİCELERİ:

Nitrürlenmiş Fe-V alaşımlarının sertliklerinin Şekil (3)'te belirtildiği gibi çok yüksek değerlere çıktığı görüldü. Plato sertliklerinin nitrürlenme sıcaklığı arttıkça azaldığı gözlemlendi. Nitrürlenmiş tabakanın yapısı, düşük sıcaklıklarda nitrürlenmiş numunelerde, nitrülenmemiş alaşımın yapısından pek farklı değildir. Buna mukabil yüksek sıcaklıklarda nitrürlenmiş numunelerde çökelekler görüldü. (Şekil.4)



1.06%V , 900°C  
(X2000)

Şekil:4

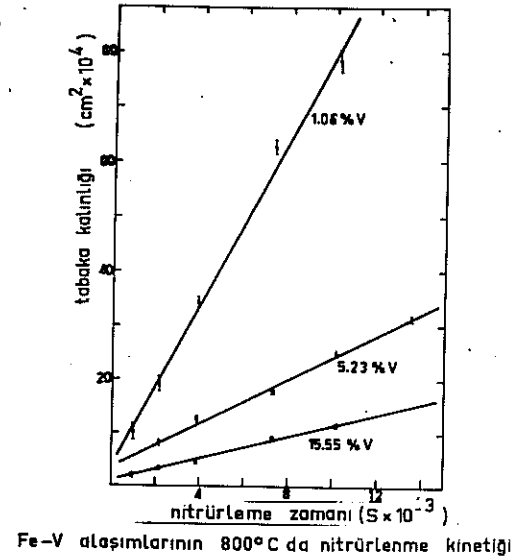
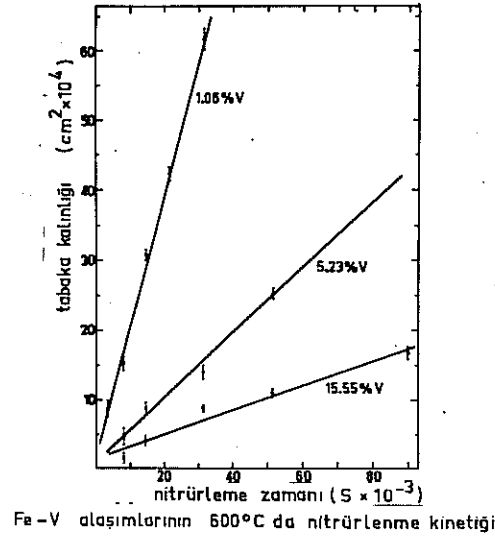
5.23%V , 900°C  
(X2000)

X-ışını diffraksiyonu çalışması düşük sıcaklıklarda nitrülenmiş numune yüzeyinde ince bir  $Fe_4N$  fazının teğekkül ettiğini gösterdi. Yüksek sıcaklıkta (800-900°C) nitrülenmiş numunelerde de bu faz kaydedilmişse, bu sıcak-



lıklarda  $Fe_4N$  fazı stabil olamadığına göre, muhtelemen reaksiyon sıcaklığında mevcut olan östenit fazının nümunenin soğuması sırasında ayrışması ile teşekkül etmektedir. X-ışını diffraksiyonunun gösterdiği diğer bir özellikte Fe'e ait (difraksiyon çizgilerinin) düşük sıcaklıklarda nitrürlenmiş nümunelerde daha küçük  $2\theta$  değerlerine kaymış olması idi. Böyle bir kayma daha evvel Fe-Ti(6) sisteminde görülmüş olup gökeleklerin demir kafesi ile koherant olmasının bir neticesi olduğu ileri sürülmüş idi.

Nitrürlenmiş nümunelerde ölçülen nitrürlenmiş tabaka kalınlıklarının değerlerinin karesi alınıp zamana göre çizildiğinde her sıcaklık ve malzeme için doğrusal bir değişim bulundu. Şekil(5). Bu bulgu ise nitrürleme kinetiğinin parabolik bir hız kanununa uyduğunu göstermektedir.



Şekil:5

#### 4. İRDELEME

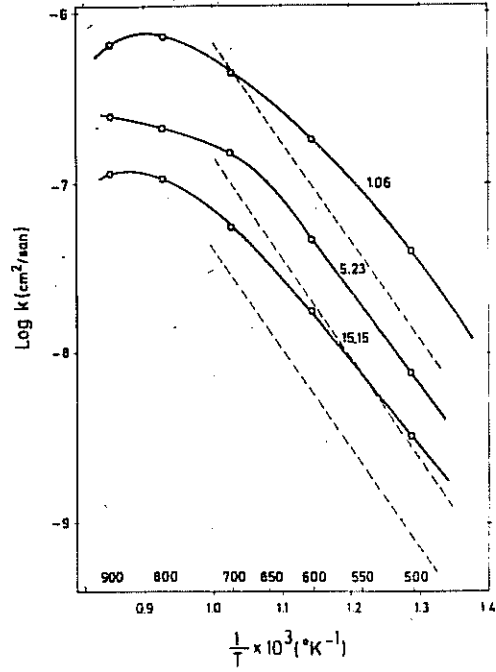
Fe-V alaşımları nitrürlendiği zaman, Şekil(3) te görüldüğü gibi, nitrürlenmiş bölgenin sertliği çok yüksek değerlere çıkmaktadır. Ancak yükseliş sonsuz olmayıp takriben %5 V miktarında maksimuma ulaşmakta ve artan vanadyum miktarı ilâve bir sertlik artışına sebep olmamaktadır. Bu durum ise daha evvel Fe-Ti sisteminde yapılan araştırmanın [6]

neticelerini doğrularken o araştırmada ileri sürüldüğü gibi sertlik değerinin maksimumunun vanadyumun demir içindeki erime sınırına tekabül etmediğini göstermekte ise de mevcut araştırma teknikleri şu anda bu hususun açıkça aydınlanmasına imkân vermemektedir.

Şekil(3)'ten görüldüğü gibi nitrürlenmiş bölgenin sertliği bir plato gösterip daha sonra nitrürlenmiş bölge sertliğine yaklaşmaktadır. Ancak bu yaklaşım düşük vanadyum ihtiva eden alaşımda tedricî iken yüksek vanadyum ihtiva eden alaşımlarda çok daha ani olmaktadır. Her ne kadar düşük vanadyum ihtiva eden alaşımlardaki bu özellik Jack[5] tarafından, bu alaşımlarda nitrürleme kinetiğinin vanadyumun yayılması ile kontrol edildiği şeklinde yorumlanmış ise de kendi düşüncemiz bu hadisenin sebebinin tamamen V/H fazının Fe içindeki erime değerinin yüksek olmasına bağlanmaktadır. Fe-Ti [4] sisteminde yapılan çalışmalarla takriben %1 Ti ihtiva eden alaşımda böyle bir durum görülmemiştir. Ti ve V her ikisi de Fe içinde ikame katı eriyiği teşkil

etmekte olup yayınma değerleri takriben aynıdır. Bu şart-  
lar altında vanadyumun yayınmasının sertlikteki bir tedri-  
ci geçişe sebep olduğuna inanmak biraz güç görülmektedir.

Her sıcaklıkta ve her alogının nitrürlenme kinetiği  
ile ilgili değerler, Şekil (5), nitrürlenme hızının zamanın  
parabolik bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir. Benzer  
grafiklerden alınan parabolik hız sabiteleri,  $k = \frac{d(x^2)}{dt}$ ,  
logaritmasının, mutlak sıcaklığın tersine karşı çizildiğin-  
de takriben 700°C ye kadar doğrusallık görülmekte, Şekil (6),



Şekil:6

deha yüksek sıcaklıklarda ise bu nitrürlenme hızı azalarak

ortalaması bu şekilde hesaplanabilir. Bu şekilde bir denkleme ile ilgili olarak Wagner[7] 'in teklif ettiği modeli kabul edersek nitrid tabakasının kalınlığı;

$$x^2 = 4\gamma^2 Dt \text{ olup} \quad (1)$$

burda  $\gamma$  bir parametredir ve aşağıdaki denklemin çözümü ile bulunacaktır.

$$\frac{C_N}{C_V} = \sqrt{\pi} \gamma \exp \gamma \operatorname{erf} \gamma \quad (2)$$

Son denklemde  $C_V$  değeri eriyik içindeki vanadyum miktarı iken  $C_N$  ise nümune yüzeyindeki azot miktarıdır. Nümune yüzeyinde  $Fe_4N$  fazı teşekkül ettiğine göre  $C_N$ ,  $Fe_4N$  fazının Fe kafesi içindeki eriyebilmesi olup sıcaklıkla değişimi Fast[8] tarafından verilmiştir. O halde ikinci denklemden bulunan  $\gamma$  değeri (1) nolu denklemde yerine konması ile parabolik hız sabiteleri

$$\frac{d(x^2)}{dt} = 4\gamma^2 D \quad (3) \text{ değeri olarak hesaplanabilir.}$$

Son denklemde bulunan ve azotun yayınmasını gösteren  $D$  değeri azotun ferrit içindeki yayınması olup Turkdoğan [9] tarafından verilmiştir. Bu değerlerle bulunan teorik nitrürleme hızı değerleri Şekil(5) de tecrübi değerlerle beraber verilmiş olup aralarındaki uygunluk açıkça

görülmektedir. Çekil(6)'da 700°C nin üstünde görülen doğrusallıktan ayrılmaya daha evvelki Fe-Ti [4] sisteminde de görüldüğü gibi, bu sıcaklıklarda yüzeyde artan azot miktarı ile yüzeyde ve tane sınırlarında az miktarda da olsa östenit fazının teşekkül etmesinin sebep olduğu zannedilmektedir.

#### REFERANSLAR

1. Podgurski H.H. ; Oriani R.A. ; Davis N.F. : Trans.Met.  
Soc.AIME 245 (1969) S.1603
2. Jack D.H. ; Lidster P.C. ; Grieveson P. ; Jack K.H.:  
"Chemical Metallurgy of Iron and Steel"JISI Yayını.  
(1973)S.374
3. Driver J.H. ; Handlay J.R. ; Jack K.H. : Scand.J.Met.  
1,(1972) S.211
4. Atasoy Ö.E. ; Kirkwood D.H.: Chemical Metallurgy of  
Iron and Steel" JISI Yayını (1973) S.377
5. Pope M. ; Grieveson P. ; Jack K.H. :Scand.J.Met,2(1973),  
S.29
6. Kirkwood D.H. ; Atasoy Ö.E. ; Keown S. :Metal Science  
8.(1974) S.49
7. Wagner C.:Electrochem. 63 (1959) S.772
8. East J.D.: "Interaction of Metals and Gases"Vol.1.  
Philips Technical Library.
9. Türkoğan E.T. ; Grieveson P.: J.Electrochem 114 (1967)  
S.59



## T A R T I Ş M A

### E.GEÇKİNLİ :

1-  $1/T$ , kinetik diyagramında teorik aktivasyon enerjisi ile deneysel olarak ölçülen aktivasyon enerjisi arasındaki fark ne kadardır?

Teorik modelle mukayese ederken gren boyutunun etkisi göz önüne alınmış mıdır?

2- En son şekildeki çökelmelerden sol taraftaki daha tercihli bir çökeltidir. Sağ taraftaki ise daha homojendir. Bunun sizce izahı ne olabilir?

### CEVAP :

#### 1- Teorik değerleri

Ölçülen tecrübe değerleri ve hesapbedilen teorik değerler aşağıda verilmiştir:

<u>Q cal/mole</u>	<u>% V</u>
26700	1.06
	5.23
	15.55

#### Tecrübe Değerleri

<u>Q cal/mole</u>	<u>% V</u>
18400	1.06
24200	5.23
24200	15.55

Teorik değerlerin hesabında dane büyüklüğü dikkate alınmadı, çünkü Azot'un dane sınırı yayınmasının, çalışılan dane büyüklüklerinde (birkaç yüz mikron) etkisi görülmedi. Ancak çok büyük dane büyüklüğünün tesiri mümkündür.

2- Her ikisinde de tercihli çökeltme, (100) düzlemleri üzerinde vardır. Ancak ikinci mikrograf % 5.23 V ihtiva eden malmemeye ait olup çökelek yoğunluğu daha yüksek olduğundan muhtemelen bir göz aldanması olabilir.

### T.ÖĞÜRTANI :

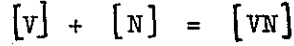
% 1.06 V aşımında sertlikte tedrici düşme niçin var?



CEVAP :

Adı geçen malzemede sertlikte görülen bu tedrici düşmenin sebebi hakkında elimizde katıyetle konuşabilmemizi sağlayacak tecrübe neticeleri maalesef yoktur. Ancak yaptığımız X-ışınları, Elektron Mikroskopi ve Optik Metallografi neticelerini bir arada düşünürsek bu bölgede çökelek yoğunluğunun zamanla arttığını söyleyebiliriz.

Vanadyum nitrat çökeleğinin teşekkülünü sanırım aşağıdaki gibi yazmak mümkün;



Bu reaksiyon için reaksiyon sabitesi ise;

$$K = \frac{1}{[ \% V ] f_N^M [ \% N ]}$$

k sıcaklığa bağlı olduğuna göre sabit sıcaklıkta k sabit olup,  $[ \% V ] f_N^M [ \% N ] = \text{sabit olur.}$

İlk yaklaşımla bu eşitlik bir hiperbol gösterir ve dolayısıyla vanadyum miktarı düştükçe VN teşekkülü için gerekli azot yüzdesi artmaktadır. Herhangi bir kesitteki azot konsantrasyonu ise yayınma ile kontrol edilmekte olup zaman faktörü de hadiseye endirekt olarak tesir etmekte ve bahsedilen tedricilik görülmektedir. Aynı düşüncelerin diğer alaçımlara da tatbik edilmesi mümkündür. Ancak onlarda vanadyum miktarı yüksek olduğundan VN çökeleğinin teşekkülü için gerekli azot konsantrasyonu düşüktür. Dolayısıyla yüksek vanadyum ihtiva eden malzemelerde çökelekleşme reaksiyonunun hızlı, düşük vanadyum ihtiva eden malzemelerde ise reaksiyon hızının yavaş olduğunu söyleyebiliriz. Son söylediklerimizi başka şekilde ifade etmek istersek yüksek vanadyum ihtiva eden malzemelerde reaksiyon kalınlığı çok, kısa iken düşük vanadyumlu alaçımlarda reaksiyon kalınlığı büyükmektedir.

TELLE KUVVETLENDİRİLMİŞ METAL MATRİSLİ KOMPOZİT MALZEMELERİN  
MEKANİK BİÇİMLENDİRİLMESİ - BİÇİMLENDİRME LİMİTİ KRİTERYUMLARI

Turgay ERTORK  
Orta Doğu Teknik Üniversitesi  
Metalurji Mühendisliği Bölümü  
Ankara

ÖZET

Telle kuvvetlendirilmiş metal matrisli kompozit malzemelerin plastik biçimlendirme olanağı araştırıldı. Bu malzemelerin mekanik şekillendirme koşulları altındaki temel şekil değiştirme ve kopma özellikleri, dikdörtgen nünuneler üzerinde yapılan basma deneyleriyle tayin edildi. Bükme deneyleri de kullanıldı. Biçimlendirme esnasında meydana gelebilecek bozukluklar saptandı ve bunların önlenmesi için kriteriyumlar bulundu. Bu biçimlendirme limiti kriteriyumları kullanılarak kompozit malzemelerden komplike şekillerin preslenmesinde işlem dizaynı rasyonel bir şekilde yapılabilir.

1. GİRİŞ:

Kompozit malzemeler alışlagelmiş malzemelere nazaran üstün özellikleri olan malzemelerdir. Biçimlendirilmelerinde karşılaşılan zorluklar bu malzemelerin yapısal eleman olarak kullanılma olanaklarını kısıtlamaktadır. Kuvvetli anizotropik yapıları deformasyon yoluyla şekillendirilmelerini zorlaştırmakla beraber, dökme ve dövme malzemelerin şekillendirilebilme yeteneklerini arttırmak için yapılan çalışmalar bu problemin çözülebileceği konusunda iyimserlik getirmiştir.

Dikdörtgen kesitli bir kompozit önparçadan bir kanatçık şeklinin presleneceğini göz önüne alalım, Şekil 1a. Önparça önce bükülecek ve üst kalıbın profilini alacaktır, Şekil 1b. Bükülme sırasında önparçanın alt yüzeyinde çatlaklar oluşabilir. Sonra malzeme büyük plastik şekil değişimine uğrıyacak ve kalıbın kenarlarına doğru akacaktır, Şekil 1c. Şekillendirmenin bu safhasında rijit enklüzyon yerine geçen kuvvetlendirme tellerinin etrafında çekme gerilmeleri oluşur [1-3]. Bu gerilmeler tel ile matris malzemesini ayırarak bu bölgelerde boşluk oluşumuna yol açabilirler. Malzemenin yana akış yönüne ters yöndeki basma gerilmelerinin boşluk oluşumunu önleyeceği açıktır.

Uygulanan kuvvet, kuvvetlendirme yönüne ve metalin yana akış yönüne diktir, Şekil 1a. Tellerin mukavemeti matrisinkinden çok daha fazla olup tellerle matris arayüzeyinde metalurjik bir bağ vardır. Bunun sonucu, teller matrisin tel doğrultusunda akmasını önlerler ve düzlemsel şekil değişimi koşulları sağlanır. Bu, tellerde çekme, matriste basma gerilmeleri oluşturur [3-4]. Ayrıca, tellere kalıplardan dik yönde gelen basma gerilmeleri de etki etmektedir. Bu gerilmeler altında tellerde çekme ve kesme kopmaları oluşabilir.

Yukarıda sözü edilen üç muhtemel hata 25 hacim yüzdesi paslanmaz çelik telle kuvvetlendirilmiş 2024 alüminyum alaşımı kompozit sistemi üzerinde basma ve bükme deneyleri yapılarak incelendi. Amaç, hataların plastik işlem sırasında oluşmasını önlemek için biçimlendirme limiti kriteriyumları geliştirerek kompozit malzeme şekillendirmesine temel esaslar getirmektir. Deneyler ısıtılmış kalıplar kullanılarak 375°C'da yapıldı. Bu sıcaklık matrisin sıcak işlem bölgesindedir.

## 2. DENEYSEL/ANALİTİK ÇALIŞMA VE BİÇİMLENDİRME LİMİTİ KRİTERİYUMLARI:

### 2.1. Bükme:

Bükme sırasında limit yüzey uzamaları üç noktalı bükme deneyleriyle tayin edildi. Bükme kalıpları nünunenin ısı kaybını önlemek için 350°C a katıldı. Alt yüzeyde kopma anındaki uzamalar yüzeye dağılan 1.3 mm aralığındaki çizgiler arasındaki açıklık ölçülerek hesaplandı.

25 hacim yüzdesi telle kuvvetlendirilmiş 2024 Al matrisli Al-paslanmaz çelik sisteminin bükme sünekliği sıfıra çok yakındı. Bu malzemede tel çapı 0,23 mm idi. 10 hacim yüzdesi, 0.15 mm çapında, paslanmaz çelik tellerle kuvvetlendirilmiş 2024 alüminyum alaşımı kompozit sisteminde kopma anında alt yüzeydeki limit bükme gerçek uzaması  $\epsilon_b = 0.20$  olarak bulundu. Bu, hacim yüzdesinde ve tel çapındaki azalmanın sünekliğe olan paydalı etkisini göstermektedir.

Limit bükme sünekliği, bükme ihtiva eden şekillendirme işlemlerinde, ön parça geometrisinin saptanmasına temel teşkil eder. Dikdörtgen bir kesidi bir R yarıçapı etrafında bükmede alt yüzeydeki uzama

$$\epsilon_b = \ln \left( \frac{R/h + 1}{R/h + 1/2} \right) \quad (1)$$

dir. Burada R bükme yarıçapı, h nümune kalınlığıdır. Eşitlik (1) kullanılarak belirli bir bükme yarıçapı R için önparça uzunluk kalınlık oranı ( $L/h$ ) arttıkça (kesit alanı  $A = L \times h$  değişmez) bükme uzamasının azaldığı gösterilebilir. Örneğin, Şekil 2'de  $R = 2,54$  mm ve  $A = 1.6$  cm<sup>2</sup> için bükme uzamasının önparça geometrisiyle değişimi verilmiştir. Bu grafik ve deneysel bulunan limit bükme uzaması kullanılarak; bu koşullarda, hangi önparça  $L/h$  değerlerinin çatlamaya yol açmayacağı saptanabilir.

## 2.2. Boşluk Oluşumu:

Teller etrafında boşluk oluşumunun limit koşullarını saptamak için dikdörtgen nünuneler üzerinde basma deneyleri yapıldı. Nünuneler 6.4. mm kalınlığında ve kuvvetlendirme yönünde 12.7 mm genişliğinde kesildi. Uzunluk 6.4 mm ile 19.0 mm arasında değiştirilerek 1 ile 3 arasında önparça uzunluk/kalınlık oranları elde edildi. Kalıpla nünunenin dokunma yüzeyinde iki sürtünme koşulu kullanıldı:

- i) Parlatılmış kalıplar,
- ii) Parlatılmış, kalsiyumlu yağa karıştırılmış grafitle yağlanmış kalıplar.

Bu koşullar için sürtünme katsayıları Male ve Cockroft [5] tarafından geliştirilen yüzük testi sınama yöntemiyle bulundu. Bunun için matrisle aynı kompozisyonda alüminyum alaşımı yüzükler kullanıldı. Sürtünme katsayıları yağsız koşul için 0.4 ve yağlanmış kalıp koşulu için 0.04 olarak bulundu. Kompozit ve yüzük basma deneyleri 375°C'a ısıtılan nünuneler ve 350°C'a ısıtılan kalıplarla yapıldı.

Teller etrafında oluşan boşluklar Şekil 4'de verilen yan kesit mikrograflarında görülmektedir. Nünunenin kenarlarında boşluk yoğunluğu fazladır, Şekil 4. Ortaya doğru bu yoğunluk azalmakta ve orta bölge hatasızdır.

Dilim (denge, Sachs) plastisite analiz yöntemi kullanılarak [6] ortalama basma gerilmelerinin orta bölgede bu yüksek değerlere ulaştığı kenarlara doğru gerilmelerin azaldığı gösterilebilir, Şekil 5. Burada p malzemeye dik yönde etki eden basma gerilmesidir. q basma gerilmesi malzemeye akış yönüne ters ve tellere dik yönde etki etmektedir, ve kalıpla nümune arasındaki sürtünmenin bir sonucudur.

Şekil sürtünme katsayısı  $\mu$ 'nın ve geometrik parametre  $L/h$ 'nin gerilme oluşumuna etkisini de göstermektedir. Bu parametrelerde bir artma malzemedeki gerilmeleri arttırmaktadır (kenarlar hariç).

Büyük plastik akım sırasında tellerin yatay-odak noktalarında çekme gerilmelerinin oluştuğundan daha önce söz edilmişti. Dikdörtgen bir matris içine gömülmüş bir rijit silindir enklüzyon etrafında basma sırasında oluşan gerilmeler şematik olarak Şekil 6'da gösterilmiştir. Asby'nin [1] dislokasyon modeli kullanarak plastik bölgede yaptığı analiz ve Goodwin'in [2] elastik gerilme analizi tel etrafında yatay doğrultuda çekme gerilmelerinin oluştuğunu ve bu gerilmelerin büyüklüğünün dik yönde uygulanan  $p$  gerilmesine orantılı olduğunu göstermiştir. Bunun için, boşluk oluşumunu kontrol eden temel etkenin  $q/p$  gerilme oranı olduğu düşünülmüştür. Böylece, teller etrafında boşluk oluşumunu önlemek için malzemede bir limit  $q/p$  gerilme oranı gereklidir.

Basma deneyi yapılan numunelerin yan kesit mikrograflarından (örneğin Şekil 4) boşluk oluşumunun sifıra indiği noktalar saptandı. Uygun sürtünme katsayısı  $\mu$  ve geometrik faktör  $L/h$  değerleri kullanılarak dilim plastisite analiz metodu ile bu noktalardaki  $q/p$  gerilme oranları hesaplandı. Deneylerde kullanılan çeşitli sürtünme ve önparça geometrisi koşullarına göre numunelerde hatasız malzemenin başladığı noktalar farklı idi. Belirli bir yükseklik indirimi için hesaplanan limit gerilme oranları ise hemen hemen sabit idi. Çeşitli yükseklik indirimlerine karşıt gelen limit gerilme oranları Şekil 7'de verilmiştir. Bu, çalışılan kompozit malzemede boşluk oluşumunu önlemek için bir şekillendirme limiti kriteriyumudur.

### 2.3. Tel Kopması:

Yağlanmamış kalıplarla yapılan basma deneylerinde ( $\mu = 0.4$ ), fazla yükseklik indirimlerinde, düzlemsel şekil değişimi koşullarından ayrıldığı görüldü, Şekil 8. Bu şekilde görüldüğü gibi malzemenin tel yönünde akması numunenin ortasında ( $x = 0$ ) başlamakta ve kenarlara yayılmaktadır. Tel yönündeki kesitin metallografik denetimi, Şekil 9, tellerin koptuğunu, kompozitin üçgen prizmalar haline gelerek birbiri üzerinden kaydığını ve bunun kuvvetlendirme yönünde büyük plastik şekil değişimine yol açtığını gösterdi.

Yağsız deney koşullarında görülen bu tel yönünde akma her numunede  $L/h$  oranı  $\sim 7.0$ 'a ulaştığında oluştu. Bu deneyler için  $\mu = 0.4$ 'dür; böylece  $\mu L/h$  parametresinin değeri 2.8 dir. Yağlanmış kalıplarla yapılan deneylerde düzlemsel basma koşullarından ayrılma görülmedi. Bu deneylerde  $\mu = 0.04$  dür ve daha fazla yükseklik indirimleri elde edilmesine rağmen  $\mu L/h$  parametresi 2.8 değerine ulaşmaz. Kuvvetlendirme yönünde akmanın oluştuğu anda ( $\mu L/h = 2.8$  ve  $x = 0$ ) malzemedeki basma gerilmeleri yüksek

değerler almaktadır. Normalize edilmiş gerilmeler  $p/Y = 16,5$ ,  $q/Y = 15,5$  ve  $r/Y = 16$  dir [3] . Burada  $r$  matristeki basma gerilmesi ve  $Y$  tellere dik yönde ölçülen akma mukavemetidir. Tel kopması, üçgen prizmaların oluşumu ve bunları izliyen düzlemsel şekil değişimi koşullarından ayrılmanın malzemedeki gerilmelerin limit bir değere ulaşınca olduğu kanımsandı.

Tellerde oluşan çekme, basma ve kesme gerilmeleri hesaplandı [3] . Bu hesaplar [3] tellerde oluşan çekme gerilmesinin tel mukavemetini aşmadığını, kesme gerilmesinin ise kesme mukavemetini aştığını gösterdi. Bu sonuçlar ve tel kopmasının görünüşünden (Şekil 9) kopmanın kesme kopması olduğu saptandı.

Kesme kopması (Şekil 9) tellerde kendi yönlerinde yüksek değerlere ulaşan çekme gerilmelerinin ve dik yönde yüksek değerler alan basma gerilmelerinin bir sonucudur. Tellerdeki çekme gerilmelerinin yüksek değerlere ulaşması için matrisdeki basma gerilmelerinin ve böylece  $q$  ve  $p$  gerilmelerinin, yüksek değerler alması gereklidir.  $p$  ile  $q$  arasında yalnız kompozitin tellere dik yönde ölçülen akma mukavemeti kadar fark vardır.  $q$  ve  $p$  yüksek değerler alınca  $q/p$  oranı 1.0'a yaklaşır. Bu araştırmanın amacı için, tel kopmasını 1.0'a yakın bir limit  $q/p$  oranı şeklinde ifade etmek faydalı olacaktır. Daha önce de belirtildiği gibi tel kesme kopması  $\mu L/h$  parametresi 2.8'e ulaşınca oluştu. Bu anda  $p/Y = 16.5$  ve  $q/Y = 15.5$  dir. Bu, tel kopması için kritik  $q/p$  oranını 0.94 olarak verir.

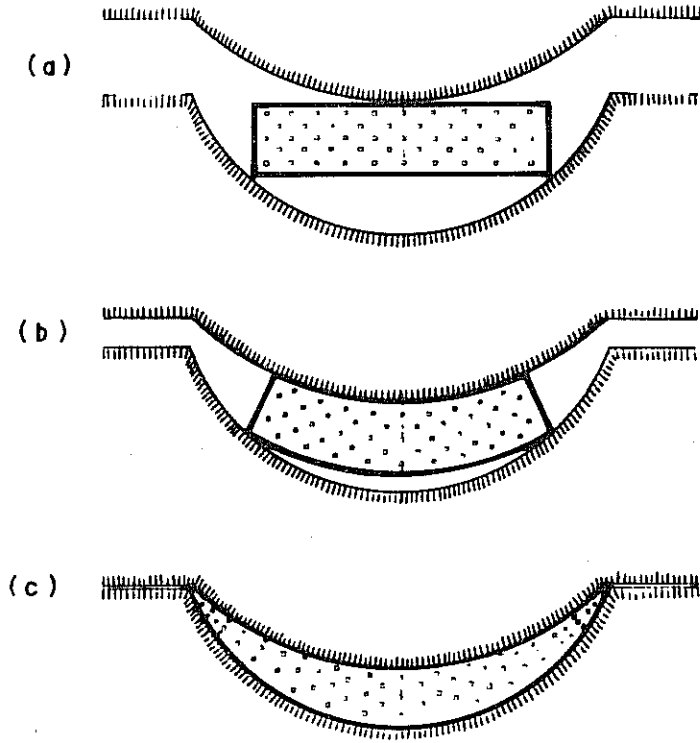
### 3. BİÇİMLENDİRME LİMİTİ KRİTERYUMLARININ PLASTİK İŞLEMLERE UYGULANMASI:

Şekil 7'de boşluk oluşumu için verilen biçimlendirme limiti kriteriyumu, ve tel kopması için bulunan limit  $q/p$  oranı 0.94, çalışılan kompozit malzemeden komplike şekillerin presleme işlemlerinin dizaynında kullanılabilir. Bu yaklaşım Şekil 10'da verilmiştir. Bu şekilde boşluk oluşumunu önlemek için gerekli  $q/p$  oranları Şekil 7'den aktarılmıştır. Bu, şekil 10'da alttaki çizgi ile gösterilmiştir. Ayrıca tel kopmasını önlemek için gerekli  $q/p$  oranı üst çizgi olarak gösterilmiştir. İşlem sırasında bu iki hatayı önlemek için kompozitteki  $q/p$  gerilme oranı gösterilen iki limitin arasında kalmalıdır.

Preslenecek belirli bir şekil için yatay ve dik gerilmeler Sachs plastisite analiz yöntemiyle hesaplanabilir. Sonra kompozitteki çeşitli noktalar için q/p oranları yükseklik indiriminin bir fonksiyonu olarak biçimlendirme limitlerinin (Şekil 10) üzerine empoze edilir. Örneğin, Şekil 6'da q/p oranının izlediği (a) çizgisi boşluk oluşumuna, (c) tel kopmasına yol açacaktır, (b) hatasız bir kompozit verecektir, q/p'nin yükseklik indirimiyle değişimi önparça geometrisi, kalıp şekli ve yağlama koşullarına bağlı olduğundan, hatasız bir ürün preslemek için gerekli işlem parametreleri saptanabilir.

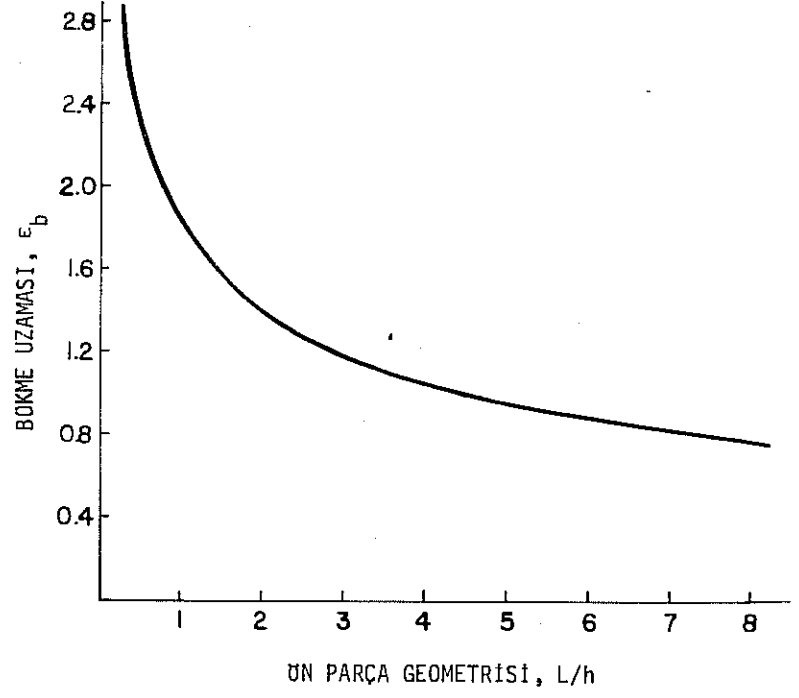
#### 4. REFERANSLAR:

- [1]. Ashby, M.F.: "Work Hardening of Dispersion-Hardened Crystals", Phil. Mag., 14(1966), S. 1157.
- [2]. Goodier, J.N.: "Concentration of Stress Around Spherical and Cylindrical Inclusions and Flaws", Trans. ASME, 55 (1933), S. 39.
- [3]. Ertürk, T., Kuhn, H.A. and Lawley, A.: "Forging of Metal-Matrix Composites-Forming Limit Criteria", Met. Trans., 5(1974), S. 2295/2303.
- [4]. Kuhu, H.A., Ertürk, T. and Lawley, A.: "Forging Complex Shapes from Fiber-Reinforced Metal-Matrix Composites", Proceedings Second North American Metalworking Research Conference, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, May, 1974, S. 328/335.
- [5]. Male, A.T. and Cockroft, M.G.: "A Method for the Determination of the Coefficient of Friction of Metals Under Conditions of Bulk Plastic Deformation", J. Inst. Metals, 93(1964-65), S. 38.
- [6]. Backofen, W.A.: "Deformation Processing", Addison-Wesley, Reading, Mass., 1972, S. 163.

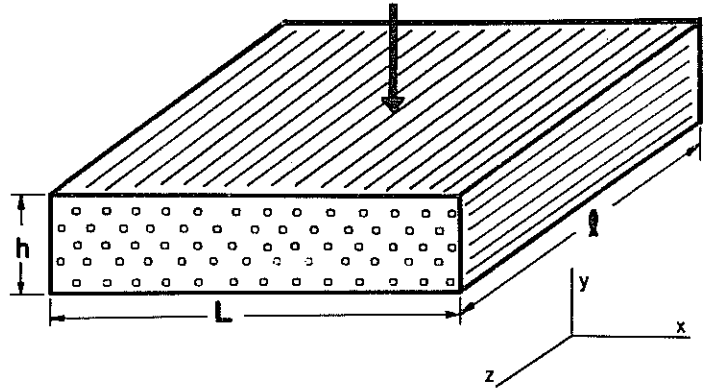


Şekil 1- Dikdörtgen bir kompozit önparçadan bir kanatçık  
şekli preslenmesinde şekil değişimi safhaları

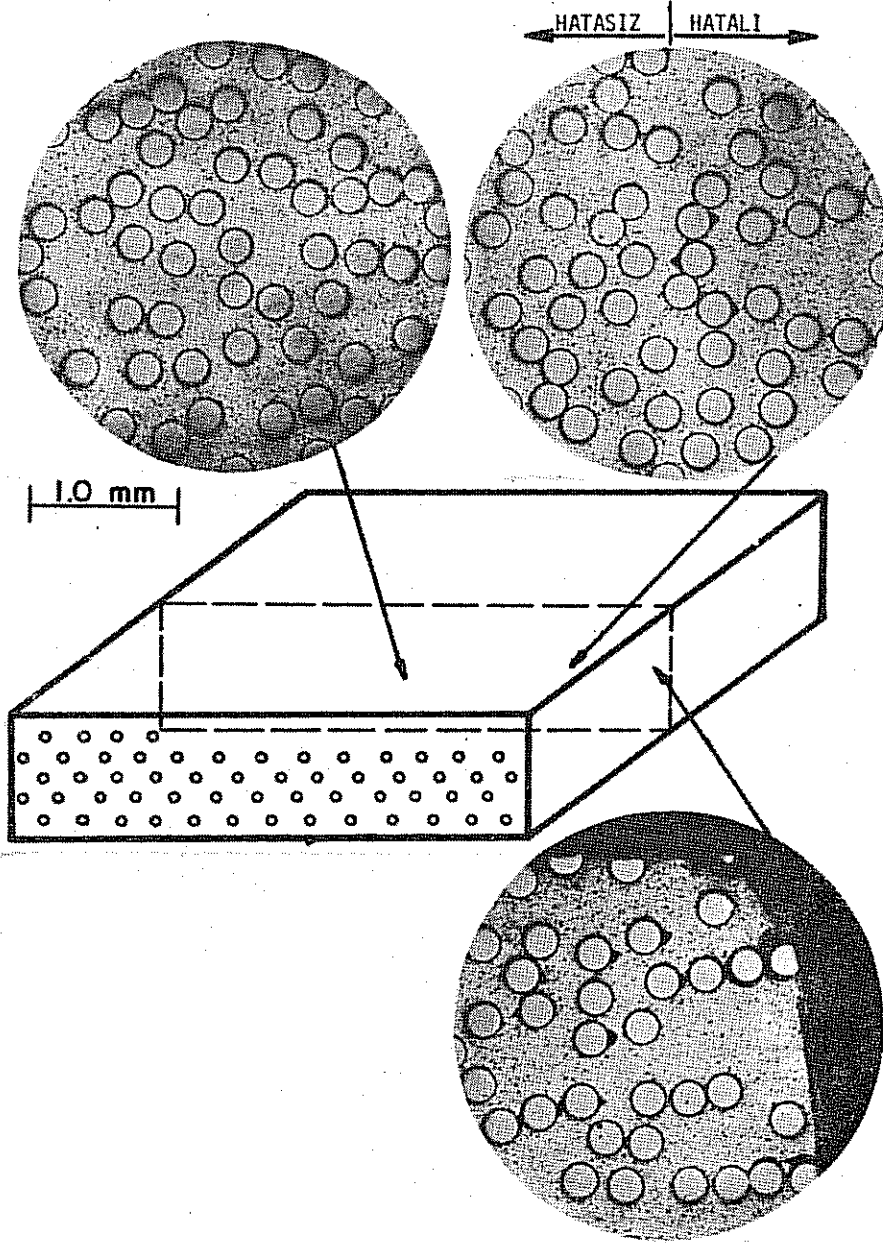




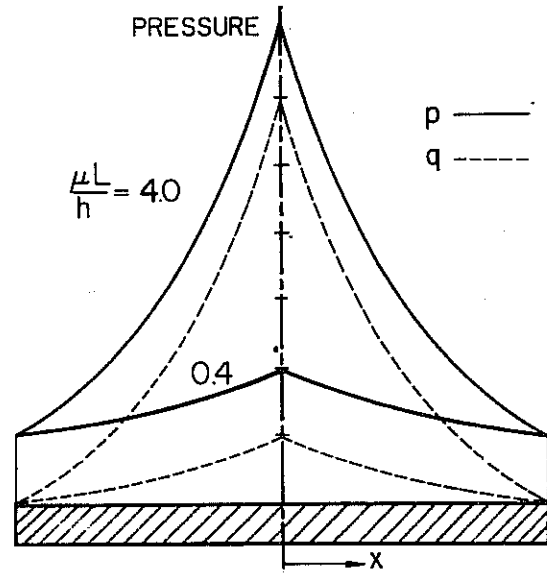
Şekil 2. Bükme sünekliğinin önparça geometrisiyle değişimi.



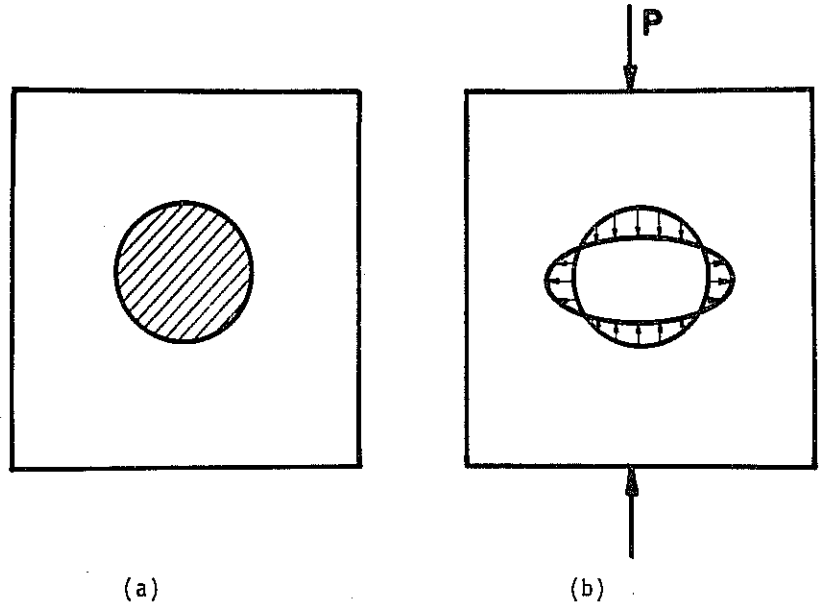
Şekil 3. Basma deneylerinde kullanılan dikdörtgen numuneler. Numune boyutları, tel ve uygulanan kuvvet yönü gösterilmiştir.



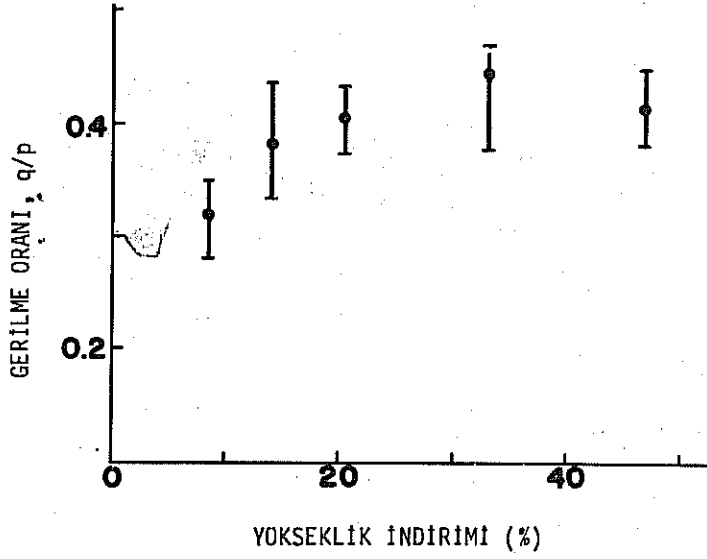
Şekil 4. Yüksekliği % 50 indirilmiş bir nümune de teller etrafında boşluk oluşumunu gösteren yan kesit mikrografları.



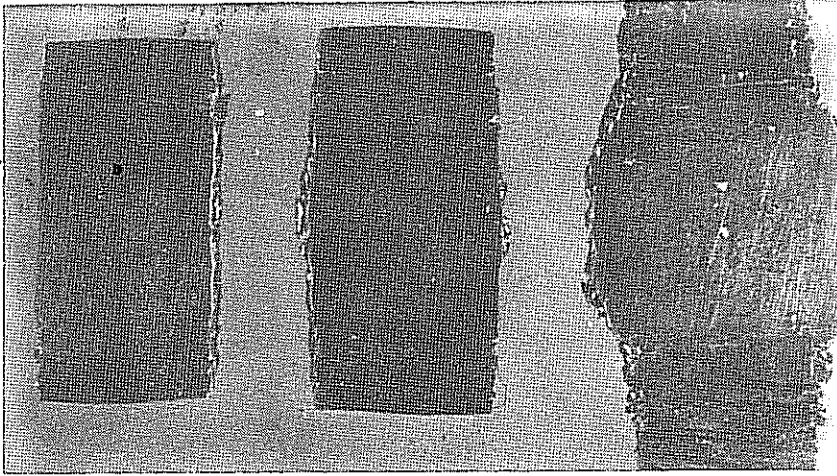
Şekil 5. p ve q basma gerilmelerinin iki  $\mu L/h$  değeri için yan yönde dağılımı.



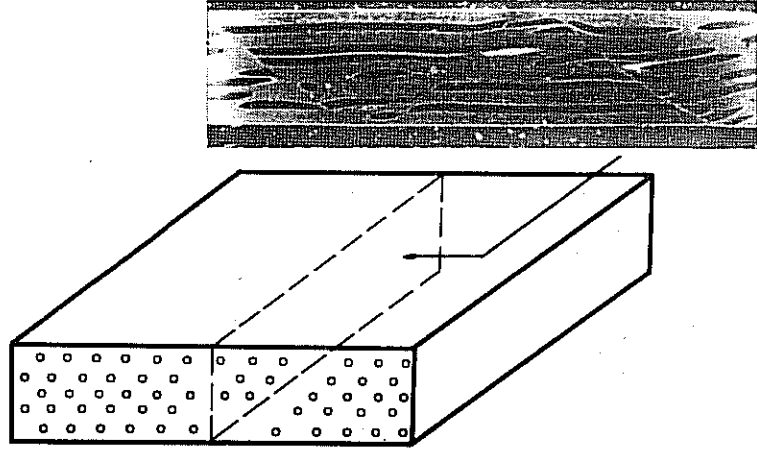
Şekil 6. (a) Matris içine gömülmüş bir rijit silindir enklüzyon ihtiva eden eleman. (b) Elemana dik bir basma gerilmesi p uygulandığında enklüzyon/matris arayüzeyinde oluşan gerilmeler.



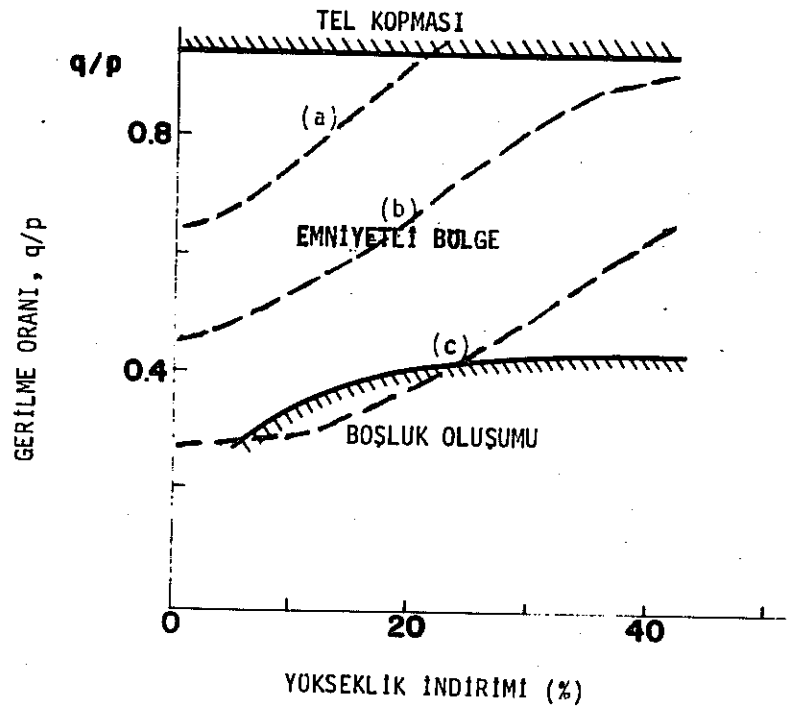
Şekil 7. Boşluk oluşumunu önlemek için gerekli limit q/p gerilme oranlarının yükseklik indirimiyle değişimi.



Şekil 8. Çeşitli yükseklik indirimlerine yağsız koşullarda basılmış nünunelerin üstten görünüşü. ~% 50 yükseklik indiriminden sonra, tellerde kesme kopması olmuş ve malzeme tel yönünde akmıştır.



Şekil 9. Tel yönünde alınan bir kesitin tel kesme kapmasını gösteren mikrografı.



Şekil 10. Hatasız bir kompozit parça preslemek için gerekli limit  $q/p$  gerilme oranları.

## Fe-Ni-C ALAŞIMLARINDA ZORLAMA İLE OLUŞAN MARTENSİTE TÜRLERİ ÜZERİNDE ÇALIŞMALAR

Tahsin Nuri DÖRLÜ

A.Ü. Fen Fakültesi, Ankara

### ÖZET

Fe-Ni-C alaşımlarında zor ile etkilendirilmiş(stress-assisted)ve zorlanma ile oluşmuş(strain-induced)martensite'in ne gibi fiziksel etkenlerle ve ne şekilde meydana geldiği özel düzeneklerle kinetik olarak gözlenmiş ve normal plaka martensite'leri ile benzerlik ve farklılıkları belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca yapılan mekanik testler, yarıma ile zorlanma ile oluşmuş(strain-induced)martensite iğneciklerinin materyalin özelliklerinde ne gibi değişimlere yol açtığı da incelenmiştir.

### 1. GİRİŞ :

Deformasyonun martensite transformasyonu üzerine etkisi morfolojik, kristalografik ve mekanik özelliklerdeki değişimler yönünden çeşitli araştırmacılarca incelenmiştir [1,2,3,4,5]. Dışardan etki ettirilen bir zor austenite-martensite transformasyonunu iki yoldan etkileyebilir. Martensitik transformasyon sıcaklığının ( $M_s$ ) hemen altında uygulanan, elastik limiti aşmayan zorlar plastik deformasyona sebep olmaksızın transformasyona yardımcı olurlar. Bu şekildeki martensite oluşumuna zor ile etkilendirilmiş(stress-assisted)martensite transformasyonu denir ve maximum sıcaklık limiti Bolling ve Richman [3] tarafından  $M_s$  olarak tarif edilmiştir. İki. bir çeşit martensite oluşumu bu sıcaklığın üstünde ortaya çıkar ve slip olgusu ile birlikte tartışılabilir [3], buna zorlanma ile oluşmuş(strain-induced)martensite olarak isimlendirilir.

Bu çalışmada iki tür martensite'inde Fe-Ni-C alaşımlarında oluşumu ve özellikleri incelenmiştir.

## 2. METOD :

### 2.1. Alet

Numuneler deformasyon ve merdanelerden geçirme işlemleri sırasında sıvı helyum ve buhar kullanılarak soğutuldu ve merdanelere takılan özel iletkenlerle ısıtıldı. Sıcaklıklar Rh-Pt ve Fe-Au termo-çiftleri ile ölçüldü. Sıcaklıklarda pentane termometreleri ile  $0.5^{\circ}\text{C}$  hassasiyetle ölçüldü.

Yüksek voltaj ADI EM7 geçişim elektron mikroskobu içinde yapılan çekme deneyleri için özel bir tutucu hazırlanarak kinetik deneyler esnasında kullanıldı ve bu deneyler mikroskoba monte edilen 1/25 sn lik hıza sahip bir video-monitor ile kaydedildi.

### 2.2 Malzeme

Deneylerde aşağıdaki bileşimlere sahip alaşımlar kullanıldı;

C	Si	Mn	Ni
0.45	0.07	-	24.0
0.31	0.27	0.05	17.1

Mikroskopik gözlemler için numuneler yazarın bu kongreye sunulan diğer tebliğinde belirtilen şekilde hazırlandı. Yukarıdaki bileşimlerde satın alınan Fe-Ni-C alaşımları  $1200^{\circ}\text{C}$  de 6 saat süre ile vakum altında ısıtılarak austenite fazda elde edildi.

## 3. ZOR İLE ETKİLENMİŞ MARTENSİTE :

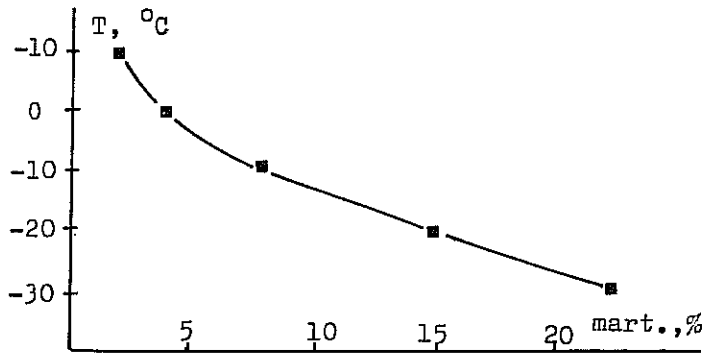
### 3.1 Zor ile etkilendirilmiş martensite'in oluşumu ve yapısı

Tamura [3] ve arkadaşları martensite oluşumunda elastik sınırı aşmayan zorların etkilerini bazı Fe-Ni-C alaşımları için inceleyerek oluşan martensite plakalarını "kelebek şekilli" olarak tanımladılar. Aynı araştırmacılar bu tür martensite'lerin maksimum oluşum sıcaklığını da ( $M_d$ ) bulmaya çalışmışlar, kesin bir sıcaklık limiti tesbit etmeye muvaffak olamamışlar ancak bu alaşımlar için  $M_d$

sıcaklığın yaklaşık olarak ( $M_s+70$ ) °C civarında olduğunu belirlemişlerdir.

Bu çalışmada ilk olarak kullanılan iki farklı Fe-Ni-C alaşımı için  $M_d$  sıcaklığı bulunmaya çalışıldı ve deneyler sonucunda zor altında bu sıcaklığın +10 °C civarında olduğu tesbit edildi. Oluşan martensite plakalarının sayısı az olmakla birlikte,  $M_s$  sıcaklığının bu alaşımlarda -30 ile -40 °C arasında olduğu dikkate alınarak  $M_d$  sıcaklığının yaklaşık ( $M_s+50$ ) °C olduğu belirlendi.

Austenitik Fe-26.4%Ni-0.24%C alaşımı için zor sabit tutulup sıcaklık değiştirilerek zor ile etkilendirilmiş martensite yoğunluğunun sıcaklığa bağlılığında araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 1 de verilmiştir. Aynı



Şekil 1

alaşımlarla gerçekleştirilen diğer deneylerle sıcaklık kadar, deformasyon büyüklüğünün de bu tür martensite'in yoğunluğu üzerinde etkin olduğu da bulunmuştur. Deformasyon arttıkça açığa çıkan martensite'in şekli de değişmiş ve gittikçe daha ince ve uzun bir morfolojiye sahip olduğu gözlenmiştir. Deformasyonun aynı anda çizgisel kristal yapı düzensizliklerine de (dislocations) sebep olduğu dikkate alınırsa, oluşan martensite'lerin artan dislocation yoğunluğu yüzünden yerleşme zorluğu ile karşılaştığı ve bu yüzden kalınlaşmak yerine uzamayı tercih ettiği sonucuna varılabilir ki bu sonuç yüksek deformasyonlarda martensite



plakalarının daha az sayıda dönme (orientation) ile ortaya çıktığı gözlenerekte kuvvetlendirilmiştir.Şekil 2 de



Şekil 2  $20\mu$

Fe-17.1%Ni-0.81%C alaşımlarında  $-10^{\circ}\text{C}$  de zor ile etkilendirilerek oluşmuş martensite plakalarının tarama elektron mikroskopundan alınmış fotoğrafı görülmektedir, fotoğraftan da görüldüğü gibi martensite plakaları austenite'in sadece iki düzlemi üzerine yerleşmişlerdir.

### 3.2. Zor ile etkilendirilmiş martensite kristalografisi

Fe-17.1%Ni-0.81%C alaşımlarında ortaya çıkan zor ile etkilendirilmiş martensite plakalarının yerleşme düzlemleri(habit planes) tek ve çift yüz analizleri ile X-I - şınları geri yansımali Laue metodu kullanılarak ölçülmüş ancak plaka morfolojisi normal martensite'den farklı olmakla birlikte bu tür martensite'in yerleşme düzlemlerinin aynı ve  $\{2\ 5\ 9\}_a$  olduğu bulunmuştur.

Austenite-martensite dönmesi de aynı martensite plakaları için elektron difraksiyonu metodu kullanılarak ölçülmüş ve yine normal martensite'de olduğu gibi Greninger -Troiano tipinde olduğu görülmüştür.

### 4. ZORLANMA İLE OLUŞMUŞ MARTENSİTE :

#### 4.1. Zorlanma ile oluşan martensite transformasyonu

Zorlanma ile oluşan martensite'in varlığı Otte'nin [1] 1957 de yaptığı çalışmasından beri bilinmektedir an -

cak o zamandan beri oluşumu hakkında kesin bir model ortaya konulamamıştır. Patel ve Cohen [7] bu tür martensitlerin özelliklerini incelemiş ve damir alaşımlarında  $M_s$  sıcaklığının yaklaşık 200 °C üzerinde oluştuklarını iddia etmişlerdir. Olsen ve Cohen [6] zorlanma ile oluşan martensite doğuşunu bir teori ile açıklamaya çalışmışlar ve bunun plastik deformasyonun ortaya çıkardığı merkezlerde veya embryolarda başladığını varsaymışlardır.

Bu çalışmada Fe-24.0%Ni-0.45%C alaşımı ile hazırlanan 16 mm boyunda ve 5 mm genişliğinde çekme numuneleri yüksek voltaj-geçirme elektron mikroskopunda çekilerek oda sıcaklığında zorlanma ile oluşan martensite'in oluşumu kinetik olarak gözlenmiş ve 1/25 sn aralıkları ile kayıt yapan bir video-monitor'e kaydedilmiştir. Bu şartlar altında bazı austenite grain'lerinde martensite transformasyonu başlarken bazılarında gözlenememiş ve bunun aynı slip oluşumunda olduğu gibi deformasyonun ancak belirli doğrultularda transformasyona etken olması sonucu olduğu kanaatine varılmıştır. Martensite iğnecikleri birbirine paralel olarak gruplar halinde ortaya çıkmış ve oluşum hızı 1/25 sn den küçük olarak tesbit edilmiştir ki bu normal plaka martensite'lerinde olduğu gibi transformasyonun çok büyük bir hızla vuku bulduğunun belirtisi olarak düşünülmüştür.

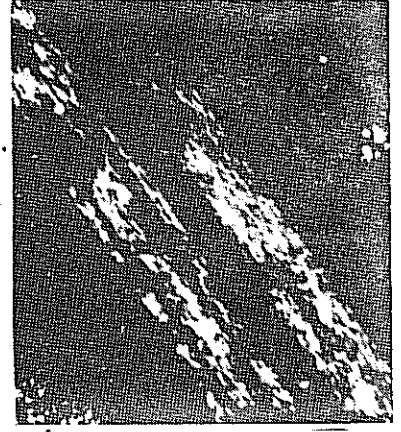
#### 4.2. Zorlama ile oluşmuş martensite'in yapısı

Maxwell ve arkadaşları [8] zorlama ile oluşmuş martensitin yapısını elektron mikroskopu ile inceleyerek "band" yapı şeklinde tarif etmişlerdir. Şekil 3 Fe-24.0%Ni-0.45%C alaşımında oluşmuş bu tür martensite'lerin geçirme-elektron mikroskopunda çekilmiş fotoğrafını göstermektedir, burada görülen ve daha önceki araştırmacılarca "band" olarak tasvir edilen yapı tarama ve geçirme elektron mikroskoplarında çözülmeye çalışılmış ve bu bandların Şekil 4 deki karanlık-bölge tekniği ile çekilen geçirme-elektron mikroskopu fotoğrafında görüldüğü gibi paralel çok ince iğneciklerden oluştuğu gözlenmiştir. Bu iğ-

neciklerde yüksek gözme güçlerinde farklı kristalografik



Şekil 3 5µ



Şekil 4 5µ

doğrultular altında gözlenince dislocation yığınlarından ibaret olarak bulunmuştur. Normal plaka martensite'lerinde ve zor ile etkilendirilmiş(stress-assisted) martensite'lerde gözlenen ikizlenmelerin(twinning) bu iğnecikler içerisinde bulunmadığı görülmüştür.

Deformasyonun ilk anlarında oluşan paralel bandlar daha sonra oluşanlarla bazen keşmiş ancak keşime noktalarında herhangi bir gözlenebilir değişme veya sapma bulunamamıştır.

#### 4.3. Zorlanma ile oluşmuş martensite kristalografisi

Zorlanma ile oluşan martensite iğneciklerinin yerleşme düzlemi(habit plane) X-Işınları geri yansımali Laue metodu ile bulunmuş ve plaka martensite'lerinden ayrı olarak austenite'in  $\{111\}$  düzlemi olarak bulunmuştur ki bu düzlem aynı zamanda yüz-merkezli kübik yapıya sahip Fe-Ni-C austenite kristallerinde slip yerleşme düzlemidir.

Austenite-zorlanma ile oluşmuş martensite dönme bağıntısında(orientation relationship) elektron difraksiyonu metodu ile ölçülmüş ve plaka martensitelerinde olduğu gibi Breninger-Troiano tipi değil Kurdjumov-Sachs tipinde ol-

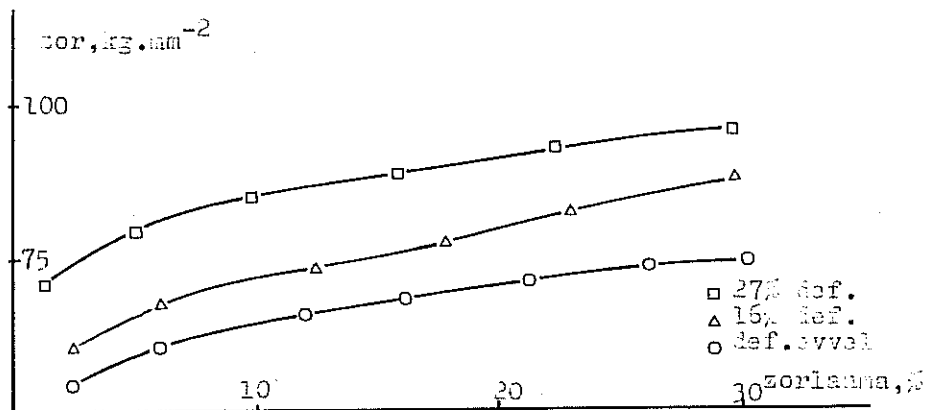


Fig. 1

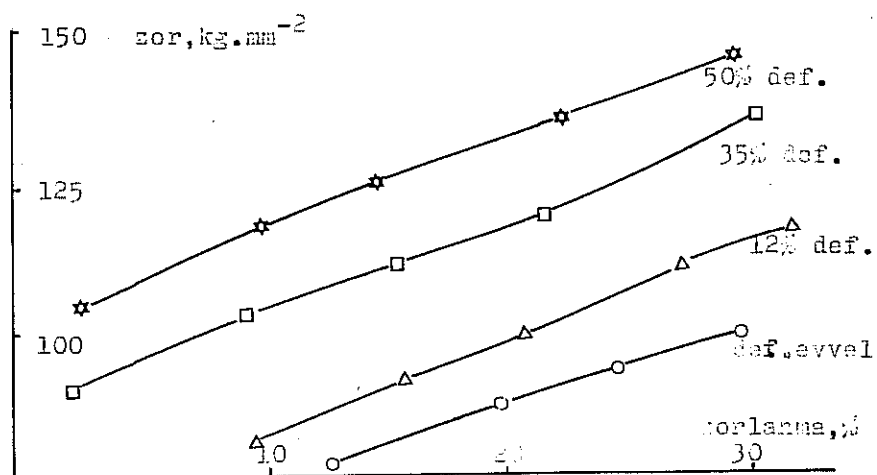


Fig. 2

duğu bulunmuştur ki bu kristalografik ayrılmalar plaka ve bu tür martensite iğnecikleri arasında morfolojik fark - lılıklar yanında büyük kristalografik farklılıkların da varlığını ortaya koymaktadır.

#### 4.4. Zorlanma ile oluşmuş martensite ve slip

Fe-Ni-C alaşımlarında zorlanma ile oluşmuş martensite'in plaka martensite'lerinden farklı yapıda olması ve austenite'in  $\{111\}$  slip düzlemi üzerinde yerleşmesi slip oluşumu ile bu geçit martensite arasında bir bağlantı olabileceği ihtimalini doğurmaktadır. Bazı durumlarda zorlanma ile oluşan martensite slip ile birlikte oluşabilmekte ancak her ikisinde farklı  $\{111\}$  düzlemleri üzerine yerleşmektedirler. Aynı zamanda slip çizgileri zorlanma ile oluşan martensite'in ortaya çıkardığı şekil değişimi yüzünden keşişme yerlerinde sapmayada uğramıştır.

#### 4.5. Zorlanma ile oluşmuş martensite'in mekanik özellikleri

Maxwell ve arkadaşları[8] zor.ile oluşan martensite'in mekanik özelliklerini inceleyerek materyalin akma zorunun bu tür martensite oluşumundan sonra arttığı ancak çekilebilirliğinin azaldığını bulmuşlardır. Akma zorundaki bu artışın deformasyonla oluşan çok miktarda çizgisel kristal yapı düzensizlikleri (dislocations) ve martensite iğneciklerinden ortaya çıktığı bir gerçektir.

Bu çalışmada Fe-24.0%Ni-0.45%C ve Fe-17.1%Ni-0.81%C alaşımları için sıkıştırma deneyleri gerçekleştirilerek zorlama ile oluşmuş martensite'in austenite sertliğine etkisi incelendi, elde edilen zor-zorlanma eğrileri Şekil 5 Şekil 6 da görülmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi austenitik materyal +80 °C de farklı miktarlarda deforme edilerek, değişik yüzdelerde zorlanma ile oluşmuş martensite ortaya çıkarılmış ve bu açıdanda bir makayeseye gidilmiştir. Bu incelemelerden zorlama ile oluşmuş martensite'in austenite sertliğine önemli katkılarda bulunduğu sonucuna varılabilir.

Fe-Ni-C alaşımlarında mekanik zor ve zorlanma ile etkilenen martensite türlerinin aşağıda ki özelliklere sahip oldukları görülmüştür;

- (a) Zor ile etkilendirilmiş martensite için  $M_s$  sıcaklığı yaklaşık  $(M_s+50) ^\circ C$  olarak tesbit edilmiştir,
- (b) Zor ile etkilendirilmiş olarak oluşan martensite yoğunluğu ve morfolojisi sıcaklığa olduğu kadar aşağıdan uygulanan mekanik zorun büyüklüğünde bağlıdır,
- (c) Fe-Ni-C alaşımlarında zor ile etkilendirilmiş martensite plakalarının yerleşme düzlemi(habit plane) austenite'in  $\{2\ 5\ 9\}$  düzlemi olup bu plakalar austenite ile Greninger-Troiano bağıntısını gösterirler,
- (d) Fe-Ni-C alaşımlarında zorlanma ile oluşan martensite aynı normal plaka martensite'leri gibi büyük bir hızla ve slip oluşumuna benzer tarzda belli kristalografik doğrultularda etkiyen zorlar altında ortaya çıkar,
- (e) Zorlanma ile oluşan martensite bantları içerisinde yoğunluğu fazla çizgisel kristal yapı bozuklukları(dis - locations) bulunan ince iğneciklerden oluşmuştur,
- (f) Fe-Ni-C alaşımlarında zorlanma ile oluşan martensite iğnecikleri normal plaka martensite'lerinden farklı olarak  $\{1\ 1\ 1\}_a$  habit düzlemi ile ve Kurdjumov-Sachs dönme bağıntısı ile austenite içerisinde yerleşirler,
- (g) Fe-Ni-C alaşımlarında zorlanma ile oluşan martensite slip'le beraber ortaya çıkabilir ancak austenite'in farklı  $\{1\ 1\ 1\}_a$  düzlemlerine yerleşir,
- (h) Zorlanma ile oluşan martensite Fe-Ni-C alaşımlarında sertliği önemli ölçüde artırarak austenite'in mekanik özelliklerini etkilemektedir,ancak bu etki plastik deformasyon esnasında ortaya çıkan kristal yapı düzensizlikleri ile birlikte düşmektedir.

#### 6. REFERANSLAR :

- [1]. Otte H.M. : Acta Met. 5 (1957), S.614
- [2]. Venables J.A. : Phil.Mag. 71 (1962), S.35
- [3]. Thomas G.,Schmatz D. ve Gerberich W. : High Strength Metals,Wiley,(1965), S.257
- [4]. Manganon L. ve Thomas G. : Met.Trans. 1 (1970),S.1557
- [5]. Bolling G.F. ve Richman R.H. : Met.Trans. 12 (1971) , S.2451
- [6]. Olson G.B.ve Cohen M. : J.Less-Common Met. 28 (1972) S.107
- [7]. Patel J.R. ve Cohen M. : Acta Met.1 (1953) ,S.531
- [8]. Maxwell P.C.,Shyne J.C. ve Goldberg A. : The Trip Effect in Fe-Ni-C Alloys,California University,(1972)

## SOĞUK ŞEKİLENDİRME İŞLEMLERİ İÇİN BİR KOPMA KRİTERYUMU

Turgay ERTÖRK

Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Metalurji Mühendisliği Bölümü

Ankara

### ÖZET

Çok eksenli gerilim altında sünek kopma silindirik numuneler üzerinde basma deneyleri yapılarak incelendi. Bu deneylerde numunenin yükseklik/çap oranı ve temas yüzeyindeki sürtünme şartları değiştirilerek çeşitli gerilim ve uzama oranları elde edildi. Çeşitli malzemeler üzerinde haddeleme, bükme ve düzlemsel şekil değiştirme deneyleri de yapılarak soğuk şekillendirme işlemlerinde sünek kopmayı önlemek için bir kopma kriteriyumu bulundu. Numunenin serbest yüzeyindeki basma ve çekme uzamalarının esas alındığı bu şekillendirme limiti kriteriyumu nun ışığı altında işlem parametreleri değerlendirilerek, soğuk biçimlendirme işlemlerinde sünek kopma önlenabilir.

### 1. GİRİŞ

Sünek kopma plastik şekillendirme işlemlerinde deformasyon miktarını sınırlayıcı, önemli bir faktördür. Bu işlemlerde süneklik malzeme-ye has bir özellik olmayıp, enklüzyon muhtevası, tane büyüklüğü gibi malzeme karakteristiklerine ilâveten, malzemedeki bölgesel gerilim, uzama, uzama hızı ve sıcaklığa da bağlıdır. Kalıp dizaynı, parça geometrisi ve yağlama gibi işlem parametreleri malzemede bölgesel uzama ve gerilimleri tayin eder. Bu parametrelerin kontrolüyle kopmadan önceki şekil değişimi miktarı arttırılabilir. Bunun için şekillendirme işlemlerinde kopma anındaki uzama ve/veya gerilimleri önceden tayin edecek bir kopma kriteriyumu faydalı olacaktır.

Kopma kriteriyumu kavramının en başarılı ve geniş uygulamasını yassı malzeme şekillendirilmesinde kullanılan biçimlendirme limiti diyagramları teşkil etmektedir. Kopma anındaki toplam uzamaları esas alan bu diyagramlar Şekil 1'de özetlenmiştir [1]. Uzama - uzama bölgesindeki limit uzamalar Keeler ve Backofen [2] tarafından, basma uzaması - uzama bölgesindeki limit uzamalar Goodwin [3] tarafından bulunmuştur. Yassı malzemenin üzerine basılan dairelerle yapılan bir uzama analizi biçimlendirme limiti diyagramı ile birlikte kullanılmakta, ve işlem ve malze-



me parametreleri değerlendirilerek enerji ve malzemede tutum sağlanmaktadır.

Bu araştırmanın amacı soğuk şekillendirme işlemlerinde kullanılmak üzere bir biçimlendirme limiti kriteriyumu geliştirmektir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMA:

Basma deneyi mekanik şekillendirme çalışmalarında özellikle faydalı bir deney metodu olup sünek kapma çalışmalarında bir çok araştırmacı tarafından kullanılmaktadır [4-7]. Sürtünmesiz yapılan basma deneylerinde numunenin yan yüzeyleri dik kalır ve bu yüzeylerdeki çevresel gerilim sıfırdır. Kalıpla numunenin temas yüzeyinde sürtünmenin bulunduğu deneylerde silindirik numunenin serbest yüzeyi kavislenir, Şekil 2, ve bu yüzeyde çekme gerilimleri oluşur. Bu gerilimler serbest yüzeyde sünek kopmaya yol açarlar. Kavislenmenin fazla olduğu hallerde dik yönlerdeki gerilimler bile çekme gerilimleri olabilmektedir.

Kalıpla numunenin temas yüzeyindeki sürtünme şartlarını ve numunenin yükseklik/çap oranını değiştirerek kavislenme miktarını ve yüzeydeki gerilim derecesini kontrol etmek mümkündür. Böylece basma deneyi çeşitli gerilimler altında kopmayı incelemeye uygun bir test metodudur.

Serbest yüzeydeki uzamalar, numunenin ekvator bölgesine dağılan (bazı deneylerde boyanan) 3.0 mm aralığında çizgiler arasındaki açıklık ölçülerek hesaplandı. Çevresel yöndeki uzamalar dik çizgiler arasındaki açıklık ölçülerek bulundu. Bu şekilde bulunan uzamanın ekvatorun çapı kullanılarak bulunan uzamayla, Şekil 2'de gösterildiği gibi, aynı olduğu görüldü. Daha çabuk ve doğru sonuç verdiği için ikinci metod kullanıldı. Numuneler her % 2 yükseklik indiriminden sonra çatlak olup olmadığının tespiti için kontrol edildi.

Üç malzeme test edildi:

- (i) Soğuk çekilmiş AISI 1045 çeliği
- (ii) Soğuk çekilmiş 303 paslanmaz çelik
- (iii) Sıcak çekilmiş AISI 1020 çeliği

Numuneler 12.7 mm çapında çubuklardan kesildi. Yükseklik/çap oranı 0.75 ile 1.5 arasında değiştirildi. Daire yüzler 2/0' zımpara kâğıdıyla parlatıldı.

Kalıpla nümune arasında üç sürtünme şartı kullanıldı:

- (i) Yüzeyi poturlanmış kalıplar
- (ii) Parlatılmış kalıplar
- (iii) Parlatılmış, ve kalsiyumlu yağa kırıstırılmış grafikle yağlanmış kalıplar.

Bu üç şart için sürtünme katsayısı Male ve Cockroft'un [8] yüzük testi metoduyla bulundu. Bulunan değerler sırasıyla 0.45, 0.21 ve 0.085 tir.

Daha fazla veri noktaları elde etmek için, Şekil 3'de gösterilen, haddeleme, bükme ve düzlemsel uzama deneyleri yapıldı. Basma deneyinde olduğu gibi bu deneylerde de kopmanın bulunduğu bölgede çeşitli çekme ve basma uzamaları oluşur, Şekil 3. (Bu şekilde sadece dik ve yatay uzamalar gösterilmiş, yüzeye dik uzamalar göz önüne alınmamıştır.) Bu deneyler için nümuneler basma deneyleri için kullanılan çubuklardan kesildi. Kopmanın olduğu yüzey her nümunede malzeme çubuğunun orijinal yüzeyi idi. Düzlemsel uzama nümuneleri eksene dik yönde delik açılarak hazırlandı.

### 3. SONUÇLAR:

Çekme ve basma uzamalarının izlediği çizgiler Şekil 4'te verilmiştir. Sürtünmesiz homojen basma eğimi  $1/2$  olan bir doğru verir. Sürtünme ile yapılan basma deneylerinde uzama eğrileri elde edilmektedir. Eğrilerin kavisli sürtünme katsayısının artmasıyla ve nümune yükseklik/çap oranının azalmasıyla artmaktadır. Haddeleme deneyleri az kavisli uzama eğrileri vermekte ve kavis nümunenin kalınlığıyla az miktarda değişmektedir. Bükme deneylerinden bir doğru elde edilmekte ve düzlemsel uzama deneyler sonuçları çekme uzaması ekseninin üzerinde bulunmaktadır.

Uzama çizgilerinin kopmayla sona erdiği noktalar (kopma anındaki toplam uzamalar) Şekil 5'te verilmiştir. Uzamalar geniş değerleri taramakta ve veri noktaları eğimi  $1/2$  olan bir doğru oluşturmaktadır. Benzer sonuçlar 303 paslanmaz ve 1020 çelikleri için Şekil 6'da verilmiştir. Test edilen her malzeme için kopma limiti doğrusunun eğimi  $1/2$  olup y-eksenini kesim noktası malzemeye göre değişmektedir. Malzeme parametresi olan bu kesim noktaları 1045 çeliği için 0.29, 1020 çeliği için 0.32 ve 303 paslanmaz çelik için 0.18 dir, ve malzemenin düzlemsel uzama sürekliliğini vermektedirler.



gisi a, şekillendirme limiti doğrusunu aşmaktadır ve kopma muhtemeldir. Bu durumda kopma, Şekil 8'de gösterildiği gibi, ya limit doğrusu daha yüksek B malzemesinin kullanılması, ya da daha iyi yağlayıcı kullanarak uzama çizgisinin b'ye değiştirilmesi ile önlenabilir. İkinci halde bölgesel basma uzaması artmakta ve istenen D vida çapına biçimlendirme limiti doğrusundan daha önce erişilmektedir.

##### 5. BULGULAR:

Bu araştırmadan bazı faydalı bulgular elde edilmiştir:

(i) Sünek kopmada kopma anındaki yüzeysel basma ve çekme uzamaları arasında doğrusal bir bağımlılık vardır. Kopma limiti doğrusunun eğimi 1/2 olup homojen basma uzama çizgisine paraleldir.

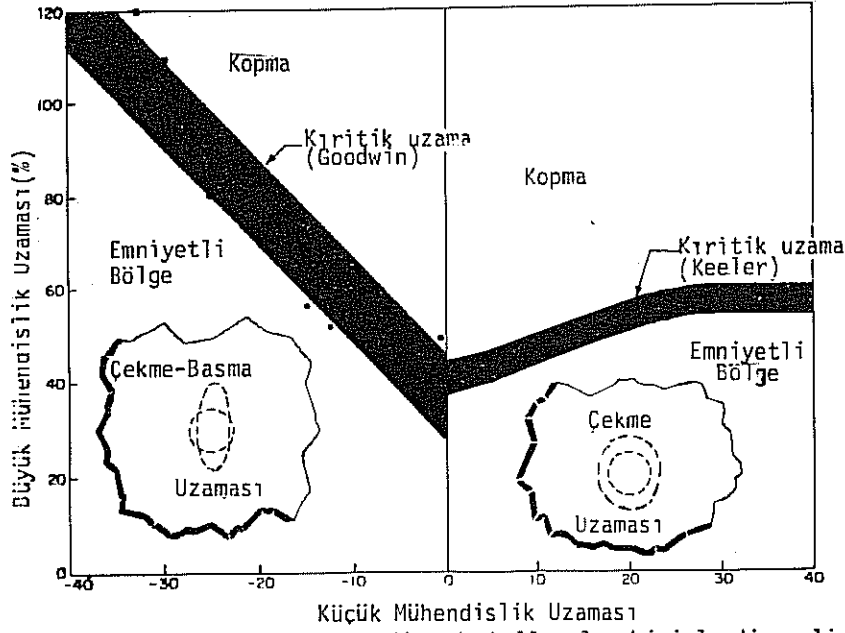
(ii) Biçimlendirme limiti kriteriyumları kullanılarak komplike parçaların şekillendirilmesinde yüzey kopmaları önlenabilir. Kriteriyumun sıcak şekillendirme ve gözenekli malzemelerin (toz metalurjisi malzemeleri) şekillendirilmesi işlemleri için de geçerli olabileceği düşünülebilir.

(iii) Basma deneyinde uzama çizgileri ve kopma uzamaları kalıpla numune arasındaki sürtünme şartlarına geniş ölçüde bağlıdır.

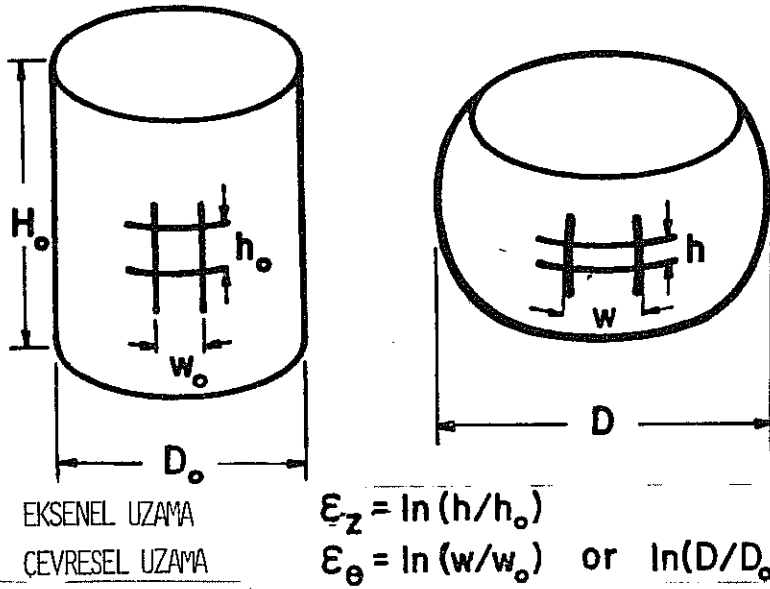
##### 7. REFERANSLAR:

- [1]. Keeler, S.P.: "Understanding Sheet Metal Formability," Machinery, April, 1968.
- [2]. Keeler, S.P., and Backofen, W.A.: "Plastic Instability and Fracture in Sheets Stretched Over Rigid Punches," Trans. ASM, 56(1963), S.25/48.
- [3]. Goodwin, G.M.: "Application of Strain Analysis to Strain Analysis to Sheet Metal Forming Problems in the Press Shop," SAE Paper No. 680093.
- [4]. Kuhn, H.A., Lee, P.W., and Ertürk, T.: "A Fracture Criterion for Cold Forming," Trans. ASME, J. Eng. Mat. and Tech., 95 (1973), S.213/218.
- [5]. Kabayashi, S.: "Deformation Characteristics and Ductile Fracture Criteria in Uniaxial Compression Tests," Trans. ASME, J. Eng. Ind., 92 (1970), Nr. 2, S. 391/399.

- 6 . Thomason, P.F.: "Tensile Plastic Instability and Ductile Fracture Criteria in Uniaxial Compression Tests," Int. J. Mech. Sei., 11 (1969), S. 187/198.
- 7 . Kudo, H., and Aoi, K.: "Effect of Compression Test Condition Upon Fracturing of a Medium Carbon Steel-Study on Cold-Forgeability Test; Part II," J. Japan Society of Technical Plasticity, 8 (1967), S. 17/27.
- 8 . Male, A.T., and Cockroft, M.G.: "A Method for the Determination of the Coefficient of Friction of Metals (Under Conditions of Plastic Deformation)", J. Inst. Metals, 93 (1964-65), S. 38.



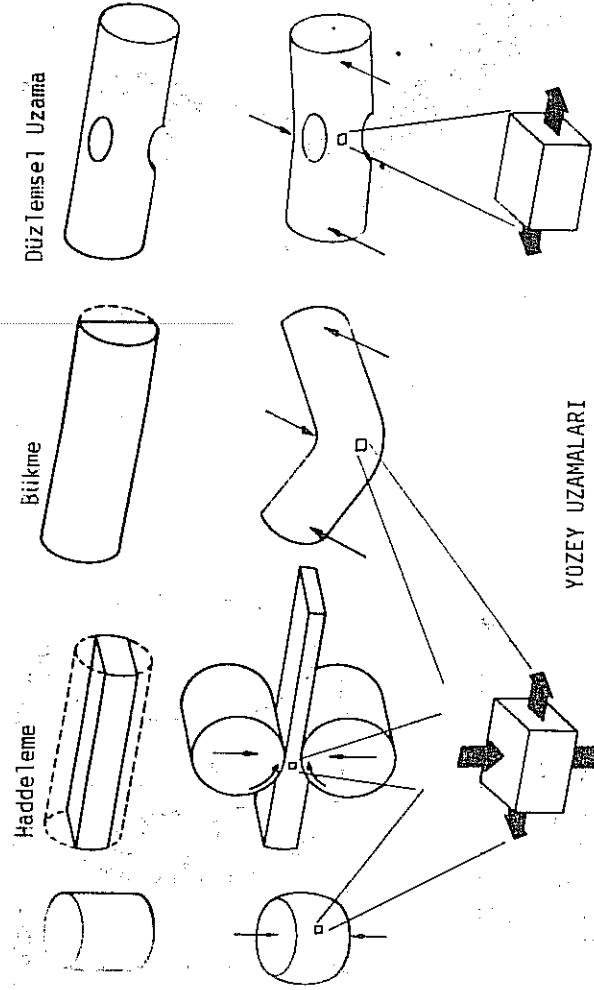
Sekil 1- Yassı malzeme şekillendirmede kullanılan biçimlendirme limiti diyagramı. Basma uzaması - uzama ve uzama-uzama bölgeleri gösterilmiştir [1].



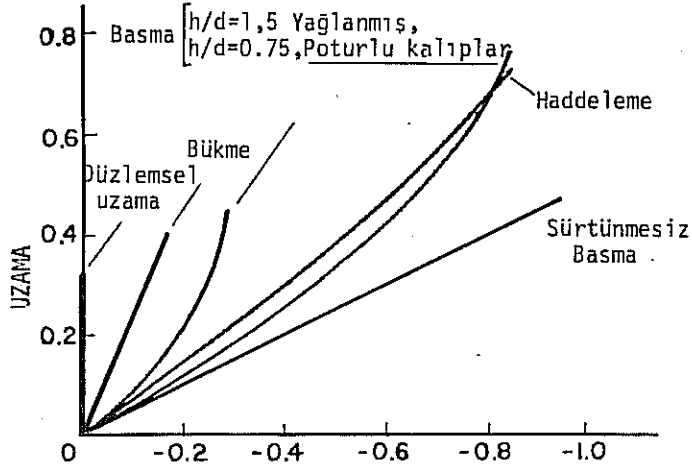
$$\epsilon_z = \ln(h/h_o)$$

$$\epsilon_\theta = \ln(w/w_o) \text{ or } \ln(D/D_o)$$

Sekil 2- Silindirik numuneler üzerinde yapılan basma deneyi (şematik). Eksenel ve çevresel uzamalar ve dağılanan çizgiler gösterilmiştir.

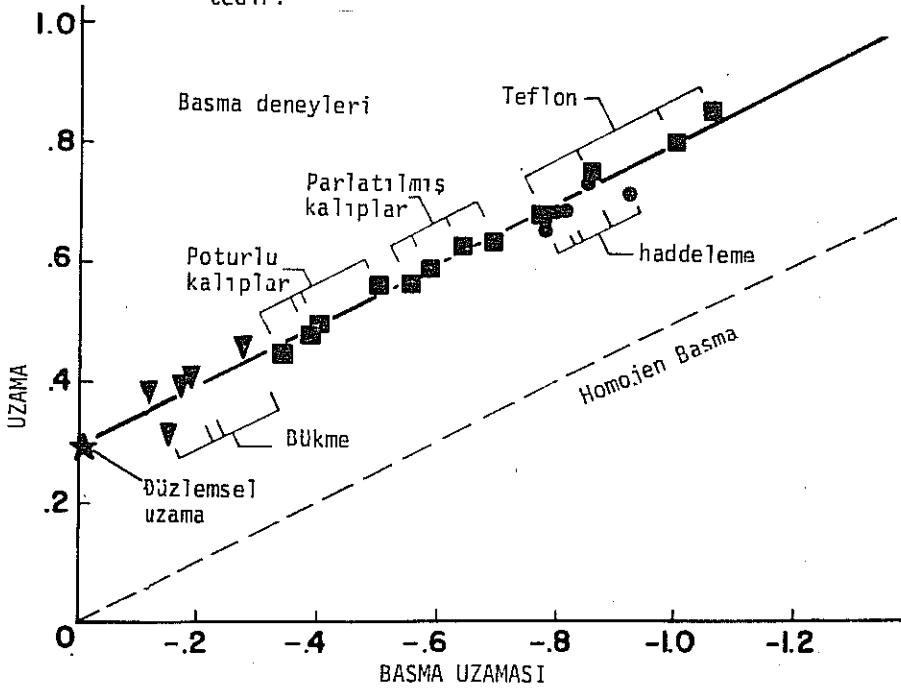


Şekil 3- Basma, haddeleme, bükme ve düzlemsel uzama deneylerinde yüzey uzamaları. Yüzeye dik yöndeki uzamalar gösterilmemiştir. Her deneyde kopma malzemenin orijinal yüzeyinde olmaktadır.



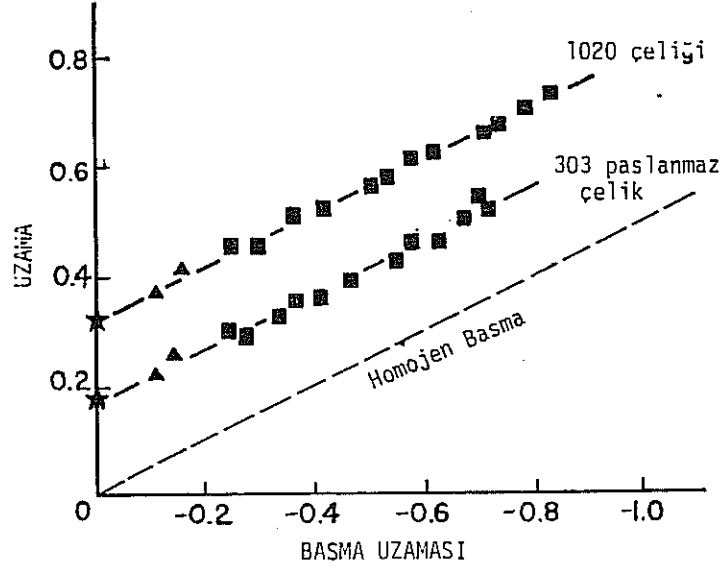
BASMA UZAMASI

Şekil 4- Basma, haddeme, bükme ve düzlemsel basma deneylerinde kopmanın olduğu bölgedeki uzama çizgileri sürtünmesiz uzama eğimi 1/2 olan bir doğru vermektedir.

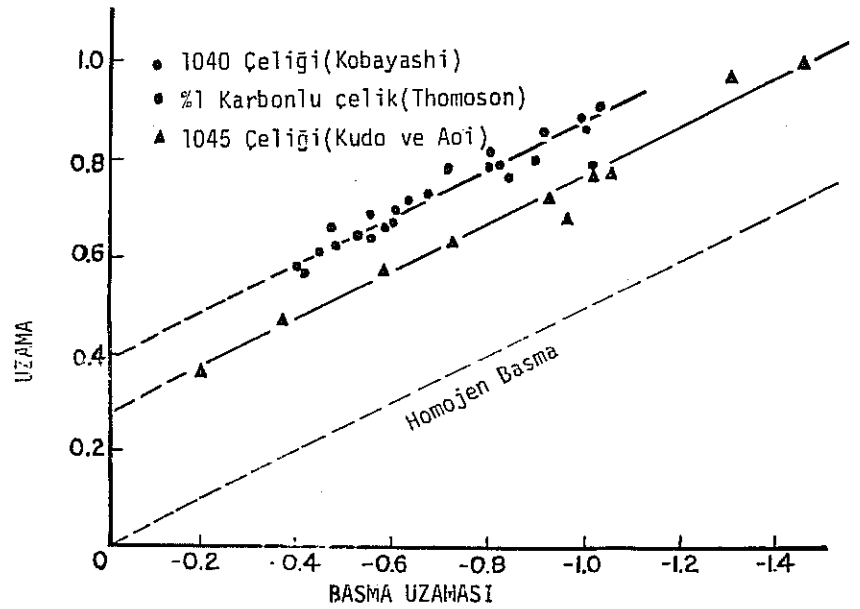


Şekil 5- 1045 çeliğinde yüzeyde kopma anındaki basma uzaması - uzama arasındaki bağımlılık. Eğim 1/2, y-eksenini kesim noktası 0.28 dir.

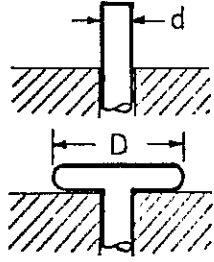
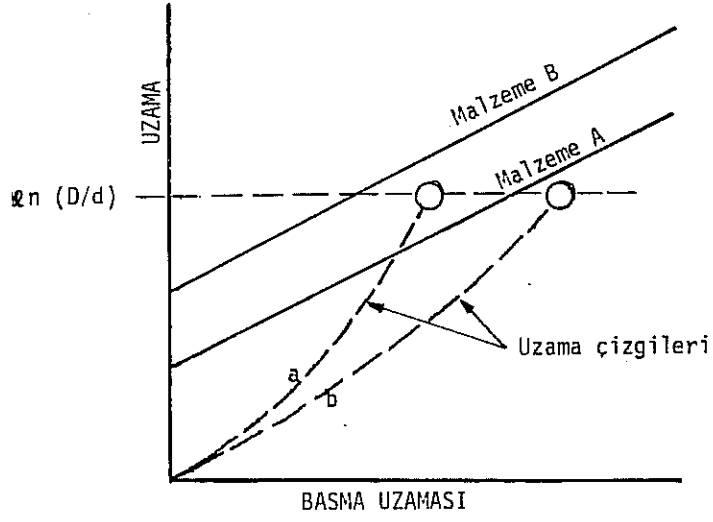




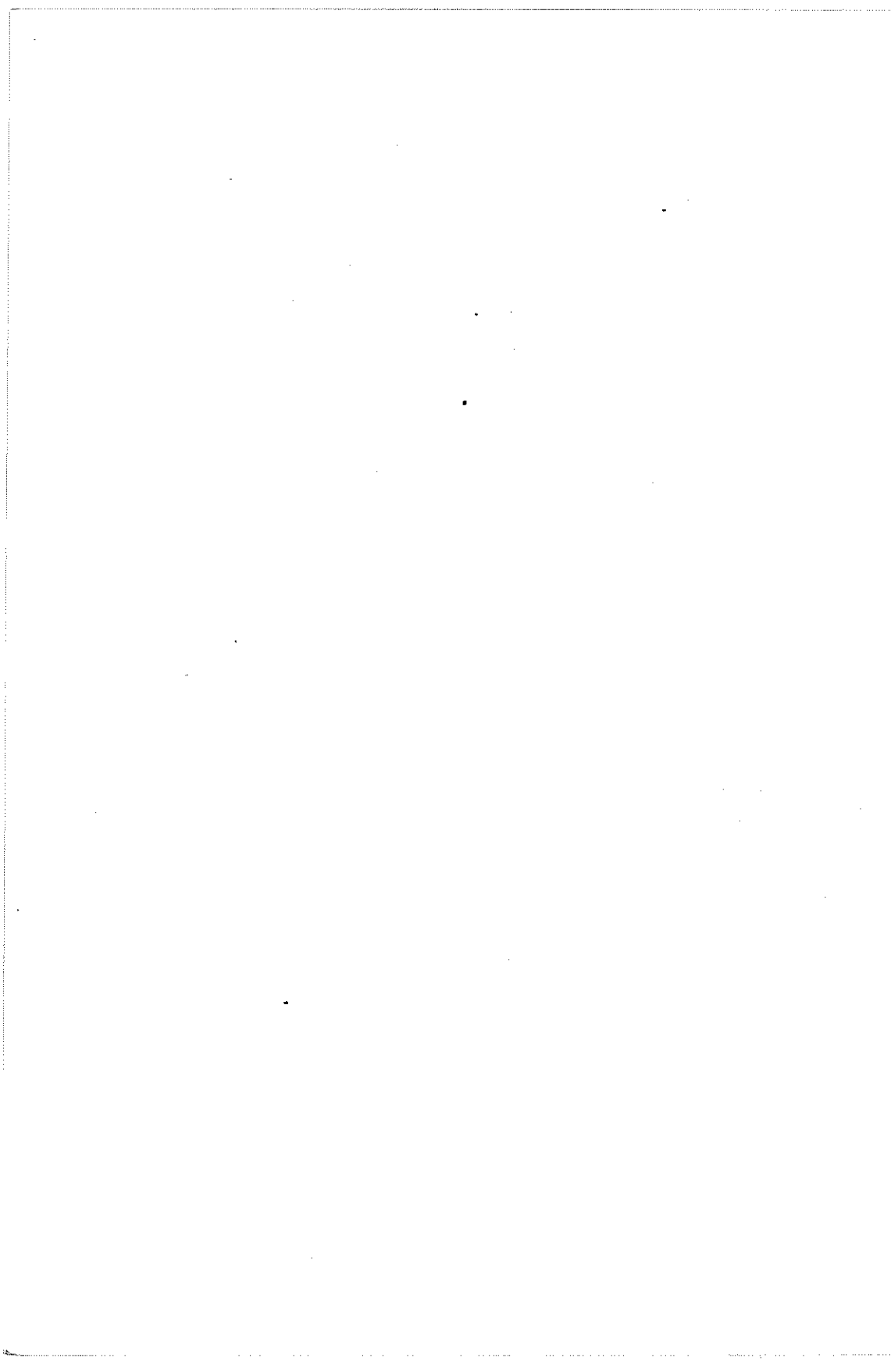
Şekil 6- 303 paslanmaz çelik ve 1020 çeliğinde yüzeyde kopma anındaki basma uzaması-uzama arasındaki bağımlılık.



Şekil 7- Kobayashi [5], Thomason [6], ve Kudo ve Aoi [7] nin basma deneylerinden elde edilen kopma uzamaları.



Şekil 8- Şekillendirilebilme analizinde uzama çizgilerinin biçimlendirme limiti doğrusu üzerine empoze edilmesi.



$\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + \text{H}_2$  ,  $\text{Fe} + \text{COS} \rightarrow \text{FeS} + \text{CO}$   
 $\text{FeS} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{S}$  VE  $\text{FeS} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{COS}$   
 REAKSİYONLARININ KİNETİĞİNİN DİREKT REDÜKSİYONDAKİ  
 KÜKÜRT PROBLEMİ AÇISINDAN ÖNEMİ VE DENEYSEL OLARAK  
 İNCELENMESİ

Alpaydın SAATÇİ

MKE Kurumu Çelik Fabrikası, Kırıkkale

### ÖZET

Termodinamik hesaplarla direkt redüksiyonda sünger demirin kükürt alış verişi büyük ölçüde  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + \text{H}_2$  ,  $\text{Fe} + \text{COS} \rightarrow \text{FeS} + \text{CO}$  ,  $\text{FeS} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{S}$  ve  $\text{FeS} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{COS}$  reaksiyonları tarafından tayin edildiği bulunur. Bu çalışmada söz konusu reaksiyonların 700 ilâ 900 °C arasındaki kinetiği incelenmiş ve direkt redüksiyon şartları altında her dört reaksiyonda da fazlar sınırındaki kimyasal reaksiyonun, reaksiyon hızını tayin eden adım olduğu tesbit edilmiştir.

Deneylerde uygulanan yöntem, Fe veya Fe + FeS fazlarından oluşan numunelerin belirli bir hızla akan uygun gazlarla reaksiyona girmesi sonucu ortaya çıkan ağırlık değişimlerinin bir termoterazi yardımıyla sürekli olarak tesbit edilmesi esasına dayanır. Deneylerin hepsi sabit sıcaklıklarda yapılmıştır. Sonuçların değerlendirilmesinde topokimyasal reaksiyon modeli esas alınmıştır.

### 1. GİRİŞ :

Kükürt gelişin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilediği için, çelik üretiminde kullanılacak sünger demirdeki kükürt oranının % 0,030'dan daha düşük olması istenmektedir. Direkt redüksiyon prosesinin birtakım avantajları olmakla beraber [1] ve [2] , sünger demirdeki kükürt miktarını kontrol altına alabilmek başlı başına bir problemdir. Proseste kükürtün büyük bir kısmı genellikle redükleyici maddeden (meselâ kömürden) gelmektedir. Sünger demirdeki kükürt oranının kontrol altına alınması, ancak direkt redüksiyon prosesindeki kükürt alış verişi reaksi-

yonlarının neler olduğunu tesbit edilip bunların gerek termodinamik ve gerekse kinetik yönden incelenmesiyle mümkündür. Direkt redüksiyon prosesinde kükürt problemini üç kısımda inceleyebiliriz:

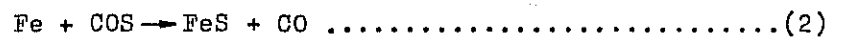
1) Redükleyici madde (meselâ kömür), prosese hangi şartlarda ve ne kadar kükürt getirmektedir ve bu kükürt hangi bileşikler halinde bulunmaktadır ?

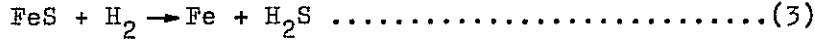
2) Sünger demirin kükürt alış verişini belirleyen reaksiyonlar nelerdir, bunların termodinamiği ve kinetiği nasıldır ?

3) Kükürt giderici olarak prosese ilâve edilen kireç taşı veya dolomit hangi şartlarda ve hangi hızla kükürt bileşiklerini absorbe edebilmektedirler ?

Bu üç konu başka bir çalışma çerçevesinde çok geniş ve derinlemesine incelenmiş ve elde edilen bilgilerle matematiksel bir model yapılarak, direkt redüksiyondaki kükürt alış verişini simüle edilmiş ve modelden elde edilen sonuçların pratiğe uygun olduğu ispatlanmıştır [3]. Bu çalışmanın konusu 2. maddede belirtilen reaksiyonların ele alınmasıdır.

Deney sonuçlarının değerlendirilmesine başlamadan önce ilkin işin termodinamik yönüne bir göz atalım ! Termodinamik hesaplarla direkt redüksiyon prosesinde kükürtün ancak  $H_2S$  ve  $COS$  gazları halinde önemli miktarda mevcut olduğu, bunun sonucu olarak da, sünger demirin kükürt alış verişinin büyük ölçüde aşağıdaki gaz - katı reaksiyonları tarafından tayin edildiği bulunur [3] :





Bu çalışmada yukarıdaki dört reaksiyonun kinetiği incelenmiştir.

## 2. DENEY DÜZENİ VE YÖNTEMİ :

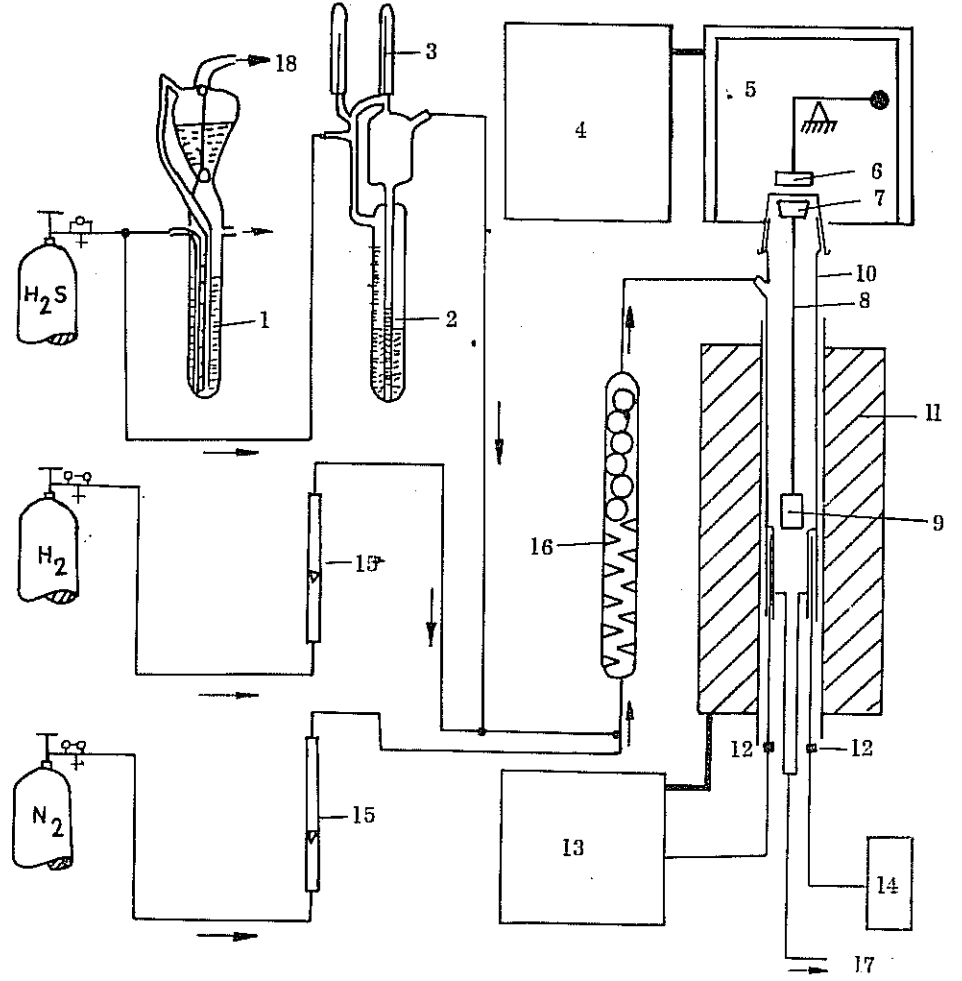
Deney düzeni Şekil 1'de gösterilmiştir. Burada uygulanan yöntem, Fe veya Fe + FeS fazlarından meydana gelen plaka biçimindeki numunelerin belirli bir hızla akan reaksiyon gazlarıyla sabit sıcaklıklarda muamele edilip, numunenin, reaksiyon sonucu ortaya çıkan ağırlık değişiminin bir termoterazi yardımıyla sürekli olarak tesbit edilip değerlendirilmesi esasına dayanır. Burada kullanılan termoterazi, elektromanyetik kuvvet kompanzasyonu prensibine göre otomatik olarak sürekli tartı yapan [4] Sartorius marka manyetik bir terazidir. Deney düzeni ile ilgili ayrıntılı bilgi diğer tebliğimde de mevcuttur.

Deney sonuçlarının değerlendirilmesinde topokimyasal reaksiyon modeline baş vurulmuştur. Buna göre katı - gaz reaksiyonlarında reaksiyonun hızını tayin eden adımlar genel olarak şunlardır [3] :

a) Katı maddeyi saran ince gaz tabakası arasından reaksiyon gazlarının difüzyon yoluyla geçmesi (gaz filmi difüzyonu),

b) reaksiyon gazlarının, oluşan katı cismin porları arasından difüzyon yoluyla geçmesi (porlar difüzyonu) veya oluşan katı cismin poröz olmaması halinde katı madde difüzyonunun cereyan etmesi ve

c) reaksiyon sonucu oluşmuş katı madde ile henüz re-



Şekil 1: DENEY DÜZENİNİN ŞEMATİK OLARAK GÖSTERİLMESİ

- |                                |                          |
|--------------------------------|--------------------------|
| 1 : Taşma kabı manostat olarak | 10: Kuvars camından      |
| 2 : Kılcal borulu akış ölçer   | reaksiyon kabı           |
| 3 : Kılcal dozaj borusu        | II: Dirençli fırın       |
| 4 : Ağırlık gösterge cihazlı   | 12: Termoelement         |
| regülatör                      | 13: Sıcaklık regülatörü  |
| 5 : Yüzer mıknatıslı terazi    | 14: Sıcaklık ölçümü için |
| 6 : Kumanda mıknatısı          | hassas galvanometre      |
| 7 : Yüzer mıknatıs             | 15: Rotametre            |
| 8 : Platin tel                 | 16: Karıştırma kabı      |
| 9 : Nümune                     | 17: Bacaya gider         |
|                                | 18: Pompaya gider        |

aksiyona girmemiş katı madde fazlarının oluşturduğu sınır-  
da cereyan eden esas kimyasal reaksiyon (fazlar sınırın-  
daki reaksiyon).

Esasen bu üç adım da birbirini takip ederek cereyan eder.  
Bunlardan en yavaş ilerliyen dar boğaz meydana getirerek  
reaksiyonun hızını tayin eden adım olur. Plaka şeklindeki  
nümunelerde a) ve/veya c) adımlarının reaksiyon hızını ta-  
yin etmeleri halinde, nümunenin ağırlık değişimi reaksiyon  
süresiyle doğru orantılıdır (doğrusal kinetik). Böyle bir  
durumda a) adımının mı yoksa c) adımının mı reaksiyon hızı-  
nı tayin ettiğini anlamak için, deneylerin sonucunda elde  
edilen etkin reaksiyon hızı sabitesinin aktivasyon enerjisi-  
sine bakılır ; şayet aktivasyon enerjisi 1 - 3 kcal/mol  
mertebesinde ise gaz filmi difüzyonu, 10-20 kcal/mol mer-  
tebesinde ise fazlar sınırındaki reaksiyon, reaksiyon hı-  
zını tayin eden adımdır. Diğer taraftan gaz filmi difüz-  
yonunun reaksiyon hızını tayin eden adım olması halinde,  
reaksiyon sabitesinin karesi reaksiyon gazının akış hızı  
ile doğru orantılıdır, c) durumunda ise reaksiyon sabitesi  
gazın akış hızına bağlı değildir. Porlar difüzyonunun veya  
katı madde difüzyonunun, reaksiyon hızını tayin eden adım  
olması halinde, plaka biçimindeki nümunenin ağırlık deği-  
şiminin karesi reaksiyon hızı ile doğru orantılıdır (para-  
bolik kinetik). Böyle bir durumda reaksiyon hızı sabitesi-  
nin aktivasyon enerjisi düşükse (takriben 2 kcal/mol) ge-  
nellikle porlar difüzyonu, aktivasyon enerjisi yüksekse  
(takriben 10 kcal/mol veya daha büyük) katı madde difüz-  
yonu reaksiyon hızını tayin ediyor demektir. Daha geniş  
bilgi için referans [3]'e bakılabilir.



### 3. DENEYLER VE SONUÇLARI :

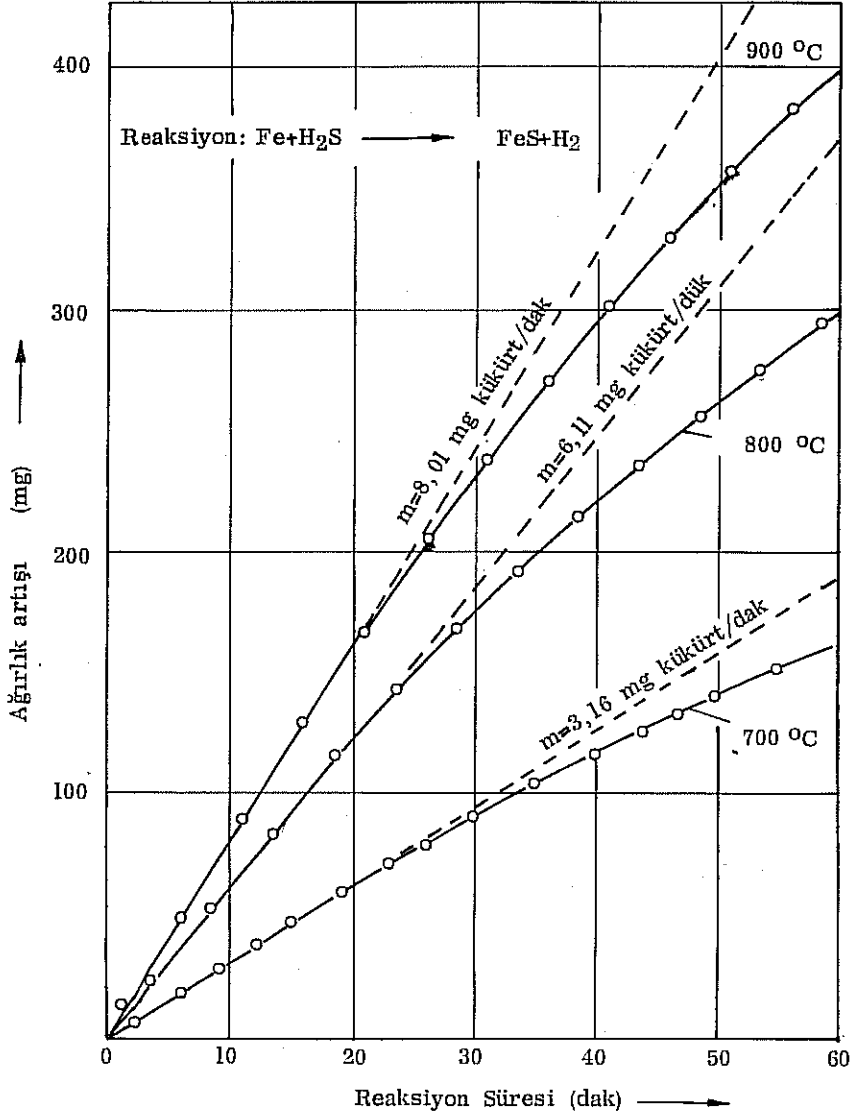
#### 3.1. $\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + \text{H}_2$ reaksiyonunun kinetiği :

Demirden plakaların  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$  karışımlarıyla sülfürleştirilmesinde üç ayrı kinetik bölgesi görülür:

- 1) Doğrusal kinetik bölgesi,
- 2) Geçiş bölgesi ve
- 3) parabolik kinetik bölgesi.

Parabolik kinetik bölgesi E.T. Türkdogan [5] , geçiş bölgesi ise W.M. Worrell ve E.T. Türkdogan [6] tarafından incelendiği halde , direkt redüksiyon için ilginç olan doğrusal kinetik bölgesi hakkında literatürde bilgi yoktur. Bu boşluğu doldurmak için söz konusu kinetik bölgesi tarafımdan incelenmiştir [3]. Bunun için  $20 \times 30 \times 2$  mm boyutlarında % 99,7 saflıkta Armco demirinden yapılmış plakalar 700, 800 ve 900 °C'lik sabit sıcaklıklarda % 1  $\text{H}_2\text{S}$  ve % 99  $\text{H}_2$  'den meydana gelen gaz karışımlarıyla muamele edilmiş ve numunelerin ağırlık değişimi bir termo terazi yardımıyla tespit edilmiştir. Paralelde ağırlık değişiminin reaksiyon süresiyle doğru orantılı olduğu görülmüş, fakat belirli

zamanlarda bir çok tabakası teşekkül ettikten sonra parabolik kinetik bölgesine geçiş müşahade edilmistir. Deney sonuçlarının bir kısmı şekil 2'de gösterilmiştir. Gaz karışımının doğrusal alış hızı 10 ilâ 30 cm/san arasında değiştirildiği halde, efektif reaksiyon hız sabitesi  $k_{\text{eff}}$ 'in değişen çok etkilence olduğu görülmüştür. Yani reaksiyon hızını büyük ölçüde tayin eden faktör gaz filmi difüzyonu değil, fazlar sınırındaki kimyasal reaksiyondur. Reaksiyon hızının (effektif) hız sabitesi  $k_{\text{eff}}$ ,



Şekil 2

DEMİR PLAKALARIN ZAMANA BAĞLI OLARAK FeS'E DÖNÜŞÜMÜ

Plakaların yüzeyi:  $14 \text{ cm}^2$

Gaz karışımı: % 1  $\text{H}_2\text{S}$  ve % 99  $\text{H}_2$

Gaz karışımının akış hızı:  $3051 \text{ Ncm}^3/\text{dak}$

$$k_{eff} = \frac{\Delta m}{t \cdot F \cdot (P^{mevcut} - P^{denge})} \dots\dots\dots(5)$$

esitliğinden hesaplanmıştır. Burada  $\Delta m$  nümunenin ağırlık değişimini,  $t$  reaksiyon süresini,  $F$  nümunenin yüzeyini,  $P$  ise reaksiyon gazının (burada  $H_2S$ ) kısmi basıncını ifade etmektedir. Elde edilen ortalama sonuçlar şöyledir:

Sıcaklık	Reaksiyon hızı sabitesi $k_{eff}$
700 °C	25,0 mg kültür/dak.cm <sup>2</sup> .atm $H_2S$
800 °C	64,5 "
900 °C	151,4 "

$k_{eff}$ 'in sıcaklığa bağlı olarak değişimini hesaplamada Arrhenius bağıntısı, yani

$$\lg k_{eff} = \lg k_{eff_0} - \frac{E}{4,574 \cdot T} \dots\dots\dots(6)$$

esitliği esas alınmıştır. Burada  $E$  aktivasyon enerjisini (cal/mol),  $T$  ise mutlak sıcaklığı (°K) ifade etmektedir. Deneylerin sonunda elde edilen  $k_{eff}$  değerleri regresyon analiziyle değerlendirilerek bir eşitlik bulunmuştur:

$$\lg k_{eff} = -0,196 - \frac{20611}{4,574 \cdot T} \dots\dots\dots(7)$$

(  $k_{eff}$ 'in birimi: mg kültür/cm<sup>2</sup>.dak.atm  $H_2S$  )

20611 cal/mol'lık aktivasyon enerjisi ve fazlar sınırındaki kimyasal reaksiyonun, reaksiyon hızını tayin eden adım olduğuna işaret etmektedir.

#### 4.2. $Fe + COS \rightarrow FeS + CO$ reaksiyonunun kinetiği

$Fe + COS \rightarrow FeS + CO$  reaksiyonunun 700 ilâ 900 °C arasındaki kinetiği A. Rahmel ve A.A. Gonzales [7] , [8] , [9] tarafından etraflı bir şekilde araştırıldığından, aynı de-

neyleri tekrarlamaktan sarfı nazar edilmiştir. A. Rahmel ve J.A. Gonzalaz deneylerinde demir plakaları  $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{COS}$  karışımlarıyla muamele ettiklerinde , nümune ağırlıklarının reaksiyon süresiyle doğru orantılı olarak arttığını tesbit etmişler, diğer taraftan reaksiyon sabitesi  $k_{\text{eff}}$ 'in reaksiyon gazının akış hızının kare köküyle doğru orantılı olduğunu ortaya çıkardıklarını zannetmişler ve buna dayanarak reaksiyon hızının gaz filmi difüzyonu tarafından tayin edildiğini ileri sürmüşlerdir. Söz konusu reaksiyon ile ilgili deney neticeleri tarafımdan dikkatli bir şekilde incelenerek, reaksiyon sırasında COS'in kısmen CO'ya dönüşmesi sonucunda reaksiyon ortamındaki COS kısmi basıncındaki düşmenin dikkate alınmadığı tesbit edilmiştir. Adı geçen yazarların yayınlarından birinde [7] yer alan, mesele 14 numaralı resmin yeniden değerlendirilmesiyle şu sonuçlar elde edilmiştir:

Gazın hızı	Reaksiyon hızı sabitesi $k_{\text{eff}}$
2,39 cm/san	59,6 mg kükürt/dak.cm <sup>2</sup> .atm COS
4,83 "	54,0 "
9,55 "	60,4 "

(Sıcaklık: 700 °C, başlangıçtaki COS miktarı: % 0,06)

$P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} = 65/35$ )

Bu sonuçlar  $k_{\text{eff}}$ 'in gazın akış hızına bağlı olmadığını, dolayısıyla gaz filmi difüzyonunun reaksiyon hızını tayin eden adım olamayacağını açıkça göstermektedir. Başlangıçta % 0,06 oranında bulunan COS gazının Fe ile reaksiyona girince % 30 ilâ % 60'ı CO'ya dönüşmektedir. Haliyle bu da

ihmal edilemeyecek bir orandır Referans [7]'deki 11 numaralı resim bu görüş açısı altında (5) numaralı eşitliğini ze göre değerlendirilerek şu sonuçlar elde edilmiştir:

Sıcaklık	Reaksiyon hızı sabitesi $k_{eff}$
700 °C	59,7 mg kükürt/dak.cm <sup>2</sup> .atm COS
800 °C	104,1 "
900 °C	155,4 "

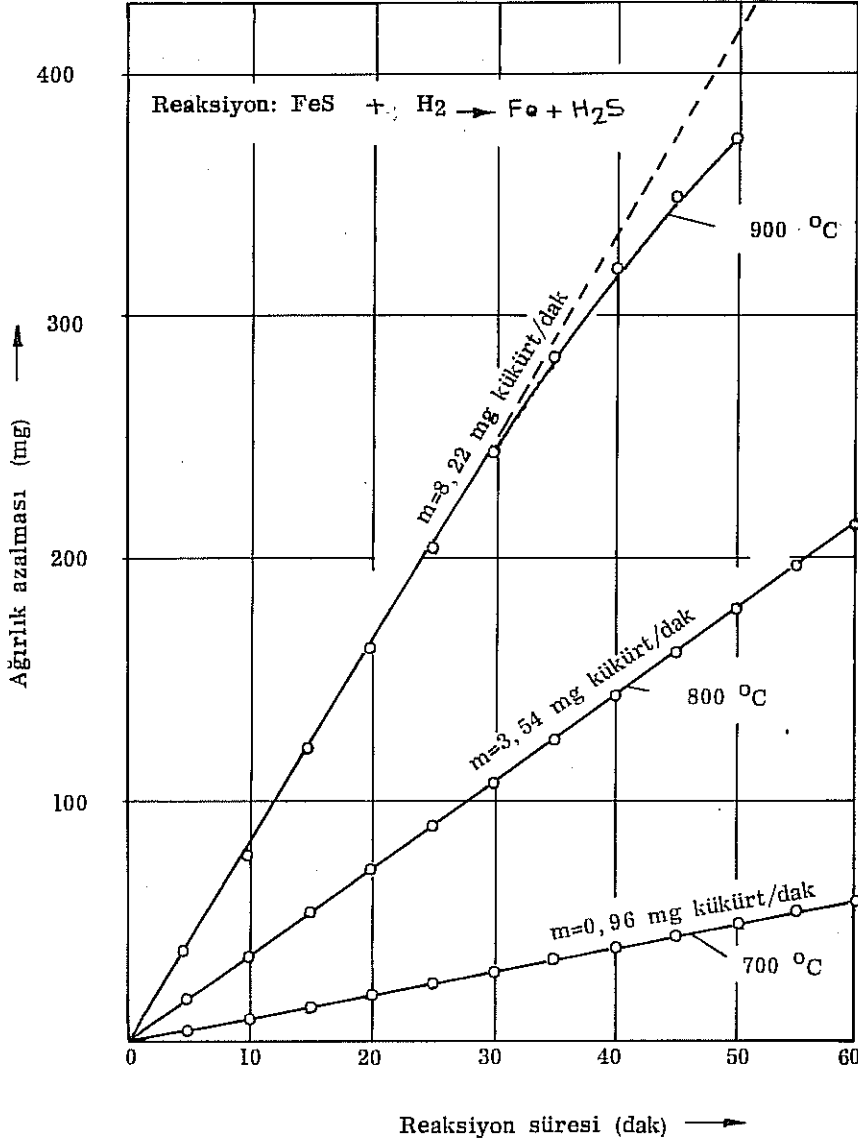
Bu  $k_{eff}$  değerlerini esas alarak yapılan regresyon analizi ile şu eşitlik bulunmuştur:

$$\lg k_{eff} = 4,2449 - \frac{10979}{4,574 \cdot T} \dots\dots\dots(8)$$

Aktivasyon enerjisinin yüksek oluşu (10979 cal/mol) gaz filmi difüzyonunun reaksiyon hızını tayin eden faktör olmadığını gösteren diğer bir kanıttır.

### 3.3. $FeS + H_2 \rightarrow Fe + H_2S$ reaksiyonunun kinetiği

Armco demirinden yapılmış plakaların  $H_2 + H_2S$  karışımıyla kısmen sülfürleştirilmesiyle dışı FeS tabakasından, içi Fe'den oluşan numuneler elde edilir. Bu numuneler saf hidrojenle sabit sıcaklıklarda muamele edilmiş ve kükürtsüzleşme (desülfürasyon) sonucu ortaya çıkan ağırlık azalması bir termoterazi yardımıyla sürekli olarak takip edilmiş ve bunun zamanla doğru orantılı olduğu görülmüştür (bk. Şekil 3). Deneylerde gazın doğrusal akış hızı 10 ilâ 35 cm/san arasında değiştirildiği halde  $k_{eff}$  değerlerinin bundan pek etkilenmemesi, fazlar sınırındaki kimyasal reaksiyonun reaksiyon hızını tayin eden adım olduğuna işaret etmektedir. (5) numaralı eşitliğe göre hesaplanan ortalama



Şekil 3

KISMEN SÜLFÜRLEŞTİRİLMİŞ DEMİR PLAKALARIN DESÜLFÜRASYONU

Plakaların yüzeyi:  $14 \text{ cm}^2$

Giren gaz : % 100  $\text{H}_2$

Gazın akış hızı:  $3020 \text{ Ncm}^3/\text{dak}$

$k_{eff}$  değerleri şöyledir:

Sıcaklık	Reaksiyon hızı sabitesi $k_{eff}$
700 °C	104,0 mg kükürt/dak.cm <sup>2</sup> .atm H <sub>2</sub>
800 °C	192,1 "
900 °C	275,0 "

Bu değerlere göre regresyon analizi yardımıyla şu eşitlik elde edilir:

$$\lg k_{eff} = 4,5243 - \frac{11121}{4,574 \cdot T} \dots\dots\dots(9)$$

Aktivasyon enerjisinin nispeten yüksek (11121 cal/mol) oluşu da fazlar sınırındaki kimyasal reaksiyonun, reaksiyon hızını tayin eden adım olduğunun diğer bir kanıtıdır.

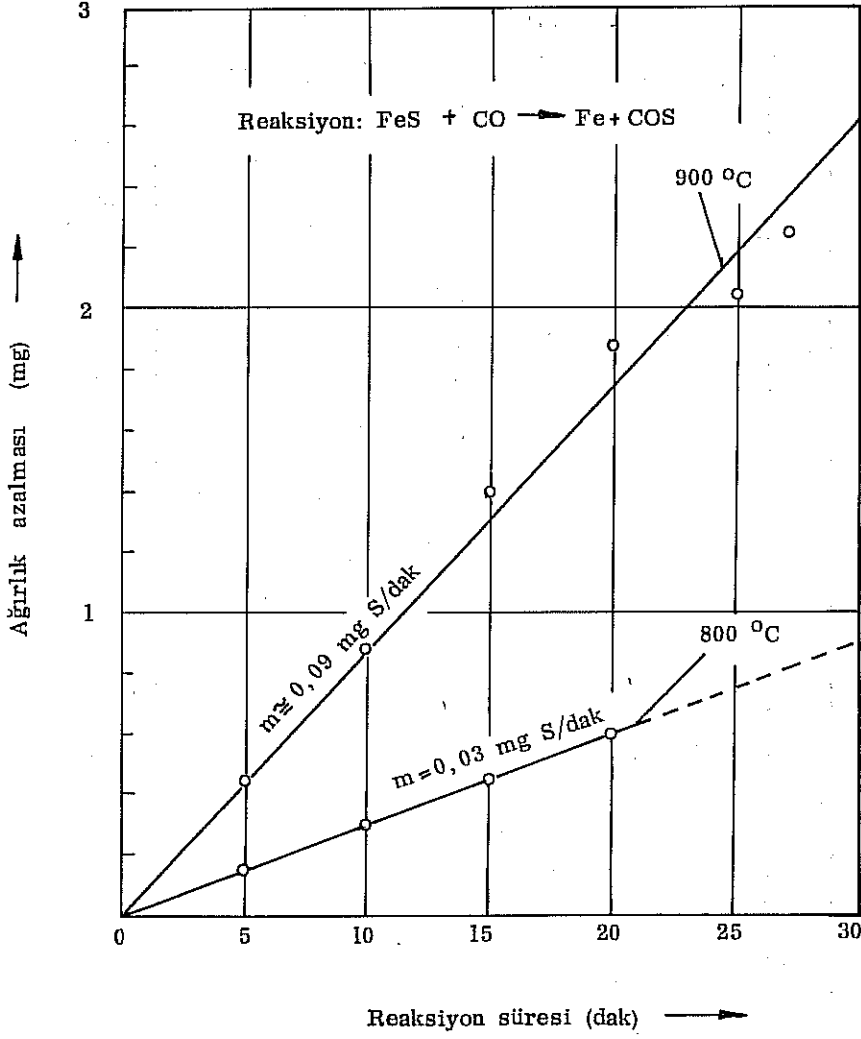
Bu deneyler yapıldıktan sonra yayınlanan bir çalışmada da [10] aynı reaksiyonun 850 ila 900 °C arasındaki kinetiği, frite edilmiş silindirik FeS numunelerinin (çap: 12,83 - 12,85 mm, yükseklik: 4,14 - 4,78 mm, porozite: % 11 - 14) incelenmiş ve fazlar sınırındaki reaksiyonun, reaksiyon hızını tayin ettiği tesbit edilmiştir. Söz konusu deney [10] sonuçları tarafından değerlendirilerek şu eşitlik bulunmuştur:

$$\lg k_{eff} = 4,4317 - \frac{11541}{4,574 \cdot T} \dots\dots\dots(10)$$

(9) ile (10) numaralı eşitlikler arasındaki uyum gayet iyidir.

#### 3.4. $FeS + CO \rightarrow Fe + COS$ reaksiyonunun kinetiği

Şeyer malzemesinin erimesine bağlı bir faz değişimi bu malzeme üzerinde gözlemlenmiştir. Bu malzemenin kinetiği diğer literatürde de bildirilmiştir.  $Fe + CO \rightarrow Fe + COS$  reaksiyonunun da kinetiği, bundan önceki reaksiyona benzer.



**Sekil 4**

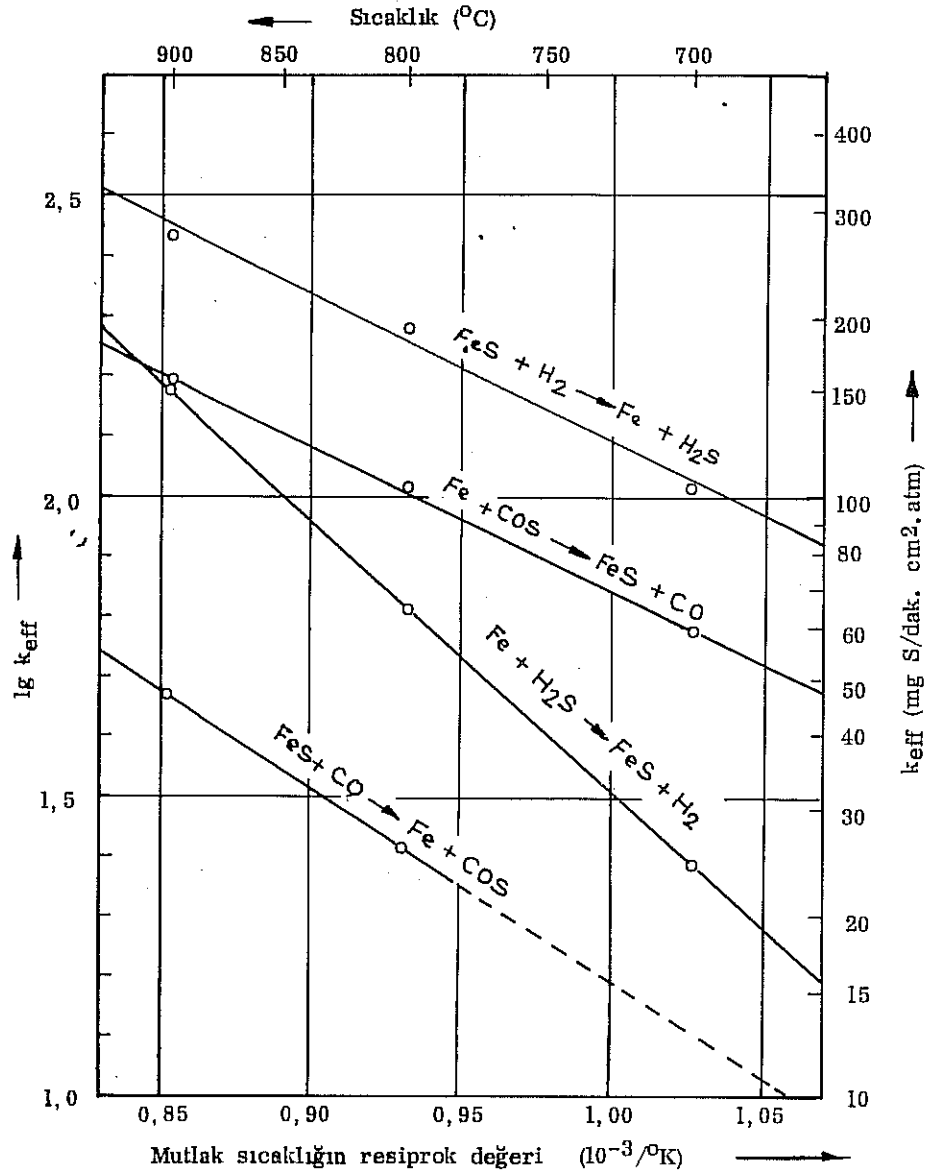
#### KISMEN SÜLFÜRLEŞTİRİLMİŞ DEMİR PLAKALARIN DESÜLFÜRASYONU

Plakaların yüzeyi:  $14 \text{ cm}^2$

Giren gazın karışımı: % 20  $\text{CO}_2$  ve % 80  $\text{CO}$

Gaz karışımının akış hızı:  $1667 \text{ Ncm}^3/\text{dak}$





**Sekil 5**

DENEYLERLE TESBİT EDİLEN ETKİN REAKSİYON HIZI SABİTESİ  $k_{\text{eff}}$ 'in SICAKLIĞA GÖRE DEĞİŞİMİ ( $\lg k_{\text{eff}} = \lg k_{\text{eff}_0} - E/4,574 \cdot T$ )

bir şekilde tarafımdan incelenmiştir [3]. Bunun için Armco demirinden yapılmış plakalar ilkin  $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{COS}$  atmosferinde kısmen sülfürleştirilmiş, arkasından  $\text{CO} + \text{CO}_2$  karışımıyla desülfüre edilmiştir. Desülfürasyon kinetiğinin doğrusal olduğu tesbit edilerek (bk. Şekil 4),  $k_{\text{eff}}$  için şu eşitlik elde edilmiştir:

$$\lg k_{\text{eff}} = 4,3891 - \frac{14632}{4,574 T} \dots\dots\dots(11)$$

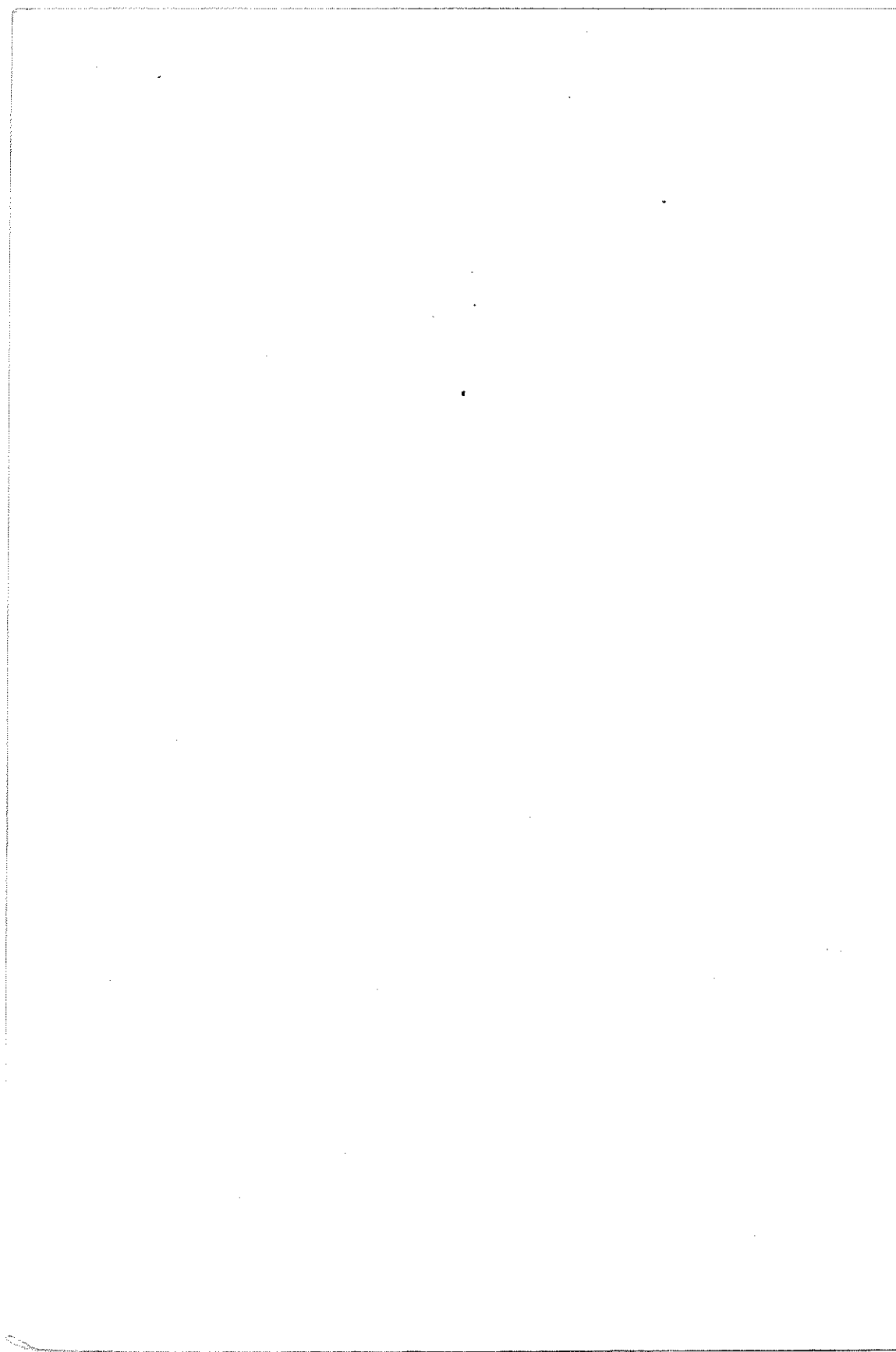
( $k_{\text{eff}}$ 'in birimi: mg kültür/dak  $\text{cm}^2$  atm CO)

Aktivasyon enerjisinin yüksek (14632 cal/mol) oluşu, burada da fazlar sınırındaki kimyasal reaksiyonun, reaksiyon hızını tayin eden faktör olduğunu göstermektedir.

İncelenen reaksiyonların  $k_{\text{eff}}$  değerlerinin sıcaklık ile değişimleri Şekil 5'de gösterilmiştir.

#### 4. REFERANSLAR :

- [1]. Saatçi, A.: Metalurji dergisi, Nisan 1975, S. 50/57
- [2]. Saatçi, A.: MKEK dergisi, Mart 1975, S. 26/30
- [3]. Saatçi, A.: Doktora tezi, Berlin Teknik Üniversitesi, Berlin 1973
- [4]. Gast, Th.: Naturwissenschaften 56 (1969), S. 434/438
- [5]. Türkdogan, E.T.: Trans. Metallurg. Soc. AIME 242 (1968), S. 1665/1672
- [6]. Worell, W.L. and E.T. Türkdogan : Trans. Metallurg. Soc. AIME 242 (1968), S. 1673/1678
- [7]. Rahmel, A. und J.A. Gonzalaz : Werks. u. Korr. 21 (1970), S. 925/934
- [8]. Rahmel, A. und J.A. Gonzalaz : Werks. u. Korr. 22 (1971), S. 283/289
- [9]. Rahmel, A. ve J.A. Gonzalaz : Revista de Metallurgia 8 (1972), S. 3/14
- [10]. Kapur, P.C., R.P. Goel, G.R.K. Murty and K.P. Singh : J. Iron Steel Inst. Sept.(1972), S. 698/701



## T A R T I Ş M A

### F.DİKEÇ :

Sünger demir üretiminde Döner Fırın içerisindeki yanma gazlarındaki  $SO_2$ ,  $SO_3$  gibi kükürtlü bileşiklerinin reaksiyonlara etkisi nedir?

### CEVAP :

Malzeme yatağında Boudouard reaksiyonu neticesinde oluşan CO'nin aşırı basıncı (zira  $C + \frac{CO_2}{1 \text{ mol}} \rightarrow \frac{2CO}{1 \text{ mol}}$  ; hacim artması) sebebiyle oksitleyici bölgeden  $SO_2$ ,  $SO_3$  gibi gazların malzeme yatağına girmesi ve sünger demiri etkilemesi söz konusu değildir.

