

46441

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SODUR/KONYA DOĞAL MAGNEZİT ATIK TOZLARININ
SİNERLENME ve KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Y.Müh. Canan ÜLGÜRAY PEYK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 EYLÜL 1994

Tezin Savunulduğu Tarih : 1 AĞUSTOS 1995.

Tez Danışmanı : Prof. Dr. A. Emel GEÇKİNLİ

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Feridun DİKEÇ
: Prof. Dr. A. Hikmet ÜÇİŞİK

**F.G. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

AĞUSTOS 1995

ÖNSÖZ

Doktora tezimin yönetimini üstlenen, her aşamasında fikir ve önerileriyle yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Emel GEÇKİNLİ'ye içten teşekkürlerimi sunarım.

Sodur/Konya magnezit atık toz numunelerinin temini ve çalışmanın yönlendirilmesinde emeği geçen tüm ÇİTOSAN Konya Krom Magnezit A.Ş. elemanlarına teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında yardımlarını gördüğüm Y.Müh. Kamerhan KIRLI, Teknisyen Mızrap CANIBEYAZ, Turgay GÖNÜL ve Hüseyin SEZER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana fikirleriyle yol gösteren, manen destek olan çok değerli hocalarım ve arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca bütün bu yoğun çalışmalarım sırasında gösterdikleri sabır ve verdikleri destek için aileme sonsuz teşekkür ederim.

Y. Müh. Canan ÜLGÜRAY PEYK

25 Eylül 1994

İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
SUMMARY	vi
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	12
BÖLÜM 2. LİTERATÜR TARAMASI	19
2.1. Seramik Tozların Sinterlenmesi	19
2.1.1. Seramik Tozların Aglomerasyonu	22
2.1.2. Por Morfolojisi	23
2.1.3. Toz Boyut Dağılımının Sinterlenmeye Etkisi	28
2.1.4. Şekillendirme Basıncının Sinterlenmeye Etkisi	29
2.2. Sinterleme Tipleri	31
2.2.1. Katı Hal Sinterlenmesi	31
2.2.1.1. Sinterleme Mekanizmaları	31
2.2.1.2. Sinterleme Aşamaları	35
2.2.1.2.1. Aşama 0 (Adhezyon)	39
2.2.1.2.2. Aşama 1 (Difüzyon Kontrollü Boyun Gelişmesi)	40
2.2.1.2.3. Aşama 2 ve 3.	43
2.2.2. Sıvı Faz Sinterlenmesi	44
2.2.3. Reaktif Sıvı Sinterlenmesi	48
2.2.4. Buhar Faz Sinterlenmesi	48
2.3. Sinterlenme Diyagramları	50
2.3.1. Boyun-Boyutu Diyagramları	50
2.3.2. Densite Diyagramları	51
2.4. Magnezitin Kalsinasyonu	53
2.4.1. $MgCO_3$ Parçalanmasında Yapısal Değişimler	54
2.4.2. $MgCO_3$ 'ün Kalsinasyon Aşamaları	55
2.4.3. Magnezit Kalsinasyonuna Etki Eden Faktörler	57
2.4.3.1. Kalsinasyon Kinetiği	57
2.4.3.2. Empüritelerin Etkisi	59
2.4.3.3. Ortamın Etkisi	60
2.5. Sinter Magnezit (İnert Magnezya)	61
2.5.1. Sıkıştırılmış Magnezyada Sinterleme Aşamaları	62

2.5.2. Magnezyanın Sinterlenmesine Etki Eden Faktörler	62
2.5.2.1. Sinterlenme Kinetiği	62
2.5.2.2. Empüritelerin Etkisi	64
2.5.2.3. Sinterleme Ortamının Etkisi	72
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	74
3.1. Kullanılan Hammadde, Cihaz ve Aletler	74
3.1.1. Hammadde Etüdü	74
3.1.2. Cihaz ve Aletler	77
3.2. Deneylerin Yapılışı	78
3.2.1. Kalsinasyon İşlemi	79
3.2.2. Numunelerin Şekillendirilmesi	79
3.2.3. Sinterleme İşlemi	80
3.2.4. Karakterizasyon Çalışmaları	80
3.2.5. Mekanik Testler	81
3.2.6. Hidratlaşma Testi	81
BÖLÜM 4. DENEY SONUÇLARI	82
4.1. Kalsinasyon Deney Sonuçları	82
4.2. Sinterleme Deney Sonuçları	87
4.3. Mekanik Deney Sonuçları	102
4.3.1. Basma Dayanımı	102
4.3.2. Büzülme Oranı	103
4.4. Hidratlaşma Deney Sonuçları	104
BÖLÜM 5. SONUÇLARIN İRDELENMESİ	105
5.1. Kalsinasyon Deney Sonuçlarının İrdelenmesi	105
5.2. Sinterleme Deney Sonuçlarının İrdelenmesi	107
5.3. Mekanik Deney Sonuçlarının İrdelenmesi	110
5.4. Hidratlaşma Deney Sonuçlarının İrdelenmesi	111
5.5. Saf Magnezit ile Söğüt/Konya Magnezitinin Kıyaslanması	112
BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	113
KAYNAKLAR	116
EKLER	124
ÖZGEÇMİŞ	129

ÖZET

Magnezit, refrakter sanayiinde bazik refrakter hammaddesi olarak büyük önem taşıyan bir cevherdir. Türkiye magnezit cevherleri açısından önemli rezerve sahip bir ülkedir.

Bu çalışma, Çitosan'a bağlı Konya Krom Magnezit Tuğla Sanayii A.Ş. ait işletmede birikmiş %46.16 MgO içeren Sodor/Konya magnezit atık tozlarının değişik alanlarda kullanılabilirliğinin araştırılması amacı ile yapılmıştır.

Uygulanan seri deneylerde, 1 mm altı tane boyutunda doğal magnezit tozları önce (450-950)° C'lar arasında (30-180) dakikalık değişen sürelerde kalsinasyon işlemine tabi tutularak ideal kalsinasyon koşulları saptanmıştır. Sinterleme işlemi için atık tozlar 1000° C'da 5 saat kalsine edildikten sonra, kalsine tozlar manyetik ayırıcıdan geçirilerek, demir bileşiklerinden kısmen arındırılmıştır. 74 µm altı tane boyutuna öğütülen konsantre ve doğal kalsine magnezit tozları, 14 kg/mm² ve 23 kg/mm² şekillendirme basınçlarında tablet biçiminde şekillendirilmiş ve (1100-1450)° C'lar arasında, farklı sürelerde oksidan ortamda sinterlenmiştir.

Sinterlemenin tüm aşamaları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-Işınları difraktometresi ile izlenmiş, numunelere mekanik testler de uygulanmıştır.

Deney sonuçları, kalsinasyon ve şekillendirme sırasında oluşan aglomerasyonun sinterlenme ve dolayısı ile densifikasyon kinetiğine etki ettiğini göstermiştir. MgO tabletlerinin sinterlenmesinde sıcaklık artışına bağlı olarak farklı densifikasyon mekanizmaları yer almaktadır. Sinterlenmede (1100-1300)° C arasında yeniden kristalleşme ve 1400° C'ın üzerinde ise sıvı faz sinterlenmesinin önem kazandığı ve densifikasyonu arttırıcı yönde etkilediği saptanmıştır. Magnezit cevherinde bulunan empürite oksitler sinterlenme kinetiğini olumlu etkilemekle beraber, düşük sıcaklıklarda ergiyerek oluşturdıkları viskoz film, tane yüzeylerini kaplayarak periklas tanelerinin büyümesini engellediği saptanmıştır.

Magnezitin kalsinasyonu ile mikronaltı boyutlarda ince MgO tanecikleri oluşmaktadır. MgO tanelerinin yüksek sıcaklıklarda sıvı faz sinterlenmesi ile birlikte şekillendirilmesi sonucu yüksek densiteye sahip ürün elde edilmekte, bu özellik yüksek teknoloji seramiklerin üretimi için avantaj teşkil etmektedir.

CHARACTERIZATION STUDIES OF SINTERED COMPACTS OF SODUR/KONYA NATURAL WASTE MAGNESITE POWDER

SUMMARY

Sintering, the agglomeration of a loosely packed or pressed powder by heat treatment, is conventionally divided into three stages. In stage I, neck growth between particles is rapid and there are marked changes in the shapes of the pores. The neck growth stage is predominant until about 5 percent linear shrinkage occurs, and is then succeeded by stage II where grain growth usually commences, characterized by pores being interconnected and nearly circular in cross section. Elimination of isolated pores is difficult at this point and approximately 70% to 92% of theoretical densities are achieved. The grain growth stage is important in determining the properties of the sintering compact. In the final stage, the pores become isolated, are approximately spherical in shape, and further densification is severely hampered both by the absence of grain boundaries and the slow kinetics of gas removal, trapped in pores. Final stage sintering is a slow process wherein spherical pores shrink by a diffusion mechanism. Any atmosphere trapped in the pores will inhibit densification.

Sintering is the result of atomic motion stimulated by high temperatures. Several potential mass transport paths can be active during sintering. In crystalline bodies, six transport mechanisms can contribute to neck growth. These are volume and surface diffusion from the surface of the particles to the neck, evaporation and condensation, grain boundary and volume diffusion from the grain boundary between the two particles to the neck, and dislocation climb. The first three mechanisms do not lead to densification of the compact and will only give appreciable contribution to neck growth during stage I. The fourth and fifth mechanisms will contribute to both neck growth and densification in all three stages as long as the grain boundary remains pinned to the pore.

Several variables influence the rate of sintering. These include the initial density, material, powder size, sintering atmosphere, temperature, time and heating rate. Some key processing factors are:

- High sensitivity to the inverse particle size, smaller particle sizes giving more rapid sintering,
- In all cases, temperature appears in an exponential term meaning that small temperature changes can have a large effect,
- Time has a relatively small effect in comparison to temperature and powder size.

Agglomerates and aggregates are formed during several stages of powder processing. The problems of agglomeration and aggregation are most pronounced in powder with a submicron particle size. The voids between aggregates and agglomerates are much larger than those between the constituent particles, and the larger voids obviously require a much longer sintering time. Furthermore, densification of the individual agglomerates or aggregates leads to their shrinkage from each other and voids between them become even larger.

Additive phases that improve diffusion rates during sintering are used in many ceramic materials. These phases can be used to stabilize desirable crystal structures or more typically, to form a liquid phase to increase the rate of sintering.

Several studies have been reported on sintering of MgO powder compacts and effect of dopants and atmosphere. In these studies chemically pure magnesia (MgO) samples produced from $\text{Mg}(\text{OH})_2$ were used. Large initial shrinkage in MgO compacts were observed by previous investigators and it was suggested that the shrinkage was due to the effect of water absorbed. Later on large shrinkage during the early stage assumed an instantaneous rearrangement and it was proposed that the diffusion mechanism controlling densification can not be determined from shrinkage versus time type plot. Experimental data were insufficient to analyze the stages of sintering. Several sintering models were proposed including the grain boundary diffusion, viscous or plastic flow.

Structural rearrangement during the initial stage of sintering is another factor that causes difficulties in the analysis of shrinkage. The existence of different processes, such as grain growth and rearrangement during sintering, leads to misinterpretation of shrinkage data.

The large number of factors which influence the properties of the product MgO any research in this area must involve a high experimental effort in precursor, processing and product characterization if understanding of the calcining process and the products resulting is to lead to improvements of either the process used in. Such comprehensive studies do not appear to have been

carried out to date, but could be expected to be extremely fruitful in terms of improved processing methods to yield sintered magnesia with particular properties.

The objective of the present investigation has been two-fold; to study the nature of calcination and influence of the sintering behaviour of impure Sodur/Konya natural waste magnesite powder and to provide experimental verification for the possibility of utilization of approximately 15.000 ton of waste magnesite powder. This also would be an interesting and significant basic research area for further understanding of the kinetics of sintering.

Experimental Procedures

In this investigation, Sodur/Konya natural waste magnesite powder having chemical composition of 46.16 %MgO, 0.32 %Fe₂O₃, 1.15 %CaO, 1.56 SiO₂ were studied. Magnesite powder was supplied by "Konya Krom Magnezit Tuğla Sanayii" belonging to Çitosan Company of Turkey. As-received magnesite powder having powder size < 1 mm were ground and sieved through a -200 mesh screen. The materials were dried at 110°C and stored in desiccator for experimental studies. X-ray analysis of the Sodur/Konya magnesite shows the presence of MgCO₃ and quartz peaks.

Calcination

The magnesite powder was calcined at 50°C intervals from 450°C to 950°C for 30, 60, 90, 120 and 150 minutes. D.T.A. and T.G. test results of Sodur/Konya natural magnesite revealed that a complete decomposition occurs at 630°C for 1 hour. Consequently, in the lower temperature range, i.e. 650-750°C, decomposition product with very fine particles in the submicron regime were observed. Decomposition at higher temperatures results in agglomeration of the fine particles. X-ray studies showed that calcination at 950°C results in the nucleation of some periclase crystals.

Sintering

MgO powder which is used for sintering experiments was prepared by calcining Sodur/Konya magnesite in air at 1000°C for 5 hours. Immediately following calcination, the MgO powder was ground in a porcelain mortar to break up the calcined aggregates and then stored in a vacuum desiccator until it was required for the preparation of MgO compacts. Iron was partially eliminated from the calcined powder using a magnetic separator. The chemical composition of this concentrated calcined magnesia powder was 92.50 %MgO, 0.40 %Fe₂O₃, 3.70 %SiO₂ and 3.4 %CaO. X-ray analysis of the calcined

powder revealed the presence of MgO and periclase peaks.

Compacts of MgO were prepared by compacting of 2 gr. dry calcined powder (< 0.0074 mm) without binder into a brass mould, 16.5 mm in diameter using the cross-head speed of 0.1 mm/min under pressures of 14 kg/mm^2 and 23 kg/mm^2 . Apparent porosities of the pressed MgO compacts were 28% and 35%, respectively.

Experimental sintering studies of calcined magnesite compacts were conducted at 1100, 1200, 1300, 1350, 1400 and 1450°C in air for different soaking times up to 6 hour. After each sintering run, the specimens were cooled in furnace conditions. According to X-ray diffraction studies, the intensity of the periclase peaks were increased with increasing sintering temperatures up to 1350°C , indicating a complete recrystallisation. Sintering at 1450°C for 3 hour, showed the presence of $(\text{Mg}_{0.64}\text{Fe}_{0.36})\text{SiO}_3$ compound with 30% loss in the intensity of periclase peaks.

Corresponding microstructural changes of specimens during sintering were examined under Scanning Electron Microscope (SEM). Kinetics and microstructural data were analyzed to determine pertinent sintering mechanisms during the initial and intermediate stages of sintering.

Microstructural Observations

The microstructure can be described as interconnected dense regions (i.e., domains or agglomerates) separated by interconnected pores. Therefore, initially two types of porosity were present; primary porosity within the agglomerates and secondary porosity between the aggregates. Recrystallisation is initiated within domains followed by grain growth within the agglomerate. The domain appeared fully dense at 1200°C for the compacts compressed using pressures 23 kg/mm^2 whereas a compression pressure of 14 kg/mm^2 was sufficient to fully density domains at 1300°C .

Compacts prepared under 23 kg/mm^2 pressure result in large agglomerates compared to the agglomerates of the compacts prepared under 14 kg/mm^2 and it was found that this feature play an important role on the recrystallization kinetics of the compacts. Due to presence of impurities, sintering over 1350°C cause liquid-phase sintering to great extent and enhanced densification. However as a result of aggregates some stable macro porosity was observed at high temperature regimes.

It was thought that formation of silicate viscous film around the grains prevents the growth of periclase crystals.

It might be concluded that grain growth and rearrangement processes are the two phenomena that control the densification of an agglomerated powder compact.

Results of this study show that the process of sintering can not be described by a single progress parameter such as shrinkage. Microstructural observations show that the rearrangement due to liquid-phase sintering extends through the entire stages of sintering.

Results of Mechanical Tests

Mechanical behaviour of sintered compacts were tested using Instron Universal Testing machine in compression with 0.1 mm/min. crosshead speed. Compression strength for the samples compressed under 23 kg/mm² increases gradually with the sintering temperature up to 1100°C and then turn to a steep increase. For the samples compressed under 14 kg/mm² compression strength shows steep increases at 1300°C due to onset of recrystallization. Based on the microstructural observations, in addition to high initial densification, it was concluded that pellets compressed at higher pressure cause the complete recrystallization at lower temperatures.

Compacts made from the original magnesite powder have higher strength values due to liquid phase sintering.

Hydration Resistance of Sintered Compacts

After sintering, compacts were tested for hydration resistance. For this purpose, samples were placed in a boiling water for 2 hr, the hydration was determined by weighing the compacts before and after the treatment.

It was observed that hydration resistance increases with the increases of the compression pressure and the sintering temperature of the compacts. Due to liquid-phase sintering at sintering temperatures over 1400°C, amount of initial porosity becomes less important and hydration resistance below 4% can be achieved.

Conclusions

The sintering of MgO compacts derived from Sodur/Konya natural magnesite was studied systematically. The important results are summarized as follows;

- Calcination of magnesite occurred in two distinct steps: (1) Loss of gases at temperatures of 300°C to 500°C, and (2) recrystallization or sintering at temperatures above 900°C. At lower calcination temperatures, the loss of gases leaves a very porous structure with a large internal surface area.
- Decomposition temperature for Sodur/Konya natural magnesite was found as 630°C.
- X-ray diffraction studies of calcined powder at 1000°C for 5 hour, revealed the presence of periclase peaks. Intensity of the periclase peaks were increased during sintering between the sintering temperature of 1100°C to 1350°C. However, intensity of the periclase peaks were decreased due to formation of $(\text{Mg}_{0.64}\text{Fe}_{0.36})\text{SiO}_3$ compound for the sintering temperatures of 1400°C and 1450°C.
- At temperatures of 1200°C recrystallization becomes significant and the particles grow in size. Compacts were almost completely dense after sintering at 1200°C for 3 hour.
- Depending on the sintering temperature, different densification mechanisms take place. Recrystallization and grain growth play important roles at the sintering temperatures between the 1100-1300°C, and liquid-phase sintering contribute to densification in addition to grain growths above 1300°C.
- It is suggested that proper calcination of Sodur/Konya magnesite and hot pressing (or HIP) might facilitate the preparation of dense ceramics.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Magnezit çağımızda refrakter sanayii ve yüksek teknoloji seramikleri hammaddesi olarak büyük önem taşıyan bir malzemedir [1].

Oluşum itibarı ile magnezit yatakları üç ana grupta toplanmaktadır. Bunlar; (a). Serpantinleşmiş ultrabazik kayalar içerisinde kriptokristalen yataklar, (b). Metasomatik kalker ve dolomitler içerisinde kristalen yataklar, (c). Çökelme formasyonları içerisinde sedimanter magnezit yataklarıdır [2].

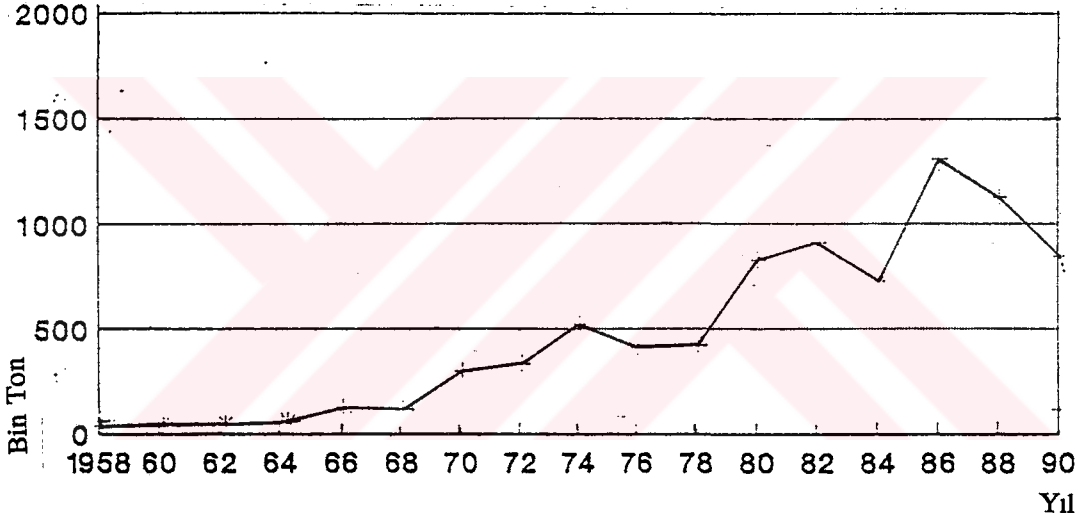
Kriptokristalen (veya jel) magnezitler kompakt, çok ince kristalli, hatta yer yer amorf yapıda olup, karbonik asitli ortamlarda serpantin hidrotermal parçalanması ile oluşmuştur. Bu tür yataklar ultrabazik kayalar içerisinde damar, filon veya stokverk tiplerinde bulunurlar. Eser miktarlarda demir içerebilen kriptokristalen magnezit yatakları; Yugoslavya, Yunanistan, Türkiye, Güney Afrika, Rodezya ve Hindistan'da bulunmaktadır [2,3,4,5].

Kristalen (veya iri kristalli) magnezit yatakları genellikle dolomit içerisinde yer alır. Magmatik ve organik faaliyetlerin yoğun olduğu bölgelerde, magmatik inklüzyon ve beraberindeki çözeltilerin dolomite etkisi ile oluşmuşlardır. Dünyanın önemli kristalen magnezit yatakları; Rusya, Kuzey Kore, Avusturya, Brezilya, Çekoslovakya, Avustralya, Kanada, Nepal ve A.B.D. de bulunmaktadır [2,3,4,5].

Magnezyumlu yerüstü sularının kapalı havzalarda toplanarak çökmesi ile sedimanter magnezit yatakları da oluşmaktadır. Bu tip yataklar Türkiye'de

Denizli Çardak'ta bulunmaktadır [2].

12.3 milyar ton olarak tespit edilen dünya magnezit rezervi içerisinde Türkiye 56.6 milyon tonluk bir paya sahiptir. Türkiye magnezit yatakları kriptokristalen (56 milyon ton) ve sedimanter (0.6 milyon ton) yapıdadır [6]. Türkiye kriptokristalen magnezit yataklarının %40'ı Konya'da olmak üzere Kütahya ve Eskişehir yörelerinde yer almaktadır. Kriptokristalen tipi yatakların tüm özelliklerini içeren bu oluşumlarda demir oksitler, SiO_2 ve CaO oranları yerel olarak değişiklikler göstermektedir [2]. Türkiye magnezit cevheri üretiminin yıllara göre değişimi Şekil 1.1'de görülmektedir.



Şekil 1.1. Türkiye'de Magnezit Cevher Üretimi [7].

Magnezit cevherinin değerlendirilmesine yönelik çalışmalara zaman içinde yeterince eğilinememiştir. Magnezit cevheri üretimi 1.4 milyon ton/yıl olup bunun, 1.1 milyon ton/yıl civarındaki yurtiçi talebi olarak karşılanmakta, (140-200) binton/yıl kadarı da ihraç edilebilmektedir. İhraç edilen magnezit türleri arasında "sinter magnezit" (dead burned) ön sırada yer almakta, daha sonra kalsine magnezit ve cevher magnezit gelmektedir [2]. İhracat yapılan ülkeler arasında Avusturya, Yunanistan, Almanya, Rusya, Fransa, Hollanda ve İngiltere yer almaktadır [2,6]. Tablo 1.1'de Türkiye'de magnezit cevheri işleyen kuruluşlar görülmektedir;

Tablo 1.1. Türkiye’de Magnezit Cevheri İşleyen Kuruluşlar [2].

Firma Adı	Yeri	Kapasitesi Ton/yıl	Bağlı Olduğu Kuruluş
Konya Krom Magnezit Tuğla San. A.Ş.	Konya	50.000 Tuğla ve Monolitik	Çitosan
Kümaş	Kütahya	144.000 Sinter mag.	Çitosan
M.A.Ş.	Eskişehir	60.000 Sinter mag.	Veitscher Magnesitwerke
Comag	Eskişehir Tavşanlı	40.000 Kostik Kalsine mag.	Çukurova Holding

Magnezit yatakları genel olarak açık işletmeler şeklinde değerlendirilir. Magnezit cevherleri dolomit, kalsit, serpantin, kuvars ve sepiyolit gibi gang mineralleri içerdiğinden cevher hazırlama işlemlerine tabi tutulurlar. Bu işlemler elle veya optik cihazlarla ayıklama, manyetik ayırma, aşamalı kalsinasyon işlemleri veya flotasyon yöntemleri uygulanarak gerçekleştirilir. Sonuçta işlenmeye hazır temiz magnezit cevher konsantresi elde edilir [2].

Magnezit (MgCO_3) saf halde %47.80 MgO ve %52.20 CO_2 içeren bir magnezyum karbonattır [8]. Renksiz, transparant, içerdiği empürite elemanlarına bağlı olarak beyaz, gri-beyaz, sarı-kahve renklerde, genelde masif, iri taneli veya çok kompakt ve porselen görünümündedir. Sertliği Mohs Skalasına göre 4-4.5, özgül ağırlığı 3.1 gr/cm^3 dür [9,10].

Doğada magnezitin belirgin kristallerine çok az rastlanır [10,11]. Uzay grubu $R\bar{3}c$ olan kalsit tipi romboedral magnezit, hekzagonal notasyona göre; $a_0 = 4.63 \text{ Å}$, $c_0 = 15.02 \text{ Å}$ kafes parametrelerine sahiptir. Kayma düzlemi $\{10\bar{1}1\}$ da mükemmeldir [12].

Magnezit 700°C 'da parçalanarak kalsinasyona uğramaktadır ($\Delta H=100$ kJ/mol) [13,14,15]. Kalsinasyon sonucu CO_2 çıkması nedeniyle %60 porozite ve $200\text{ m}^2/\text{gr}$ yüzey alanına sahip, aktif bir malzemedir [16]. Magnezit cevherinin 900°C 'ın altında parçalanması sonucu oluşan MgO 'e "**Kalsine Magnezit**", "**Kostik Kalsine Magnezit**" veya "**Aktif Magnezya**" adı verilir. Yüksek yüzey alanına ve kimyasal aktiviteye sahip bir malzemedir [16]. Aktif magnezya asit nötralizasyonu, hayvan yemi bağlayıcısı, selüloz asetat ve epton tuzu üretimi, gübre ve kağıt sanayii, şeker rafinasyonu, uranyum rafinasyonu, Sorel çimentosu üretimi ve su temizlenmesi gibi alanlarda kullanılır [20].

Kalsinasyon sıcaklığının artması ile MgO tanelerinin agregasyonu hızla ilerlemekte ve 850°C 'da yeniden kristalleşme sonucu $0.1\text{ }\mu\text{m}$ boyutunda ilk periklas kristalleri oluşmakta, sıcaklık artışına bağlı olarak büyüyen periklas taneleri 1300°C 'da $10\text{ }\mu\text{m}$ boyutuna ulaşmaktadır [16,17,18]. $(1600-1800)^{\circ}\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklarda elde edilen (dead burned) sinter magnezit mikroyapısı, $(50-100)\text{ }\mu\text{m}$ boyutunda periklas tanelerinden oluşmakta ve porozitenin azalmasıyla özgül ağırlık 3.60 gr/cm^3 değerine ulaşmaktadır [14,17,19]. Pişirme sıcaklığının artışına bağlı olarak serbest MgO taneciklerinin aglomerasyonu ile aktif yüzey küçülür ve dolayısıyla kimyasal aktivite de düşer [21]. 1400°C 'ın üzerindeki pişirme işlemi sonucu elde edilen ürüne "**Sinter Magnezit**", "**Dead burned Magnesite**" veya "**İnert Magnezya**" adı verilir [33]. Sinter magnezit refrakter üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır [1].

Literatürde, saf magnezitin veya magnezyum hidroksitin kalsinasyonu ve sinterlenmenin ileri aşamaları incelenmiştir [12,22,23]. Kalsinasyon işlemi magnezitte sünger yapısı oluşturarak kolayca aglomerasyonuna, şekillendirme esnasında kolayca ufalanarak deforme olmalarına imkan vermektedir [24]. Son yıllarda yayınlanan makalelerde, katı-hal sinterlenme mekanizmalarının başlıca iki grupta toplandığı görülmektedir. Bunlardan birincisi atomların yayınması,

ikincisi plastik deformasyondur. Dolayısıyla sinterleme modellerinin her iki olaya bağlı olarak geliştiği ileri sürülmektedir. Ashby basınç uygulanmadan yapılan katı faz sinterleme işleminin genellikle üç aşamada gerçekleştiği ve tozların boyun teşekkülü ile birbirine kenetlenmesinde başlıca altı mekanizmanın yer aldığını ileri sürmüştür [25,26]. Sinterlemede densifikasyonun sağlanabilmesi için genellikle tozların çok ince ve büyük yüzey alanına sahip olması istenmektedir ancak, farklı boyutlarda ve yüzey alanına sahip MgO tozlarının sinterlenmesinde aynı densifikasyona ulaşılabileneği saptanmıştır [17,27]. Evans şekillendirilmiş kompakt malzeme içerisindeki homojensizliğin sinterlenme hızını değiştirerek malzeme içinde geçici veya kalıcı gerilmeler oluşturduğunu, bu gerilmelerin tanelerin yeniden düzenlenmesine, taneler arası boşlukların oluşmasına veya genişleyip büyümesine etken olduğunu saptamıştır [28]. Pask ideal sinterleme koşullarını, mikro yapıyı kontrol altında tutarak mümkün olan en düşük sıcaklıkta, densitesi yüksek polikristalin malzemeyi elde etmek olarak tanımlamaktadır [29]. Yeterli sinterleme sonunda mikro yapıda, porların periklas tane sınırlarında veya tane sınırlarına yakın yerlerde bulunduğu tespit edilmiştir. Sinterleme işleminde hacim difüzyonu, yüzey difüzyonu ve buharlaşma-yoğuşma mekanizmalarının ağırlıklı olarak yer aldığı ve densifikasyonun sıcaklığa bağlı olarak artarak %99 teorik densiteye ulaştığı ve bu değer zamanla değişmediği görülmüştür [30].

DeneySEL gözlemler, sinterlenme esnasında tozların sürekli olarak yeni bir düzene girdiklerini, yeniden kristalleşme ve tane büyümesi gibi bağımsız olayların yer aldığını göstermiştir. Şüphesiz bu olaylar sinterlenme kinetiğine önemli ölçüde etki etmektedir. Densifikasyonun, toz boyut ve morfolojisinin yanısıra, kalsinasyon ve şekillendirme koşullarına da bağlı olduğu saptanmıştır [19,24,31,32]. Ancak mevcut çalışmalarda şekillendirme basıncının etkisi sistematik olarak araştırılmamıştır. Diğer taraftan, empürütelerin sinterlenmeye olan etkisi konusunda da ppm miktarındaki katkı maddelerinin etkisi tek tek incelenmiştir. Bu çalışmalara göre, bazı katkı elementlerinin sinterlenmeyi

olumlu, bazılarının ise olumsuz yönde etki ettiği görülmüştür. Fe-bileşikleri, CaO ve SiO_2 düşük sıcaklıklarda ergiyen fazlar oluşturup, periklas tanelerini bağlayarak sinterlenmenin düşük sıcaklık ve kısa sürede gerçekleşmesini sağlamaktadır [21,31,32]. %0.1 gibi düşük oranlarda bulunan TiO_2 ve Al_2O_3 periklas taneleri içinde yer alarak tane büyüme hızını, dolayısıyla sinterlenme hızını arttırmaktadır [25,31,33,34]. %0.1 Cr_2O_3 sinterlenmeyi kolaylaştırmasına karşın yüksek oranda kullanılması spinel yapısı oluşturarak olumsuz etki yapmaktadır [19]. Doğal magnezitde demir, silisyum ve toprak alkali elementlerin toplamı %2'nin üzerinde bulunmaktadır. Oysa, bunların müşterek davranışı üzerine sistematik çalışmalar yapılmamıştır.

Sinterlemenin yapıldığı ortamın oluşabilecek bileşiklere önemli etkisi vardır. Sinterleme oksidan ortamda yapılıyor ise Fe^{+3} oksitler bileşik oluşturmakta, ortam redükleyici ise Fe^{+2} oksitler katı eriyik yaparak periklas taneleri içinde yer almaktadır [35]. Sinterlenme ortamındaki su buharı basıncı MgO 'in tane büyüme hızını sıcaklık artışına bağlı olarak arttırmaktadır [21,36]. Vakum ortamındaki deneylerde ise çok önemli farklılıklar saptanmamıştır [37].

Deneysel çalışmalar magnezitin parçalanması ile periklas oluşumunun düşük sıcaklıklarda başladığını ve sinterlenme esnasında yeniden kristalleşme ve tane büyümesinin yer aldığını göstermekte bu durum sinterlenme başlangıç koşullarının değişmesine neden olmaktadır. Bu konu literatürde henüz ele alınmamıştır, dolayısıyla MgO 'in densifikasyonunda rol alan mekanizmaların gözden geçirilerek gerçekçi modellerin geliştirilmesi zorunludur. Bu açıdan, sinterlenmenin özellikle başlangıç aşamalarının izlenmesi gereklidir.

Ülkemiz magnezit kaynakları açısından zengindir ancak, empürite içeriği yer yer %8 mertebelerine ulaşmaktadır. Mevcut cevherlerden halen sadece magnezit tuğla üretiminde yararlanılmaktadır. Yılda 90.000 ton magnezit cevherinin

kullanıldığı ÇİTOSAN'a bağı Konya Krom Magnezit Tuğla Sanayii A.Ş.'ne ait işletmede, yaklaşık olarak 15.000 ton kadar ≈ 1 mm'nin altında magnezit tozu işlenemeyerek atık olarak birikmektedir. İşletmede halen bu şekilde birikmiş, ekonomik değeri yüksek atık tozların miktarının (350.000 - 500.000) ton kadar olduğu tahmin edilmektedir.

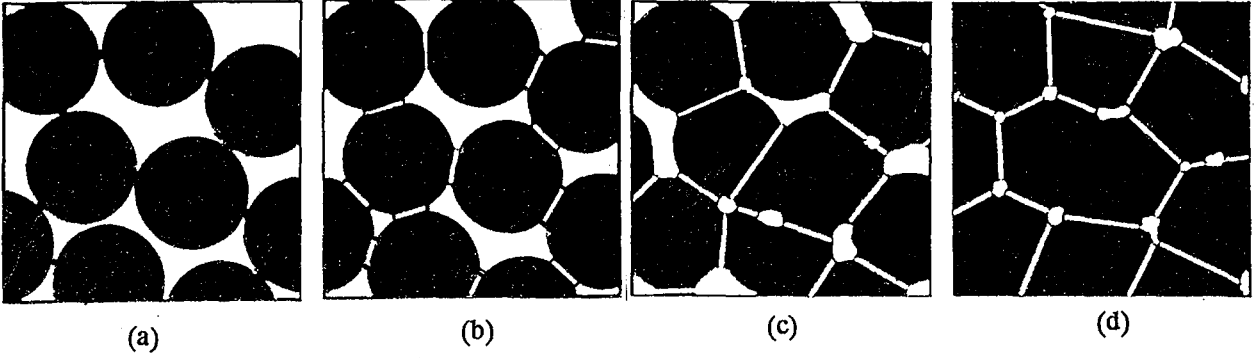
Bu araştırmanın amacı, birikmiş haldeki Södür/Konya atık magnezit tozlarının değerlendirilme olanaklarının tespit edilmesidir. Bu nedenle, yapılan çalışmada Södür/Konya doğal magnezit tozlarının isothermal kalsinasyonunun yanı sıra 1000°C 'da 5 saat kalsinasyonu sonunda elde edilen magnezyanın (MgO) sinterlenmesinde ilk aşamalar izlenerek agregaların, porların, yeniden kristalleşmenin ve sıvı faz sinterlenmesinin densifikasyona olan etkisinin incelenmesi hedef alınmıştır. Bu tür sistematik araştırmaların, mevcut magnezit cevherlerinde alternatif teknolojik uygulamalara ve yararlanmalara rehber olacağı kuşkusuzdur.

BÖLÜM 2. LİTERATÜR TARAMASI

Bu bölümde özellikle seramik tozlarının ne şekilde sinterlendiği, sinterlenmeye etki eden faktörler gözden geçirildikten sonra, Magnezit kalsinasyonu ile sinterlenmesi konusunda literatürde mevcut bilgilere yer verilmektedir.

2.1. Seramik Tozlarının Sinterlenmesi

Sinterleme; sıkıştırılmış katı tozlar arasında tane sınırı ve/veya boyun bölgesinin oluşması ile yüzey alanının küçülmesi sonucu tozların birbirine kenetlenmesi ve dolayısıyla densifikasyon artışı sağlayan bir ısı işlemidir. Kristal yapı malzemelerin sinterlenmesinde etkin kütle transferi mekanizmaları; hacim difüzyonu, yüzey difüzyonu, boyun bölgesinin yeniden teşekkülü ile gelişen tane sınırı difüzyonu, viskoz akış, buharlaşma-yoğuşma veya bu mekanizmaların kombinasyonlarını içermektedir [23]. Sinterlenme sürecinde katı faz yüzey alanındaki azalma prosesin itici gücünü oluşturmaktadır [29]. Sinterlenme ilerledikçe tane büyümesi ile yüzey enerjisinin azalması, porların küçülmesi gibi faktörlerin yanında tane sınırlarının kaybolması ile tane sınırı enerjisinin azalması da proste itici gücü oluşturmaktadır [38,39]. Sinterlenme başlıca üç aşamada gerçekleşir; Toz temas yüzey alanının sıfırdan 0.2 değerine sıçrama yaptığı "birinci aşama", tane büyümesinin başladığı ve porların biraraya gelerek tane sınırlarına yaklaştığı, por geometrisinin önem kazandığı "ara aşama", tane büyümesinin ilerlediği ve por ağının parçalanması ile izole porların mikroyapıda yer aldığı "son aşama" dır [38,40,41]. Şekil 2.1'de sinterlenme aşamaları model üzerinde gösterilmeye çalışılmıştır;

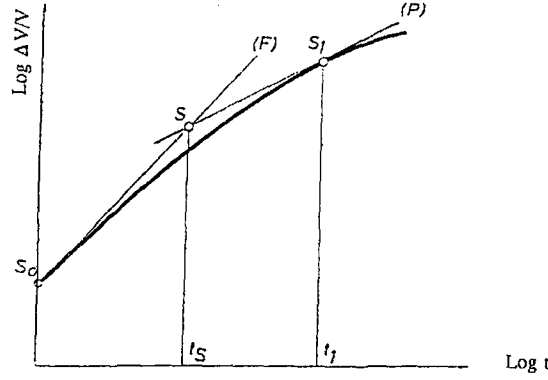


Şekil 2.1. Sinterlenme Sırasında Mikroyapıda Görülen Gelişmeler. a. Taneler arası bağ oluşumu, b. Taneler arası boyun gelişmesi (Başlangıç aşaması), c. Tane sınırlarının oluşması (Ara aşama), d. Porların miktarca azalarak tane sınırlarında yer alması (Son aşama) [42].

Yapılan son araştırmalarda tane büyümesi esas alınarak sinterlenme olayı iki aşamada ele alınmaktadır; birinci aşama tane büyümesi olmayan ve açık porların süreklilik gösterdiği, ikinci aşama ise tane büyümesinin geliştiği ve yalnızca kapalı porların görülebildiği aşamalardır [38]. Sistemde sıvı faz sinterlenmesi olması halinde ilk aşamada büzülme gelişmeden ani boyun teşekkülü görülür ki buna "ön aşama" denir. Sonraki aşamada ise tane büyümesi en belirgin özellik olup, sinterlenmenin son aşaması olarak kabul edilir [25].

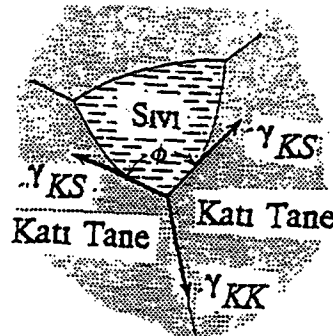
Sinterlemenin başlangıcında numunenin serbest yüzey alanı en yüksek değerde olduğundan, yüzey atomlarının mekanizmayı başlatmadaki rolü büyüktür, bu nedenle sinterlenmenin ilk aşamalarında yüzey difüzyonu önem kazanır [43]. Sinterlenme ilerledikçe temas yüzeyi giderek artacağından, sistemde hacim difüzyonu giderek ağırlık kazanır [44]. Sinterlemede difüzyon mekanizmalarının değişimi, süreç içinde numunenin boyut değişimi ile izlenebilmektedir. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi yüzey difüzyonu ve hacim difüzyonu ağırlıklı bölgelerde zamana bağlı büzülme doğrularının eğimleri de

farklı olup, kesişme noktası difüzyon mekanizmalarının değişim noktasını belirlemektedir. Ancak sinterlenme sürekli bir gelişme içinde olduğundan, bu doğrulara uygun çizilen eğri gerçek sinterlenme akışını göstermektedir [44].



Şekil 2.2. Sinterlenmede (Yüzey-Hacim) Difüzyonu Geçişi [44].

Büzülmeye neden olan kütle transfer yolları, malzemenin tanelerin birbirine dokunduğu tane sınırlarından, bitişik katı/gaz/katı bölgelerine (adım 1) ve sonra serbest yüzeylere (adım 2) hareket etmesi şeklinde gelişir. Sinterleme prosesi 1. veya 2. adımın yavaş adım olmasına göre de çeşitlendirilebilir. 1. adımın yavaş ilerlemesi, boyun teşekkülünü engeller ve dihedral açı sinterlenme süresince teorik densiteye veya denge açısına ulaşıncaya kadar sürekli artar. Şekil 2.3'de Dihedral açı (İslatma açısı) görülmektedir. 2. adımın yavaş olması halinde ise, boyun gelişimi görülür ve sinterleme süresince dihedral açı sürekli ve dinamik olarak denge konumunu korur [45].



Şekil 2.3. Dihedral Açı (İslatma Açısı) [45].

Dihedral açı Young eşitliği ile tanımlanmaktadır;

$$\gamma_{KK} = 2 \gamma_{KS} \cos (\phi/2) \quad (2.1)$$

γ_{KK} (Birim alanda yüzey enerjisi), γ_{KS} (Birim alanda tane sınırı enerjisi), ϕ (Dihedral açı) dır.

($\gamma_{KK} > \gamma_{KS}$) ise $\phi > 120^\circ$ olur, ikinci faz izole halde tanelerin oluşturduğu köşelerde yer alır. ($\gamma_{KK} / \gamma_{KS}$) oranı ($1-\sqrt{3}$) ise ϕ , ($60^\circ-120^\circ$) arasındadır ve ikinci faz kısmen tane köşelerinden tane sınırlarına doğru ilerler. ($\gamma_{KK} / \gamma_{KS}$) $> \sqrt{3}$ ise $\phi < 60^\circ$ olur ve ikinci faz tane sınırları boyunca kararlı olarak yer alır. ($\gamma_{KK} / \gamma_{KS}$) ≥ 2 ise $\phi = 0^\circ$ dir ve ikinci faz tümüyle katı tozları sarar [45].

2.1.1. Seramik Tozların Aglomerasyonu

İnce seramik tozları toplam yüzey enerjisini azaltmak için aglomera olma eğilimindedir. Dolayısıyla, toz karışımları içerisinde yer yer aglomeralar bulunur. Seramik tozlarının yüzey kuvvetleri ile birbirine tutunmasıyla meydana gelen küçük toz kütesine "**aglomera**", tozların birbirleri ile reaksiyona girmesi ile ve/veya kuvvetli bağlanması sonucu oluşan iri kütleye "**agrega**" adı verilir. Birim ağırlık için oluşan yüzey kuvvetleri, toz boyutu ile ters orantılıdır. Dolayısıyla, aglomerasyon veya agraga problemi en fazla mikronaltı boyuta sahip tozlarda görülür. Agregada veya agregatlar arasındaki boşluklar, tozlar arasındaki boşluklardan daha büyüktür ve bu büyük boşluklar sinterlenme süresinin uzamasına neden olur. Buna ilaveten, sinterlenme esnasında agrega ve agregatların daha hızlı büzülmesi sonucu aralarındaki boşluk boyutu daha da artar. Presle şekillendirme sırasında parçalanmayan aglomeralar, sıkıştırılmış malzeme içerisinde değişik boyutlarda por dağılımına ve sinterlenmiş ürünün mikroyapısında mukavemeti sınırlayıcı etken olan mikro çatlakların oluşmasına neden olurlar [46]. Şekillendirme basıncı sabit tutulduğunda, malzemenin sinterleme öncesi yoğunluğu (green density), aglomera miktarı ile ters orantılıdır.

Mikroyapının gelişimi için, ideal sıcaklık ve tane boyut dağılımının tespitinde aglomeraların etkisinin çok önemli olduğu bilinmektedir [47,48]. Ayrıca toz geometrisi ve tablet yoğunluğunun (bulk density) malzemenin sinterlenebilirliğini ve dolayısı ile sinterlenme kinetiğini önemli oranda etkilediği tespit edilmiştir [49].

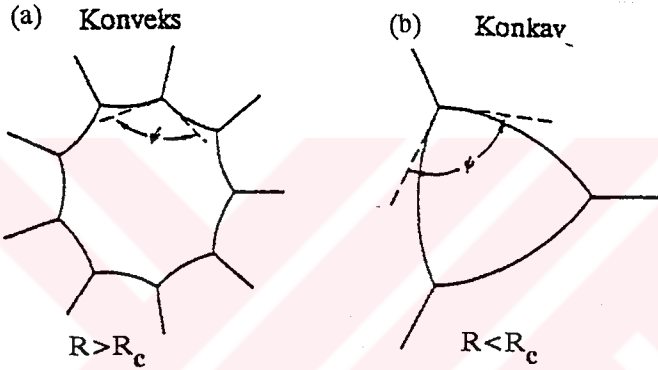
Tane büyümesi ve yeniden düzenlenme, sıkıştırılmış aglomeraların densifikasyonunu etkileyen önemli olaylardır. Yeniden düzenlenme iki yönden etkili olmaktadır. Birincisi, birim hacimde ortalama değerden çok daha fazla dokunma noktasına sahip domainler (aglomera), malzemenin tümüne oranla çok daha hızla sinterlenerek büzülür ve mikro çatlaklar oluşturarak densifikasyonu geciktirici etken olmaktadır. İkincisi ise, yeniden düzenlenme yeni dokunma noktaları oluşturarak bir sonraki aşamada mikro çatlakların birbirine daha yakın gelişmesine yardım ederek densifikasyonu hızlandırıcı etken olmaktadır. Şekillendirme basıncının yeniden düzenlenme prosesinin gelişimini hızlandırdığı açıktır. Sıcak presle şekillendirmenin en önemli avantajı yeniden düzenlenmenin sinterlenmedeki olumlu yönünü geliştirerek mikro çatlakların oluşumunu minimum seviyeye indirmektir [50].

2.1.2. Por Morfolojisi

Malzeme mikroyapısı içerisinde yer alan herbir por belirli bir hacim, şekil ve koordinasyon sayısına sahiptir. Koordinasyon sayısı por yüzeyini oluşturacak şekilde birbirlerine dokunan tane sayısıdır. Bir başka yaklaşımla, por düzgün bir çok yüzlü olarak düşünülebilir.

Şekillendirme işlemine tabi tutulan malzemelerde iki türlü por görülür. Bunlar tozların iç yapısında yer alan, genelde küçük boyutlu "birincil" (matrix) porlar ile tozların arasında kalan boşlukların oluşturduğu, genelde büyük boyutlu "ikincil" porlardır [51]. Büyük porların giderilmesi iki nedenden dolayı oldukça

zordur. (1) Kinetik açıdan büyük boşlukların difüzyon yolu ile doldurulması uzun zaman gerektirir, (2) Büyük porlar dihedral açısı ve (por/tane) boyutu oranından dolayı termodinamik açıdan da dengeli konumdadır. (Belirli dihedral açısı ve por boyutu için belirli kritik tane boyutu vardır. Porlar, kritik tane boyutunun altında dengesiz konumda olup, kolayca kaybolurlarken, kritik tane boyutunun üzerinde dengede kalarak sinterlenmezler) [52]. Şekil 2.4'de aynı hacim ve aynı dihedral açısına sahip, ancak değişik toz boyutuna sahip numunelerde, konkav por sinterlenerek kaybolurken, konveks por büyüme eğilimindedir.

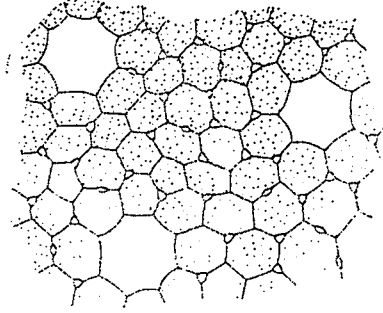


Şekil 2.4. (a) Konveks Por, $R > R_c$. (b) Konkav Por, $R < R_c$ [52,53].

Lange ve arkadaşları tarafından yapılan araştırmalarda, sinterleme işleminde kütle transferinin itici gücünün izole porların boyutları ile ters orantılı olduğu, tane büyüme hızının, por küçülme hızından çok yüksek olduğu durumlarda ise olayın akışının por yüzey eğriliğinden bağımsız olarak gerçekleştiği saptanmıştır. Densifikasyon sırasında por oranında görülebilecek artışın, kütle transferini gerçekleştirecek difüzyon mesafesinin uzunluğundan kaynaklanabileceği, tane boyutu büyük malzemelerde görülen nispeten daha ağır gelişen sinterlenme olayının ise, her bir pora ulaşan difüzyon yolu (tane sınırı v.s) sayısının azlığından kaynaklandığı ileri sürülmektedir [54,55].

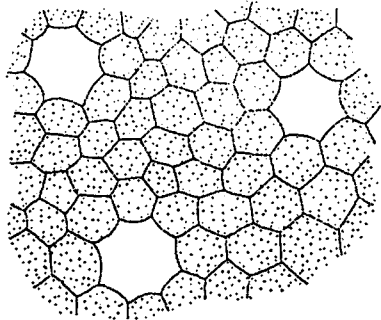
Zhao ve Harmer yaptıkları çalışmalarda, iki farklı boyuta sahip por alanlarının sinterlenme sürecindeki değişimleri, tane boyutu değişimine bağlı olarak inceleyerek, olayı basit olarak üç grupta değerlendirmiştir [52];

(1). Tane büyümesinin yer almadığı durum, (R başlangıç $<$ R kritik): Yapı Şekil 2.5’de görülmektedir.



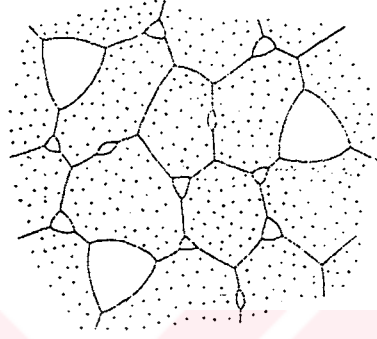
Şekil 2.5. Büyük ve Küçük Porlar İçeren Matriksin Son Aşama Sinterlenme Mikroyapısı [52].

Bu şartlarda malzeme hızla densifikasyon kazanmakta (malzemenin densifikasyon hızı tane boyutunun 3-4 üssü ile ters orantılı olarak gelişmektedir), ancak büyük porlar termodinamik olarak dengede olduklarından yapıda kalmaktadırlar. Bu gelişmeye göre malzemenin sinterlenme yapısı, tamamen densifikasyona uğramış matriks içerisinde yer yer büyük porlardan oluşmaktadır (Şekil 2.6). Bu durumda yapıda yer alan büyük porların oranı, densifikasyonu sınırlayan bir kriter olarak görülmektedir.



Şekil 2.6. Büyük ve Küçük Porlar İçeren Malzemede, Tane Büyümesinin Yer Almaması Halinde Nihai Sinterlenme Mikroyapısı [52].

(2). Aşırı tane büyümesinin yer aldığı durum, ($R_{\text{başlangıç}} < R_{\text{kritik}} < R_{\text{nihai}}$): Başlangıç yapısı Şekil 2.5’de görülmektedir. Tane büyümesinin hızla geliştiği kabul edildiğinde, termodinamik ve kinetik şartlara göre sinterlenme sonrası mikroyapıda aşırı büyümüş taneler arasında büyük ve küçük porların da yer aldığı karmaşık bir görüntü oluşmaktadır. Büyük ve küçük porların giderilmesi için tanelerin normal büyüme hızında gelişmeleri gerekmektedir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Büyük ve Küçük Porlar İçeren Matriksin Aşırı Tane Büyümesi Sonucu Oluşan Nihai Sinterlenme Mikroyapısı [52].

(3). Tane büyümesinin yer almadığı, başlangıç tane boyutunun kritik tane boyutuna eşit olması hali ($R_{\text{başlangıç}} = R_{\text{kritik}}$): İdeal şartlara sahip başlangıç yapısı büyük porların kaybolması için gereken sürenin hesaplanabilmesi için ele alınmaktadır. Matematik yaklaşım sağlanabilmesi için; (1) Por küçülmesinin hacim difüzyonu ile kontrol edildiği, (2) Tane boyutunun kritik tane boyutuna eşdeğer olduğu (dihedral açı 150° ve tane boyutu = 0.68 por boyutu), (3) Büzülme için termodinamik engel olmadığı ve porların yuvarlak olduğu varsayılmıştır. Hesaplamalar Coble Eşitliği kullanılarak yapılmıştır:

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{8\pi D_l \gamma_s \Omega}{kT} \frac{1}{1 - \frac{r_a}{r_b}} \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte;

V = Büyük por hacmi, r_a = Büyük por yarı çapı, r_b = (Büyük por yarıçapı+ tane

boyutu), t = zaman, D_i = Hacım difüzyon katsayısı, γ_s = Yüzey enerjisi, Ω = Molekül hacmi, k = Boltzman sabiti ve T = Sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$) dir.

Herbir por hacmi,

$$V = \frac{4}{3}\pi r_a^3 \quad \text{dir.} \quad (2.3)$$

Bu nedenle,

$$4\pi r_a^2 \frac{dr_a}{dt} = -\frac{8\pi D_i \gamma_s \Omega}{kT} \frac{1}{1 - \frac{r_a}{r_b}} \quad (2.4)$$

eşitliği elde edilir.

(2.3) ve (2.4) düzenlenerek,

$$\left(4\pi r_a^2 - \frac{4\pi r_a^3}{r_b}\right) dr_a = -\frac{8\pi D_i \gamma_s \Omega}{kT} dt \quad (2.5)$$

$$\int_{r_0}^0 \left(4\pi r_a^2 - \frac{4\pi r_a^3}{r_b}\right) dr_a = -\int_0^{t_f} \frac{8\pi D_i \gamma_s \Omega}{kT} dt \quad (2.6)$$

elde edilir. Bu eşitlikte;

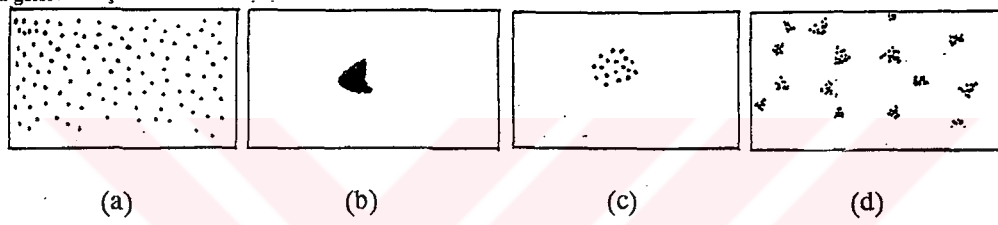
r_0 = Başlangıç por yarıçapı, t_f = Por giderilmesi için gereken zamandır.

r_b = Sabit kabul edilerek,

$$t_f = \frac{\left(\frac{r_0^3}{3} - \frac{r_0^4}{4r_b}\right)kT}{2D_i \gamma_s \Omega} \quad \text{eşitliği bulunur.} \quad (2.7)$$

Mamafih bu modele göre, alümina için yapılan hesaplarda 6-8 μm boyutundaki porların yapıdan tamamen ayrılması için 1600 $^{\circ}\text{C}$ 'da aylar süren sinterleme işlemi gerekmektedir.

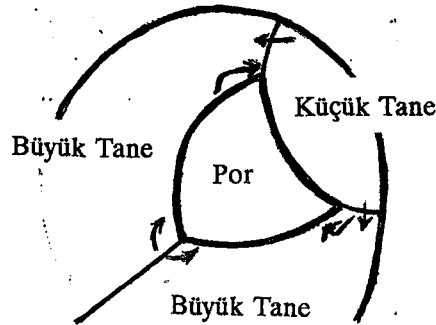
Sinterleme sırasında oluşan porlar yapısal olarak da değişiklik gösterirler, bu yapılar başlıca dört grupta incelenebilir (Şekil 2.8). (a). Rastgele dağılmış ince porlar. Bunlar ortalama malzeme tane boyutundan küçük boyutlara sahiptir ve aralarındaki uzaklık ortalama tane boyutu kadardır. (b). Büyük porlar. Malzemenin ortalama tane boyutundan daha büyük porlardır. (c). İnce por demetleri. Yoğunluğu yüksek malzeme tarafından sarılmış ve ortalama por boyutu orijinal malzemenin tane boyutundan daha küçük olan por topluluğudur. (d) Por demeti grupları. Genelde iri taneli yapılarda görülen, por demetlerinin biraraya gelerek oluşturdukları sinter yapısıdır [56].



Şekil 2.8. Sinterlenmiş Yapıda Görülebilen Por Yapıları [56]. a. İnce porlar, b. Büyük por, c. İnce por demeti, d. Por demeti gurubu.

2.1.3. Toz Boyut Dağılımının Sinterlenmeye Etkisi

Tane boyutunun sinterlenmeye etkisi Şekil 2.9'da görülen tipik mikroyapı modeli ile açıklanmaya çalışılmıştır.



Şekil 2.9. Tane Sınırlarının Hareketi ile Por Alanının Küçülmesi [38].

Por değişik boyutlu üç tane ile çevrilmiş olup yayınma yönü oklarla gösterilmektedir. Tane büyümesi ile sistemde oluşan enerjinin giderilmesi için önce tanelerden por yönüne malzeme akışı gelişir ve bu şekilde küçük taneler sinterlenme hızını arttırmırlar. Porların ortadan kalkmasında büyük taneler önemlidir, ancak proses ilerledikçe küçük tanelerden büyük tanelere yoğun atom taşınıminın yeralması ile büyük tanelerin irileşmesi ve dolayısı ile porların kaybolmasını sağlayarak densifikasyonun gerçekleştiği tespit edilmiştir. Sinterleme model çalışmalarında tane boyut aralığının geniş olması, tane büyümesinden önceki safhalarda densifikasyonu arttırıcı rol oynamaktadır ancak Hiller'e göre, tane boyutu artışı ile beraber densifikasyonu olumsuz yönde etkilemektedir [38].

Seramik tozların sinterlenmesinde geniş toz boyut yelpazesi densifikasyonun sağlanması için önemlidir. Injection molding gibi bağlayıcıların kullanıldığı proseslerde segregasyonu minimuma indirmek ve yüksek sinterlenme yoğunluğu elde etmek mümkündür. Ancak şekillendirmede önemli olan, geniş toz boyutu dağılımının paketlenme yoğunluğunu arttırması ve böylece gerekli bağlayıcı miktarının ve sinterlenme ile büzülmenin azaltılmasıdır.

2.1.4. şekillendirme Basıncının Sinterlenmeye Etkisi

şekillendirilen malzeme yapısında başlıca üç por grubu görölmektedir. İnce mikroporlar, ortalama toz boyutunun yarısından daha küçük boyuta sahiptirler. Kaba mikroporlar, ortalama toz boyutunun yarısından büyük, 10 katından daha küçük boyutlara sahip porlardır. Makroporlar ise ortalama toz boyutunun 10 katından daha büyük boyutlara sahiptirler [57]. Toz malzemenin şekillendirmesi sırasında sıkıştırma basıncının arttırılması ile büyük por sayısında azalma görölmekte, büyük por etrafında yer alan tozlar kolayca hareket ederek yeniden düzenlenmektedirler. İnce porların bu uygulama ile giderilmesi mümkün değildir, ancak ince porlu yapıdaki malzeme çok daha düzgün toz dağılımına sahiptir ve

kolayca sinterlenerek yüksek yoğunluğa sahip bir ürün haline dönüşür. İleri seramiklerin üretiminde kullanılan gelişmiş şekillendirme yöntemlerine rağmen mikro porların yapıda yer aldığı görülmektedir.

Sinterlenme sırasında şekillendirmenin aksine, önce ince porlar kaybolur ve ancak ince porlar tümüyle yok edilebilir. Porların biraraya gelmesi ile kaba mikropor sayısı artar ve makro porozite değeri değişmez. Bu nedenle katı hal sinterlenmesinde en yüksek densifikasyonun sağlanabilmesi için, şekillendirme sırasında kaba ve büyük porların giderilmesi gerekmektedir.

Şekillendirme basıncının densiteye etkisi; bir araya gelen tozların oluşturduğu modelin deformasyonuna bağlıdır. Örneğin, rastgele biraraya gelmiş küresel tozlar şekillendirme basıncına bağlı olarak densitelerini 0.59 den 0.65 değerine yükseltebilirler, daha yüksek şekillendirme basıncı sonucu küresel tozlarda plastik deformasyon görülür. Agregalar ise, şekillendirme basıncı arttığında daha küçük boyutlu parçalara (domain) bölünür, bu parçalar da aglomeralar veya agregalar arasında yer alan porları doldurur. Yüksek şekillendirme basıncı, tozların yeniden düzenlenmesini ve deformasyonuna neden olarak porları doldurmaktadır. Bu nedenle, şekillendirme basıncı kontrollü şekilde arttırılarak porların giderilmesi ve dolayısıyla densite artışı sağlanabilmektedir. Agregaların şekillendirilmesi esnasında mutlaka kırılma meydana gelir. Basınçla şekillendirilme sırasında seramik tozların porozite oranı bir miktar düşer. Bağlayıcı etkisi ve kuruma sonucu tozlar bütünüyle birbirleri ile temas haline gelir, ancak malzemenin cinsine, tane boyutuna ve şekillendirme işlemine bağlı olarak pişmemiş malzeme %(25-60) oranında porozite içerir [57].

2.2. Sinterleme Tipleri

Sinterlenme sonucu densifikasyonun sağlanması değişik mekanizmalarla olabilmektedir. Sinterleme tipleri Tablo 2.1’de özetlenmiştir:

Tablo 2.1. Başlıca Sinterleme Tipleri ve Özellikleri [58].

Sinterleme Tipi	Taşıyım Mekanizması	İtici Güç
Buhar Fazı	Buharlaşma-Yoğuşma	Buhar basıncı farkı
Sıvı Faz	Viskoz akış, Difüzyon	Yüzey gerilimi, Kapiler basınç
Reaktif Sıvı	Viskoz akış, Difüzyon	Yüzey gerilimi, Kapiler basınç
Katı Hal	Difüzyon	Serbest enerji farkı
Sıcak Pres	Difüzyon	Serbest enerji farkı

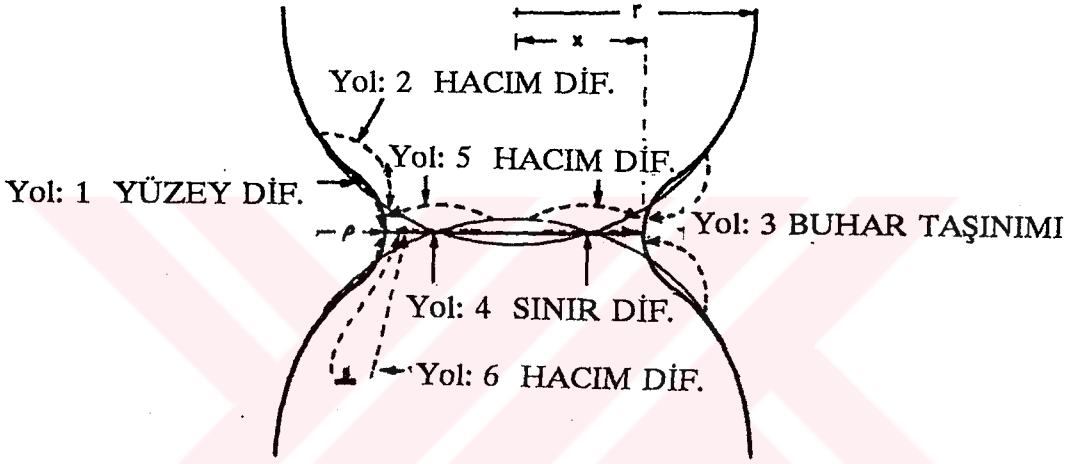
2.2.1. Katı Hal Sinterlenmesi

2.2.1.1. Sinterleme Mekanizmaları

Katı toz tanelerinin sinterlenmesi önce taneler arasında bağ oluşumu ile başlar ve boyun gelişimiyle devam eder (Başlangıç aşaması). Daha sonra taneler arasındaki boşlukları oluşturan porlar şekil değişikliğine uğrayarak küreselleşir ve miktarca azalır (Ara aşama). Taneler giderek birbirine kenetlenirken porlar da tane sınırlarına yerleşir (Son aşama). Sonuçta sinterlenen malzemenin densifikasyonun arttığı ve homojen bir yapı kazandığı görülür. Şekil 2.1’de sinterlenme sırasında yer alan bu gelişmeler model üzerinde görülmektedir [42].

Sinterlenen toz malzemelerde (tek bileşenli malzemeler dahil), boyun teşekkülü ve densifikasyonu kontrol eden başlıca altı mekanizma bulunduğu ileri

sürülmüştür. Bu mekanizmaların tümü toz taneciğini oluşturan malzemenin değişik difüzyon yolları ile boyun bölgesine taşınmasını sağlamaktadır [25]. Şekil 2.10'da katı faz sinterlenmesinde yer alan mekanizmalar ve difüzyon yolları gösterilmiştir. Boyun teşekkülü veya sinterleme hızı bu altı mekanizmanın toplamına eşittir. Tozları birbirinden ayıran sınır bölgeden veya boyun bölgesinde yer alan dislokasyonlardan, boyun bölgesine atomların göçünü gerçekleştiren mekanizmalar aynı zamanda densifikasyonu da artırıcı rol oynamaktadırlar [26].



Şekil 2.10. Sinterleme Mekanizmaları [26]. Bütün mekanizmalar boyun bölgesinin gelişimini 4., 5. ve 6. mekanizmalar ise özellikle densifikasyon artışı sağlamaktadır.

Şekil 2.10'da görülen altı mekanizmanın ortak itici gücü, yüzey alanının küçülmesi ve dolayısıyla sistemin serbest yüzey enerjisinin azalmasıdır. İtici güç, boyun bölgesiyle toz yüzeyi arasında oluşan serbest enerji veya kimyasal potansiyel farkıdır. Atom boşlukları için boyun bölgesi kaynak, tozların yüzeyleri ise göç bölgesidir. (Atomların difüzyonu ile atom boşluklarının difüzyonu zıt yöndedir). Sinterlemede itici gücü oluşturan serbest enerji değişimi (tane sınırı enerjisinin azalması sonucu ortaya çıkan enerji farkı) dihedral açığı bağli olarak değişir (Şekil 2.3).

Sinterlemede mekanizmalar, izledikleri difüzyon yoluna göre (malzeme akışının nereden başlayıp nereye doğru yönelip yerleştiğine bağlı olarak) farklılaşmaktadır. Mekanizmaların her biri sistemin serbest enerjisini azaltma yönünde hareket eder, ancak hangi mekanizma veya mekanizmaların sinterlenmeyi etken olarak kontrol ettiği, nisbi hızlarına bağlı olarak değişmektedir. Tablo 2.2’de bu mekanizmalar ayrı ayrı görülmektedir.

Tablo 2.2. Katı Hal Sinterlenme Mekanizmaları [25].

Mekanizma No	Taşıyım Yolu	Kaynak Bölgesi	Göç Bölgesi
Densifikasyonu Etkilemeyen Mekanizmalar			
1	Yüzey Difüzyonu	Yüzey	Boyun
2	Hacim Difüzyonu	Yüzey	Boyun
3	Buhar Taşınımı	Yüzey	Boyun
Densifikasyonu Etkileyen Mekanizmalar			
4	Sınır Difüzyonu	Sınır	Boyun
5	Hacim Difüzyonu	Sınır	Boyun
6	Hacim Difüzyonu	Dislokasyonlar	Boyun

Toz hacminden veya toz yüzeyinden, hacim veya sınır difüzyonu ile gerçekleştirilen malzeme taşınımı, por giderilmesini ve büzülmeyi sağlamaktadır. Sinterleme hızını tespit etmek için hacim difüzyonu ile tozların sınır bölgesinden boyuna göç mekanizmaları (mekanizma 5) ele alındığında, sınır bölgedeki atomların azalma hızı, göç eden atomların hacmindaki artışa eşittir. Göç eden atom boşluklarının hareket hızı göz önüne alınarak proses daha kolay anlaşılabilir. Aşırı negatif eğrilik yarıçapına sahip yüzey ile düz yüzey arasında buhar basıncı farklı olduğu gibi boşluk konsantrasyonu da farklıdır. Kingery sinterleme hızını tespit etmek için (2.8) eşitliğini kullanmıştır [45];

$$\frac{x}{r} = \left[\frac{40 \gamma \Omega D^*}{k T} \right]^{1/5} r^{-3/5} t^{1/5} \quad (2.8)$$

Eşitlikte; Ω = difüze olan boşluğun atomik hacmi, k = Boltzmann Sabiti, D^* = self difüzyon katsayısı, γ = yüzey enerjisi olarak alınmıştır.

Difüzyonun devamı sonucu tozların temas alanları arttığı gibi merkezleri de birbirine yaklaşmaktadır. Bu yaklaşım hızı $d(x^2/2r)/dt$ alınarak;

$$\frac{\Delta V}{V_o} = \frac{3 \Delta L}{L_o} = 3 \left[\frac{20 \gamma \Omega D^*}{\sqrt{2} k T} \right]^{2/5} r^{-6/5} t^{2/5} \quad (2.9)$$

eşitliğine ulaşılmaktadır.

(2.8) ve (2.9) da görüldüğü gibi tozlar arasında gelişen boyun sinterleme süresinin (1/5) ve densifikasyona uğrayan malzemenin büzülme miktarı ise sinterleme süresinin (2/5) üssü ile orantılıdır. Sinterleme hızı sinterleme süresine bağlı olarak azalmakta, uzun süreli sinterleme işlemleri ile densifikasyonun tam olarak sağlanabileceği fikri pratik bir önem taşımamaktadır. Sinterleme hızı ile toz boyutu ters orantılı olduğundan iri tozların uzun süreli sinterlenmeleri dahi olumlu sonuç vermemekte, ancak toz boyutu küçülürse sinterleme hızında artış sağlanmaktadır.

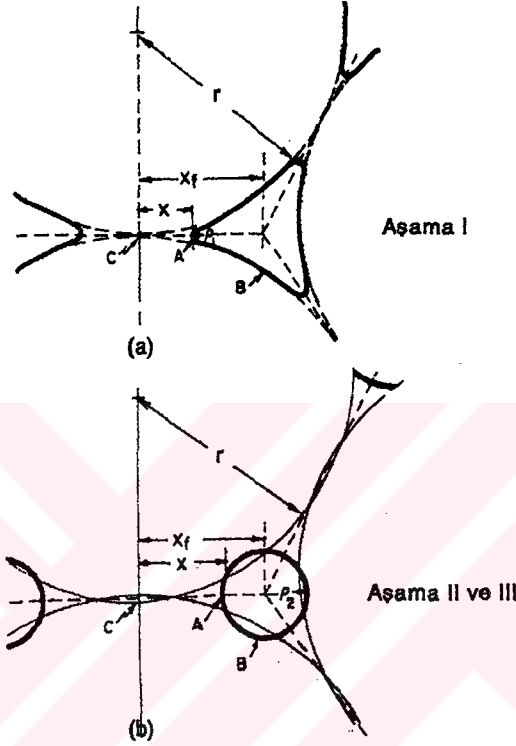
Sinterlenen faz sayısı arttığında örneğin; iki fazlı sistemlerde farklı hızlarda hareket eden, stokiometri ve içerdikleri empürite oranlarına bağlı olarak değişik difüzyon katsayılarına sahip fazlar, sistemi daha karmaşık hale getirmektedir. Basınç veya gerilme uygulanması ise sistemde yeni mekanizmaların oluşmasını veya mevcut mekanizmaların hızlarının değişmesine neden olarak sistemi çok daha karmaşık hale getirmektedir. Başarılı bir sinterleme prosesi için; başlangıç toz boyutu, toz boyut dağılımı ve toz bileşimini tanımak, sinterleme sıcaklık ve ortamını denetim altında tutmak gerekmektedir [59].

2.2.1.2. Sinterleme Aşamaları

Katı faz sinterlemesi başlıca üç aşamada gerçekleşmektedir. 1. Aşama; başlangıç aşaması olup, tozlar aralarında boyun oluşturarak yeni bir düzene girmeye başlarlar. Porlar birbirlerine bağlanıp interkonnekte sistem oluşturarak tane sınırları boyunca uzanırlar. Bu aşamada tozlar tek tek izlenebilmektedir. 2. Aşama esas aşamadır, boyun teşekkülü önemli oranda artış gösterir. Tane büyümesi olmamasına rağmen por sayısında azalma, por ortalama çap ve uzunluklarında artış görülür [60]. Bu aşama sonunda porlar silindirik görünüm kazanırlar. 3. ve son aşamaya gelindiğinde tane büyümesi ağırlık kazanır ve mikro porlar kaybolur, birbirlerinden ayrı küresel görünümlü makro porlar oluşur. Tane sınırlarının ve porlardaki gaz hareketinin azalması sonucu densifikasyon hızı giderek yavaşlar [61]. Sinterleme sıcaklığının artışına bağlı olarak, malzemenin teorik densitesine ulaşıncaya kadar tane büyüme olayı devam eder [29]. Her bir toz tanesindeki por sayısı arttığında densifikasyon hızı, tane büyüme hızı ve nisbi (densifikasyon hızı/tane büyüme hızı) artar. Por boyutlarının küçülmesi tane büyümesini geciktirmekte, densifikasyon hızını dolaylı olarak arttırmaktadır. Por dağılımının mikro yapı dağılımını ve sinterlenme kinetiğini önemli oranda etkilediği tespit edilmiştir [60].

Sinterleme aşamaları yer alan mekanizmalara bağlı olarak açıklanmaya çalışılmıştır. Tozların biraraya gelmesi ile aralarında oluşan çekme kuvvetleri nedeni ile ani boyun teşekkülü yeni bir aşama, "0. Aşaması" olarak tanımlanmıştır. Bundan sonraki 1. aşama kendi içinde farklı eşitliklerle açıklanmaya çalışılmış, 2. ve 3. aşamalar, aralarındaki benzerlikler nedeniyle tek bir eşitlik ile açıklanabilmektedir [26]. (Bu bölümde kullanılan semboller Ek A'da yer almaktadır).

Basınç veya gerilmenin bulunmadığı sinterleme ortamlarında itici güç; malzeme kaynağı ile göç bölgesi arasında oluşan eğrilik yarıçapıdır. İtici güç izlenen difüzyon yollarına ve difüzyon yolu içinde tozların dağılım ve geometrisine göre değişiklik gösterir. Küresel şekilli toz agregaların sinterlenme aşamaları Şekil 2.11'den yararlanarak izlenebilir.



Şekil 2.11. Küresel Tozların Sinterlenme Aşamaları [11].

Şekil 2.11'de a) Sinterlenmenin 1. aşamasındaki geometrik konum (ρ_1 en küçük eğrilik yarıçapı), b) Sinterlenmenin 2. ve 3. aşamalarındaki geometrik konum (porlar ρ_2 yarıçapında silindirik veya küresel şekil kazanmış) açıklanmaktadır [25]. Malzemenin A ve B noktaları arasında hareketini sağlayan mekanizma (1-3), bu iki nokta arasında eğrilik yarıçapının oluşturduğu itici güç sayesinde gerçekleşmektedir. Boyun yarıçapı x ise, eğrilik yarıçapı farkı,

$$K = \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{x} + \frac{2}{r} \quad (2.10)$$

Eğrilik yarıçapı merkezi, malzeme içinde olduğunda $r < 0$, por içinde olduğunda $r > 0$ olur.

Ancak porlar silindirik veya küresel şekil kazandıklarında eğrilik yarıçapı farkı 0 değerini almak durumundadır. Toz agregaların başlangıç densiteleri Δ_i ve teorik densiteleri Δ_o ise; agreganın hacimce boşluk oranı,

$$f = \frac{\Delta_o - \Delta_i}{\Delta_o} \text{ dır.} \quad (2.11)$$

Sinterleme tüm porların silindirik şekil kazandığı konuma kadar devam eder, her bir tozda üç por bulunduğu kabul edilirse; herbir silindirik porun yarıçapı $(f/3)^{1/3}r$ değerine ulaşır.

$$x_f - x = \left(\frac{f}{3}\right)^{1/3} r \quad (2.12)$$

(2.10) ve (2.12)'den

$$K_1 = \left[\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{x} + \frac{2}{r} \right] \left[1 - \frac{x}{x_f - \left(\frac{f}{3}\right)^{1/3} r} \right] \quad (2.13)$$

elde edilir. Burada,

$$K_1 \geq 0 \text{ ve } \rho_1 = \frac{x^2}{2(r-x)} \text{ kabul edilmiştir.} \quad (2.14)$$

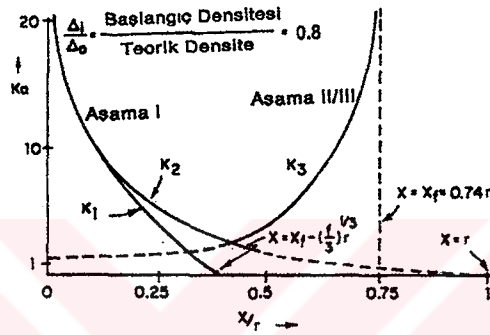
Malzemenin sınır bölgeden boyun bölgesine taşınmasını sağlayan 4. ve 5. mekanizmalar, A ve C noktaları arasındaki eğrilik yarıçapı farkından dolayı itici güç kazanmaktadır (Şekil 2.11). Ancak porların silindirik veya küresel olması ile eğrilik yarıçapı sıfır değerini alamaz. 1. Aşama sırasında fark $(1/\rho_1 - 1/x)$ 'dir. Porlar silindirik veya küresel şekil aldığıında (Aşama 2 ve 3), bu değer $1/\rho_2$ veya $(2/\rho_2)$ 'ye ulaşır. 4 ve 5. mekanizmalar için aşağıdaki iki eşitlik yazılabilir;

$$K_2 = \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{x} \right) \quad (\text{Aşama 1}) \quad (2.15)$$

$$K_3 = \frac{2}{\rho_2} \quad (\text{Aşama 2 ve 3}) \quad (2.16)$$

Burada, $K_2 \geq 0$; $K_3 \geq 0$ ve $\rho_2 = (x_f - x)$ kabul edilmiştir. (2.17)

Başlangıç por oranı (f), 0.2 olan sıkıştırılmış tozların sinterlenmesinde eğrilik yarıçaplarının kesin şekli çok önemlidir. K_1 , K_2 ve K_3 'ün (mekanizmaların karşılaştırmalı hızları) boyun teşekkülüne bağlı olarak değişimleri Şekil 2.12'de görülmektedir. (Sıkıştırılmış küresel şekilli tozlar için $x_f = 0.74r$ kabul edilmiştir).



Şekil 2.12. Agregalar veya Sıkıştırılmış Tozların Sinterlenmesinde İtici Gücü Oluşturan Eğrilik Yarıçapı Değişimleri [25].

Eş boyutlu küresel tozlar sıkıştırıldığında densifikasyon (0.56-0.64), koordinasyon sayıları ise 8-14 arasında değişir (Tablo 2.3).

Tablo 2.3. Küresel Tozların İstif Geometrisi [9].

Geometri	Sıklık	Koordinasyon Sayısı
Gevşek rastgele sıkıştırma	~0.54	~8
Yoğun rastgele sıkıştırma	0.636	8-14
Y.M.K. istif	0.742	12
H.M.K. istif	0.681	8(+6=14)
Basit kübik istif	0.524	6
İdeal sıkıştırılabilen plastik küreler.	1.00	14
Sinterleme için hazırlanmış sıkıştırılmış tipik aglomera.	0.5-0.8	—

Eğer tozlar küresel şekilli değil ise genelde sıklık daha düşük değerdedir. Ancak iki veya daha fazla değişik boyuta sahip tozlar karıştırıldığında, küçük tozlar büyük tozların aralarında oluşturdukları boşluklara yerleşeceğinden sıklık değeri artış gösterir. Sinterleme sürecinde paketleme geometrisinin değiştiği genelde geçerlidir. Bu nedenle her bir toz taneciğine temas eden komşu sayısı ve dolayısıyla boyun sayısı süreç içinde artar. Sinterleme sürecinde başlangıç geometrisi değişir, ancak paket geometrisi değişimi süreklidir. Örneğin; bir agregada, küresel şekilli 8 yakın komşu atomla başlayan sinterleme işlemi 14 yakın komşu atomla sonuçlanabilir. Bu nedenle sinterleme aşamalarını açıklayan matematiksel eşitlikler sabit paket konumlarında hesaplanır, zamana göre değişimler göz önüne alınarak çözüm sağlanabilir [26].

2.2.1.2.1. Aşama 0 (Adhezyon)

İki katı toz taneciği birbirine dokunduğunda, bunları birbirine doğru iten atomlar arası kuvvetler oluşur. Tozlar elastik deformasyona uğrayarak yüzey difüzyonu nedeniyle boyun oluşturlar [62]. Toz yüzeyleri teorik anlamda temiz ise maksimum boyun çapı;

$$x \approx \left(\frac{\gamma_{\text{eff}}}{r \mu} \right)^{1/3} r \quad \text{dir.}$$

γ_{eff} etkin yüzey enerjisi olup, temiz yüzeyler için,

$$\gamma_{\text{eff}} \approx (2\gamma_s - \gamma_B) \quad \text{alınır [25].} \quad (2.19)$$

Efektif yüzey enerjisi, iki katı toz tanesi bir araya gelip tek bir tane sınırı oluşturduğunda serbest enerjide görülen farktır. Bu kuvvetler sıkıştırılmış malzemenin mukavemetini oluşturur. Bu nedenle toz tanelerinin boyutları ne kadar küçük olursa boyun bölgesi miktarı da orantılı olarak artar. Mikron altı boyutlu tozların oluşturduğu malzemelerde adhezyon önemli rol almaktadır. Toz yüzeyleri genelde oksitle veya organik film v.s. gibi maddelerle kaplanarak

kirilenmiştir. Adhezyon bu durumlarda da varlığını korumakla beraber en düşük Van der Waals kuvvetine eşdeğer kabul edilir. Van der Waals bağlı katılardaki kohezif enerji metalik, organik veya kovalen bağlı katıların (1/20) oranı kadardır (2.0 ev/atom yerine 0.1 ev/atom). Bu yaklaşımla kirli yüzeyli tozlarda görülen en küçük boyun boyutu ($\gamma_{\text{eff}} = \gamma_s / 10$) olarak kabul edilir.

Bu aşamada dislokasyonların kayma hareketleri de sinterlemeyi teşvik edici rol oynar. Adhezyonun oluşturduğu bölgesel gerilmeler ideal kayma gerilmeleri kadar büyük değerlerdedir. Dislokasyonlar boyun bölgesinde çekirdeklenerek boyun gelişimini olumlu yönde etkilemektedir.

Adhezyon aşamasını ifade eden denklemleri elde edebilmek için, tozların birbirlerine dokunduklarında oluşan atomlar arası kuvvetlerin boyun bölgesi boyutu (2.18) eşitliğindeki değere ulaşp, denge sağlanıncaya kadar ışık hızında ($c = 10^5$ cm/sn) birbirlerine doğru çekildikleri kabul edilir. Bu durumda boyun gelişme hızı ($\dot{x}$),

$$x < \left[\frac{\gamma_s r^2}{10\mu} \right]^{1/3} \quad \text{için} \quad (\dot{x})_0 = \frac{cr^2}{x} \quad (2.20)$$

$$x \geq \left[\frac{\gamma_s r^2}{10\mu} \right]^{1/3} \quad \text{için} \quad (\dot{x})_0 = 0 \quad (2.21)$$

eşitlikleri elde edilir [25].

2.2.1.2.2. Aşama 1 (Difüzyon Kontrollu Boyun Gelişmesi)

Sinterleme sıcaklığı $0.25T_m$ değerinin üzerine çıktığında adhezyonu, difüzyon kontrollu boyun bölgesi gelişimi olayının takip ettiği görülür. Difüzyon ile 0. aşamada görülen temas gerilmeleri hızla ortadan kalkar, bundan sonra difüzyon olayı eğrilik yarıçapının oluşturduğu itici güç ile hız kazanır. Eğrilik yarıçapı

nedeniyle kimyasal potansiyeli yüksek olan boyun bölgesine sistemin diğer taraflarından malzeme akışı başlar. Boyun gelişme hızı, bu bölgeye ulaşan malzeme miktarına bağlı olup Şekil 2.10'da görülen tüm hareket yollarından gelen malzemenin toplam miktarına eşdeğerdedir.

$$\dot{V} = 2\pi x \rho_1 x \quad (2.22)$$

Burada V (Birim zamanda boyun bölgesine ulaşan atomların hacmi) dır.

Ashby'e göre [26] 1.mekanizma (yüzey kaynaklarından yüzey difüzyonu) boyun gelişme hızını yaklaşık olarak,

$$\dot{x}_1 = 2D_s \delta_s F K_1^3 \quad \text{belirler.} \quad (2.23)$$

Burada,

$$F = \frac{\gamma_s \Omega}{kT} \quad \text{kabul edilmiştir.} \quad (2.24)$$

Bu yaklaşımla yüzey kaynaklarından hacim difüzyonu (mekanizma 2) sonucu boyun gelişme hızı,

$$\dot{x}_2 = 2 D_v F K_1^2 \quad \text{dir.} \quad (2.25)$$

Yüzey kaynağından buhar taşınımı (mekanizma 3) da boyun gelişimine etkindir.

$$\dot{x}_3 = P_v F \left[\frac{\Omega}{2\pi \Delta_o kT} \right]^{1/2} K_1 \quad (2.26)$$

(Bu eşitlik vakumda yapılan sinterleme işlemleri için uygundur. Soygaz ortamında buhar taşınımı difüzyonu sınırlayıcı bir etken olabilmektedir).

Tane sınırı üzerindeki kaynaklardan tane sınırı taşınımı (mekanizma 4), diğer mekanizmalara göre geometrik olarak daha kolayca açıklanabilir. Kaynak ve göç bölgesinde yarı kararlı ve kararlı denge konumları ile ilgili standart kabuller yapılarak difüzyon problemi kesin çözüm bulur. Sonuç olarak;

$$\dot{x}_4 = \frac{4 D_B \delta_B F K_2^2}{x} \quad \text{elde edilir.} \quad (2.27)$$

Ancak tane sınırındaki kaynaklardan gelen hacim difüzyonu (mekanizma 5) aynı yaklaşımla çözülememiştir. Sınırdan kaynaklanarak hareket eden malzemenin aktığı bu alan $\pi x \delta_B$ yerine kabaca πx^2 alınıp D_B yerine de D_V alındığında, hacim difüzyonu etkisi

$$\dot{x}_5 = 4 D_V F K_2^2 \quad \text{olur.} \quad (2.28)$$

Son iki mekanizma (4 ve 5) tane merkezlerini birbirine yaklaştırarak densifikasyonu sağlamaktadır. Dislokasyonlardan kaynaklanan hacim difüzyonu (mekanizma 6), potansiyel boyun geliştirme mekanizmasını oluşturur. Boyun bölgesindeki tüm dislokasyonlar tırmanarak, bükülerek statik denge konumuna girmeye çalışırlar. Tırmanma sırasında boyun bölgesine ulaşan malzeme dislokasyonlardan tümüyle arınmıştır. Sonuçta;

$$\dot{x}_6 = \frac{4}{9} K_2 N x^2 D_V F \left[K_2 - \frac{3}{2} \frac{\mu x}{\gamma_s r} \right] \quad (2.29)$$

Serbest halde biraraya gelmiş toz agregaların sinterlenmesinde dislokasyonlardan yararlanabilmek için, dislokasyon yoğunluğu değerinin $N(\leq 10^{12} \text{cm/cm}^3)$ ve daha yüksek olması gerekmektedir. Ancak toz agregalara şekillendirme basıncı uygulandığında durum değişir ve dislokasyonların sinterlemedeki önemi artar.

Bu mekanizmalar birbirinden bağımsız olduğundan, 1. Aşamadaki net sinterleme hızı $(\dot{x})_1$ tüm bu farklı altı mekanizmanın toplamına eşdeğerdir.

$$(\dot{x})_1 = \sum_{i=1}^6 \dot{x}_i \quad \text{eşitliği ile bulunur.} \quad (2.30)$$

2.2.1.2.3. Aşama 2 ve 3.

Boyun gelişmesi devam ederken çoğu mekanizmanın itici gücü olan eğrilik yarıçapı zamana bağlı olarak azalır. İhmal edilebilir farklar içeren bu iki aşamada sadece iki mekanizma (sınırdaki kaynaklardan gelen sınır difüzyonu ve yine aynı kaynaklardan gelen hacim difüzyonu) önem kazanır. Sınır difüzyonu bazı yaklaşımlar ve oluşan küresel porların iç basınçlarının olmadığı kabul edilerek;

$$\dot{x}_7 = \frac{1}{16} D_B \delta_B F K_3^3 \left[\frac{1}{\ln\left(\frac{x_f K_3}{2}\right) - \frac{3}{4}} \right] \quad (2.31)$$

Hacim difüzyonu, 1. aşamadaki yaklaşımlar kullanılarak:

$$\dot{x}_8 = \frac{1}{16} x D_v F K_3^3 \left[\frac{1}{\ln\left(\frac{x_f K_3}{2}\right) - \frac{3}{4}} \right] \quad (2.32)$$

şeklinde yazılabilir [26].

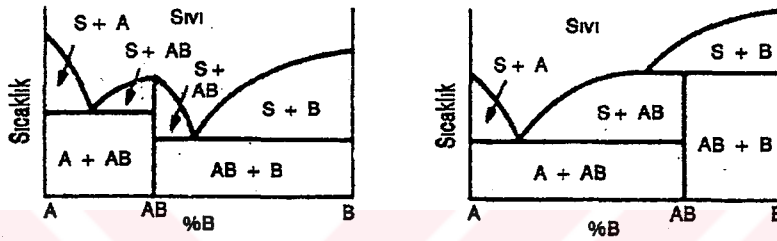
2. ve 3. aşamalardaki net sinterleme hızı;

$$(\dot{x})_{2,3} = \dot{x}_7 + \dot{x}_8 \quad \text{eşitliği ile bulunur.} \quad (2.33)$$

Küresel tozların sinterlenmesinde 2. aşama ile ilgili eşitlikler ihmal edilmiştir. Bunun sebebi; sinterlenen küresel tozların 1. aşamadan 2 ve 3. aşamaya geçişleri sırasında içerdikleri porlar küresel şekilli olmayıp, birbirlerine kanallarla bağlanmakta ancak, eğrilik yarıçapı ve kesitleri değişiklik göstermektedir. (Matematik eşitlikler Ek B'de dir).

2.2.2. Sıvı Faz Sinterlenmesi

Sıvı faz sinterlenmesinde, sinterleme sıcaklığında fazlardan biri viskoz haldedir. Bu durum özellikle ergime noktaları çok farklı malzemelerin örneğin; silikat bazlı sistemlerin sinterlenmesinde görülür. Sistemde yer alan sıvı fazın miktarı ilgili faz diyagramından tahmin edilir. Sıvı faz sinterlenmesinin uygulanabileceği ikili faz diyagramları Şekil 2.13’de örnek olarak verilmiştir.



Şekil 2.13. Sıvı Faz Sinterlenmesi Uygulanabilir İkili Sistemler (S sıvı fazı göstermektedir) [58].

Sıvı faz sinterlenmesinde şekillendirilen toz karışımı sıvı fazın olduğu sıcaklıkta sinterlenir. Sıvı faz, katı tozları ıslatır ve tozlar arasındaki ince kanallarda yüksek kapiler basınç meydana gelir. Kapiler basıncın itici gücü ile seramik tozlarının düşük sıcaklık ve kısa sürede sinterlenmesi gerçekleşir [63,64]. Genel olarak sıvı faz sinterlenmesinde iki tip yapı görülür. En sık rastlanana; iri ve yuvarlak tanelerden oluşmuş yapıdır. Diğer tip ise, prizmatik tanelerden oluşur. Tane boyutu artışı azdır, ancak sıvı faz oranı düşük olmakla beraber hızlı densifikasyon artışı görülür.

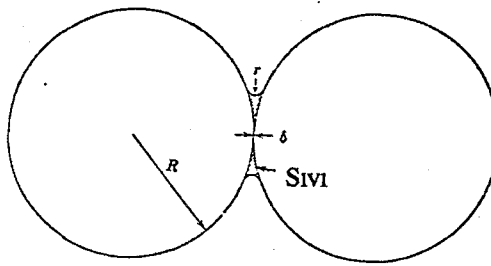
Sıvı faz sinterlenmesinde densifikasyonun hızlı gelişebilmesi için, (1). Yeterli oranda sıvı faz, (2). Katı fazın sıvı içinde yeterli oranda çözünmesi, (3). Sıvının katı fazı ıslatabilmesi gerekmektedir [65]. Islatmanın gerçekleşebilmesi denge açısına (Dihedral Açısı) bağlı olarak değişir. Sıvı faz bütünüyle katı tanelerini kaplayarak katı-sıvı ara yüzeyini ortadan kaldırmaya çalışır. Porların sıvı faz

içerisinde oluşması ile sıvı-buhar por yüzey alanındaki azalma ve tüm yüzey enerjisi densifikasyonun itici gücünü oluşturmaktadır. Herbir por içerisinde (2.34) eşitliğindeki negatif basınç yer alır.

$$p = \frac{-2\gamma_{SB}}{r_p} \quad (2.34)$$

r_p = Por yarıçapı, γ_{SB} = Sıvı-buhar yüzey enerjisidir.

Bu basınç sistemin tümüne hidrostatik olarak etki etmektedir. Por ve taneler arasındaki kapiler boşluk boyutları $0.1-1 \mu\text{m}$ arasında kaldığından, çok uzun süreli sinterlemeler sonucunda bile bu basınçlar uygun itici güç temin ederek tüm sinterleme süresince etkin rol oynarlar. Bu basınç başlangıçta taneleri maksimum paketlenme düzenine sokar, ancak sonradan ince bir film tabakası ile birbirinden ayrılmış katı tanelerinin oluşturduğu köprüler bu sıkıştırıcı basıncın değme noktalarından taşınmasını sağlar. Şekil 2.14'de görüldüğü gibi sinterlenen toz taneleri $p = (-\gamma_{SB}/r)$ değerindeki kapiler basınç ile birarada durmaktadır.



Şekil 2.14. Tozların Arasında Yeralan Sıvı Damlası Temas Bölgesinde Basma Kuvvetleri Oluşturarak Tozları Birarada Tutar [65].

Sıvı faz sinterlenmesinde densifikasyon birbirinden farklı üç densifikasyon prosesi ile gerçekleşir. Bunlar, mikroyapıdaki gelişmeler gözönüne alınarak;

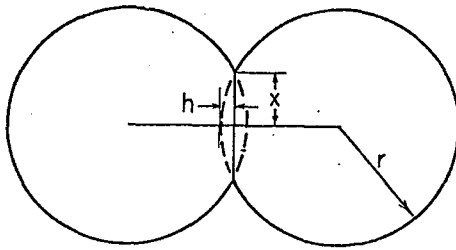
(1). Yeniden düzenlenme: Sıvı fazın oluşmasından sonra viskoz sıvı, tozlar arasında kalan boşluklardan katı içerisine sızmaya başlar. Kapiler basınç oluşması katı tozların maksimum istif ve minimum por yüzeyine sahip olduğu yapının gelişmesini sağlar. Başlangıçta katı tozlar birbirleri üzerinden kayarak düzene girerler. Yaklaşık olarak viskoz akışa eşdeğer olan densifikasyon hızı;

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} \sim t^{(1+y)} \quad (2.35)$$

(2.35) eşitliği ile ifade edilir.

Burada $(1+y)$ üssü, birim değerden bir miktar daha fazladır [65].

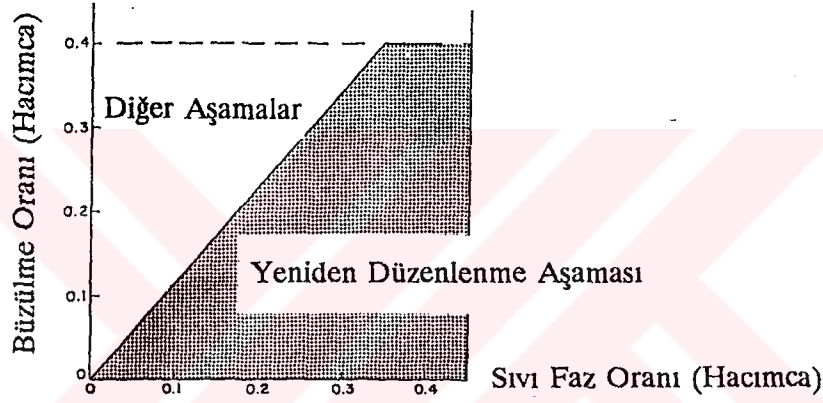
(2). Katı eriyikten çökelme: Yoğun istiflenmiş katı tozların yeniden düzenlenmesi tamamlandığında, sıkıştırma basıncının esas ağırlığını taşıyan ince bir film tabakası ile temas noktalarında birbirlerinden ayrılırlar. Sıkıştırma basıncı temas noktalarında kimyasal potansiyeli ve katı fazın aktivitesini artırır ve sonuçta temas noktalarından malzeme akışı sağlanarak, toz merkezlerinin birbirine yaklaşması ile densifikasyon gerçekleşir (Şekil 2.15). Bu proses katı tozların çözünabilirliğine bağlı olup, densifikasyon için kritik öneme sahiptir.



Şekil 2.15. Çözünmeye Bağlı Olarak Küresel Tozlar Temas Noktalarından Birbirlerine Yaklaşırlar [65].

(3). Kenetlenme: Sıvı faz eğer katı taneler arasına tam olarak girememiş ise katı iskeletin oluşmasına neden olur. Bu durumda, densifikasyonun sağlanması için malzemenin katı faz içerisinde transferi gerekir. Sonuçta, densifikasyon hızı azalır.

Sinterlenme hızı, yeniden düzenlenme ve katı eriyikten çökelme aşamalarında toz boyutu ile ters orantılıdır. Sinterleme sıcaklığı, difüzyon katsayısı ve sıvı faz miktarını etkilemektedir. Sıvı faz miktarı yüksek ise, yeniden düzenlenme aşamasında tam densifikasyon sağlanmakta ve tozların şekil değişimine neden olan katı eriyikten çözünme aşamasına gerek kalmamaktadır. Şekil 2.16'da görüldüğü gibi, sıvı faz oranının %35 ve daha yüksek olduğu durumlarda yeniden düzenlenme aşaması ile densifikasyon tam olarak sağlandığından, diğer sinterlenme proseslerine gerek kalmamaktadır.



Şekil 2.16. Farklı Sıvı İçeriklerinde Yeniden Düzenlenme Aşamasına Bağlı Büzülme Değişimleri [65].

Diğer taraftan, sıvı faz oranının düşük olması halinde, yeniden düzenlenme aşaması ile bir miktar densifikasyon sağlanırken, katı eriyikten çözünme aşaması ile komple densifikasyona ulaşılır [65].

Görüldüğü gibi sıvı faz sinterlenmesinde pek çok karmaşık olay birarada yer aldığından, sinterleme mekanizmasına net bir açıklama getirilememiştir. Ancak; Sıvı faz sinterlenmesinde itici güç olan kapiler basıncın oluşabilmesi için, ortamda kapiler çap ile ters orantılı boyutta gayet ince katı tozların bulunması gereklidir. Oluşan sıvı fazın gerekli kapiler basıncı sağlayacak oranda katı tozların arasına girebilmesi, sıvı fazın ıslatma açısının mümkün olduğu kadar küçük olması

gerekmektedir [66]. Sıvı faz katı taneleri ıslattığı zaman taneler arası boşluklar kapiler özellik kazanmakta ve dolayısıyla toplam kapiler basınç artmaktadır. Mikron altı katı tanelerin kapiler çapları (0.1-1.0) μm olup, kazandıkları kapiler basınç; metalik sıvılar için (0.68-6.88) kg/mm^2 , silikat sıvılar için (0.12-1.22) kg/mm^2 değerine ulaşmaktadır [45].

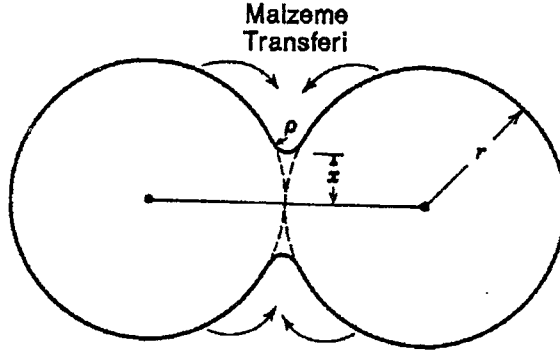
Sıvı faz sinterlenmesinde sıvı faz miktarı minimum tutulur ve hiçbir zaman %20 oranını geçmez. Bu prosesle seramik tozların düşük sıcaklık ve kısa sürede sinterlenmesi mümkündür, ancak sıvı faz sinterlenmesi ile üretilen malzemeler yüksek sıcaklıklarda kullanılamazlar. Bu nedenle refrakter özellik aranmayan örneğin; elektronik seramiklerin üretimi için uygun bir yöntemdir [58].

2.2.3. Reaktif Sıvı Sinterlenmesi

Densifikasyonu arttırmak için değişik bir uygulama da reaktif sıvı bulunan ortamda yapılan sinterlemedir. Gelişme aşamaları sıvı faz sinterlenmesine benzer, ancak sinterlenme sırasında sıvı bileşimi değişir veya ayrışarak yok olur. Bu proses sinterleme sıcaklığında katı fazın sıvı içerisinde sınırlı oranda çözünebildiği sistemlere uygulanabilir. Örneğin; sermetler, bağlanmış karbürler, ($\text{MgO} + \%2 \text{ Kaolen}$) veya ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Toprak alkali silikatlar}$) gibi [58].

2.2.4. Buhar Faz Sinterlenmesi

Buhar faz sinterlenmesi sadece NaCl gibi bazı alkali bileşiklerinde önem taşır. Bu prosesde itici güç, yüzey eğriliği nedeniyle buhar basıncında oluşan farklılıktır. Tozların yüzeyi pozitif eğrilik yarıçapına sahip olup buhar basıncı yüksektir. Diğer taraftan iki tozun birbirine temas ettiği boyun bölgesinde eğrilik çapı negatif olup, buhar basıncı düşüktür. (Şekil 2.17)'de buharlaşma-yoğuşma ile oluşan sinterlenmenin ilk aşamaları görülmektedir.



Şekil 2.17. Buharlaşma-Yoğuşma ile Sinterlemede İlk Aşamalar [45].

Boyun bölgesi ile toz yüzeyi arasındaki buhar basıncı farkı malzeme akışını boyun bölgesine doğru yönlendirir [45]. Kingery'nin yaptığı bazı matematiksel yaklaşımlar sonucu;

$$\frac{x}{r} = \left[\frac{3 \sqrt{\pi} \gamma M^{3/2} P_0}{\sqrt{2} R^{3/2} T^{3/2} d^2} \right]^{1/3} r^{-2/3} t^{2/3} \quad (2.36)$$

eşitliği elde edilmiştir [45]. Bu eşitlikte;

M = Buhar molekül ağırlığı, d = Buhar yoğunluğu, P_0 = Başlangıç buhar basıncı, γ = Yüzey gerilimi, $\rho = (x^2/2r)$ kabul edilmiştir.

(2.36) eşitliği tozların birbirine dokunduğu yüzeyin çapı ile diğer değişkenlerin sinterlenmeyi nasıl etkilediklerini açıklamaktadır. Görüldüğü gibi tozlar arasında sinterleme sonucu oluşan alanın gelişim hızı zamanın $(2/3)$, başlangıç toz boyutunun $(-2/3)$ ve başlangıç buhar basıncının $(1/3)$ üssü ile orantılıdır. Buhar basıncı sıcaklıkla üssel olarak bağlantılı olduğundan buhar fazı sinterlenmesi sıcaklığa doğrudan bağımlı olarak gelişmekte, mikron boyutuna sahip tozların sinterlenmesi için $(10^{-4} - 10^{-8})$ atmosfer değerinde buhar basıncı gerekmektedir [45]. Buhar faz sinterlenmesinde porların morfolojisi değişebilir, ancak tozların merkezler arası mesafesi değişmediğinden densifikasyon sağlanamaz [58].

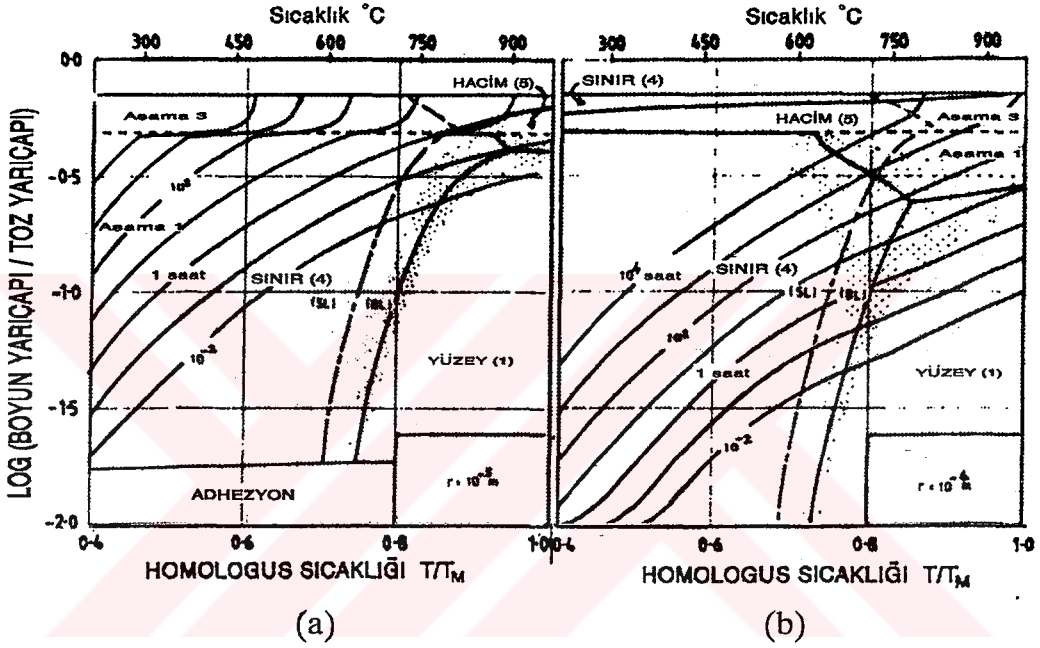
2.3. Sinterlenme Diyagramları

Sinterleme diyagramları ilk defa metal tozları için 1974'de Ashby tarafından düzenlenmiştir [25]. Sinterlemede etkili çeşitli mekanizmalardan hangisinin hangi bölgelerde daha etkin olabileceğini, sinterleme hız ve gelişim mekanizmalarını göz önüne alarak açıklayan diyagramlardır. Başlıca iki değişik metodla hazırlanmaktadır. Birincisi sıcaklık ve zamana bağlı olarak boyun-boyutu değişimi, diğeri ise yine sıcaklık ve zamana bağlı olarak densifikasyon değişimi göz önüne alınarak geliştirilmiştir [26]. Uygulamada (T/T_m) 0.4, (x/r) adhezyon boyun boyutu, başlangıç değerleri olarak alınır. Her bir sinterleme aşaması için Ek B' deki boyun gelişme ve densifikasyon hızı, $\dot{V}$ değerleri hesaplanıp, ağırlıklı mekanizma bulunur. $\dot{x}/r$ (net büyüme hızı), $\dot{y}/r$ (lineer büzülme hızı) ve $\dot{\Delta}/\Delta_o$ (densifikasyon hızı) hesaplanır. Δt zaman aralığında (x/r) ve (T/T_m) değerleri adım adım arttırılıp, yukarıdaki değerler yeniden hesaplanarak, toplam büzülme (y/r) , toplam densite değişimi (Δ/Δ_o) , bulunmuş olur. Sonunda (x/r) veya (Δ/Δ_o) ve (T/T_m) eksenleri çizilip, değişik mekanizmaların ağırlıklı olduğu bölge sınırları işaretlenerek sinterlemenin gelişmesi diyagramlara yansıtılmış olur [26].

2.3.1. Boyun-Boyutu Diyagramları

Boyun-Boyutu Diyagramlarında eksenler Normalize Boyun Boyutu (x/r) ve Homologus Sıcaklığı (T/T_m) olarak alınır. Diyagramlar boyun boyutlarının sıcaklığın fonksiyonu olarak çözülmesi ile tespit edilir. Her bölgede boyun gelişimini en çok etkileyen sadece tek bir sinterleme mekanizması hakimdir. Bölge sınırlarında (kalın düz çizgiler) iki ayrı mekanizma sinterleme hızını eşit olarak etkilemektedir. Kesikli kalın çizgiler 1. aşamadan 2 veya 3. aşamalara geçişi göstermekte ve tek bir mekanizmanın %55 den daha yüksek oranda, toplam boyun gelişme hızını sağladığını göstermektedir. Bazı bölge sınırlarının her iki tarafındaki gölgeli alanlarda iki veya daha fazla mekanizmanın

sinterlemede etkin rol oynadığını göstermektedir. Kalın kesikli noktalı çizgiler ise, yeniden düzenlenmenin nereden itibaren başladığını ve sınır difüzyonunu (mekanizma 4) kontrol ettiğini gösterir. Çizginin bir tarafında (SL bölgesi), ‘yüzey yeniden düzenlenmesi’ni sinterleme hızı kontrol eder, diğer tarafında (BL bölgesi) ise, sinterleme hızı sınır difüzyonu ile kontrol edilir. Boyun gelişme hızı tüm aşamalar içinde yer alan mekanizmaların hızlarının toplamına eşittir [26]. (Şekil 2.18 a ve b).

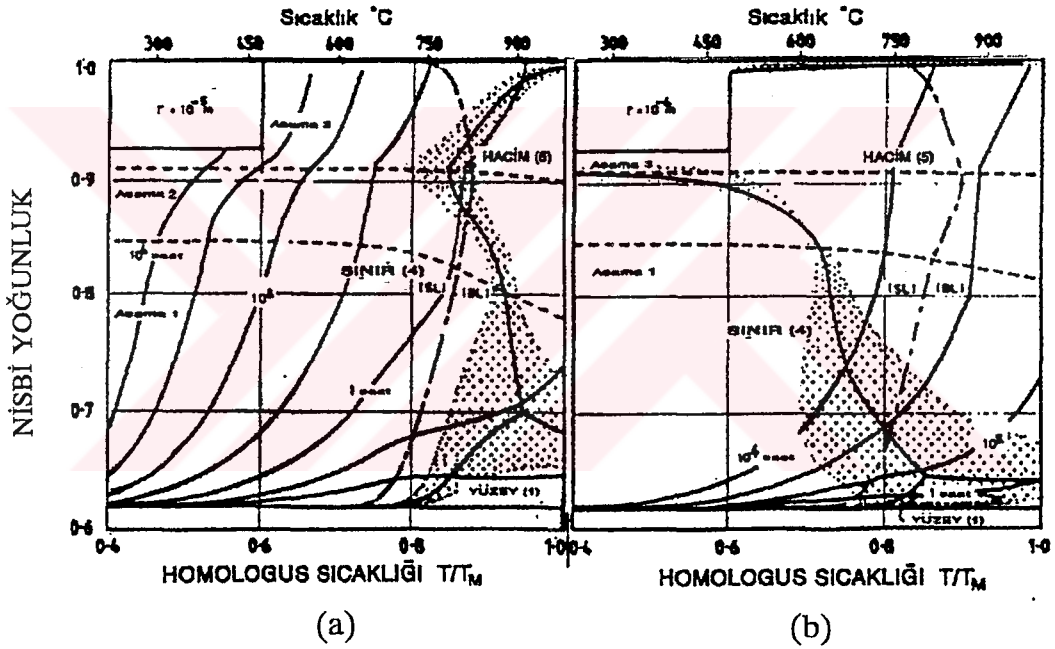


Şekil 2.18. İki Değişik Çaplı Yuvarlak Gümüş Tozların (a. 10 μm ve b. 100 μm) Sıcaklığa ve Zamana Bağlı Olarak Boyun Boyut Değişimi Diyagramı [26].

2.3.2. Densite Diyagramları

Densite diyagramlarında eksenler Nisbi yoğunluk (Δ/Δ_0) ve Homologus sıcaklığı (T/T_m) olarak alınır. İlk bakışta her bir densifikasyon mekanizmasının ağırlıklı olduğu bölgede gösterilmesi doğru ise de, bilhassa 4. ve 5. mekanizmalar diğerlerine göre çok büyük önem taşımaktadır. Bu mekanizmalar densifikasyonu ağırlıklı olarak kontrol ettikleri bölgelerde aynı zamanda boyun gelişme hızını da kontrol ederler. Densifikasyonu sağlayamayan mekanizmaların etkili olduğu

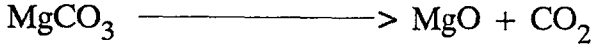
1. aşamada ise boyun şeklini değiştirip, itici gücü etkileyerek endirekt olarak densifikasyonu etkileyici rol oynarlar. Bu sebepten densite diyagramları boyun gelişme mekanizmalarının ağırlıklı olduğu alanların da çizimi ile sinterlenmenin gelişimi hakkında pek çok bilgiyi bir arada verebilen konuma getirilebilir. Boyun boyutu diyagramlarında olduğu gibi densite diyagramlarında da kalın çizgiler alan sınırlarını, kesikli kalın çizgiler geçiş aşamalarını ve kesikli noktali çizgi de mekanizma 4'ün yeniden düzenlenme (SL) veya sınır difüzyonu (BL) ile kontrol bölgelerinin ayrıldığı alanları gösterir. Densifikasyon hızı, sinterleme aşamaları içinde yer alan 4.,5. ve 6. mekanizmaların hızlarının toplamına eşdeğerdir [26]. (Ek B). (Şekil 2.19 a ve b).



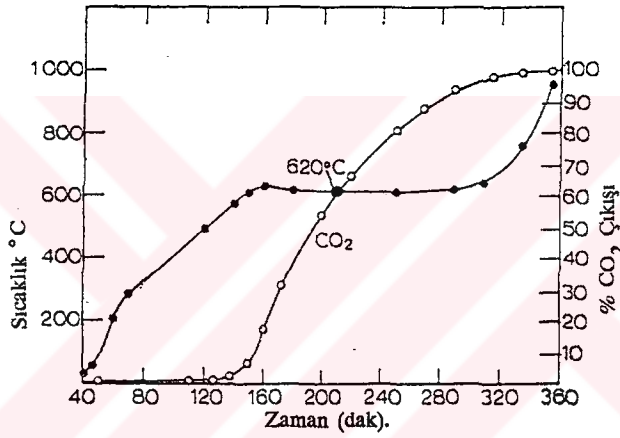
Şekil 2.19. İki Değişik Çaplı Yuvarlak Gümüş Tozların (a. 10 μm ve b. 100 μm) Sıcaklığa ve Zamana Bağlı Olarak Densite Değişimi Diyagramı [26].

2.4. Magnezitin Kalsinasyonu

Magnezit (MgCO_3) ($600-700^\circ\text{C}$ 'lar arasında pişirildiğinde,



reaksiyonuna uygun olarak parçalanarak kalsinasyona uğrar [14,15]. Reaksiyon ısısı 24 kcal/mol (100 kJ/mol) (MgCO_3) dır [12]. Oluşan kalsine magnezitin max. %60 oranında poroziteye, dolayısı ile çok gevrek bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Parçalanma sıcaklığı 620°C olan magnezit örneğinin sıcaklık ve zamana bağlı olarak gelişen parçalanma eğrisi Şekil 2.20'de görülmektedir.



Şekil 2.20. 620°C 'da Parçalanmış Magnezitin Parçalanma Eğrisi [67].

Kalsine magnezitin özgül ağırlığı ($1.3-1.6$) gr/cm^3 arasında değişir. Uzay grubu $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ olup NaCl kristal yapısına, $a_0 = (4.21-4.22)\text{\AA}$ kafes parametresine sahiptir [12,18]. 1000°C 'a kadar esas olarak $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ kayma sistemleri mevcuttur [68,69,70]. Düşük sıcaklıkta kalsinasyon sonucu elde edilen malzemenin X-ışınları difraksiyon çizgileri incelendiğinde piklerin geniş ve net olmadığı, dolayısı ile yapısının mikron altı boyutlarda partiküller içerdiği anlaşılmaktadır. Yüzey alanı $200 \text{ m}^2/\text{gr}$ değerine ulaşabilen bu malzeme bünyesine kolayca su ve CO_2 olarak doğal konumu, magnezite dönüşebilir. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça aglomerasyonun artması ve aktif yüzey alanının azalması sonucu tane büyümesi ile birlikte, X-ışınları difraksiyon çizgileri daralır, keskin çizgiler

haline dönüşmektedir [16].

2.4.1. MgCO_3 Parçalanmasında Yapısal Değişimler

Kalsit tipi romboedral MgCO_3 'ın parçalanması ile katı ürün olarak kübik MgO oluşmaktadır. Bu değişimle ilgili olarak değişik açıklamalar yapılmıştır; Dasgupta'ya göre, MgCO_3 pişirildiğinde CO_2 'nin yapıdan tamamen uzaklaşması ile romboedral kristal, kübik periklas kristaline dönüşür. Oh'ye göre MgCO_3 'ın üç boyutlu yapısı nedeniyle, dönüşüm sonucu oluşan MgO 'in de üç eşdeğer değişkeni bulunmaktadır. MgCO_3 'ın psodemorfu MgO 'in oluşumu için öngörülen mekanizma ise; İlk MgO çekirdeği epitaksiyel olarak MgCO_3 yüzeyinde oluşur. Epitaksiyel çekirdek sonra diğer MgO kristalleri ile birleşip büyüyerek agrega oluşturur [12].

Parçalanma reaksiyonu sonucu MgCO_3 kristallerinin ilk şekil ve boyutları değişmediğinden %60 poroziteye ulaşılır. MgCO_3 'ın parçalanması sonucu esas olarak $\{(0001)\text{MgCO}_3 // (111)\text{MgO}, [11\bar{2}0]\text{MgCO}_3 // [2\bar{1}\bar{1}]\text{MgO}\}$ yönlenmesi yer alır. Esas ve basit yönlenme ilişkileri (Tablo 2.4)'de görülmektedir [12].

Tablo 2.4. MgCO_3 'ın Ayrışmasında Saptanan Yönlenme İlişkileri [12].

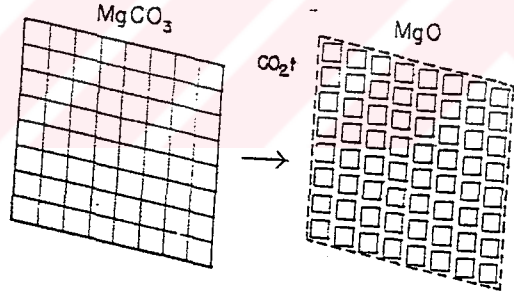
	Yönlenme İlişkisi
(1)	$(0001)_c // (111)_o$ $[11\bar{2}0]_c // (\bar{1}\bar{1}2)_o$
(2)	$(0001)_c // (112)_o$ $[1\bar{2}10]_c // (111)_o$
(3)	$(0001)_c // (110)_o$ $[1\bar{2}10]_c // [001]_o$
(4)	$(0001)_c // (001)_o$ $[1\bar{2}10]_c // [110]_o$

(1) esas (2), (3) ve (4) basit yönlenme ilişkileridir.
c(MgCO_3), o(MgO) dir.

Parçalanma sırasında, reaksiyon yüzeyleri kolayca tanınabilir. Belirgin sınırlı parçalanmış bölgeler hızla gelişerek tüm malzeme yüzeyine yayılır. $MgCO_3$ 'ün parçalanmasıyla oluşan çatlaklar bütünüyle reaksiyon ürünü poröz MgO yapısı içinde yer alır. Parçalanma sonucu oluşan ortalama 30 Å boyutunda MgO çekirdeklerinin yüksek yüzey enerjilerini azaltmak için biraraya gelerek agrega oluşturdıkları ve bu şekilde mikro çatlakların da oluşumuna neden oldukları tespit edilmiştir [12,70]. Empüriteler ve kristal hataları da mikro çatlak oluşumu için çekirdek oluşturdıklarından çok büyük önem taşımaktadırlar [70].

2.4.2. $MgCO_3$ 'ün Kalsinasyon Aşamaları

$(25-450)^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında; $MgCO_3$ 'ün hacmi sabit kalmak koşulu ile nem ve bir miktar CO_2 kaybına uğradığı tespit edilmiş, pseudomorf MgO oluşmuştur. Şekil 2.21'de $MgCO_3$ yapısındaki değişim şematik olarak gösterilmektedir. İlk oluşan MgO tanecikleri 30 Å boyuta sahiptir [16].



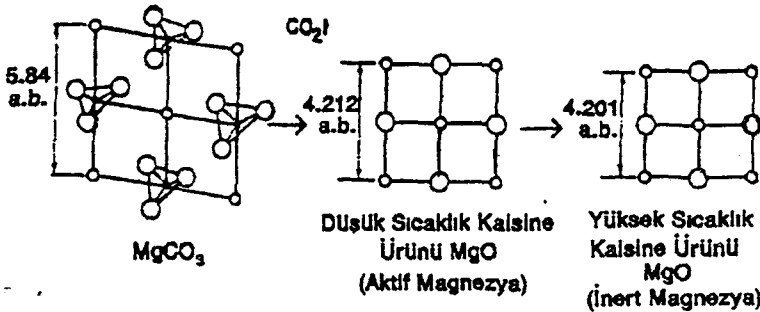
Şekil 2.21. Düşük Kalsinasyon Sonucu $MgCO_3$ 'den Oluşan Pseudomorf MgO 'ün Kristal Düzlemlerinin Şematik Diyagramı [16].

$(450-600)^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında; Magnezit tanelerinin CO_2 çıkışına bağlı olarak parçalandığı, 500°C 'da $\sim 1 \mu\text{m}$ boyutunda MgO taneciklerinin $MgCO_3$ ile karışık halde yapıda yer aldığı tespit edilmiştir. CO_2 çıkışına bağlı olarak artan MgO taneleri arasında yer alan büyük boşluğa (porozite) rağmen, malzemenin boyutları değişmez. CO_2 çıkışına bağlı olarak artan aktif yüzey alanına sahip tüysü görünümlü poröz düzlemler malzemenin bünyesine tekrar CO_2 ve nem alabilme özelliğini (absorpsiyon) artırır [14].

(600-750)°C sıcaklık aralığında; 650° C da CO₂ difüzyonunun artışına bağlı olarak porozite hızla artar ve bu gelişme 750° C'a kadar sürer. 700° C'da çok küçük oranda MgCO₃ varlığına karşılık, malzemenin oldukça büyük miktarının MgO'e dönüştüğü tespit edilmiştir. 730° C'da kalsine edilen magnezit yüzey alanı 58.3 m²/gr değerine dolayısı ile yüksek iç yüzey enerjisi ve absorblama gücüne sahip olmaktadır [12,24].

(750-1050)°C sıcaklık aralığında; 800° C'da MgO tanelerinin adhezyona uğraması ile agregasyonun hızla ilerlediği, porozitenin düştüğü görülür. 850° C'da yeniden kristalleşme sonucu ilk kübik periklas kristalleri belirir, 900° C'da bu gelişme devam eder ve periklas tane boyutu (0.1-0.35) µm'a ulaşır. Doğal magnezitte yeniden kristalleşme saf magnezite göre daha düşük sıcaklıklarda görülür [14]. 1050° C'da çok sayıda belirgin kübik kristallerin yapıda yer aldığı tespit edilmiştir [16].

1050° C ve üzerindeki sıcaklık aralığında; Kalsinasyon (1100-1200)°C gibi yüksek sıcaklıklarda yapıldığında fiziksel ve kimyasal olarak oldukça kararlı bir ürün olan inert magnezya elde edilir. Bu aşamada yeniden kristalleşme sonucu oluşan küçük periklas kristalleri ve tane büyümesi kolayca izlenebilir [16,17,18]. 1290° C'da yapılan kalsinasyon işlemi sonucu tane boyutu 10 µm civarındaki periklas tanelerinin yapıya hakim olduğu, densitenin arttığı tespit edilmiştir [16,18,22]. Şekil 2.22'de magnezitin kalsinasyon ürünleri görülmektedir.

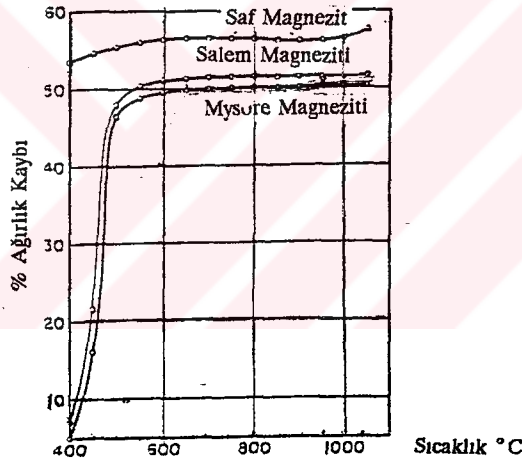


Şekil 2.22. Magnezit Kalsinasyonu Sonucu Aktif MgO (genişlemiş kafes) ve İnert MgO (normal kafes) Oluşumu [6].

2.4.3. Magnezit Kalsinasyonuna Etki Eden Faktörler

2.4.3.1. Kalsinasyon Kinetiği

Şekil 2.23’de doğal magnezit örneklerinde kalsinasyonun sıcaklığa bağlı olarak gelişimi görülmektedir. Ortak özellik %50 civarındaki ağırlık kaybının (550-650)°C’larda gerçekleşmiş olmasıdır. Ayrıca toplam empürite oranının artışına bağlı olarak kalsinasyon hızı değişmekte ve kalsinasyon eğrisi sağa doğru kaymaktadır. Örneğin; saf $MgCO_3$ düşük sıcaklıkta hızla kalsine olarak parçalanma reaksiyonu 400°C civarında tamamlamaktadır. Ancak tüm cevher magnezit örneklerinde parçalanma reaksiyonunun tamamlanması için 700°C sıcaklık yeterli olmaktadır.

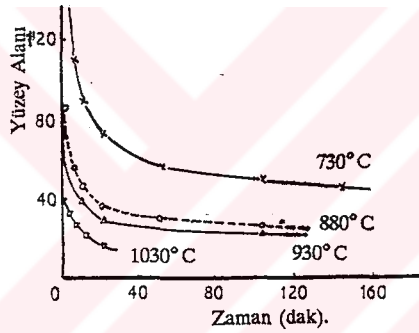


Şekil 2.23. Bazı Doğal Magnezit Örneklerinde Kalsinasyonunun Sıcaklığa Bağlı Olarak Gelişimi. (Kalsinasyon Süresi 15 saat). [14].

Nan (44-75) μm tane boyut aralığına sahip magnezit tozları ile 880°C sabit sıcaklıkta yaptığı kalsinasyon işleminin zamana bağlı olarak üç aşamada gerçekleştiğini tespit etmiştir [24]. (1.5-3.0) dakikalar arasındaki birinci aşamada magnezit tozların boyut küçülmesine bağlı olarak porozite miktarında önemli azalmalar görülmektedir. Bu kısa period içinde MgO kristallerinin belli bir düzene girmesi en önemli gelişmedir. (3-20) dakikalar arasındaki ikinci aşamada magnezit tozların küçülme hızı ve por hacmi ile agregaların poroziteleri de bir

miktar farklılaşmakta, çok küçük boyutlu porlar ani olarak büyümektedir. Bu aşamada buharlaşma-yoğuşma ve yüzey difüzyonu mekanizmaları aktif rol almaktadır. (20-50) dakikalar arasındaki üçüncü aşamada ise, magnezit agregaların boyut küçülmesi ile orantılı olarak toplam por hacmi giderek azalmaya devam etmektedir. Hacim difüzyonu ve tane sınırı difüzyonunun bu aşamada etkili olduğu kabul edilmektedir.

Yüzey alanının kalsinasyon sıcaklık ve süresine bağlı olarak değişiminin incelendiği çalışmalarda; Kalsinasyonun ilk 20 dakikalık zaman aralığında, yüzey alanında süratli bir azalma görülmüş, ancak kalsinasyon süresinin artışı ile bu azalma miktarının belli bir dengeye ulaştığı saptanmıştır (Şekil 2.24).



Şekil 2.24. Kalsinasyon Sıcaklığına ve Süresine Bağlı Olarak Magnezit Yüzey Alanı Değişimi [24].

Şekillendirme basıncının artması sonucu malzemenin yoğunluğu artmakta, ikincil por oranı düşmektedir. 1030°C ve 730°C'larda yapılan kalsinasyonlarda, aynı şekillendirme basınçları ile elde edilen numunelerde, 730°C'da kalsine edilen MgO agregaların, bu sıcaklıkta daha gevrek olup kolayca parçalanarak, ikincil porları doldurduğu, sıkıştırılabilme özelliğinin bu nedenle arttığı ve dolayısıyla yoğunluğunun en yüksek değerde olduğu saptanmıştır. [24].

Başlangıç malzemesi olarak $Mg(OH)_2$ 'in alındığı su buharı bulunan ortamlarda yapılan araştırma sonuçlarına göre, MgO tane büyüme kinetiği (450-800)°C lar arasında ve 700 A° tane boyutuna kadar;

$$G^n = kt = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) t \quad (2.37)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir [19,37]. Burada;

G = t anında kristal boyutu, n = Sabit (5-7), E = Aktivasyon enerjisi,

R = Boltzmann Sabiti, T = Kalsinasyon sıcaklığı, t = Kalsinasyon süresidir.

700 A° tane boyutu üzerinde tane büyüme mekanizması değişmekte, kristal büyüme kinetiği tane sınırlarının hareket hızı ile orantılı olarak değişmekte ve

$$\frac{dG}{dt} = M_b \left(\frac{A}{G} - C \right) \quad (2.38)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir [19]. Burada;

A ve c = sabit, M_b = Tane Sınırlarının Mobilitesini (Belli sıcaklık ve empürite oranları için sabit) göstermektedir.

MgO'nun 1200° C'in altında tane büyüme aktivasyon enerjisi (110-130) kJ/mol = (26-31) kcal/mol, 1200° C'in üzerinde 335 kJ/mol (79 kcal/mol) olarak bulunmuş olup, bu değer Mg^{+2} iyonlarının MgO içindeki difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisine eşittir [19].

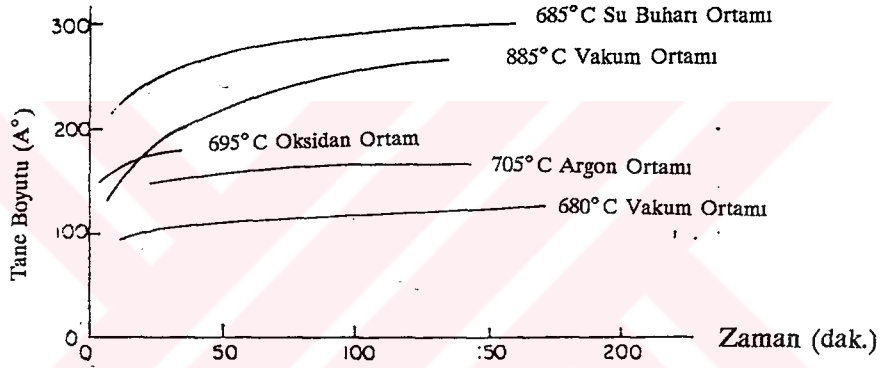
2.4.3.2. Empüritelerin Etkisi

MgCO₃ kalsinasyonunda MgO tanelerinin büyüme hızı, MgO kristal konsantrasyonuna ve empürite atomlarına önemli ölçüde bağlıdır [19]. Doğal magnezit kalsinasyonu (parçalanma), saf magnezite göre yüksek sıcaklıklarda, örneğin 650° C'de başlar. İlk periklas kristallerinin tespiti, doğal magnezitin empürite olarak içerdiği Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO ve SiO₂ gibi oksitlerin varlığı nedeniyle 1000° C'dan önce pek mümkün olamaz [14]. Toplam empürite oranı arttıkça magnezit cevherleri daha yüksek sıcaklıklarda kalsine olmakta,

kalsinasyon eğrisi sağa doğru kaymaktadır. Şekil 2.23'de görülen Salem magneziti %0.85, Mysore magneziti %1.44 toplam empürite içermektedir.

2.4.3.3. Ortamın Etkisi

Magnezit kalsinasyonunda ortamın etkisi önemlidir. Amonyak ve su buharı bulunan ortamlarda, yüzey difüzyonunun artması sonucu MgO kristallerinin büyüme ve aglomerasyonu artmakta, dolayısı ile kalsinasyon çok daha hızlı gelişmektedir [16]. Şekil 2.25'de başlangıç hammaddesi $Mg(OH)_2$ olan MgO'nin değişik ortamlarda tane büyüme hızları görülmektedir.



Şekil 2.25. Değişik Ortamlarda MgO Tane Büyüme Hızları [37].

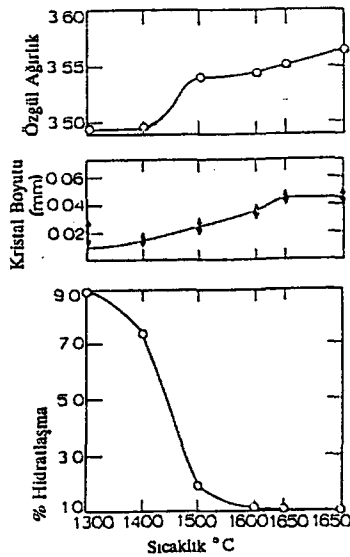
MgO tane büyüme hızı Şekil 2.25'de görüldüğü gibi, su buharı bulunan ortamlarda vakum ortamına oranla (2-3) kat daha yüksek olmaktadır [19]. Argon ve normal oksidan atmosfer ortamlarında ise ara değerlerdedir. Su buharı MgO tanelerinde yüzey difüzyonunu hızlandırarak tane sınırlarının mobilitesini arttırmakta ve dolayısıyla tane büyümesine etki etmektedir [37].

(2.37) eşitliğinde n değeri, $(435-790)^\circ\text{C}$ 'lar arasında su buharı içeren ortamlarda ~ 7 dir ve değişmez. Dolayısıyla MgO tane büyümesini tek bir mekanizmanın (yüzey difüzyonu) kontrol ettiği söylenebilir. Ancak vakum ortamında sıcaklık artışına paralel olarak $(680-985)^\circ\text{C}$ 'larda n değeri 8.5 dan 3.7'e kadar değişmektedir. $Mg(OH)_2$ 'in başlangıç hammaddesi olduğu sonuçlara göre; Su buharı ortamında kontrol mekanizması tek olmasına karşın, vakum ortamında

kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak kontrol mekanizması değişmekte, düşük sıcaklıklarda yüzey difüzyonu, yüksek sıcaklıklarda hacim difüzyonu etkili olmaktadır [37]. Su buharı içeren ortamlarda, boyut dağılımı (70-400) Å° civarındaki MgO tane büyüme aktivasyon enerjisi 31 ± 3 kcal/mol olarak bulunmuş olup, bu değer MgO içinde Mg^{+2} nin hacim difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisi (79 kcal/mol) ve O^{-2} nin hacim difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisi (62.4 kcal/mol) veya MgO'ın yüzey difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisi (90 kcal/mol) den çok daha düşük değerdedir. Bu durumda MgO tane büyümesini kontrol eden mekanizma sadece yüzey difüzyonu olmayıp, su buharı kısmi basıncı da etkin rol oynamaktadır [37].

2.5. Sinter Magnezit (İnert Magnezya)

Magnezitin 1200°C ve üzerindeki sıcaklıklarda pişirilmesi sonucu oluşan ürüne "sinter magnezit" adı verilir. Sinter magnezit (1100-1200)° C'larda yeniden kristalleşme sonucu oluşan (0.1-0.35) μm tane boyutundaki ince periklas kübik kristallerinin, irileşip (50-100) μm boyuta ulaşması, özgül ağırlık artışı ile beraber tüm yapıya hakim olması sonucu elde edilir [14,19]. Sinter magnezitin fiziksel özelliklerinde sıcaklığa bağlı bazı değişimler Şekil 2.26'da görülmektedir.



Şekil 2.26. Sinter Magnezitin Özelliklerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi [67].

MgO (periklas) özgül ağırlığı $(3.54-3.60) \text{ gr/cm}^3$, sertliği Mohs skalasına göre 6 olan yoğun bir malzemedir [17,18]. Saf MgO'nin (periklas) ergime noktası 2825°C olarak tespit edilmiştir [72].

2.5.1. Sıkıştırılmış Magnezyanın Sinterleme Aşamaları

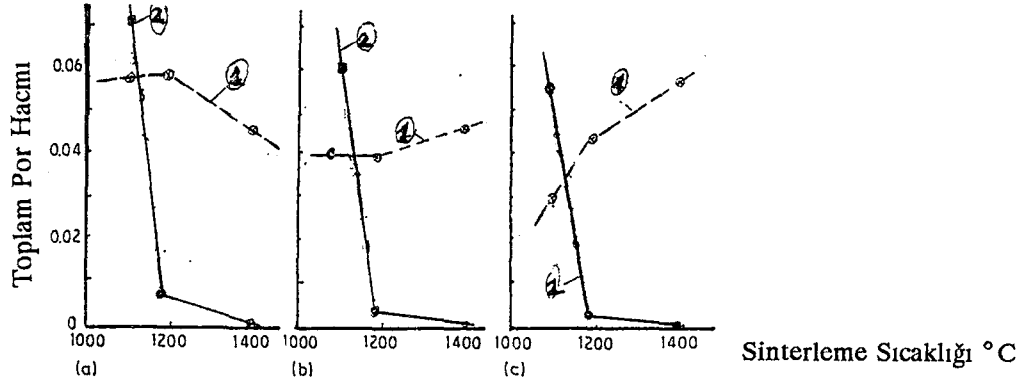
Sinterleme işlemi mikroyapı ve tane boyutu ilişkisi göz önüne alınarak üç aşamada gerçekleşir. İlk aşamada $(0.1-0.35) \mu\text{m}$ periklas başlangıç tane boyutunda değişme olmamasına karşın, porlar şekil değişikliğine uğrayarak boyutları küçülür ve yuvarlak şekil alırlar. Relatif densitenin $(0.7-0.8)$ olduğu ara aşamada tane büyümesi yavaş gelişir, porların bir kısmı kaybolurken diğerleri biraraya gelerek büyürler. Son aşamada ise ani tane büyümesi sonucu, porlar bölünerek izole halde yapı içerisinde yer alırlar ve densifikasyon artar [31,73].

2.5.2. Magnezyanın Sinterlenmesine Etki Eden Faktörler

2.5.2.1. Sinterlenme Kinetiği

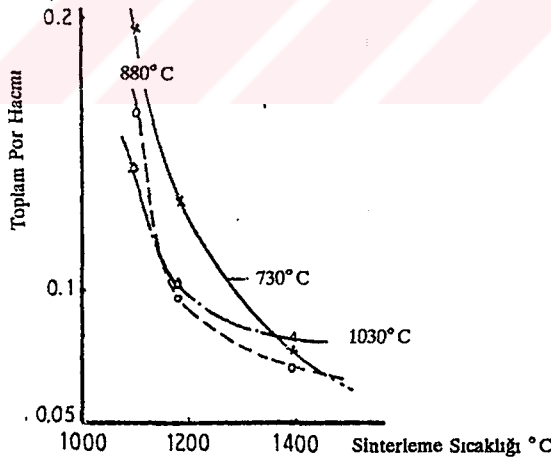
NAN tarafından yapılan araştırmalarda, $(44-75) \mu\text{m}$ tane boyutunda ve $(0.1-1.0) \text{ kg/mm}^2$ basınçlarda şekillendirilmiş kalsine magnezit numuneler $(1100-1400)^\circ \text{C}$ lar arasında $(25-150)$ dakikalık sinterleme işlemine tabi tutulmuştur [24]. Deneyler sonucunda, agregalar içerisinde yer alan porlar ilk 20 dakika içerisinde ani olarak küçülürken, büyük porlar $(0.4-0.6) \mu\text{m}$ boyutlarına ulaşmakta, bütün bu değişimler doğrudan magnezit kalsinasyonunun yapıldığı sıcaklığa bağlı olarak gelişmektedir. Şekil 2.27'de görüldüğü gibi sinterleme sıcaklık artışına bağlı olarak, 730°C 'da kalsine edilen magnezitlerde büyük porların oranı azalırken, 880°C ve 1030°C 'larda kalsine edilen magnezitlerde büyük porların oranı artmaktadır. Dolayısıyla en yüksek densiteye sahip magnezit, 730°C 'da kalsine olan, $50.30 \text{ m}^2/\text{gr}$ yüzey alanına sahip malzemeden elde edilmekte, şekillendirme

basıncı altında ufalanarak porların dağılım ve koordinasyon sayısını değiştirerek sonuçta agregaların kolayca sinterlenmesine neden olmaktadır.



Şekil 2.27. Değişik Boyutlu Por Hacimlerinin Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Değişimi. Kalsinasyon sıcaklıkları a. 730°C, b. 880°C, c. 1030°C. (1) Büyük porlar, (2) Mikroporlar. (Sinterleme süresi 60 dakikadır) [24].

Por hacim değişimini sağlayan diğer neden ise, MgO tanelerinin farklı sıcaklıklarda farklı sinterlenebilirliği ile, agregalarda değişik düzenlenme ve boyut küçülmelerinin oluşması sayılabilir [24]. Farklı sıcaklıklarda kalsine numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı por hacim değişimleri Şekil 2.28'de görülmektedir.



Şekil 2.28. Değişik Sıcaklıklarda Kalsine Edilmiş Numunelerin Sinterlenme Sıcaklığına Bağlı Por Hacim Değişimleri [24].

Sinterlenme sırasında gelişen tane büyümesi olayı boşluk koordinasyon sayısının da düşmesine yardımcı olmaktadır. Bu nedenle sinterlenme kinetiğinin tane büyüme kinetiği ile kontrol edildiği sonucuna varılmaktadır [23].

Tane boyut dağılımı ve tane büyüme kontrolü için yapılan deneylerde, 1200°C da 2 saat ön sinterleme yapılan numuneler (1500-1600)°C'larda (0.25-8.0) saat sinterlenerek, sonuçta sinterleme süresi ile ortalama tane çapı arasında;

$$d^2 = kt \quad (2.39)$$

bağıntı elde edilmiştir [24,74]. Burada;

d (cm) (Ortalama tane çapı), t(sn) (Sinterleme süresi), R (1.987 kcal/mol) (Gaz

Sabiti), T (°K) (Sinterleme sıcaklığı), $k = 9,24 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{70,9}{RT}\right)$ dır.

2.5.2.2. Empüritelerin Etkisi

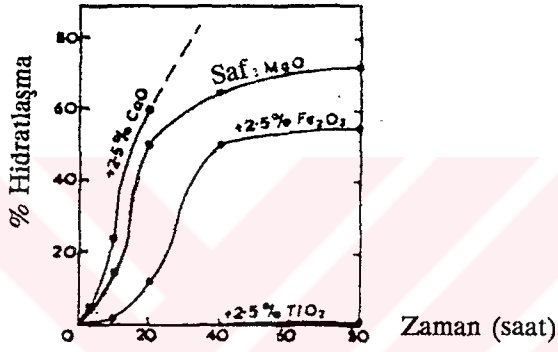
Magnezitin sinterlenmesi sırasında, içerdği empürite elemanlarına bağlı olarak, oluşabilecek başlıca silikat ve ferritler Tablo 2.5'de gösterilmiştir.

Tablo 2.5. Magnezitin Oksidan Ortamda Sinterlenmesi Sırasında Oluşabilecek Bileşikler [15].

Bileşikler		Ergime Sıcaklığı(°C)
Periklas	MgO	2800
Magnezyum ferrit	MgO.Fe ₂ O ₃	1750
Spinel	MgO.Al ₂ O ₃	2135
Forsterit	2MgO.SiO ₂	1890
Montisellit	CaO.MgO.SiO ₂	1495
Mervinit	3CaO.MgO.2SiO ₂	1575
Dikalsiyum silikat	2CaO.SiO ₂	2130
Trikalsiyum silikat	3CaO.SiO ₂	1900
Dikalsiyum ferrit	2CaO.Fe ₂ O ₃	1435

Magnezitin sinterlenmesi sırasında bileşiklerin oluşumunda en önemli kriter (CaO/SiO_2) oranıdır. Bu değer 2'den büyük olduğunda Fe_2O_3 'ün tamamı CaO ile düşük ergime sıcaklığına sahip ($2\text{CaO.Fe}_2\text{O}_3$) oluşturur. 2'ye eşit olduğunda ($\text{MgO} - 2\text{CaO.SiO}_2 - \text{MgO.Fe}_2\text{O}_3$ bileşikleri), 2'den küçük olduğunda ise SiO_2 ve CaO 'in hammadde içerisindeki dağılımına bağlı olarak (2MgO.SiO_2), (CaO.MgO.SiO_2), (3CaO.MgO.2SiO_2) ve ($\text{MgO.Fe}_2\text{O}_3$) bileşikleri oluşur [15,35].

Magnezitin içerdiği değişik oksitler hidratlaşma direncini de önemli oranlarda etkilemektedir (Şekil 2.29).



Şekil 2.29. Bazı Empürite Oksitlerin Sinter Magnezitin Hidratlaşma Direncine Etkisi [31].

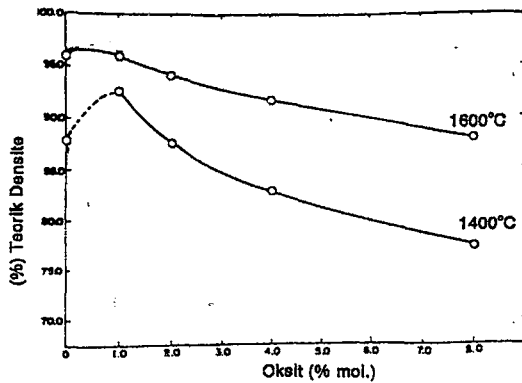
Magnezitin doğal yapısı (kristalin veya kriptokristalin yapıya sahip olması), empürite oksitlerin yer alacağı bölgeleri etkilemektedir. Tablo 2.6'da kristalin Almora magneziti ile kriptokristalen Salem magnezitinde empürite elementlerin fazlara dağılımı görülmektedir.

Tablo 2.6. Almora (Kristalen) ve Salem (Kriptokristalen) Magnezitinde Elementlerin Faz Bölgelerinde Dağılımı [34].

Magnezit Cinsi	Faz Bölgesi	% Element					
		Mg	Fe	Ca	Si	Ti	Al
Almora (Kristalin)	Tane İçi	(76)	(89)	(1)	(1)	(33)	(85)
	Tane Sınırı	(24)	(11)	(99)	(99)	(67)	(15)
Salem (Kriptokristalen)	Tane İçi	(70)	(78)	(1)	(1)	(4)	(56)
	Tane Sınırı	(30)	(22)	(99)	(99)	(96)	(44)

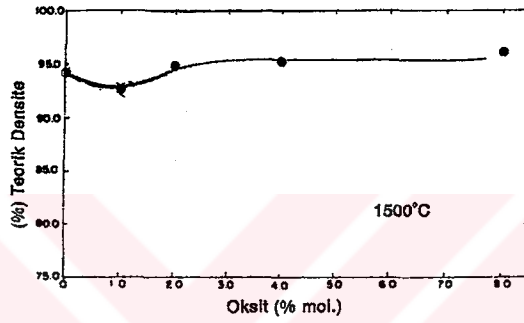
Empürite oksitlerin sinterlenme ve periklas tane büyümesine etkileri, bu oksitlerin iyonik çaplarına, valans değerlerine, ortam sıcaklığına ve % mol oranlarına bağlı olarak değişmektedir. Magnezit içerisinde sıkça rastlanan başlıca oksitlerin etkileri şöyle sıralanabilir:

(1). SiO_2 : $0.42 \text{ \AA}$ yarıçapa sahip Si^{+4} iyonları, Mg^{+2} iyonları ile kolayca yer değiştirebilmesine karşın, MgO kristal kafesinde önemli şekil değişiklikleri oluşturmaktadır. İki iyon arasındaki elektropozitif farklılık ve yüksek sıcaklıklarda SiO_2 çözünürlüğünün giderek azalması, katı eriyik oluşumunu ancak düşük sıcaklık ve çok düşük SiO_2 oranlarında gerçekleştirir. 900°C 'da MgO içerisinde SiO_2 'nin çözünme limiti (%0.02 ağırlık) olarak tespit edilmiştir, ancak bu oran dahi MgO kafesinde çok önemli kristal hataları oluşturmaktadır. MgO kafesinde Si^{+4} iyonlarının Mg^{+2} iyonları ile yer değiştirmesi halinde malzeme katyonca fakirleşmekte, MgO sinterlenmesinde hız kontrol eden mekanizmanın O^{2-} iyonlarının taşınımı olması nedeniyle, katyon azalması tane büyümesi/sinterlemeyi geciktirici rol oynamaktadır [74]. SiO_2 'nin çözünürlük oranı (%0.3 ağırlık) üzerinde olduğu durumlarda büzülmeyi (sinterlenme sonucu hacimce küçülme) yavaşlatıcı rol oynadığı, bu değer in altında ise kısmen arttırdığı tespit edilmiştir [19,32,75]. Bu beklenmedik sonuçlar, Si^{+4} iyonlarının MgO kristal kafesinde arayer katyonları olarak yer aldığını ve şekil değişimine uğramış katyonca zengin MgO kristal kafesleri oluşturduğunu göstermektedir [21,31,32]. Şekil 2.30'da SiO_2 ilavesinin MgO sinterlenmesine etkisi görülmektedir.



Şekil 2.30. MgO Sinterlenmesinde SiO_2 Miktarının Etkisi [32].

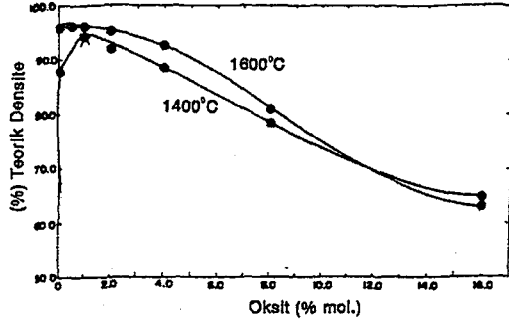
(2). **CaO**: $0.99 A^\circ$ iyonik yarıçapa sahip Ca^{+2} iyonları, $0.66 A^\circ$ iyonik yarıçaplı Mg^{+2} ile yer değişebilmesine karşın, MgO kristal kafesinde çok önemli şekil değişimleri oluşturur. CaO'in MgO ile katı eriyik oluşturabilme limiti sıcaklığa bağlı olarak artar, $900^\circ C$ için bu değer ($< \%0.5$ ağırlık) olarak tespit edilmiştir. Sinterlenme sıcaklıklarında katı eriyik oluşturma sınırlarının altındaki değerlerde tane sınırlarında çökerek tane büyüme kinetiğini etkilediği, daha üst değerlerde ise densifikasyonu arttırdığı bilinmektedir [19,75,76]. Şekil 2.31'de CaO ilavesinin MgO sinterlenmesine etkisi görülmektedir.



Şekil 2.31. MgO Sinterlenmesinde CaO Miktarının Etkisi [32].

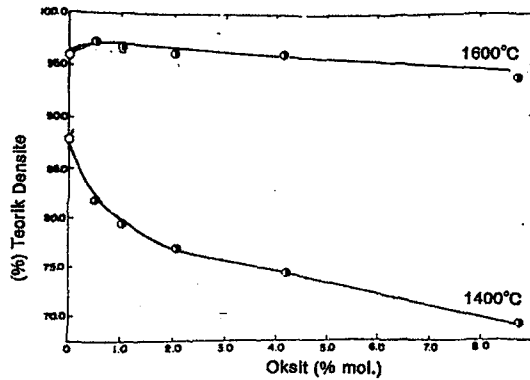
(3). **FeO - Fe₂O₃**: $0.74 A^\circ$ iyonik çapa sahip Fe^{+2} iyonu boşluk konsantrasyonunu etkilemeksizin Mg^{+2} iyonları ile izomorfik yer değişimleri yapar, ancak sıcaklık ve oksijen basıncının arttığı durumlarda Fe^{+3} iyonları, O^{2-} arayer iyonlarının artmasına ve malzemede bir tür kation boşlukları oluşmasına neden olur [19]. MgO tek kristaline Fe^{+2} difüzyonu sonucu hacimca büyüme görülmesine rağmen, karşı yönde Mg^{+2} difüzyonu oluşmamakta, oksitlenme aşamasında veya oksit yapısında değişim görülmemektedir [33]. FeO, MgO içerisinde tam olarak çözünebildiği halde Fe_2O_3 $1000^\circ C$ 'in altında MgO ile katı eriyik oluşturduğu tespit edilmemiştir. Normal atmosferde MgO içerisinde Fe_2O_3 çözünürlüğü $1200^\circ C$ 'da (%10 ağırlık) ve $1400^\circ C$ 'da (%35 ağırlık) olarak bulunmuştur [19]. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak magnezyum ferrit ergiyerek, periklas ile değişik konsantrasyonlarda katı eriyik oluşturur [77]. Fe-iyonları periklas taneleri içine difüze olup katı eriyik oluştururken, ince inküzyonlar geliştirerek kristal yapısını bozar ve kristal iç enerjisini arttırırlar. Bu olay

periklas tane büyümesini sağlamakta, yeniden kristalleşme yeteneğini arttırarak sinterlenmesini kolaylaştırmaktadır [34,78]. $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ dönüşümü sırasında elektriksel dengeyi sağlayan yüksek O^{2-} iyon yoğunluğu, Fe-bileşiklerinin çok düşük oranlarda bile MgO kristal büyüme hızını arttırmasına sebep olmaktadır [19]. Şekil 2.32'de MgO sinterlenmesinde FeO etkisi görülmektedir.



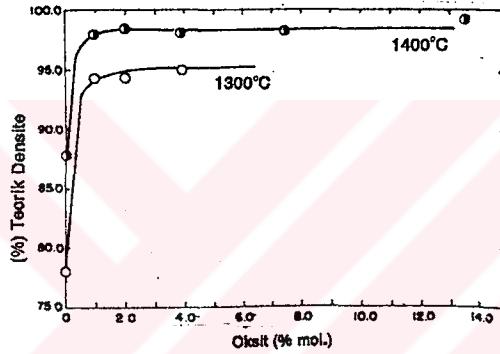
Şekil 2.32. MgO Sinterlenmesinde FeO Miktarının Etkisi [18].

(4). Al_2O_3 : Alüminyum oksit bilhassa yüksek sinterleme sıcaklıklarında periklas taneleri içinde yer alarak tane büyümesini, dolayısı ile sinterlenme hızını arttırmaktadır [33,34] (Şekil.2.33). Tüm sinterlenme sıcaklıklarında MgO içerisinde Al_2O_3 çözünmesi, Fe_2O_3 'e kıyasla çok düşüktür ancak çözünme limitine hızla ulaşılır ve $(\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3)$ spinel fazı oluşur. MgO tane sınırlarında çökelen, ergime noktası 2135°C olan spinel faz, tane sınırlarının hareketini engelleyerek sinterlenmeyi geciktirici rol oynar [19,79]. Al_2O_3 'ün olumlu etkisi, empürite oksitlerle düşük ergime sıcaklığına sahip fazlar oluşturmaktır. Tane sınırlarında çökelen bu oluşumlar sıvı faz oluşturarak sinterlenmeyi hızlandırırlar [32].



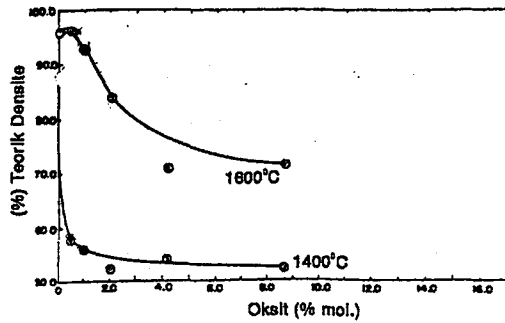
Şekil 2.33. MgO Sinterlenmesinde Al_2O_3 Miktarının Etkisi [32].

(5). **TiO₂**: %0.01-2.0 gibi düşük oranlarda ortama katılan titanyum dioksit sinterleme sıcaklığını düşürerek densiteyi önemli oranda arttırmakta, tane sınırlarında olduğu kadar periklas tane içerisinde de yer alarak, tane boyutu büyümesinde etkili olabilmektedir [31,34] (Şekil 2.34). O²⁻ iyonlarının yüksek şarjlı Ti⁺⁴ iyonlarına yönelmesi ile elektrostatik enerji artar ve MgO kristaline katyonların girebilmesini sağlayan ekstra boşluklar oluşur [19]. TiO₂ oluşturduğu boşluk mekanizması nedeniyle periklas tane büyümesini arttırmasına ve sinterlenmeyi sağlamasına rağmen genelde tane sınırlarında yer alır. Periklas tane büyümesi ve porların kaybolması sonucu oluşan densifikasyon, sıvı faz oluşumu ve karşılıklı gelişen bazı difüzyon mekanizmaları ile kontrol edilebilmektedir [34].



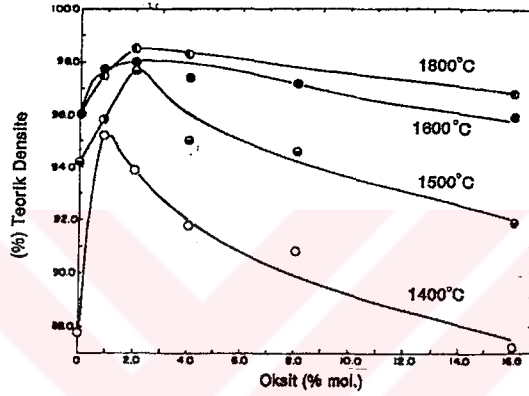
Şekil 2.34. MgO Sinterlenmesinde TiO₂ Miktarının Etkisi [32].

(6). **Cr₂O₃**: %0.1 krom oksit sinterlenmeyi kolaylaştırmasına karşın, yüksek oranlarda kullanıldığında spinel yapısı oluşturarak sinterlenmeyi olumsuz yönde etkilemektedir (Şekil 2.35). Genel olarak krom iyonu değerliği ortamın oksijen basıncı ve sıcaklığına bağlı olarak değiştiğinden krom oksit, MgO sinterlenmesinde oksidan atmosferde olumsuz, vakum ortamında ise olumlu etki etmektedir [19].



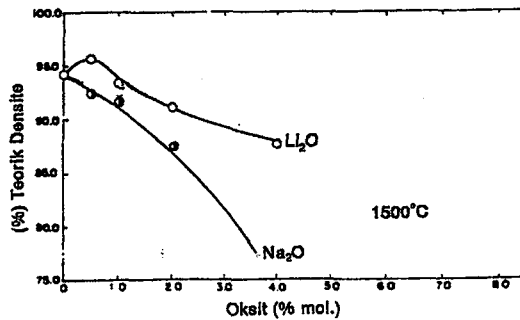
Şekil 2.35. MgO Sinterlenmesinde Cr₂O₃ Miktarının Etkisi [32].

(7). ZrO_2 : O^{2-} iyonlarının yüksek şarjlı Zr^{+4} iyonlarına yönelmesi ile elektrostatik enerji artmakta, MgO kristalinde büyük katyon boşlukları oluşmakta, bu durum O^{2-} iyonlarının hareketliliğini arttırarak sinterlenmeyi hızlandırmaktadır. Ancak bu olay zirkonun yaş kimyasal metodlarla homojen olarak MgO ortamına (%0.21 ağı) oranına kadar ve dağıtılması sağlanarak gerçekleştirilmektedir. Yüksek oranlarda kullanıldığında ters etki yaparak mukavemet değerini azaltıcı rol oynamaktadır [14,32]. Şekil 2.36'da zirkon ilavesinin MgO sinterlenmesindeki etkisi görülmektedir.



Şekil 2.36. MgO Sinterlenmesinde ZrO_2 Miktarının Etkisi [32].

(8). Li_2O , Na_2O ve K_2O : %1 oranına kadar olan ilavelerde, lityum katı eriyik sonucu anyon boşluğu oluşturarak difüzyonu artırıp, dolayısı ile sinterlenmeyi olumlu etkilemektedir [32,75,80]. Na^{+1} ve K^{+1} iyon boyutlarının büyük olması nedeniyle MgO ile katı eriyik yapamazlar. MgO sinterlenmesinde tane büyüme hızını etkileyerek densifikasyonu geciktirirler [19]. Şekil 2.37'de MgO sinterlenmesinde Li_2O ve Na_2O ilavesinin etkileri görülmektedir [32].



Şekil 2.37. MgO Sinterlenmesinde Li_2O ve Na_2O Miktarının Etkisi [32].

Empürite oksitlerin sinterlenme ve tane büyümesine olan etkileri Tablo 2.7'de toplu olarak gösterilmiştir. MgO'in densifikasyonuna olumlu etki (+), olumsuz etki (-) ve miktara bağlı etki (+)(-) olarak gösterilmiştir.

Tablo. 2.7. Metal Oksit Empüritelerin MgO Densifikasyonuna Etkisi [19].

- (a). Tablodaki oksitler valans değerine göre dizilmiştir.
 (b). Tablodaki oksitler iyonik yarıçapa göre dizilmiştir.
 (l) Sınırlı eriyik, (e) Sınırsız eriyik olarak gösterilmiştir.

Empürite	Valans	Katı Eriyik	İyonik Y.çap (Å)	Sinterleme Sıcaklığı °C				
				1225 1720	1300	1300 1500	1500 1600	1700 1800
MgO	+2		0.66					
Li ₂ O	+1	l(?)	0.68	+	+			+(-)
Na ₂ O	+1		0.97	-				
CuO	+2		0.72	+				
BeO	+2	e	0.35		+		+	
CaO	+2	l	0.99	-		+		-
BaO	+2		1.34	-				
CdO	+2		0.97					-
ZnO	+2		0.74				+	-
FeO	+2	e	0.74	+				+
NiO	+2	e	0.69		+			-
CoO	+2	e	0.72					-
PbO	+2		1.20					-
B ₂ O ₃	+3		0.23		+			
Al ₂ O ₃	+3	l	0.51	+(-)	+	+		-
Fe ₂ O ₃	+3	l	0.64	+	+	+		+
Cr ₂ O ₃	+3	e	0.63	+(-)	+			-
Mn ₂ O ₃	+3	e	0.66					
SiO ₂	+4	l	0.42	+(-)	+(-)	+		+(-)
TiO ₂	+4	l	0.68	+	+	+		+
ZrO ₂	+4	l	0.79	+				+
MnO ₂	+4	l	0.60	+				+
V ₂ O ₅	+5	l	0.39	+			+	+

(a)

Empürite Oksit	Valans	Katı Eriyik	İyonik Y.çap (Å)	Sinterleme Sıcaklığı °C				
				1225 1720	1300	1300 1500	1500 1600	1700 1800
B ₂ O ₃	+3		0.23		+		-	
BeO	+2	e	0.35		+		+	
SiO ₂	+4	l	0.42	+(-)	+(-)	+		+(-)
Al ₂ O ₃	+3	l	0.51	+(-)	+	+		-
V ₂ O ₅	+5	l	0.39	+			+	+
MnO ₂	+4	e	0.66	+				+
Cr ₂ O ₃	+3	e	0.63	+(-)	+			-
Fe ₂ O ₃	+3	l	0.64	+	+	+		+
MgO	+2		0.66					
Mn ₂ O ₃	+3	e	0.66					
Li ₂ O	+1	l(?)	0.68	+				+(-)
TiO ₂	+4	l	0.68	+	+	+		+
NiO	+2	e	0.69		+			-
CoO	+2	e	0.72					-
CuO	+2		0.72	+				
FeO	+2	e	0.74	+				+
ZnO	+2		0.74				+	-
ZrO ₂	+4	l	0.79	+				+
CdO	+2		0.97					-
Na ₂ O	+1		0.97	-				
CaO	+2	l	0.99	-		+		-
PbO	+2		1.20					-
BaO	+2		1.34	-				

(b)

Tablo 2.7a'da görüldüğü gibi, empürite oksitler valans değerlerine göre dizilmiştir. Sinterleme sıcaklığının yüksek olduğu ortamlarda empürite oksitler densifikasyonu olumsuz etkilemektedir. Ancak valans değerleri arttıkça katyon boşlukları oluşturarak, sınırlı katı eriyikler halinde sinterlenmeyi olumlu geliştirebilmektedirler. Tablo 2.7b'de empürite oksitler iyonik yarıçaplarına göre dizilmiştir. İyonik yarıçapı MgO'e yakın empürite oksitler sınırsız katı eriyikler oluşturabilmektedir. Çok büyük iyonik yarıçaplı oksitler MgO ile katı eriyik oluşturma imkanına sahip değildir.

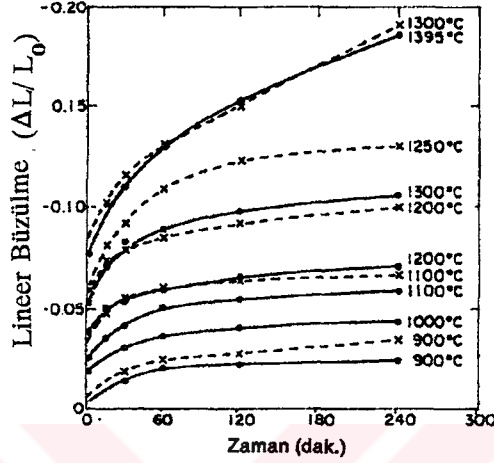
Özetlemek gerekirse; MgO tane büyümesini olumlu yönde etkileyen empürite elementleri Fe^{+2} , Fe^{+3} , Si^{+4} , Cl^- , Li^+ , Mn^{+3} , Mn^{+4} , kısmen etkileyen B^{+3} , V^{+5} , Zr^{+4} ve Ti^{+4} olarak bulunmuştur. Ca^{+2} , Cr^{+3} , F^- ve Al^{+3} sinterlenmeyi önemli oranda etkilemeyen empüriteler olup, Na^+ , K^+ , SO_3^{-2} , NO_3^- ve NO_2^- olumsuz yönde etkileyen elementleridir [19].

2.5.2.3. Sinterleme Ortamının Etkisi

Sinterleme işleminin yapıldığı ortamın oluşabilecek bileşiklere büyük etkisi vardır. Sinterleme oksidan ortamda yapılıyorsa Fe^{+3} değerli oksitler magnezioferrit ve dikalsiyum ferrit oluşturur. Ortam redükleyici ise Fe^{+2} değerli oksitler katı eriyik yaparak, periklas taneleri içinde yer alırlar [35].

Sinterleme ortamında bulunan su buhar basıncı yüzey difüzyonunu hızlandırarak MgO'in tane büyüme hızını ve dolayısı ile densifikasyonu ortam sıcaklığının artışına bağlı olarak arttırır. Sinterlenmenin ilk aşamasında, MgO'in normal ve su buharı içeren ortamlarda aktivasyon enerjisi sırası ile 112 kcal/mol (oksijenin hacim difüzyonu için) ve 50 kcal/mol (tane sınır difüzyonu için) olarak tespit edilmiştir [73]. Ortamda bulunan su buharı sinterlenme başlangıç izotermal büzülme hızını arttırmaktadır. Yapılan çalışmalarda buhar basınçlı ortamlarda yüzey difüzyonu hacim difüzyonuna göre ağırlıklı kontrol mekanizması oluşturmakta, buhar basıncının 0'dan 1 atmosfere çıkması ile difüzyon katsayısı 1000 kat artmaktadır. Su buharı içeren ortamlarda sinterleme aktivasyon enerjisi <5 mmHg için 80 kcal/mol, >5 mmHg için 48 kcal/mol olarak bulunmuştur [81]. 900°C ve 1200°C'larda kuru argon ve vakum ortamında yapılan sinterlemede önemli değişme görülememiştir. Su buharı içeren ortamdaki tane büyüme hızı vakum ortamına oranla 2-3 katı daha yüksek olmaktadır [37]. Vakum ortamında sinterlemeyi kontrol eden mekanizmalar, düşük sıcaklıklarda yüzey difüzyonu, yüksek sıcaklıklarda ise hacim difüzyonu olarak tespit edilmiştir. Yüzey difüzyonu

kuru argon ortamında sinterlenen MgO malzemede çok düşük olmasına karşın, az miktarda su buharı içeren ortamlar yüzey difüzyonunu önemli oranlarda arttırmaya yeterli olmaktadır [23]. MgO'nun sinterlenme hızının su buharı ve kuru Argon içeren ortamlarda değişimi Şekil 2.38'de görülmektedir.



Şekil 2.38. Sıkıştırılmış MgO'nun Su Buharı ve Kuru Argon İçeren Ortamlarda Büzülmenin Zamana Bağlı Değişimi [28]. (Düz çizgiler kuru argon, kesikli çizgiler (argon+nem) ortamlarıdır).

1510°C'da statik atmosfer, hareketli atmosfer ve hareketli su buharı ortamlarında yapılan sinterleme çalışmaları sonucunda, densifikasyon hareketli su buharı ortamında en hızlı oranda gelişme göstermektedir [40].

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Hammadde, Cihaz ve Aletler

3.1.1. Hammadde Etüdü

Sodur/Konya magnezit cevherinin minerolojik incelenmesi sonucu Tablo 3.1'de görülen mineraller tespit edilmiştir.

Tablo 3.1. Sodur/Konya Magnezitinde Bulunan Mineraller [82].

Karbonatlar	Silikatlar	Oksitler
Magnezit [MgCO ₃]	Kuvars [SiO ₂]	Götüt [HFeO ₂]
Kalsit [CaCO ₃]	Krisotil [Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄]	Limonit [Fe ₂ O ₃ .nH ₂ O]
Hidromagnezit [Mg ₅ (CO ₄) ₄ (OH) ₂ .4H ₂ O]	Antigorit [Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄]	Hematit [Fe ₂ O ₃]

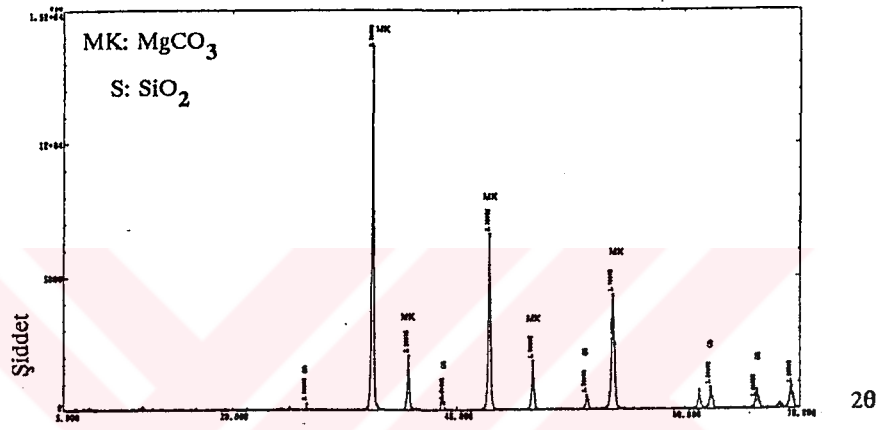
Magnezit ana mineraldir. Beyaz grimsi ve bejimsi renklidir. Mikroskopta çok ince taneli, yarı saydam kristal toplulukları biçimindedir. Dolomit, magnezit içinde dağınık serpantin biçiminde yer almaktadır. Kuvars kriptokristalen yapıda ve serpantin minerali şeklinde ana yapıda yer alır [82].

Bu çalışmada, Konya Krom Magnezit Tuğla Sanayii T.A.Ş.'de kullanılan Sodur/Konya Magnezit cevherinin, kırılıp elenmesi ile elek altında kalan ve döner fırına beslenemeyen 1mm civarındaki ince magnezit tozu hammadde olarak kullanılmıştır. Bu atık tozun kimyasal bileşimi Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Sodur/Konya Magnezit Atık Tozlarının Kimyasal Bileşimi.

MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Ateş Kaybı (%)
46.16	0.32	1.15	1.56	50.81

Sodur/Konya doğal magnezit atık tozlarının X-ışınları diyagramında esas olarak MgCO₃ pikleri ve serbest SiO₂ pikleri yer almaktadır (Şekil 3.1).

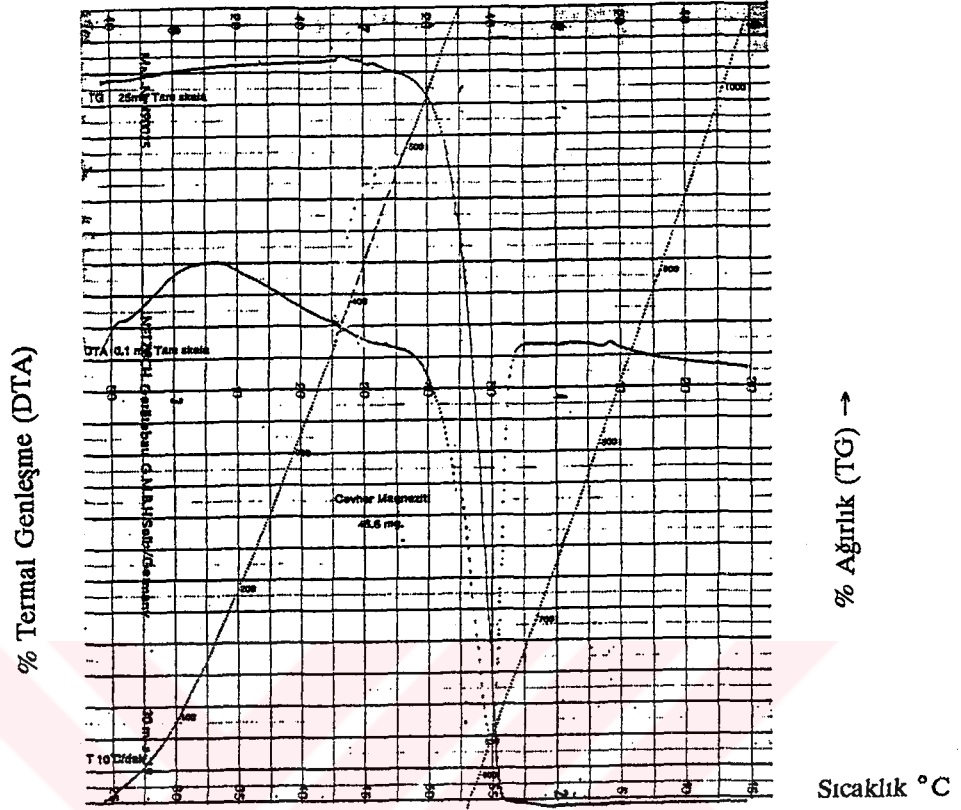


Şekil 3.1. Sodur/Konya Doğal Magnezit Atık Tozlarının X-İşınları Diyagramı.

Sodur/Konya doğal magnezit atık tozlarının bünyesinde %46.16 MgO ve %3.03 oranında empürite içerdiği tespit edilmiştir. Bu empürite oranına sahip bir magnezit cevheri olarak, atık cevher tozu oldukça temiz bir hammadde olarak kabul edilebilmektedir [3,8]. Ayrıca %3.03 empürite oranının cevher hazırlama işlemleri ile daha düşük değerlere indirilebilme olanakları da vardır.

D.T.A. ve T.G. Analizlerinde, Şekil 3.2’de görüldüğü gibi Sodur/Konya doğal magneziti standart MgCO₃ D.T.A. ve T.G. diyağramlarına uygun davranış göstermekte, 630°C’da MgCO₃’ın parçalanarak bileşenleri MgO ve CO₂’ye ayrışması sonucu endotermik pik oluşmaktadır [83]. T.G. diyagramında ise parçalanma reaksiyonuna bağlı olarak numune hızla ağırlık kaybetmekte (yaklaşık %50), daha sonra ağırlık sabitleştikten sonra eğri düz olarak devam etmektedir.

Şekil 3.2'de D.T.A. ve T.G. analizleri birbirini doğrular durumdadır.



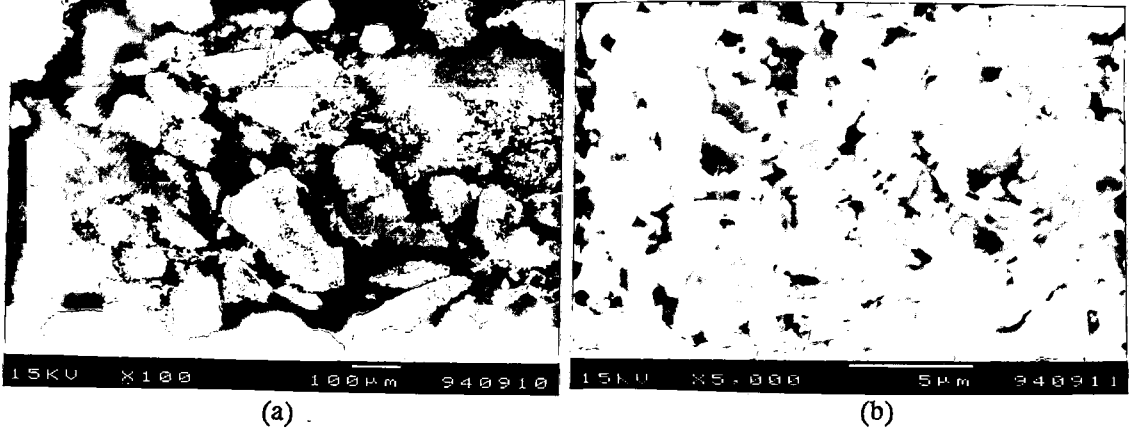
Şekil 3.2. Konya/Sodur Doğal Magnezitinin D.T.A ve T.G. Diyagramları.

Tablo 3.3'de Sodur/Konya Magnezit atık tozlarının kuru elek analizi verilmiştir.

Tablo 3.3. Sodur/Konya Magnezit Atık Tozlarının Kuru Elek Analizi.

Tane Boyutu (μm)	(%) Oranı
+ 2000	0.40
- 2000 + 1000	4.10
- 1000 + 850	7.70
- 850 + 500	29.50
- 500 + 200	29.80
- 200 + 90	13.50
- 90	15.00

Taramalı Elektron Mikroskop Analizlerinde ise Şekil 3.3'de görüldüğü gibi doğal magnezit tozları değişken şekillerdedir. İri tane iç yapısında yer alan dağınık küçük magnezit taneleri de benzer görüntüye sahiptir ancak, beraberinde tabakalaşmış bir yapı da gözlenmektedir.



Şekil 3.3. -1 mm Tane Boyutunda Doğal Magnezit Tozunun, a. Genel Görünümü, b. İri Tane İç Yapısı.

3.1.2. Cihaz ve Aletler

Sodur/Konya magnezit atık tozlarının kalsinasyon deneyleri (450-950)°C' lar arasında (30-180)dakikalık değişik sürelerde ve normal atmosfer koşulunda yapılmış numuneler daha sonra desikatörde saklanmıştır.

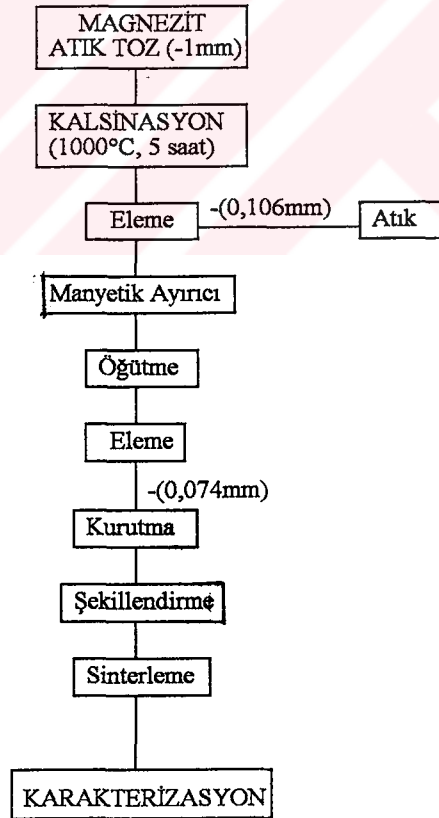
Sinterleme deney hammaddesi olan Sodur/Konya magnezit atık tozlarının kalsinasyon işlemi 1000° C'da fırında normal atmosfer koşullarında yapılmıştır. Kalsine magnezit ürün 3 Amper gücündeki laboratuvar tipi manyetik ayırıcıdan geçirilerek konsantre hale getirilip, porselen havanda öğütülerek elenmiş ve sinterleme işlemine hazırlanmak için istenilen boyuta (-74 μm) indirilmiştir. Numuneler daha sonra desikatörde saklanmıştır.

Kalsine toz hammaddenin silindirik piring kalıp içerisinde sıkıştırılıp tablet biçiminde şekillendirilme işlemi Instron Universal Test Cihazında (model 1195) yapılmış, sinterleme işlemi basınç uygulamadan kontrollü ısıtma koşullarında,

atmosferik ortamda, Netzsch laboratuvar tipi fırında gerçekleştirilmiştir. Sinterlenen ürünün X-ışınları analizlerinde Cu K α tüplü Rikagu difraktometre, optik mikroskop incelemelerinde Zeiss mikroskop, D.T.A. analizlerinde Netzsch D.T.A. cihazı, S.E.M. analizleri ve fotoğraflar Jeol 830 T Taramalı Elektron Mikroskobu, basma dayanımı (mukavemet) deneylerinde Instron Universal Test Cihazı (model 1195) kullanılmıştır.

3.2. Deneylerin Yapılışı

Sinterleme deney numunelerine uygulanan işlemler akım şeması halinde Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Başlangıç malzemesi -1 mm tane boyutuna sahip Sodor/Konya doğal magnezit atık tozlarıdır. Bu tozlar 1000°C'da 5 saat kalsine edilerek sinterleme deneylerinde kullanılan başlangıç malzemesi hazırlanmıştır.



Şekil 3.4. Sodor/Konya Atık Magnezit Tozlarına Uygulanan İşlemlerin Akım Şeması.

3.2.1. Kalsinasyon İşlemi

-1mm tane boyutuna sahip Sodor/Konya magnezit tozları, sıcaklık ve zamana bağlı mikroyapı değişimlerinin incelenmesi, buna bağlı fiziksel özelliklerin tespiti ve optimum kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi için $(450-950)^{\circ}\text{C}\pm 10$ arasında ve (30-150) dakikalık süreler arasında kalsinasyona tabi tutulmuştur.

Sinterleme deneyleri hammaddesi olan stabil kalsine magnezit eldesi için, 1 mm altı tane boyutunda Sodor/Konya atık magnezit tozu $1000^{\circ}\text{C}\pm 10$ 'da 5 saat süre ile kalsinasyona tabi tutulmuş, kalsine edilen tozlar kuru olarak elenmiştir [17]. $(+106)\ \mu\text{m}$ tane boyutundaki malzeme 3 Amper gücünde laboratuvar tipi manyetik ayırıcıdan geçirildikten sonra öğütülüp, $74\ \mu\text{m}$ (200 mesh) elekten geçirilerek konsantre atık toz elde edilmiştir. 1000°C 'da 5 saat kalsine edilmiş konsantre atık tozun kimyasal bileşimi Tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.4. 1000°C 'da 5 saat Kalsine Edilmiş Sodor/Konya Konsantre Magnezit Atık Tozlarının Kimyasal Bileşimi

MgO %	Fe_2O_3 %	CaO %	SiO_2 %
92.50	0.40	3.40	3.70

Kalsine edilen tozların bir kısmı da manyetik ayırıcıdan geçirilmeden, doğrudan $74\ \mu\text{m}$ elekten geçirilerek şekillendirilmeye tabi tutulmuş, elek altına geçen malzeme şekillendirme işlemine hazırlanmıştır.

3.2.2. Numunelerin Şekillendirilmesi

Kalsinasyon işlemi tamamlanmış ve $74\ \mu\text{m}$ elekten geçirmiş orijinal ve konsantre atık tozlar, 110°C 'da 2 saat kurutulmuş ve 2 gramlık numuneler halinde 16.5 mm çapında silindirik kalıpta tablet biçiminde şekillendirilmiştir.

Tozların kalıpta sıkıştırılma işlemi, Instron cihazında 0.1 mm/dak hızla, 14 kg/mm² ve 23 kg/mm² basınçlar 1 dakika süre ile uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Bu numunelerde başlangıç kaba porozite oranları 2 saat saf suda kaynatmak suretiyle yapılan deneyler sonucunda %35 ve %28 olarak ölçülmüştür.

3.2.3. Sinterleme İşlemi

Şekillendirilen numuneler, (1100-1550)° C±10'lar arasında 8° C/dak. pişirme hızında, 3 ve 6 saat gibi değişik sürelerde atmosferik koşullarda sinterlenmiş, numuneler fırında soğumaya bırakılmıştır.

3.2.4. Karakterizasyon Çalışmaları

D.T.A. ve T.G. ile doğal magnezit ve kalsine magnezit numuneleri incelenmiştir.

X-Işınları difraktometresi ile orijinal hammadde, kalsine ürün ve farklı sinterleme sıcaklıklarında pişirilen numuneler ayrı ayrı incelenerek oluşan fazlar tespit edilmiştir.

Sinterlenen numuneler bakalite alınıp parlatılmış, herhangi bir dağlama işlemi uygulanmadan optik mikroskopta incelenmiştir. Daha sonra bu numuneler karbon kaplanarak taramalı elektron mikroskobunda değişik büyütmelerde incelenmiştir.

3.2.5. Mekanik Testler

Farklı koşullarda sinterlenen numuneler, Instron cihazında 0.1 mm/dak. basma hızında, basma deneyine tabi tutulmuştur.

Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak tabletlerde çap ve yükseklik değerleri (± 0.01) hassasiyetle okunarak, büzülme oranları tespit edilmiştir.

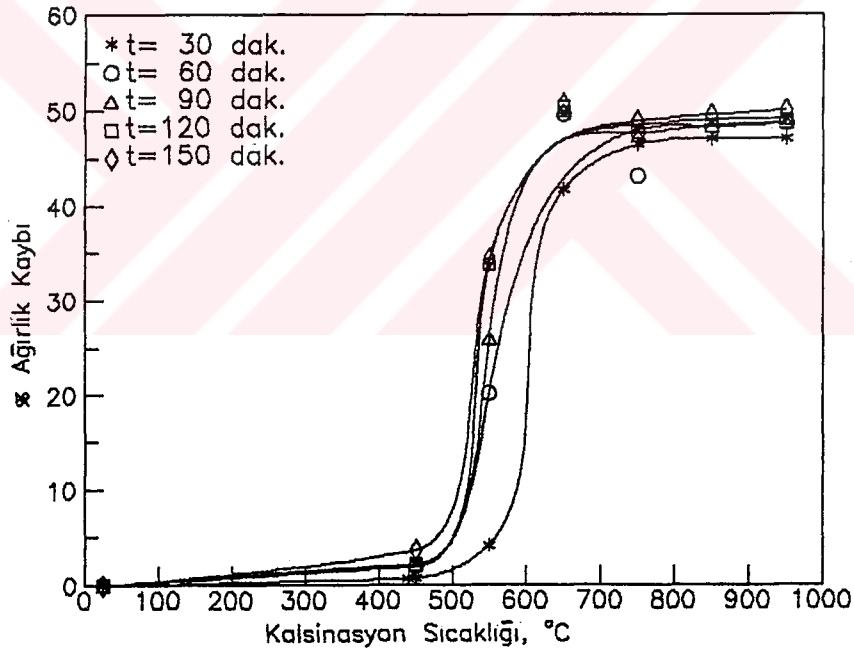
3.2.6. Hidratlaşma Testi

(1100-1450)°C ± 10 'lar arasında değişik sıcaklıklarda sinterlenme işlemine tabi tutulan numuneler etüvde kurutulduktan sonra 2 saat su içerisinde kaynatılmış, ağırlık farkları (± 0.01) gr hassasiyetle llmştr.

BÖLÜM 4. DENEY SONUÇLARI

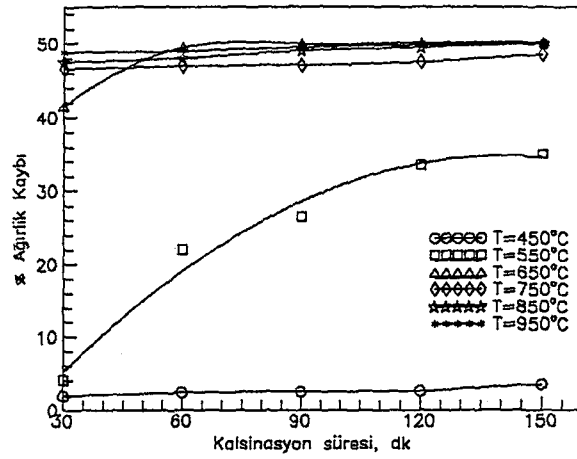
4.1. Kalsinasyon Deney Sonuçları

-1mm tane boyutunda doğal Sodur/Konya magnezitinin $(450-950)^{\circ}\text{C} \pm 10$ arasında, (30-150) dakikalık sürelerde yapılan kalsinasyon deney sonuçları Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Toz numuneler sıcaklık artışına bağlı olarak giderek pembemsi renkte, kolayca ufalanabilen ince taneli bir yapı kazanmış, 750°C 'dan sonra ise renkte beyazlaşma ve yapıda sertleşme tespit edilmiştir.



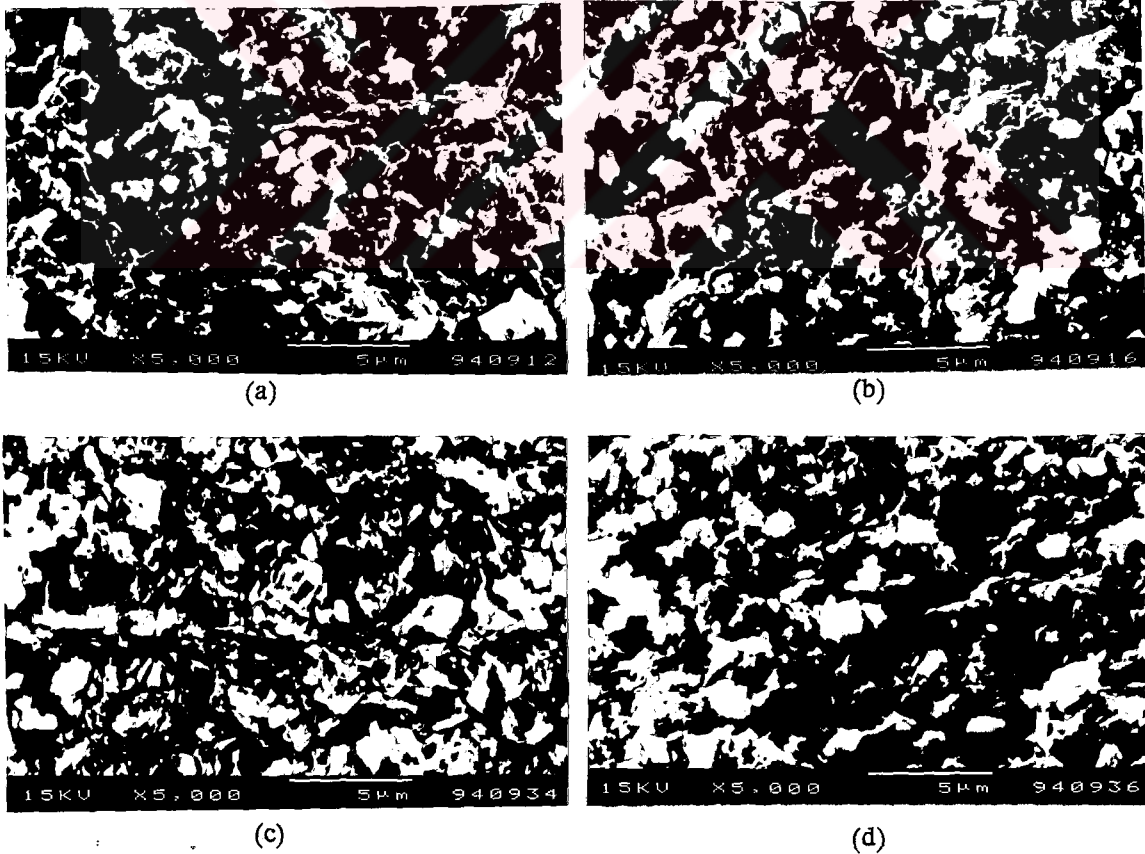
Şekil 4.1. -1 mm Tane Boyutunda Sodur/Konya Magnezitinin Farklı Sıcaklıklarda Kalsinasyon Eğrileri.

Sodur/Konya doğal magnezitinin D.T.A. diyagramına göre parçalanma sıcaklığı 630°C olarak belirlenmiştir (Şekil 3.2). Şekil 4.2'de görüldüğü gibi 650°C 'da minimum 60 dakika, yüksek sıcaklıklarda 30 dakika ve daha kısa süreler içerisinde MgCO_3 , %50 dolayında ağırlık kaybı ile parçalanmaktadır.



Şekil 4.2. -1 mm Tane Boyutundaki Doğal Sodur/Konya Magnezitinin Farklı Sürelerde Kalsinasyon Eğrileri.

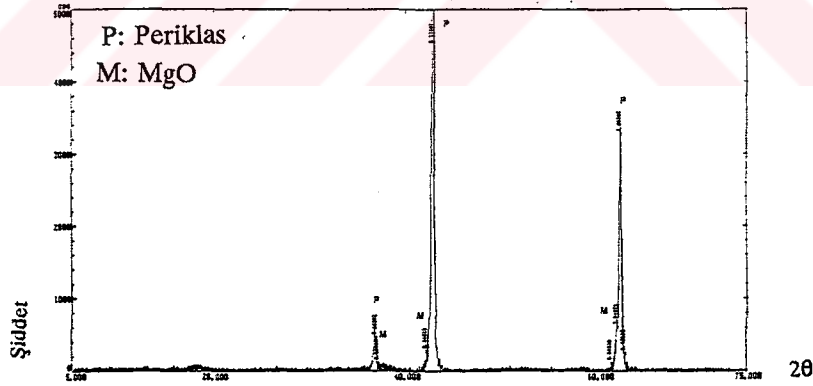
-1 mm tane boyutunda doğal Sodur/Konya magnezitinin, farklı sıcaklıklarda 60 dakikalık kalsinasyonu ile elde edilen kalsine magnezitlerin, Taramalı Elektron Mikroskop'da tespit edilen mikroyapıları Şekil 4.3'de görülmektedir.



Şekil 4.3. -1 mm Tane Boyutunda Doğal Magnezit Tozunun Farklı Sıcaklıklarda 60 Dakika Kalsinasyonu ile Elde Edilen Yapılar. a. 450°C, b. 650°C, c. 750°C, d. 950°C.

Kalsinasyon sıcaklığının artışına bağlı olarak malzeme yapısında tabakalaşma bozulmakta ve taneler serbest dağılmaktadır. (650-750)°C'a kadar toz taneleri CO₂ çıkışı nedeniyle ufalanmakta, ufalanan tozların yüzey alanının artması ile 750°C'dan sonra toz tanelerinin aglomera olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.3).

Sinterleme deney numunelerinin hazırlanması için -1 mm tane boyutunda Sotur/Konya doğal magnezit atık tozu 1000°C'da 5 saat kalsine edilmiş, kalsinasyon sıcaklık ve süresi, stabil kalsine magnezit eldesi için yapılan literatür çalışması ve deneyler sonucunda tespit edilmiştir [17]. Sotur/Konya konsantre magnezit atık tozlarının 1000°C±10'da 5 saat süre ile uygulanan kalsinasyon işlemi sonucunda %50.81 ağırlık kaybı tespit edilmiştir. Malzeme poröz, gevrek bir yapı kazanarak kolay ufalanabilir hale gelmiş, kirli beyaz görünüm kazanmıştır. Elde edilen konsantre magnezit tozunun X-ışınları diyagramı Şekil 4.4'de görülmektedir. Diyagram incelendiğinde kalsine magnezitin içerisinde az miktarda periklas kristallerinin yer aldığı, empürite oksitlerle herhangi bir bileşik oluşturmadığı tespit edilmiştir.

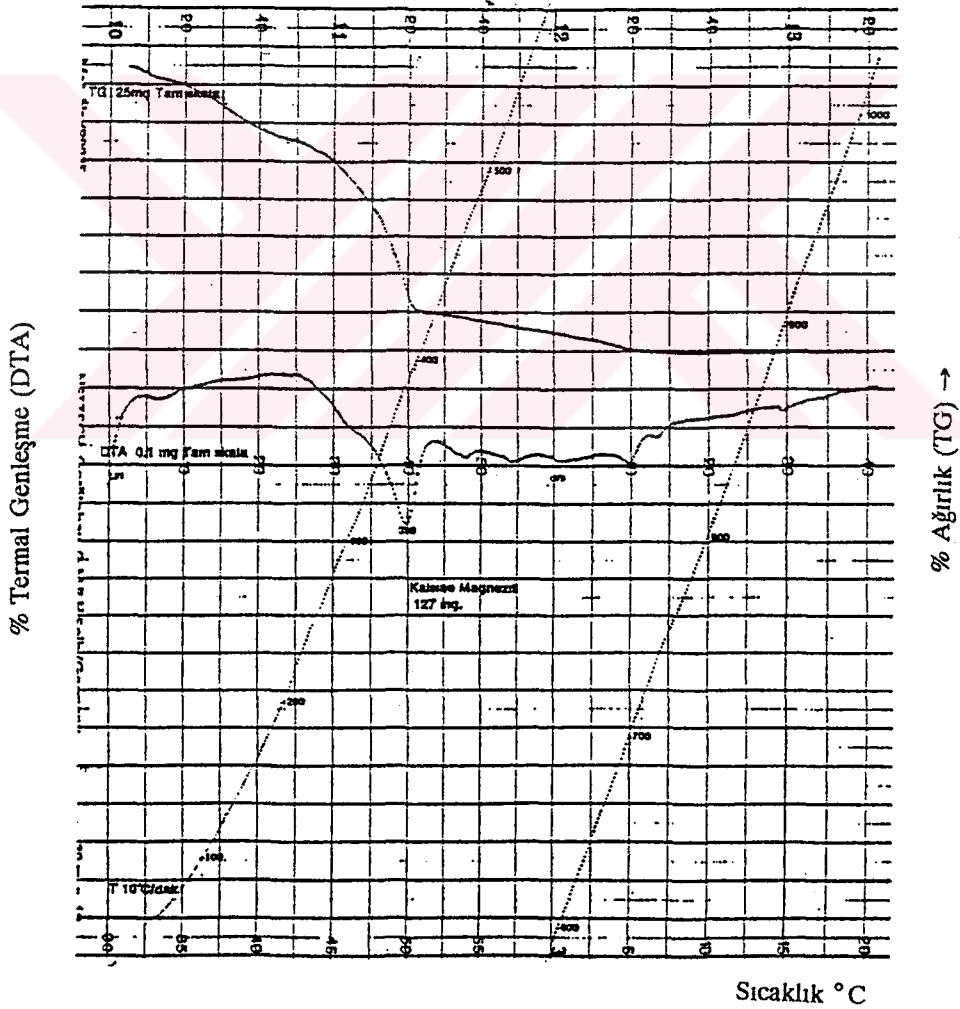


Şekil 4.4. 1000°C'da 5 Saat Kalsine Edilen Sotur/Konya Konsantre Magnezitin X-Işınları Diyagramı.

Sotur/Konya konsantre kalsine magnezit tozunun D.T.A. ve T.G. Analizleri Şekil 4.5'de görülmektedir. Numunelerin normal atmosfer ortamında uzun süre bekletilmesi sonucu ağırlıklarında %0.6 oranında artış görülmüştür. Bu olay kalsine magnezitin bünyesine nem alarak Mg(OH)₂ oluşması ve dolayısıyla bir

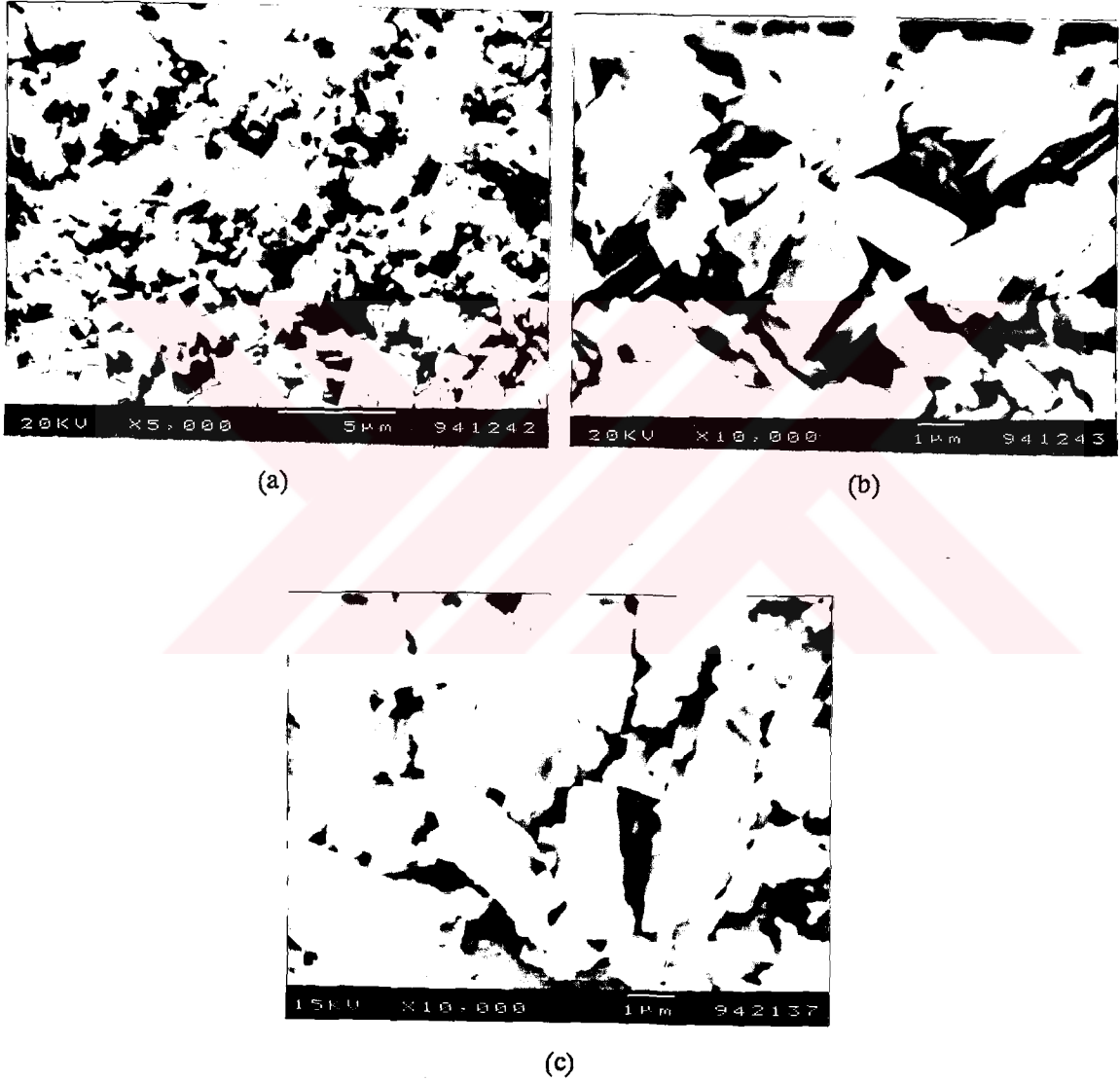
miktar ağırlık artışının olması şeklinde açıklanabilmektedir [12,62]. Ancak gerek D.T.A., gerekse X-ışınları analizlerine göre 1000°C'da 5 saat kalsine edilmesi sonucu Sodur/Konya magneziti tamamen parçalanmış bulunmaktadır. Görüldüğü gibi Sodur/Konya kalsine magnezit numunesinin D.T.A diyagramı 390°C civarında $Mg(OH)_2$ 'in parçalandığını gösteren endotermik pikten sonra, standart MgO D.T.A. diyagramlarına benzer davranış içerisinde devam etmektedir [84].

T.G. eğrisinde görüldüğü gibi kalsine MgO , $Mg(OH)_2$ parçalanmasına paralel olarak ağırlık kaybetmekte, daha sonra sabit ağırlığa erişmektedir.



Şekil 4.5. 1000°C'da 5 saat Kalsine Edilmiş Sodur/Konya Konsantre Kalsine Magnezitinin D.T.A. ve T.G. Diyagramları.

1000°C'da 5 saat kalsine edilmiş Södür/Konya doğal magnezit toz numunelerinin Taramalı Elektron Mikroskobu ile değişik bölgelerden alınmış genel yapı fotoğrafları Şekil 4.6'da görülmektedir. Kalsinasyon sonucu doğal magnezitin önemli oranda köşeli morfolojide ufalandığı, iri tanelerin (agregalar) sünger görünümünde poröz bir yapıya sahip olduğu saptanmıştır. Ortalama agrega boyutu 5 μm civarında dağılım göstermektedir.



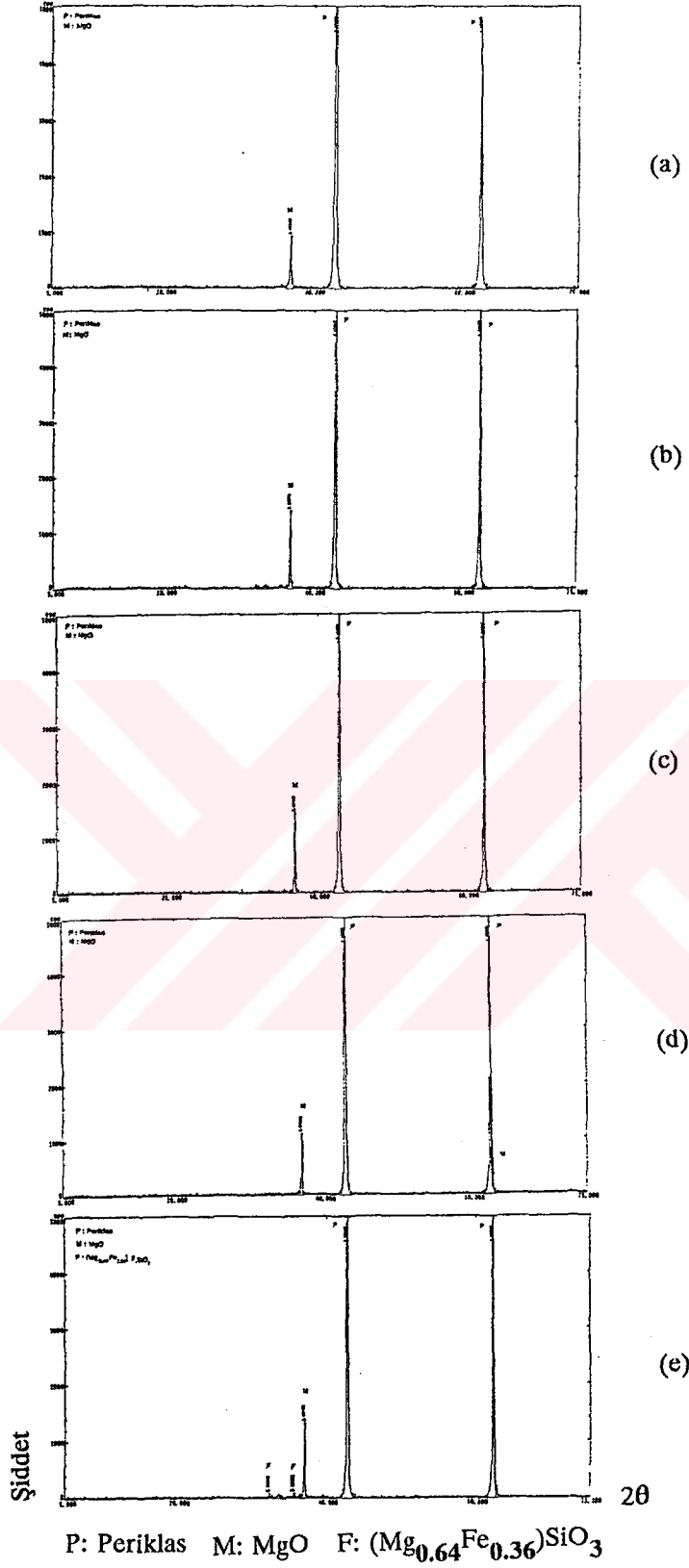
Şekil 4.6. 1000°C'da 5 saat Kalsine Edilen -1 mm Tane Boyutundaki Södür/Konya Doğal Magnezit Tozunun, a. Düşük, b. ve c. Yüksek Büyütmelerde Genel Yapısı.

4.2. Sinterleme Deney Sonuçları

(1100-1450)°C'lar arasında 3 ve 6 saat sinterlenen numunelerin optik mikroskopta incelenmesi sonucu, yapının oldukça homojen olduğu ve yer yer makro porlar içerdiği gözlenmiştir. Doğal kalsine magnezit sinter numunelerde yer yer demirli bileşiklerin olduğu koyu renkli benekler ile numune renginin koyu (sarı-kahve) olduğu, konsantre kalsine magnezit sinter numunenin ise daha açık renkte (sarı-beyaz) olduğu ve homojen bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.

Sinterlenen numunelerin X-ışınları analizlerinde konsantre kalsine magnezit tozlarının (1100-1400)°C arasında 3 saat sinterlemesi sonucu MgO pikleri ve sıcaklığa bağlı olarak artan periklas pikleri görülmüş, ancak 1450° C'da 3 saat sinterlenme sonucu $(\text{Mg}_{0.64}\text{Fe}_{0.36})\text{SiO}_3$ bileşiğine rastlanmıştır.

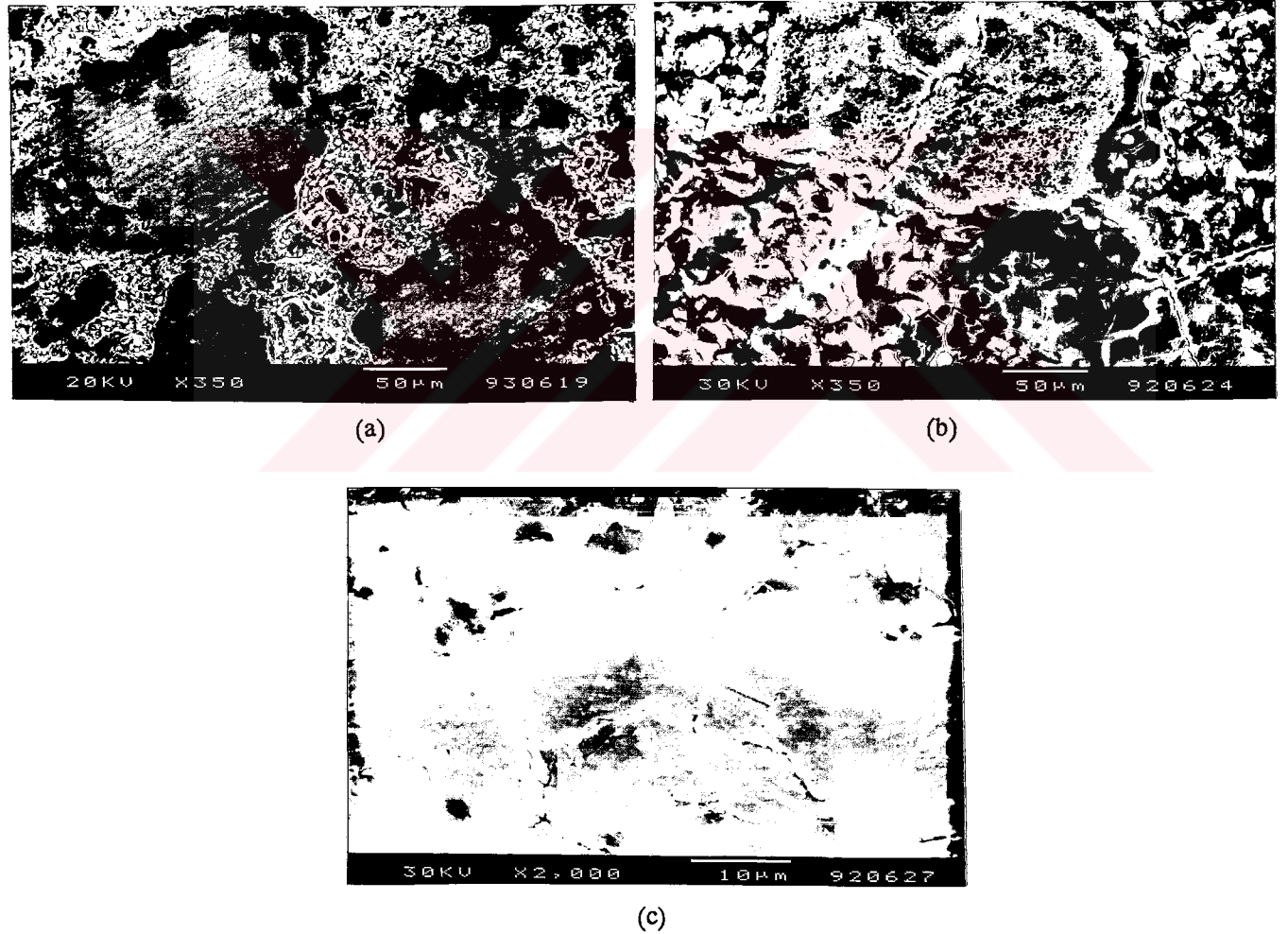
X-ışınları diyagramlarının analizi sonucunda, ~%30 Fe-bileşiklerinden arındırılmış konsantre kalsine magnezit yapısında sadece MgO ve Periklas tespit edilmiştir. (1100-1350)°C'lar arasında periklas piklerinin şiddetleri, sinterleme sıcaklığına bağlı olarak %125 artış göstermiştir. Böylece Periklas kristallerinin 1100° C'da yeniden kristalleşme sonucu oluşmaya başladığı ve 1350° C'da ise yeniden kristalleşmenin tamamlandığı anlaşılmaktadır. Periklas artışı (1400-1450)° C'da %30 kadar azalmıştır. %30'luk bu düşüşe sebep olarak 1450° C' da 3 saatlik sinterleme sonucu düşük oranda da olsa, SiO_2 ve FeO'nun oluşturduğu $(\text{Mg}_{0.64}\text{Fe}_{0.36})\text{SiO}_3$ bileşiği gösterilebilir. MgO pikleri de aynı nedenle (1100-1450)° C'lar arasında %30 luk bir düşüş göstermektedir. X-ışınları analizlerinde empürite silikatların pikleri ancak 1450° C gibi yüksek sıcaklıkta tespit edilebilmiştir. Empürite oksitler ancak bu sıcaklıklarda yeterli miktarda bileşik oluşturarak mikroyapıda yer alabilmektedirler (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Farklı Sıcaklıklarda 3 saat Sinterlenmiş Konsantre Numunelerin X-Işınları Diyagramları. Sinterleme Sıcaklığı, a.1100° C, b.1300° C, c.1350° C, d.1400° C, e.1450° C'dir. (Şek.Bas. 23 kg/mm²).

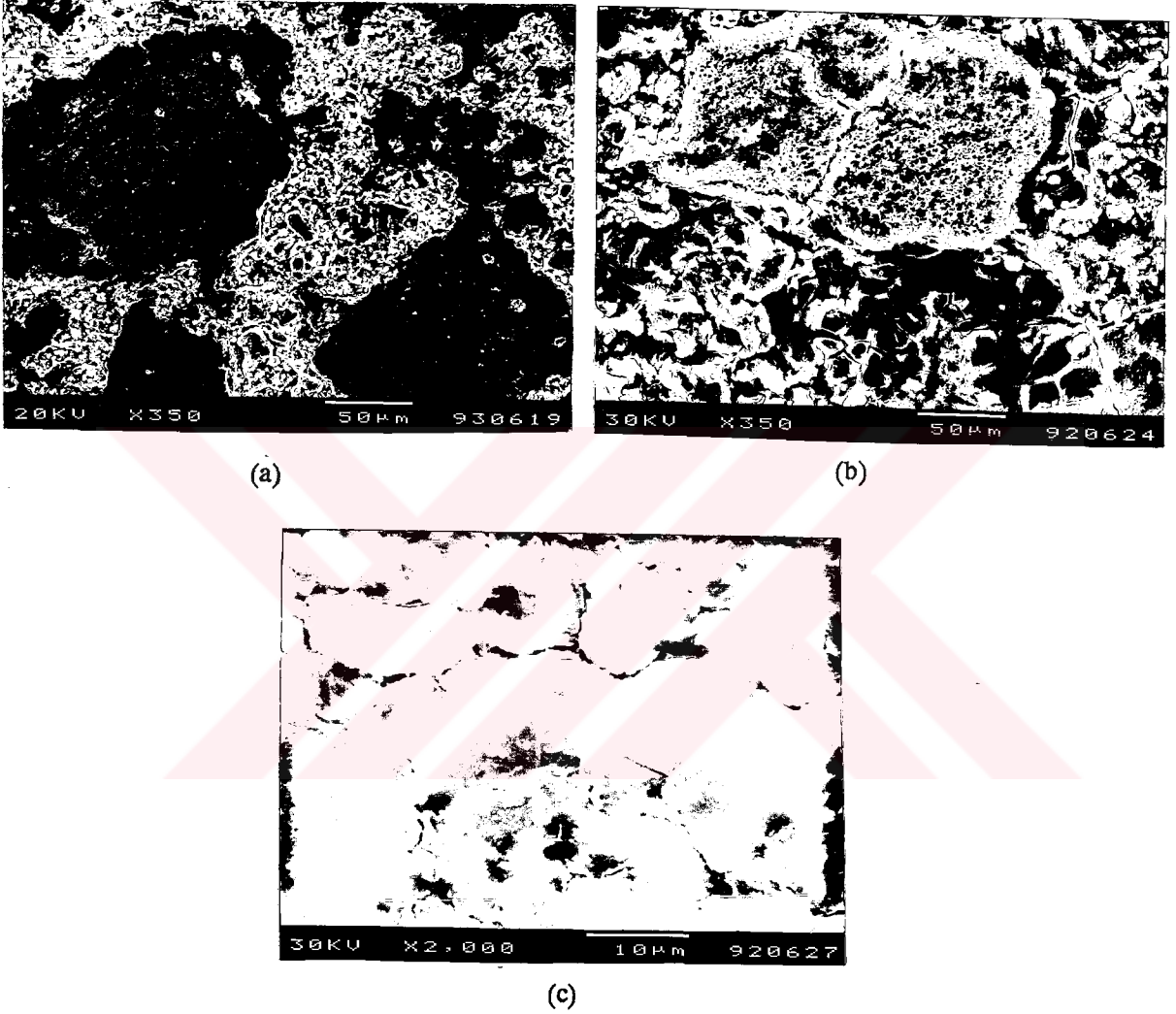
1000°C'da 5 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulduktan sonra, 14 kg/mm² ve 23 kg/mm² şekillendirme basıncı ile şekillendirilmiş, (1100-1450)°C sıcaklık aralığında 3 saat ve 6 saat süre ile oksidan atmosferde sinterlenen konsantre numunelerin Taramalı Elektron Mikroskop'ta çekilen mikroyapı fotoğrafları Şekil (4.8 - 4.23)'de sırasıyla görülmektedir:

Şekil 4.8'de agregalar ve ince tozlar yapıda birarada yer almaktadır. Genel yapı 10 µm ve daha küçük boyutlarda irili ufaklı ve değişik şekilli tanelerden oluşmakta, agregaların iç yapısında yoğun mikro çatlaklara rastlanmaktadır.



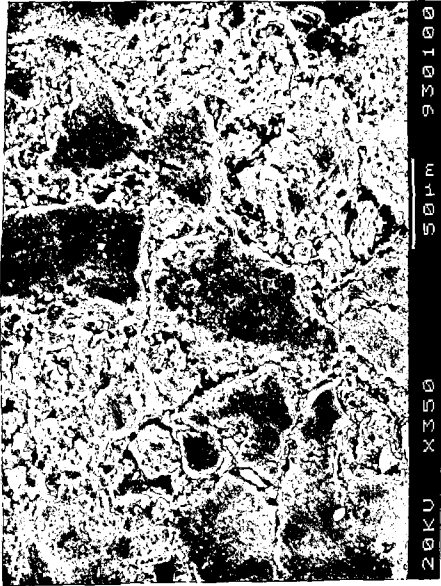
Şekil 4.8. 1000°C' da 5 saat Kalsine Edilmiş, 14 kg/mm² Basınçta Şekillendirilmiş Numunenin Mikroyapısı. a. Genel yapı, b. Agreg a iç yapısı, c. Çatlaklı bölge.

Şekil 4.9'da değişik boyutlu agregalar genel yapıyı oluşturmaktadır. Tane içerisinde granüler veya flake yapının yer aldığı görülmekte, yapıda yer yer kalsinasyon ve şekillendirme sonucu oluşan mikro çatlaklara rastlanmaktadır.

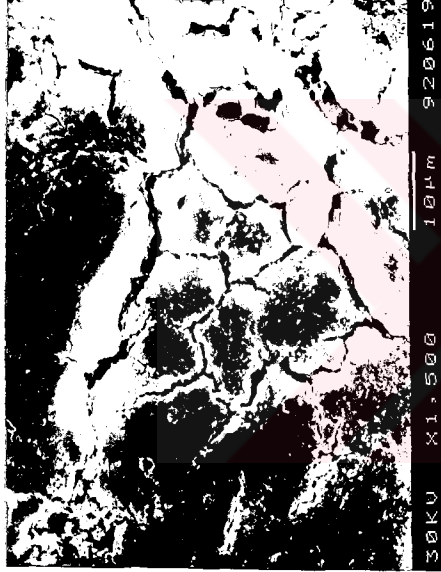


Şekil 4.9. 1000°C'da 5 saat Kalsine Edilmiş, 23 kg/mm² Basınçta Şekillendirilmiş Konsantre Numunenin Mikroyapısı. a. Genel yapı, b. Agreganın iç yapısı, c. Agreganın iç mikro çatlakları.

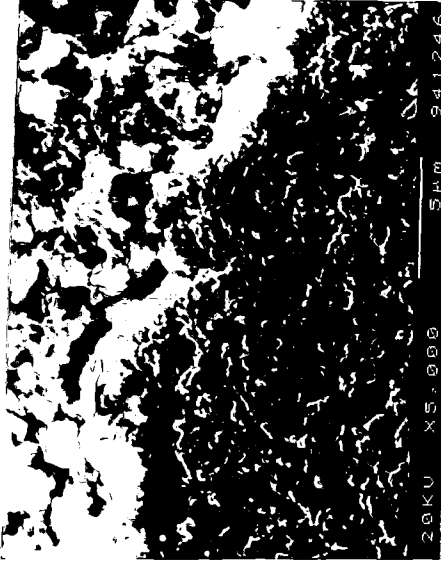
Şekil (4.10 - 4.11)'de sinterleme süresinin artmasına bağlı olarak iri tanelerdeki poligonal bölünmeler netlik kazanırken, agreganın içi ve agregalar arasındaki bölgeleri oluşturan ince tozlar kompaktlaşmakta, por oranı azalmaktadır.



(a)

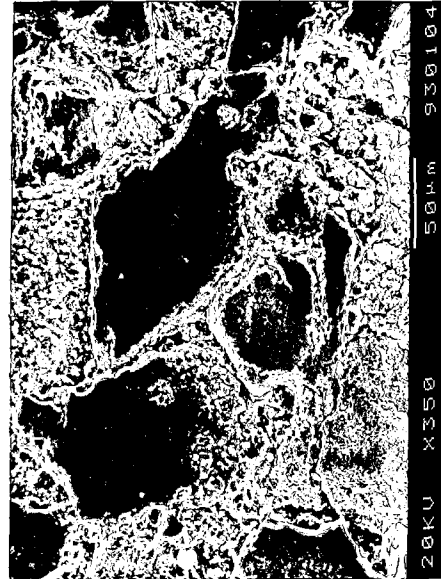


(b)

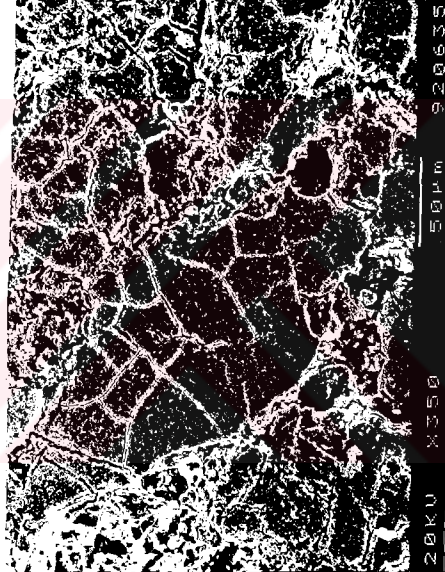


(c)

Şekil 4.10. 1000°C'da 5 saat Kalsine Edilmiş, Şekillendirme Basıncı 14 kg/mm² olan ve 1100°C'da 3 saat Sinterlenmiş Konsantre Numunenin Mikroyapısı. a. Genel yapı, b. Agregat içi poligonal çatlaklar, c. Agregat içi ve sınırının yapısı.



(a)



(b)



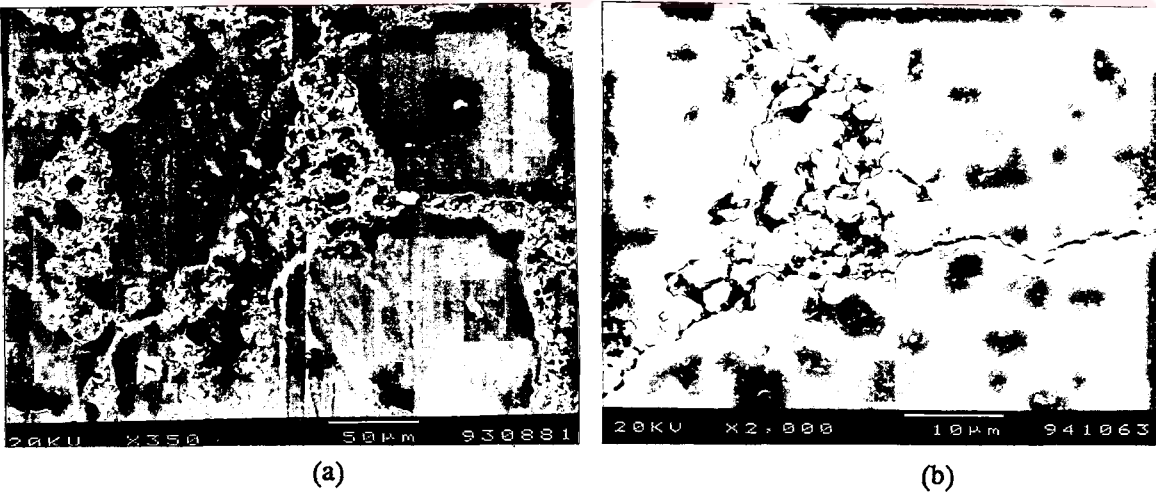
(c)

Şekil 4.11. 1000°C'da 5 saat Kalsine Edilmiş, Şekillendirme Basıncı 14 kg/mm² olan ve 1100°C'da 6 saat Sinterlenmiş Konsantre Numunenin Mikroyapısı. a. Genel yapı, b. Agregada poligonal bölünmeler, c. Agregat içi ve sınırının yapısı.

Şekil 4.12 ve 4.13'de sinterlenme süresinin artması ile agrega içi ve agregalar arası bölgelerde yer alan tozların daha belirgin bir düzene girdiği, kısmen mikro çatlakların yer aldığı tespit edilmiştir.

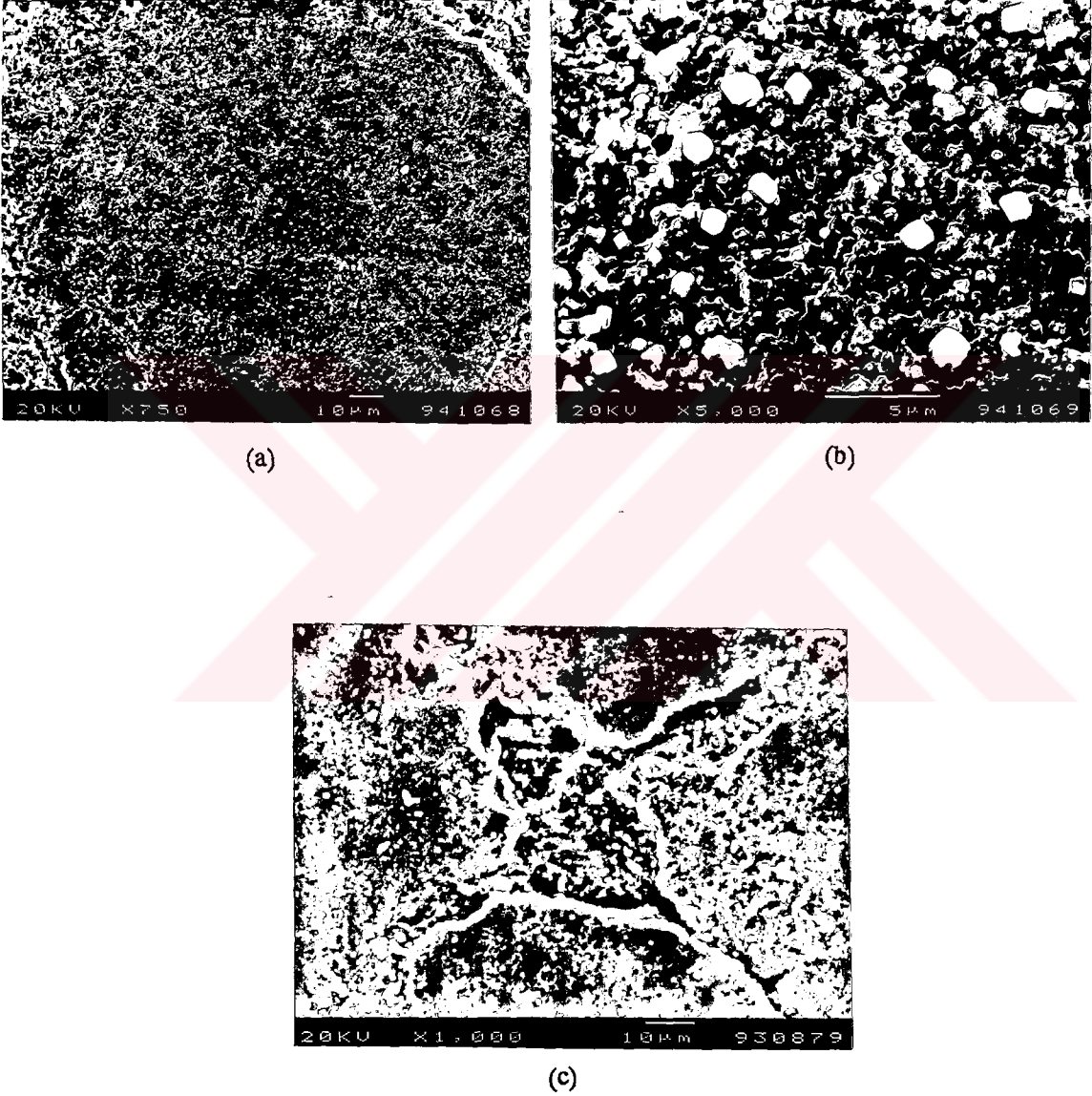


Şekil 4.12. 1000° C'da 5 saat Kalsine Edilmiş, Şekillendirme Basıncı 23 kg/mm² olan ve 1100° C' da 3 saat Sinterlenmiş Konsantre Numunenin Mikroyapısı. a. Genel görünüm, b. Agregalar ve sınır bölgeleri.



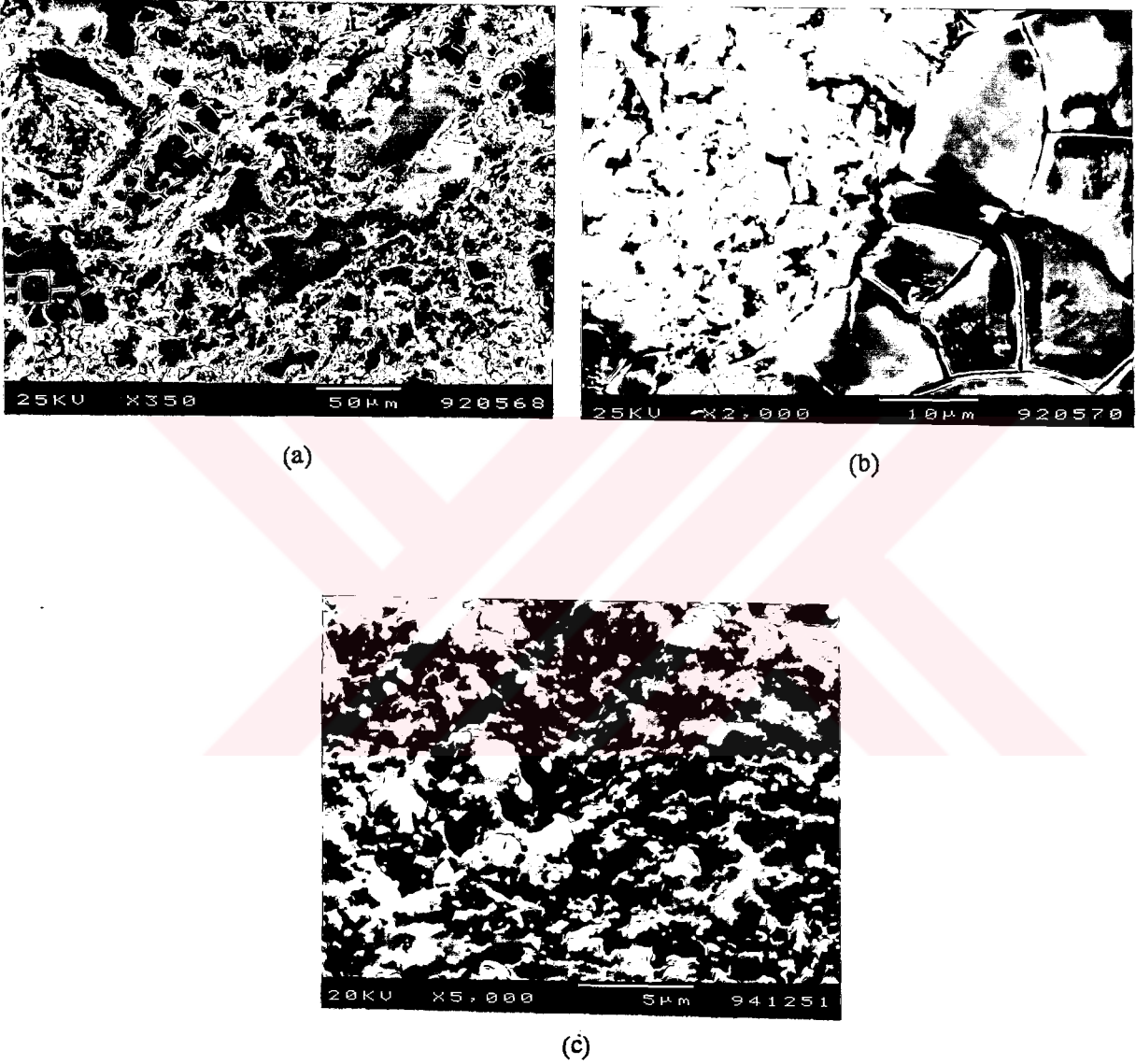
Şekil 4.13. 1000° C' da 5 saat Kalsine Edilmiş, Şekillendirme Basıncı 23 kg/mm² olan ve 1100° C' da 6 saat Sinterlenmiş Konsantre Numunenin Mikroyapısı. a. Genel görünüm, b. Agregalar arası sınır bölge.

Şekil 4.14'de 23 kg/mm^2 basınçta şekillendirilmiş ve 1200°C 'da 3 saat sinterlenmiş numunelerde, yeniden kristalleşme sonucu oluşan kübik periklas kristalleri görülmektedir. Başlangıç periklas tane boyutu $1 \mu\text{m}$ ve daha küçük değerlerde olup, agregalar içinde yoğun biçimde görüldüğü gibi sınır bölgelerde de yer yer bulunmaktadır.



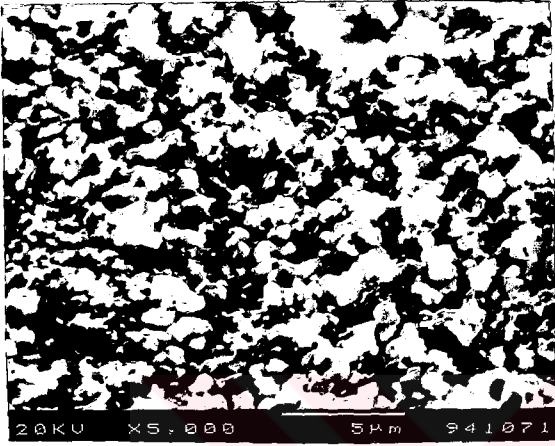
Şekil. 4.14. 1000°C 'da 5 saat Kalsine Edilmiş, Şekillendirme Basıncı 23 kg/mm^2 olan ve 1200°C 'da 3 saat Sinterlenmiş Konsantre Numunenin Mikroyapısı. a. Genel yapı, b. Agregat iç yapısı, c. Agregatlar arası sınır bölge.

Şekil 4.15’de, şekillendirme basıncı 14 kg/mm^2 olan, 1300°C ’da 3 saat sinterlenmiş numunelerde yeniden kristalleşme sonucu oluşan periklas kristalleri görülmektedir.

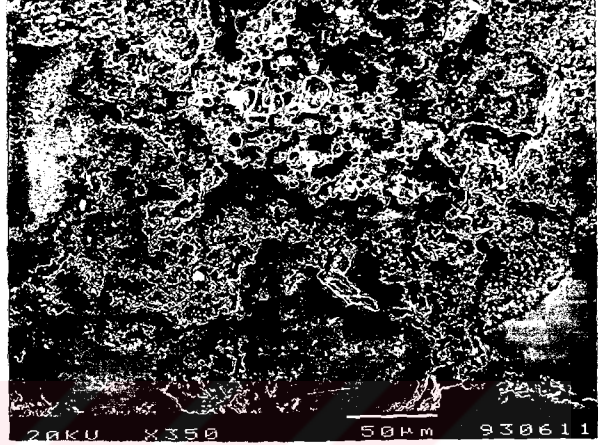


Şekil 4.15. 1000°C ’da 5 saat Kalsine Edilmiş, Şekillendirme Basıncı 14 kg/mm^2 olan ve 1300°C ’da 3 saat Sinterlenmiş Konsantre Numunenin Mikroyapısı. a. Genel görünüm, b. Parçalanmış agrega, c. Agrega iç yapısı. (Yapıda yeniden kristalleşme sonucu oluşan $<1 \mu\text{m}$ boyutlu ince periklas taneleri dağınık olarak yer almaktadır).

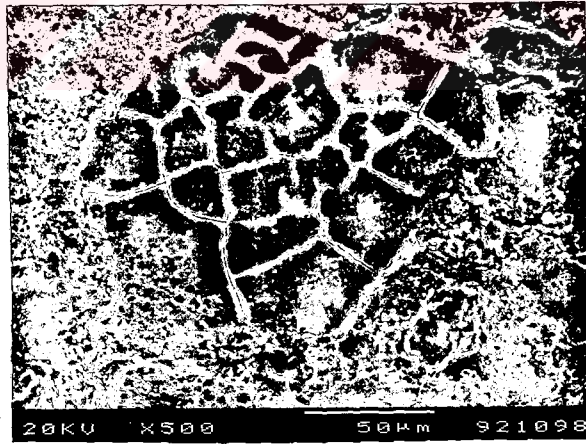
Şekil 4.16'da yapı genel olarak, parçalanmış agregalar ve sinterlenerek biraraya gelen periklas tanelerini içeren ara bölgelerden oluşmaktadır. Periklas tane boyutu $(1-5) \mu\text{m}$ arasında değişmektedir. Porlar yapıda dağınık halde yer almaktadır.



(a)



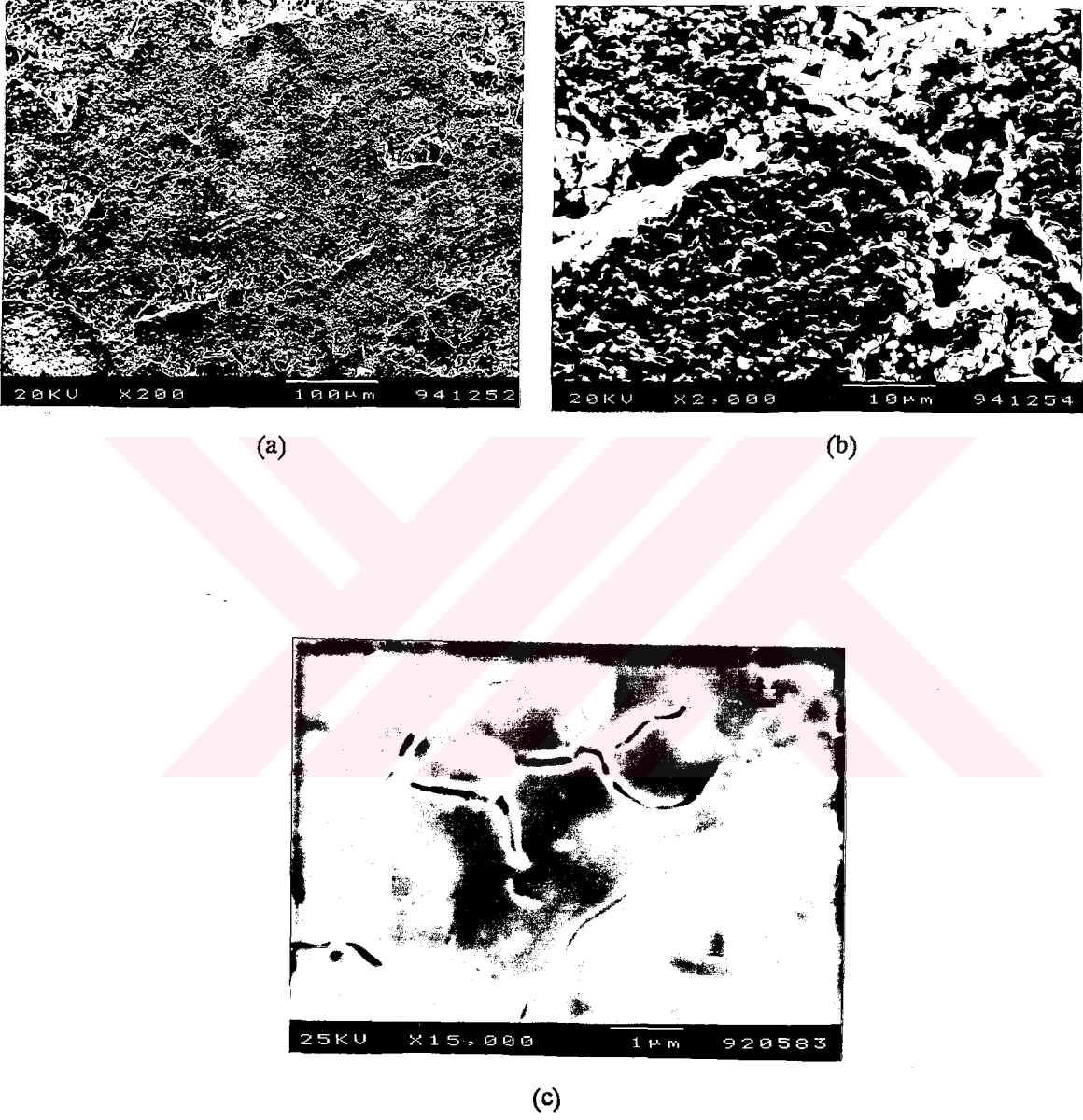
(b)



(c)

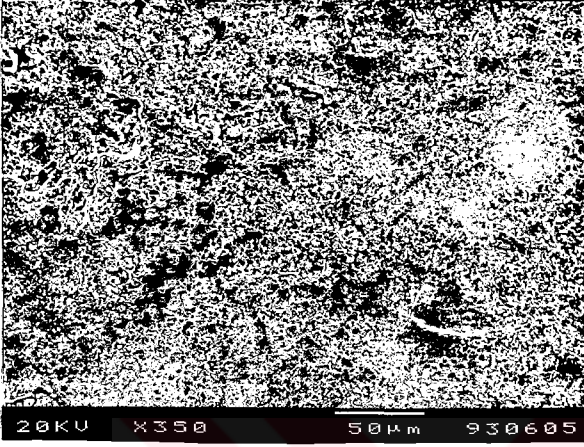
Şekil 4.16. 1000°C 'da 5 saat Kalsine Edilmiş, Şekillendirme Basıncı 23 kg/mm^2 olan ve 1300°C 'da 3 saat Sinterlenmiş Konsantre Numunenin Mikroyapısı. a. Agreganın iç yapısı, b. Yoğun por bölgesi, c. Agreganın ve çevresinin yapısı.

Şekil 4.17'de agregaların kaynaşarak biraraya gelmesi sinterlenmenin geliştiğini göstermektedir.

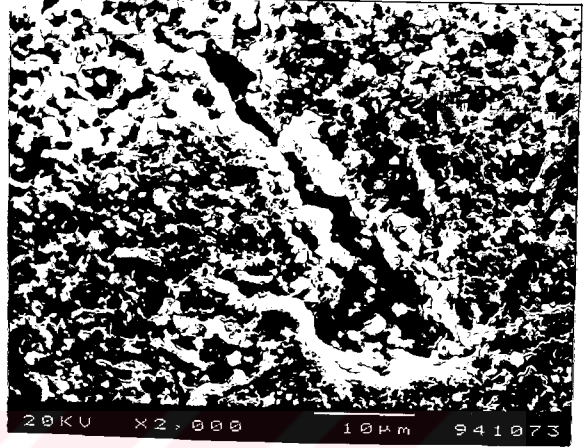


Şekil 4.17. 1000° C' da 5 saat Kalsine Edilmiş, Şekillendirme Basıncı 14 kg/mm² olan ve 1350° C'da 3 saat Sinterlenmiş Konsantre Numunenin Mikroyapısı. a. Genel yapı, b. Agregalar ve sınır bölgesi, c. Periklas tane içi mikro çatlaklar.

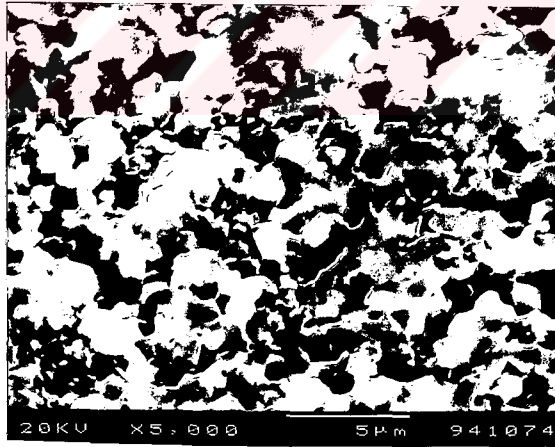
Şekil 4.18'de yapı sinterlemenin ilerlemesine bağlı olarak kompaktlaşmakta ve periklas taneleri (5-10) μm boyuta ulaşmaktadır. Porlar yuvarlak görünüm kazanmış olup 1 μm civarında boyut dağılımı göstermektedirler.



(a)



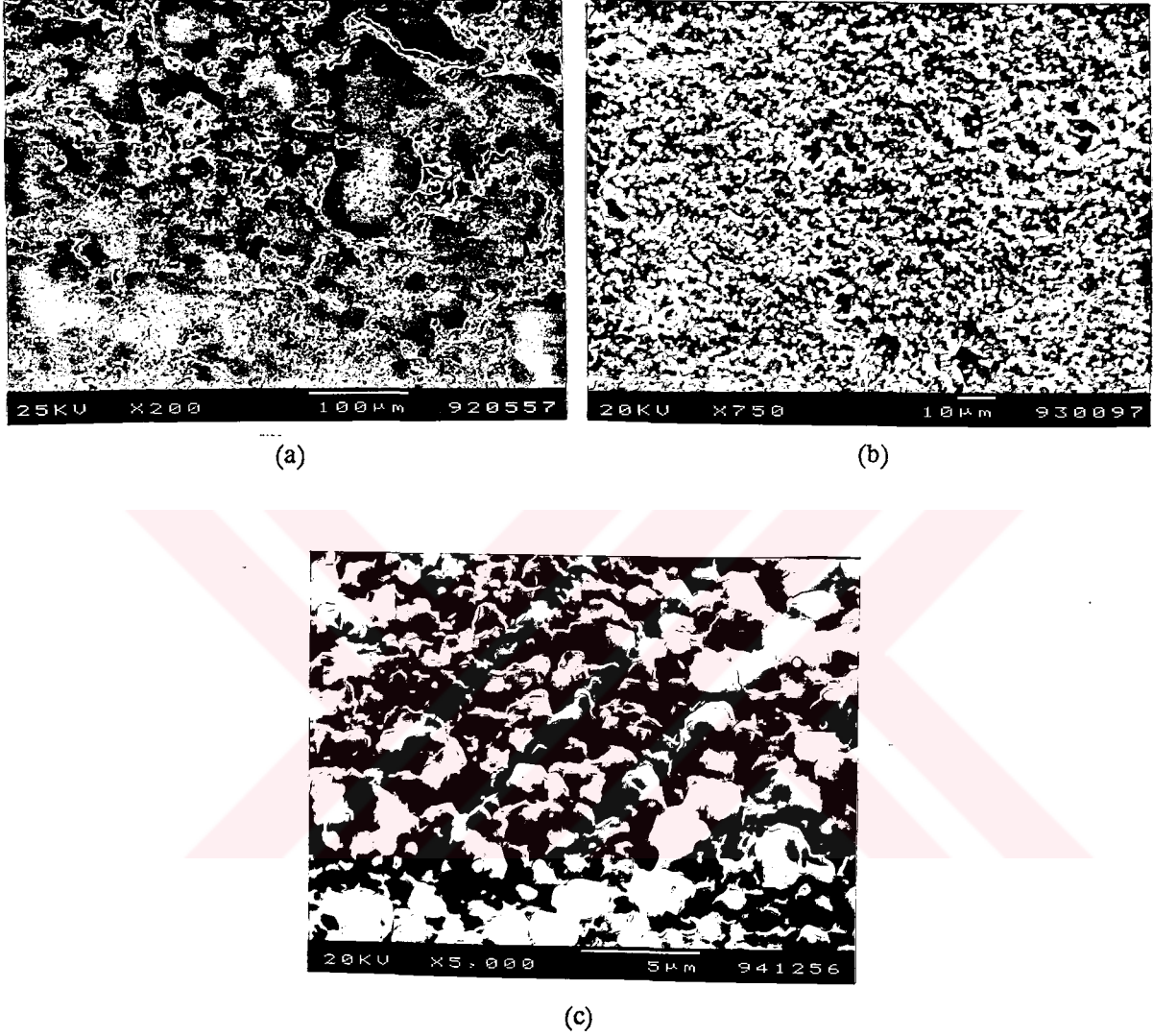
(b)



(c)

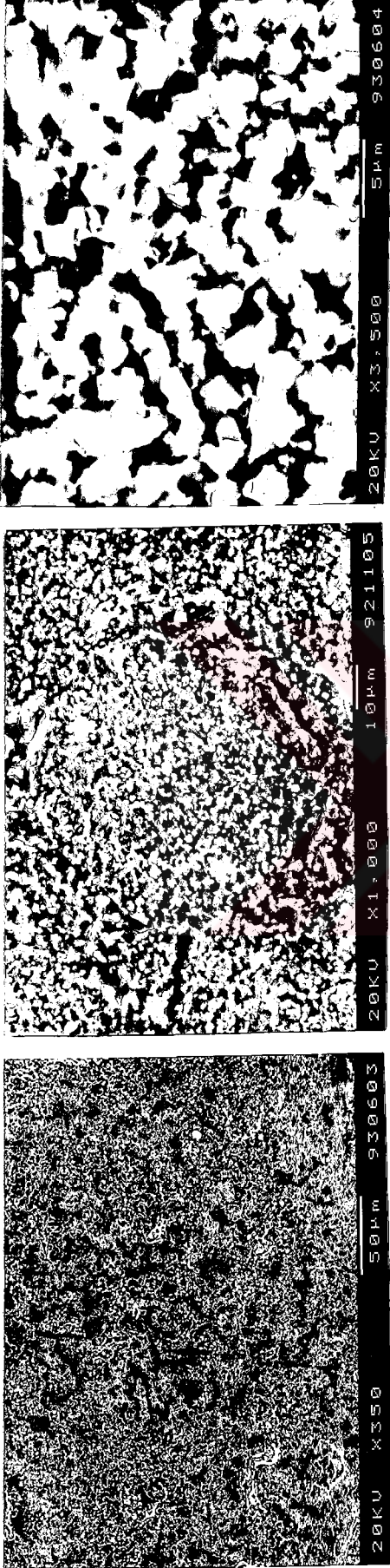
Şekil 4.18. 1000°C'da 5 saat Kalsine Edilmiş, Şekillendirme Basıncı 23 kg/mm^2 olan ve 1350°C'da 3 saat Sinterlenmiş Konsantre Numunenin Mikroyapısı. a. Genel yapı, b. Agregalar arası bölgenin yapısı, c. Agregaların içi görünümü.

Şekil 4.19'da genel yapı kompaktlaşmış, agrega içi ve agregalar arasında viskoz bölgeler oluşmuştur.

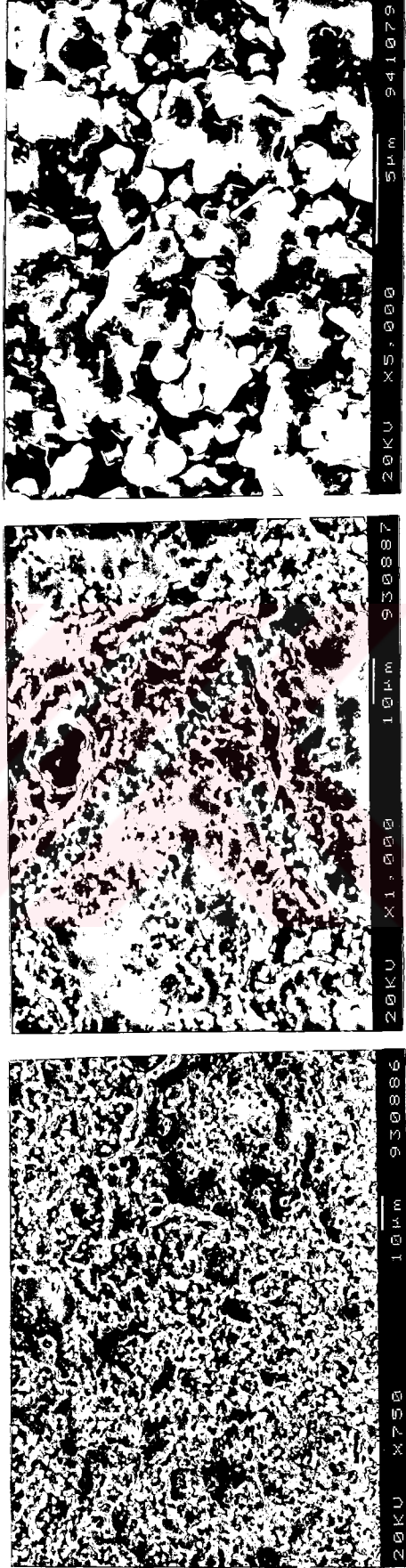


Şekil 4.19. 1000°C' da 5 saat Kalsine Edilmiş, Şekillendirme Basıncı 14 kg/mm² olan ve 1400°C'da 3 saat Sinterlenmiş Konsantre Numunenin Mikroyapısı. a. Genel yapı, b. Kompaktlaşmış mikroyapı, c. Yüksek büyütmede agrega iç yapısı.

Şekil 4.20 ve 4.21'de sinterlenme süresine paralel olarak yapının giderek kompaktlaştığı ve sinterlenen periklas tane boyutunun (15-20) µm değerine ulaştığı tespit edilmiştir.

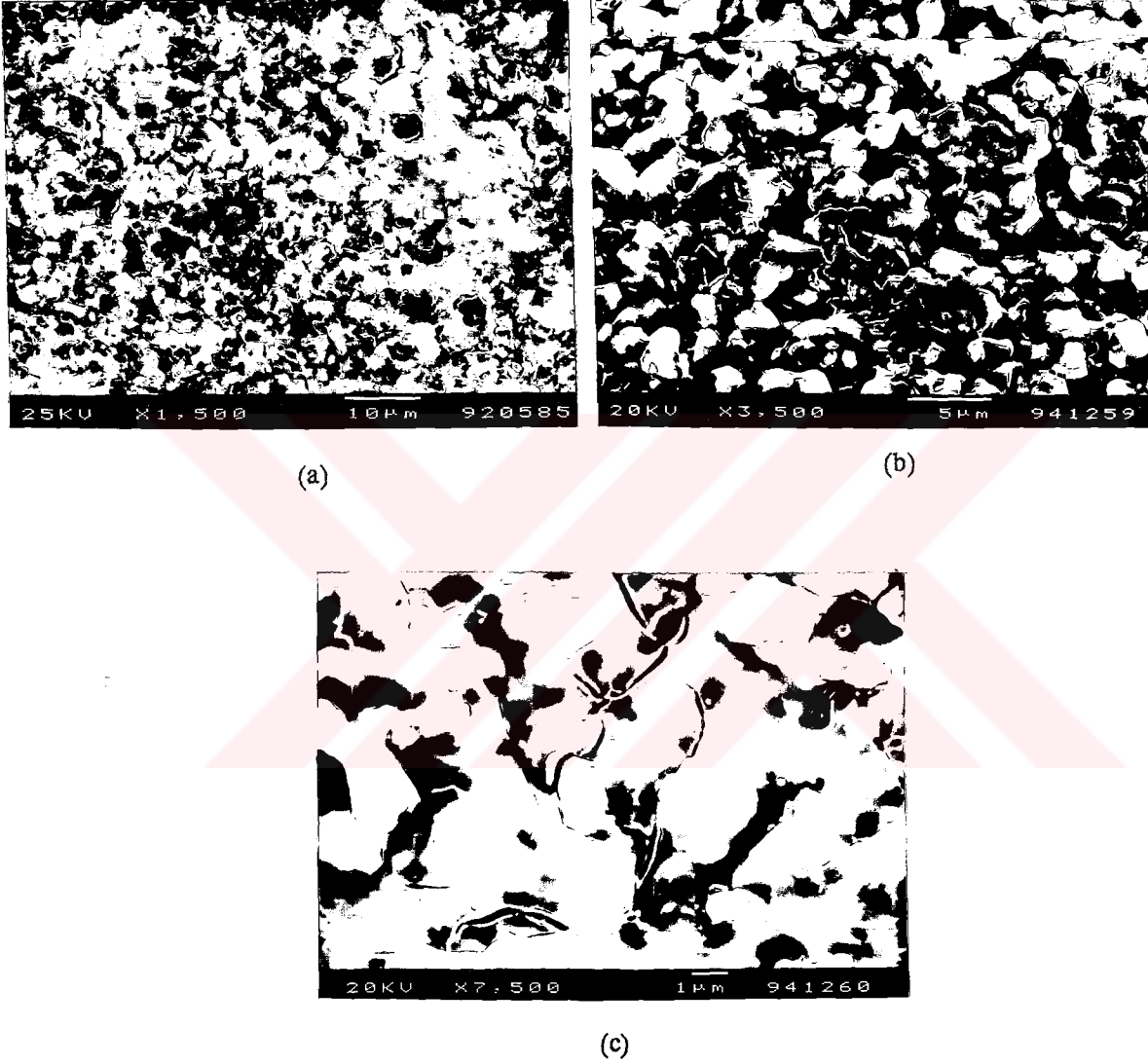


Şekil 4.20. 1000°C'da 5 saat Kalsine Edilmiş, Şekillendirme Basıncı 23 kg/mm² olan ve 1400°C'da 3 saat Sinterlenmiş Konsantr Numunenin Mikroyapısı. a. Genel yapı, b. Sinterlenmiş poligonal agrega, c. Agrega iç yapısı.



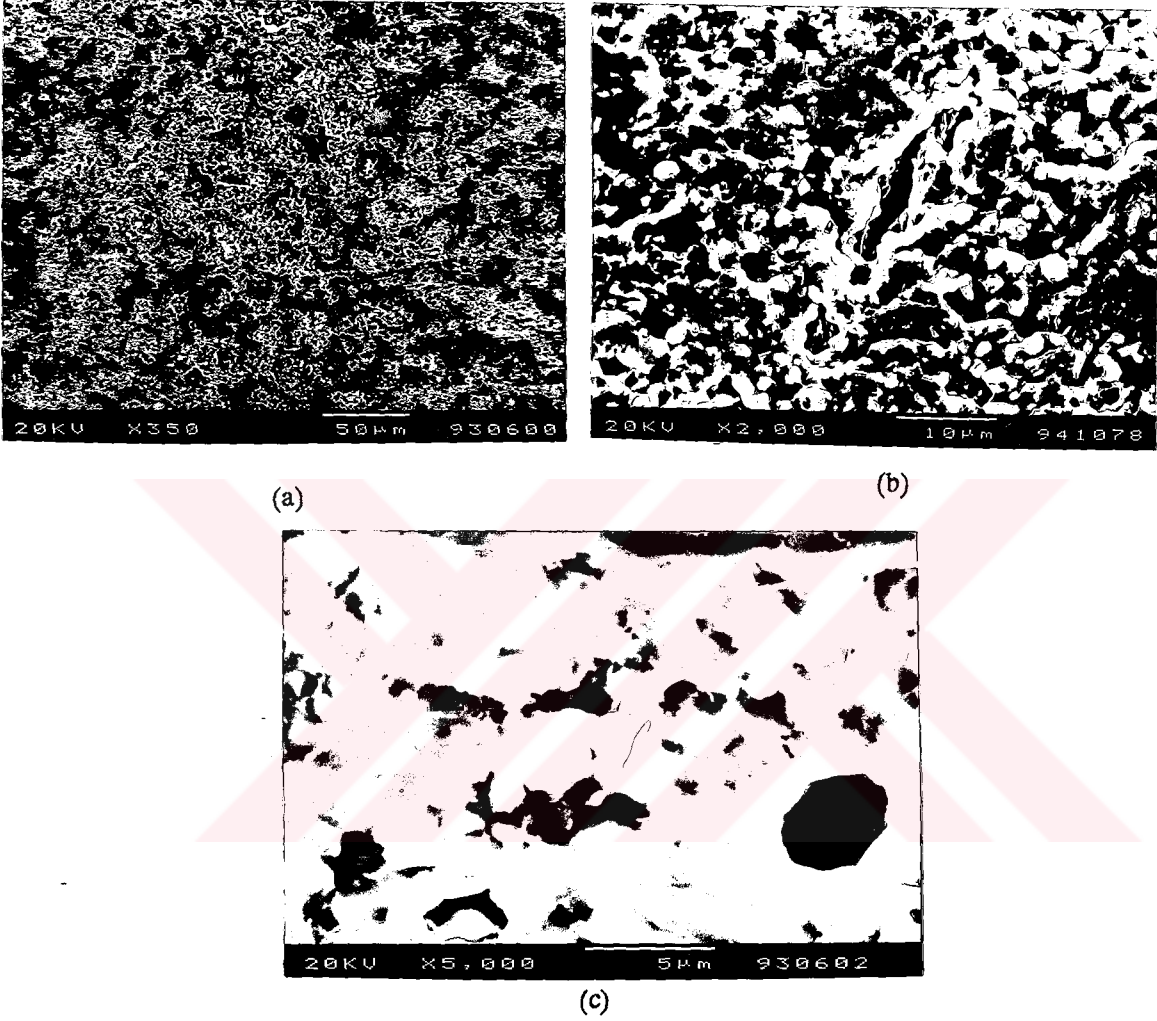
Şekil 4.21. 1000°C'da 5 saat Kalsine Edilmiş, Şekillendirme Basıncı 23 kg/mm² olan ve 1400°C'da 6 saat Sinterlenmiş Konsantr Numunenin Mikroyapısı. a. Genel görünüm, b. Sinterlenmiş agrega ve agregalar arası sınır bölgeleri, c. Agrega iç yapısı.

Şekil 4.22'de yapı yaklaşık $3\ \mu\text{m}$ boyutunda periklas tanelerinden oluşmakta ve $1\ \mu\text{m}$ altında kılcal çatlaklar içermektedir. Yapıda dağınık olarak rastlanan $(2-3)\ \mu\text{m}$ boyutunda az miktardaki porlar tane sınırlarına yerleşmektedir.



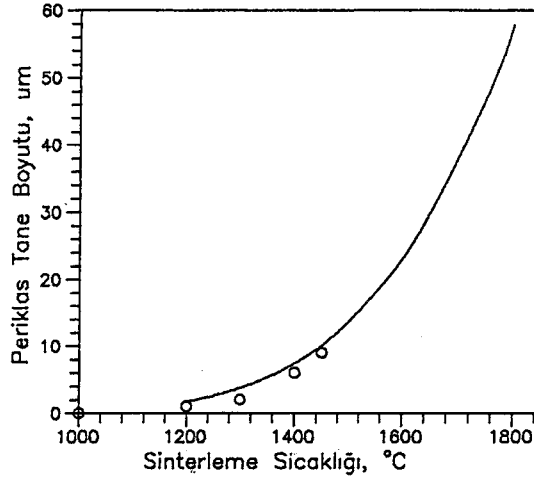
Şekil 4.22. 1000°C 'da 5 saat Kalsine Edilmiş, Şekillendirme Basıncı $14\ \text{kg/mm}^2$ olan ve 1450°C 'da 3 saat Sinterlenmiş Konsantre Numunenin Mikroyapısı. a. Genel görünüm, b. ve c. Yüksek büyütmelelerde iç yapı.

Şekil 4.23'de yapı tamamen sinterlenmiş görünümde ve periklas taneleri yapıya hakim durumdadır. Tane sınırlarında yer alan porlar (0.5-5.0) μm boyutlardadır.



Şekil 4.23. 1000° C'da 5 saat Kalsine Edilmiş, Şekillendirme Basıncı 23 kg/mm² olan ve 1450° C'da 3 saat Sinterlenmiş Konsantre Numunenin Mikro Yapısı. a. Genel yapı, b. Büyütülmüş genel görünüm, c. Makro por ve çevresi.

Mikroyapı çalışmaları ile tespit edilen periklas tane boyutunun sinterlenme sıcaklığına bağlı gelişimi Şekil 4.24'de görülmektedir. Mikroyapı fotoğraflarında ölçülen periklas tane boyutları, $d^2 = kt$ (2.39) ilişkisine uyum sağladığı saptanmıştır.

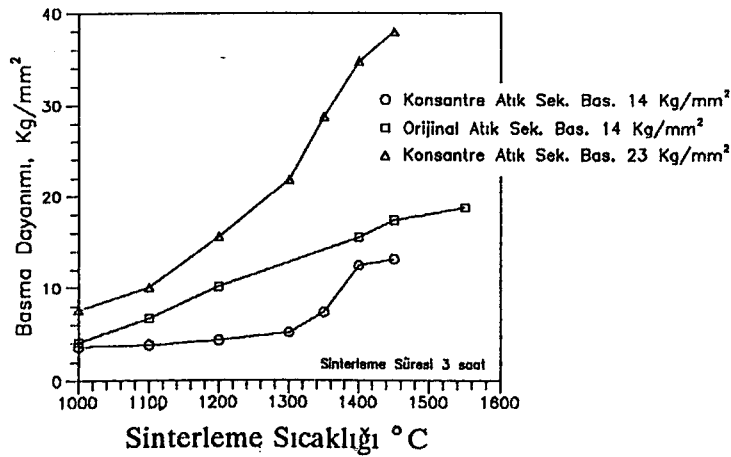


Şekil 4.24. Periklas Tane Boyutunun Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Değişimi. (Şek. Bas. 23 kg/mm², Sinterleme süresi 3 saat).

4.3. Mekanik Deney Sonuçları

4.3.1. Basma Dayanımı

Farklı koşullarda sinterlenen numuneler Instron cihazında 0.1 mm/dak. basma hızında, basma deneyine tabi tutularak mekanik davranışları birbiri ile kıyaslanmıştır. Şekil 4.25'de basma mukavemetinin şekillendirme basıncı, sinterleme sıcaklığı ve bileşime bağlı olarak değişimi görülmektedir.



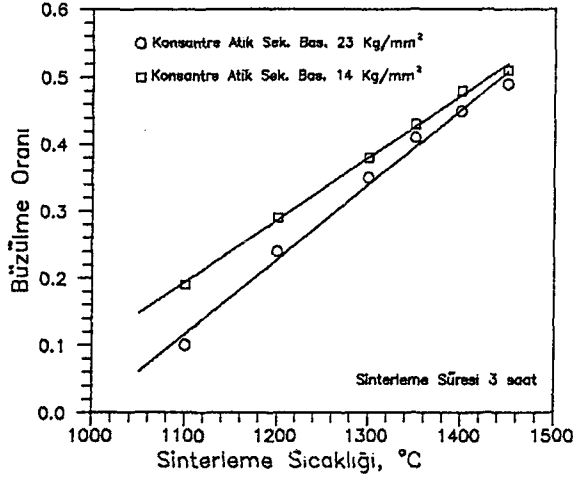
Şekil 4.25. Basma Dayanımının Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Değişimi.

Basma dayanımı eğrilerinde 14 kg/mm^2 basınçla şekillendirilen numunelerde 1300°C 'dan itibaren ve 23 kg/mm^2 basınçla şekillendirilen konsantre atık numunelerde 1100°C 'dan itibaren basma dayanımında ani yükselmeler görülmektedir. Sodor/Konya magnezitinde söz konusu sıcaklıklarda yeniden kristalleşmenin yer aldığı saptandığından, bu artışta yeniden kristalleşmenin önemli bir payı olduğu söylenebilir. Yapıda makro boşluklar bulunmasına rağmen basma dayanımı 37 kg/mm^2 gibi yüksek değerlere ulaşmaktadır.

Şekil 4.25'de görüldüğü gibi, orijinal atık numunelerin basma dayanımı konsantre atık toz numunelere kıyasla daha yüksek değerlerdedir. Orijinal atık tozların içerisinde bulunan empürilerin düşük sıcaklıklarda ergiyen bileşikler oluşturarak kısmen de olsa sıvı faz sinterlenmesine neden olması sonucu densifikasyonun daha düşük sıcaklıklarda sağlanması, konsantre atık tozların sinterlenme ve dolayısı ile densifikasyonun daha yüksek sıcaklıklarda sağlanması, basma dayanımı değerlerinin farklılıklarını açıklayabilmektedir. Şekillendirme basıncının artması, agregaların parçalanıp ikincil por oranını azaltarak, numunenin densifikasyonunun artmasına ve dolayısı ile eş sıcaklıklarda sinterlenen yüksek şekillendirme basıncı uygulanmış numunelerin basma mukavemetlerinin daha yüksek değerlere çıkmasına neden olmaktadır.

4.3.2. Büzülme Oranı

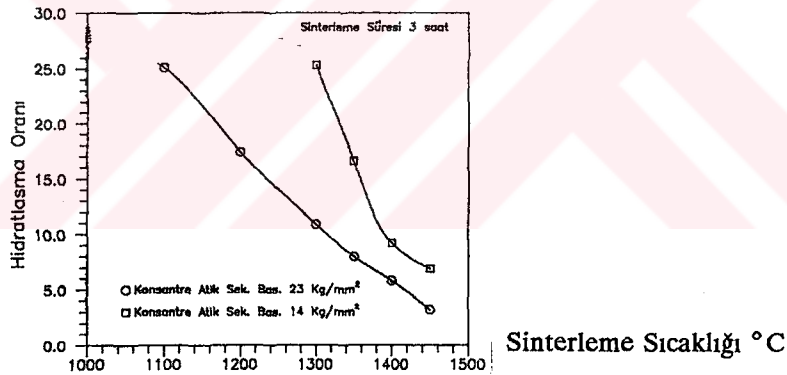
Farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan sinterleme deneyleri sonucu numunelerin sıcaklık artışına bağlı olarak çok daha kısa sürelerde $\%(30-40)$ büzülme oranı değerlerine ulaştığı, 1300°C 'dan itibaren ise şekillendirme basıncına göre büzülme oranlarındaki değişimlerin çok önemli farklılıklar göstermediği tespit edilmiştir (Şekil 4.26).



Şekil 4.26. Büzülme Oranının Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Değişimi.

4.4. Hidratlaşma Deney Sonuçları

Farklı şekillendirme basıncı ve sinterlenme sıcaklıklarına sahip numunelerin % hidratlaşma değerleri Şekil 4.27'de görülmektedir.



Şekil 4.27. Hidratlaşma Oranının Sinterlenme Sıcaklığı ve Şekillendirme Basıncına Bağlı Değişimi.

Şekillendirme basıncı ve sinterlenme sıcaklığının artışına bağlı olarak hidratlaşma yüzdesinin azaldığı görülmektedir. Şekillendirme basıncının yüksek olması ikincil por miktarını azaltarak sinterlenmeyi hızlandırmakta ve hidratlaşma yüzdesini yüksek sinterleme sıcaklıklarında minimum değere inmektedir. Ticari uygulamada magnezit tuğlada hidratlaşma miktarı % (3-5) mertebesinde [30,67]. Deney sonuçları, Sodor/Konya magnezitinin hidratlaşma yüzdesinin 1450°C'da ~ %4 değerine ulaştığını ve giderek azalacağını göstermektedir.

BÖLÜM 5. SONUÇLARIN İRDELENMESİ

5.1. Kalsinasyon Deney Sonuçlarının İrdelenmesi

- 1mm tane boyutuna sahip doğal Sodur/Konya magnezitinin kalsinasyon deneyleri (450-950)°C'lar arasında (30-150) dakikalık değişik sürelerde yapılmıştır. Görsel incelemelerde, numuneler 750° C'a kadar pembemsi bir renk kazanmakta, CO₂ çıkışı nedeniyle poröz, pudra haline ufalanabilen aktif bir malzeme haline dönüşmektedir. 750° C'ın üzerinde yapılan kalsinasyonlarda malzeme sarı-beyaz renge dönüşmekte, aglomerasyon artmakta ve malzeme sertlik kazanmaktadır.

Şekil 4.4'de D.T.A ve T.G sonuçlarına göre, Sodur/Konya magneziti 630° C'da parçalanmaktadır. Saf magnezit ve diğer doğal magnezit örnekleri ile mukayese edildiğinde bu sıcaklığın kısmen yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 2.23) [14]. Ancak magnezitin içerdiği toplam empürite oranı arttıkça kalsinasyon sıcaklığının arttığı bilinmektedir [29]. Toplam empürite oranı %3.03 olan Sodur/Konya magnezitinin de bu nedenle değişik bölgelerin magnezitlerine kıyasla daha yüksek sıcaklıkta kalsine olduğu düşünülmektedir (Şekil 2.21).

Sodur/Konya magnezitinin parçalanmanın tamamlanabilmesi için 650° C'da en az 60 dakika tutulması gerekmekte, 650° C'ın üzerindeki sıcaklıklarda ise işlem süresi kısalmaktadır (Şekil 4.1).

S.E.M. ile yapılan mikroyapı analizlerine göre, kalsinasyon sıcaklık artışına bağlı olarak doğal magnezit yapısındaki tabakalaşmış yapı giderek bozulmakta,

taneler 5 μm mertebesinde ufalanmaktadır. Mikroyapı fotoğraflarında taneler değişen şekil ve boyutta, bazen tüysü görünümünde yer almaktadır (Şekil 3.3). Kalsinasyon işlemi herşeyden önce cevher magnezitin poröz, gevrek, yumuşak ve kolayca şekillenebilir bir ürün olan kalsine magnezite dönüşebilmesi için gereklidir. Ancak, kalsinasyonun yapıldığı sıcaklık ve süreye bağlı olarak oluşan MgO, değişik fiziksel özelliklere sahiptir. Örneğin; 500° C civarında parçalanma başladığında ilk oluşan MgO taneleri 30° A boyutundadır [16]. Södür/Konya magnezitinde parçalanma sıcaklığı 630° C olmasına rağmen, (650-750)° C'da ufalanmanın ve porozitenin en üst seviyede olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.25). Ancak porozite değerinin yüksekliği ve dolayısıyla yüzey alanının da fazla olması nedeni ile bu ürün son derece aktif olup ortam şartlarından kolayca etkilenmektedir. Daha yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında ise MgO agrega boyutları (5-10) μm civarında dağılım göstermektedir.

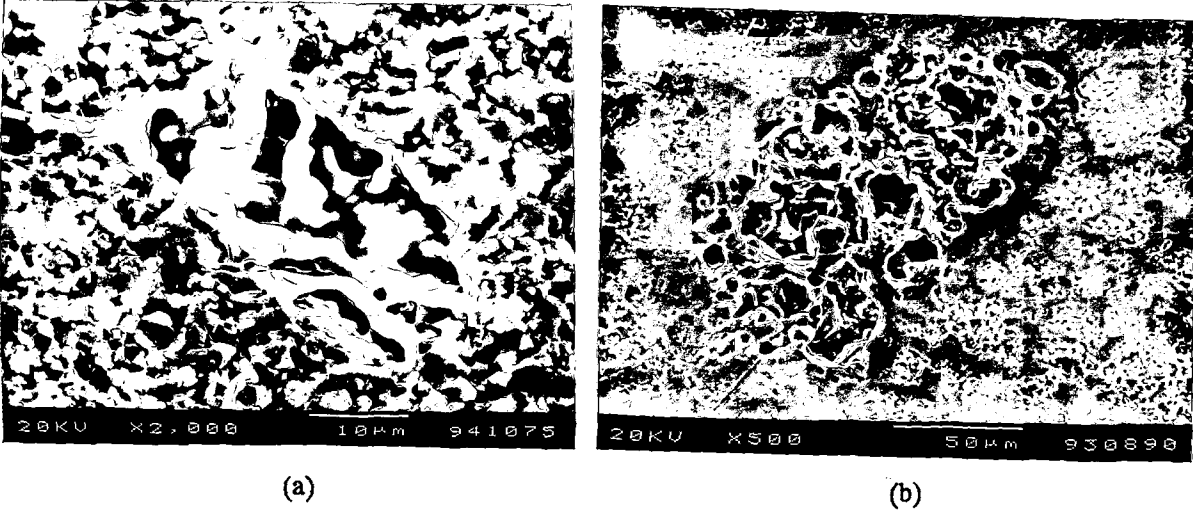
Yapılan çalışmalarda, tane boyut dağılımının geniş olması şekillendirme sırasında aglomeralar arasında kalan ikincil porların ince tozlar tarafından doldurularak numunenin porozite miktarını düşürdüğü, dolayısı ile densiteyi arttırdığı tespit edilmiştir [27,38]. Ayrıca kalsinasyon sıcaklığının yüksek olması ile porozitenin azaldığı ve malzemenin sertliğinin arttığı bilinmektedir. Şekillendirmeyi olumsuz yönde etkileyen bu gelişmenin optimum kalsinasyon şartlarının tespitinde göz önüne alınması gerekmektedir.

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi Södür/Konya magnezit tozları 950° C'da 180 dakikalık kalsinasyon süresi sonunda %50.81 oranında ağırlık kaybına uğramaktadır. Sinterleme deneyleri için hazırlanan 1 mm civarında boyutlu tozlar, X-ışınları analizi ile yapının tamamen MgO'e dönüştüğü ve ilk periklas çekirdeklerinin saptanması nedeniyle, sıcaklık ve sürenin artırılması şekillendirilmeyi zorlaştırmasına rağmen ortam şartlarının olumsuz etkisini gidermek amacı ile 1000° C'da 5 saat kalsinasyona tabi tutulmuştur.

5.2. Sinterleme Deney Sonuçlarının İrdelenmesi

Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan mikroyapı çalışmalarında agregaların 10 μm civarında poligonal morfolojide parçalandığı saptanmıştır (Şekil 4.10 ve 4.15). Yüksek büyütmelerde yapılan incelemeler, parçalanma sonucu oluşan bu poligonların içerisinde mikro çatlakların (intra-poligon porozite) yer aldığını göstermektedir. Sinterlenme işlemi yapılmamış numunelerde de benzer görüntülerin saptanması, parçalanmaların kalsinasyon ve şekillendirme sırasında oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.8). MgO'ın oda sıcaklığında gevrek davranış göstermesi, agregaların şekillendirme esnasında parçalanabileceği tezini doğrulamaktadır [11,85].

Tablet şeklindeki malzemelerde iki çeşit porozite saptanmıştır. Bunlardan birincisi agregalar içerisinde yer alan mikron boyutundaki kılcal porozite (birincil por) (Şekil 4.10), diğerleri ise agregalar arasındaki boşluklardır (ikincil por) (Şekil 4.9). Şekillendirme basıncının artması agregaların yeniden düzene girmesini sağlayarak, ikincil porların azalmasına neden olmaktadır. Sıkıştırılmış tabletlerde tozların bir kısmı agrega halinde bulunmaktadır. Agregalardaki tozların istifi, tabletteki tozların en sıkı istif edildiği bölgeler olduğundan, tozların boyun oluşturarak kenetlenmesi öncelikle agregalarda meydana gelmekte ve bu agregalar sinterlenmenin ileri aşamalarında iri periklas tanelerine dönüşmektedirler. Agregalardaki periklas tanelerinin büyümesi, agrega sınırlarındaki tozların aşamalı olarak katılımı ile gerçekleşmekte ve bu olay agregalar arasındaki porların kapanmasında veya göçünde önemli bir rol oynamaktadır. Neticede agregalar arasındaki sınır, periklas tane sınırına dönüşmektedir. Agregaların, sıvı faz sinterlenmesi ile göçü de yapıda yer yer makro boşlukların oluşmasına ve yapının yeniden bir düzene girmesine neden olmaktadır (Şekil 5.1a).



Şekil 5.1. Değişik Makropor Oluşumları. a. Sıvı faz sinterlenmesi sonucu çökme ile oluşan makropor, b. Mikroporların biraraya gelmesi ve sıvı faz sinterlenmesi ile oluşan makropor.

MgO'in düşük sıcaklıklarda sinterlenmesinde yeniden kristalleşme önemli rol oynamaktadır (Şekil 4.25). Yüksek sıcaklıkta yeniden kristalleşme ve sıvı faz sinterlenmesi ile agregalar içerisindeki porozite hızla ortadan kalkarken agrega ve agregalar arasındaki tozların yeniden düzene girmesi ile yapıda yer yer kararlı makro porozite oluşumları yer almaktadır (Şekil 4.23 ve 5.1). Agregalardaki kılcal porlar 1200°C 'da hemen hemen tamamen kaybolmaktadır (Şekil 4.10).

Sinterleme sırasında difüzyonun poligon sınırlarında ve poligon içi mikro çatlaklar boyunca yer aldığını ve bu yapının, yeniden kristalleşmeye neden olduğunu göstermiştir (Şekil 4.11b, 4.15b ve 4.16c). Sinterlenmenin ileri aşamalarında periklas taneleri içinde yer alan mikro porların giderek kaybolduğu, bir kısmının ise biraraya gelerek irileştiği ve küreselleşerek tane sınırlarına yakın bölgelerde yer aldığı gözlenmiştir [22,23] (Şekil 5.1b).

Sinterlemelerde densifikasyonun sağlanabilmesi için genellikle tozların küçük boyutta (büyük yüzey alanına sahip) olması istenmektedir. Ancak farklı boyutlara

sahip MgO tozların sinterlenmesi ile de aynı densifikasyona ulaşılabilineceği saptanmıştır [17,86]. Sinterlenme ile aglomeralar arasında yer alan küçük tanelerin bütünleşmesi ve serbest yüzey alanının azalması sonucu oluşan enerji, sinterlenme itici gücünü arttırmaktadır [86].

X-ışınları difraksiyonu ilk periklas piklerinin 1000° C'da varlığını göstermiştir (Şekil 4.4). Mikroyapı incelemelerinde, Sotur/Konya magnezyasında yeniden kristalleşmenin 1200° C'den itibaren önemli ölçüde geliştiğini ve 1350° C'da 3 saat sinterlenme sonucunda malzemenin tamamen yeniden kristalleştiği görülmüştür.

Sotur/Konya kalsine magnezitinde 1200° C'da 3 saat sinterlenme ve yeniden kristalleşme sonucu oluşan periklas tane boyutu 1 μm civarındadır (Şekil 4.14). 1350° C'da 3 saat sinterlenme sonucu periklas tane boyutları ancak (5-10) μm değerine ulaşmaktadır. Periklas tanelerinin büyüme hızını etkileyen en önemli faktör, sinterleme sıcaklığı ve süresidir. Numunelerin sinterlenmesi için uygulanan 3 saatlik süre 6 saate çıkarıldığında (1400° C'da yapılan uygulama) periklas tane boyutu (15-20) μm değerine ulaşmaktadır (Şekil 4.20 ve Şekil 4.21). Dolayısıyla, vasat sinterleme sıcaklıklarında periklas taneleri büyüyememektedir.

MgO'in sinterlenmesinde diğer önemli iki faktör ise empürite oksitler ve sinterleme ortamıdır. Kalsine konsantre Sotur/Konya magneziti toplam %7.5 oranında empürite oksit içermektedir. X-ışınları paternleri ancak 1450° C'da demir ve silisin MgO ile eser miktarda bileşik oluşturduğunu göstermektedir. (Şekil 4.6). Green tarafından yapılan çalışmalarda %0.3 (ağ). oranını geçen miktarlarda silisin diğer empürite oksitlerle bileşik yaparak tane sınırlarında çöktüğü, bunun da periklas tane büyümesini engelleyerek ve dolayısıyla sinter magnezit (dead burned) oluşumunu geciktirdiği ileri sürülmüştür [19]. Bu çalışmalarda da yeniden kristalleşme sonucu oluşan periklas tanelerinin empüritelerin ($\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) neden olduğu ince bir film tabakası ile

kaplanması sonucu bu tanelerin büyümelerinin engellediği düşünülmektedir. Bu film, sıvı faz sinterlenmesi nedeniyle densifikasyonun artmasına yardımcı olmakla beraber, periklas tanelerinin büyümesini engellemektedir.

Şekillendirme basıncının yükseltilmesi, magnezya tozlarının temas yüzeylerinin artmasına ve sinterlenme sürecinde boyun teşekkülünün kolaylaşarak, sinterlenmenin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine neden olmaktadır [70]. Sodor/Konya magnezyasının şekillendirme basıncının 23 kg/mm^2 den daha yüksek bir değere arttırılmasının densifikasyona olumlu etkisi olacağı bilinmektedir.

Kalsine Sodor/Konya magnezitinde sinterlenmenin son aşamasında mikro porların kaybolduğu, buna karşılık periklas taneleri arasında yer alan porların irileşip, küresel bir görünüm kazandığı görülmüştür (Şekil 4.22 ve 4.23).

Periklas taneleri içerisinde yer alan ve ancak çok yüksek büyütmelelerde tespit edilebilen mikron altı çatlakların, sinterlenmenin ilk aşamalarında kübik periklas kristallerinin değişik pozisyonlarda biraraya gelmeleri ve bir kısmının süreç içerisinde dağılma veya kopmaları sonucu oluştuğu fikri son araştırmalarda ileri sürülmektedir [87]. (Şekil 4.17c, 4.22c).

5.3. Mekanik Deney Sonuçlarının İrdelenmesi

Farklı şekillendirme basıncında şekillendirilmiş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numuneler, Instron cihazında 0.1 mm/dak. basma hızında 1 dakikalık süre içinde basma deneyine tabi tutularak mekanik davranışları birbiri ile kıyaslanmıştır. Numunelerin basma dayanımlarının oldukça yüksek değerlerde olmasını, mikro çatlak toklaşması mekanizması ile açıklamak mümkündür.

Deney sonuçlarından görüldüğü üzere, aynı sıcaklıklarda pişirilen orijinal atık toz numunelerin basma dayanımı, konsantre atık toz numunelere göre daha yüksek olmaktadır. Bu sonuç, orijinal magnezit atık tozların içerisinde bulunan empüritelerin, sıvı faz sinterlenmesine neden olarak densifikasyonu arttırmasına bağlanabilir.

Sodur/Konya magnezitinde yeniden kristalleşme ve sıvı faz sinterlenmesinin yer aldığı sıcaklıklarda basma dayanımı ani artışlar göstermektedir (Şekil 4.25).

Şekillendirme basıncının artması da densifikasyona olumlu yönde etki ettiğinden basma dayanımında artış görülmektedir.

5.4. Hidratlaşma Deney Sonuçlarının İrdelenmesi

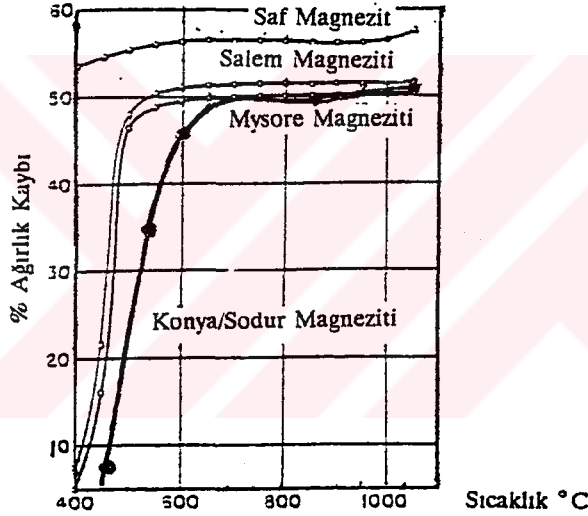
Farklı şekillendirme basınçlarında şekillendirilmiş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numuneler, 2 saat süre ile suda kaynatıldıktan sonra hidratlaşma yüzdeleri kıyaslanmış, şekillendirme basıncının ve sinterlenme sıcaklığının artışına bağlı olarak hidratlaşma %5 den küçük değerlerde elde edilmiştir. Hidratlaşma yüzdesi, sinterleme koşullarının tespiti ve yeterli olup olmadığı konusunda önemli fikir vermektedir. Sinterleme sıcaklığının arttırılması ile hidratlaşma oranının da azalacağı aşikardır.

5.5. Saf $MgCO_3$ ile Sodur/Konya Doğal Magnezitinin Kıyaslanması

Saf magnezit ile Sodur/Konya magnezitinin sinterlenmesi kıyaslandığında; Saf $MgCO_3$ 400° C civarında MgO 'e dönüşmektedir. Yeniden kristalleşme ile 850° C'da ilk kübik periklas kristalleri oluşmakta, 900° C'da (0.1-0.35) μm tane boyutunda kübik periklas kristalleri tespit edilmektedir. (1000-1050)° C aralığında keskin şekilli kübik kristaller giderek artan miktarlarda görülmektedir. [16].

1500°C ve daha yüksek sıcaklıklar iri taneli magnezya oluşumu için yeterli görülmekte, yapıda (50-100) μm çapında periklas taneleri oluşarak %94'ün üzerinde teorik densite sağlanmaktadır [19,31].

Sodur/Konya magnezitinde ise, MgCO_3 'ün parçalanarak MgO 'e dönüşmesi 630°C'da gerçekleşmektedir. 750°C'da en üst düzeyde ufalanma olduğu, bu sıcaklıktan sonra aglomerasyonun hızla geliştiği görülmüştür. Şekil 5.3'de görüldüğü gibi, Sodur/Konya Magneziti empürite içeriği (%3.03) diğer magnezit örneklerinden yüksek olduğu için parçalanma eğrisi bir miktar sağa kaymış, dolayısıyla parçalanma diğer magnezitlere göre gecikmeye uğramıştır.



Şekil 5.3. Sodur/Konya ve Bazı Doğal Magnezitlerde Kalsinasyonun Sıcaklığa Bağlı Gelişimi (Kalsinasyon süresi 15 saat).

1100°C'dan itibaren agregaların poligonal parçalandığı, poligon içi çatlaklar ve poligon sınırlarındaki difüzyon nedeniyle yeniden kristalleşmenin başladığı ve 1200°C'da $\sim(1-1.5) \mu\text{m}$ tane boyutunda belirgin kübik şekilli periklas kristalleri olduğu saptanmıştır. 1350°C'da 3 saatte yeniden kristalleşme tamamlanmakta, sıvı faz sinterlenmesi önem kazanmaktadır.

BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sodur/Konya doğal magnezit kalsinasyonu ve kalsinasyon ürünü olan magnezyanın sinterlenmesinden aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Sodur/Konya doğal magneziti 630°C 'da minimum 1 saat kalsinasyon işlemi sonucunda parçalanmaktadır.
2. $(650-750)^{\circ}\text{C}$ aralığında kalsinasyon sonucu en ince taneli magnezyanın kalsinasyon sıcaklığının artması ile MgO agregaların oluştuğu tespit edilmiştir. 1000°C civarında oluşan agregalar $(5-10) \mu\text{m}$ boyutlardadır. Kalsinasyon ürününde agregaların oluşması sinterlenme ve dolayısı ile densifikasyon kinetiğine etki etmektedir.
3. 1000°C 'da 5 saat süre ile kalsine edilen magnezit numune, ilk periklas kristallerinin saptanması nedeniyle sinterleme hammaddesi olarak alınmıştır. Şekillendirme basıncı periklas oluşum hız ve miktarını etkilemektedir.
4. Densifikasyon yeniden kristalleşme ve tane büyümesi ile ilgili olup yoğun bir yapı için yeniden kristalleşmenin tamamlanması gerekmektedir.
5. Mikroyapı incelemelerinde kalsinasyon ve şekillendirme sırasında parçalanma sonucu oluşan poligonların içerisinde mikro çatlakların (intra poligon porosite) yer aldığı, sinterlenme sırasında difüzyonun poligon sınırlarında veya poligon içi mikro çatlaklar boyunca yer aldığı tespit edilmiştir. Bu yapının yeniden kristalleşmeye neden olduğu, sinterlenmenin ileri aşamalarında giderek

büyüyen periklas taneleri içerisindeki mikro porların kaybolduğu, bir kısmının ise biraraya gelerek irileştiği ve küreselleşerek bilhassa tane sınırlarında yer aldığı görülmüştür. Mikronaltı virgülsü çatlakların ise kübik periklas kristallerinin temas açıları farklılıklarından oluştuğu tahmin edilmektedir.

6. MgO tabletlerin sinterlenme sıcaklığına bağlı olarak farklı densifikasyon mekanizmaları yer almaktadır. Sinterlenmede (1100-1300)° C aralığında yeniden kristalleşme ve 1300° C'in üzerinde ise periklas tane büyümesi ve sıvı faz sinterlenmesi önem kazanmaktadır.

7. Şekillendirilmiş malzeme içerisinde yer alan agregalar sıkıştırılmış MgO tanelerin en yoğun yer aldığı bölgeler olduğundan sinterlenmenin dolayısıyla, yeniden kristalleşmeni ilk görüldüğü yerlerdir. Bu nedenle agrega miktar ve boyutu yeniden kristalleşmenin yayılması için önem taşımaktadır.

8. Doğal magnezitte empürite oranı fazlalığı, sinterleme kinetiğini olumlu yönde etkilemekte ancak tane büyümesini yavaşlatmaktadır. Konya/Sodur sinter magnezitinde, yeniden kristalleşen periklas tanelerinin empüritelerin neden olduğu viskoz bir film ile kaplanması, periklas tanelerinin büyümesini engellemektedir.

9. MgO'in yüksek sıcaklık deformasyon özelliklerinden yararlanılarak oldukça küçük tane boyutuna sahip kalsine tozların ileri teknoloji seramik ürünlerin üretiminde kullanılma imkanlarının araştırılması bir değerlendirilme şekli olarak görülebilir. Bu malzemenin (1200-1300)° C sıcaklık aralığında preslenmesi veya HIP'lenmesi ile MgO tozlarının sıvı faz oluşması sayesinde birbiri üzerinde kayması ve sıkı istif yapısının sağlanması sonucu yoğunluğu yüksek bir ürün eldesi mümkün görülmektedir.

10. Magnezitin parçalanması ile submikron boyutunda MgO tozlarının oluşması, buna karşın diğer oksit seramik tozların ileri teknoloji yöntemleriyle elde edilmesi, atık magnezit tozunu refrakter tuğla üretiminde kullanılmaktan ziyade, ileri teknoloji seramik uygulamaları açısından avantajlı bir konuma getirmektedir.

11. Bu çalışmada ortaya çıkan sonuçlar ışığında atık magnezit tozların değerlendirilmesi konusunda ileriye dönük araştırma projelerinin hazırlanması ve gerçekleştirilmesinde önemli yararlar görülmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] NORTON, F.H., Refractories, Mc Graw Hill Com., New York, 1968.
- [2] Hammadde Semineri Bildiriler Kitapçığı, Seramik Derneği Yayınları, No.3, Istanbul, 1992.
- [3] MIKAMI, H.M., Refractory MgO, Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol.4, pp. 97-118, 1983.
- [4] GREEN, A.T., STEWART, G.H., Ceramics, A Symposium, The British Ceramic Society, 1953.
- [5] Minerals Review, American Ceramic Society Bulletin, Vol.72, No.6, pp. 107-109, 1993.
- [6] MAGNEZİT, Maden Mühendisleri Odası Yayınları, Ağustos, 1975.
- [7] Maden İstatistikleri, T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü, No.1538, 1990.
- [8] SINGER, F., SINGER, S.S., Industrial Ceramics, Chapman and Hall Ltd., London, 1963.
- [9] CORNELIUS, S., HURLBUT, Jr., Dana's Manual of Mineralogy, 17th Edition, John Wiley & Sons Inc., 1959.
- [10] OKAY, A.C., Mineralbilim, İ.Ü. Yayınları, Acar Matbaası, 1967.
- [11] DODSWORTH, J., CARTER, C.B., KOHLSTEDT, D.L., Formation of Grain Boundaries in MgO by Deformation, Advanced Ceramics, Vol.6, The American Ceramic Society Inc., pp. 73-84, 1983.
- [12] KIM, M.G., DAHMEN, U., SEARCY, A.W., Structural Transformation in The Decomposition of $Mg(OH)_2$ and $MgCO_3$, Journal of The American Ceramic Society, Vol.70, No.3, pp. 146-154, 1987.

- [13] FORD, W.F., Action of Heat on Clays, Institute of Ceramics Textbook Series, Maclaren & Sons Ltd., England, 1965.
- [14] PANDE, A., SINGH, R., Electron Microscope and Electron Diffraction Studies of Sintering of Magnesite, Journal of The American Ceramic Society, Vol.41, No.10, pp. 394-397, 1958.
- [15] DIDIER, Refractory Materials and Their Properties, Didier-Werke AG, Germany, 1982.
- [16] EUBANK, W.R., Calcination Studies of Magnesium Oxides, Journal of The American Ceramic Society, Vol.34, No.8, pp. 225-229, 1951.
- [17] HENSLER, J.H., CULLEN, G.V., Structure and Properties of Grain Boundaries in Ceramics III, Final Technical Report, University of Melbourne, 1967.
- [18] SCHURECHT, G., FRECHETTE, V.D., Study of The Recrystallisation of Magnesia, Journal of The American Ceramic Society, Vol.23, No.5, pp. 134-136, 1940.
- [19] GREEN, J., Calcination of Precipitated $Mg(OH)_2$ to Active MgO in The Production of Refractory and Chemical Grade MgO , Journal of Material Science, Vol.18, pp. 637-651, 1983.
- [20] TROSTEL, L.J., Unitecr'89 Proceedings, Vol.2, The American Ceramic Society Inc., 1989.
- [21] HUBBLE, D.H., DODGE, N.B., A Study of Commercial Periclases, Journal of The American Ceramic Society, Vol.43, No.7, pp. 343-347, 1960.
- [22] ALLISON, A.G., SESLER, E.C., HALDY, N.L., Sintering of High-Purity Magnesia, Journal of The American Ceramic Society, Vol.39, No.4, pp. 855-864, 1956.
- [23] VARELA, J.A., WHITTEMORE, O.J., Structural Rearrangement During The Sintering of MgO , Journal of American Ceramic Society, Vol.66, pp. 77-82, 1983.
- [24] NAN, L., Formation, Compressibility and Sintering of Aggregated MgO Powder, Journal of Material Science, Vol.24, pp. 485-492, 1989.

- [25] ASHBY, M.F., A First Report on Sintering Diagrams, *Acta Metallurgica*, Vol.22, pp. 275-289, 1974.
- [26] SWINKELS, F.B., ASHBY, M.F., A Second Report on Sintering Diagrams, *Acta Metallurgica*, Vol.29, pp. 259-281, 1981.
- [27] GERMAN, R.M. Sintering Densification for Powder Mixtures of Varying Distribution Widths, *Acta Metallurgica*, Vol.40, No.9, pp. 2085-2089, 1992.
- [28] EVANS, A.G., Considerations of Inhomogeneity Effects in Sintering, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol.65, No.10, pp. 497-501, 1982.
- [29] WONG, B., PASK, J.A., Models for Kinetics of Solid State Sintering, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol.62, No.3-4, pp. 138-141, 1979.
- [30] IKESUE, A., SHIKANO, H., HIRAGUSHI, K., Synthesis of High Purity Well-Sinterable MgO Powder and It's Characteristics, *Taikabutsu Overseas*, Vol.10, No.1, pp. 29-31, 1988.
- [31] KRIEK, H.J.S., FORD, W.F., WHITE, J., The Effect of Additions on The Sintering and Dead-burning of Magnesia, *Transaction of The British Ceramic Society*, January, pp. 1-34, 1959.
- [32] NELSON, J.W., CUTLER, I.B., Effect of Oxide Additions on Sintering of Magnesia, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol.41, No.10, pp. 406-409, 1958.
- [33] KRAWITZ, A., Crystal Growth During Diffusion of Fe into MgO, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol.58, No.3-4, pp. 155-156, 1975.
- [34] CHAUDHURI, M.N., KUMAR, A., BHADRA, A.K., Microstructure of Sintered Natural Indian Magnesite with Titania Additions, *Ceramic Bulletin*, Vol.71, No.3, pp. 345-348, 1992.
- [35] ALPER, A.M., Phase Diagrams, *Material Science and Technology*, Vol.2, The Use of Phase Diagrams in Metal, Refractory, Ceramic, and Cement Technology, Academic Press, London and Newyork, 1970.

- [36] BERUTO, D., BOTLER, R., SEARCY, W., Influence of Temperature Gradients on Sintering: Experimental Tests of a Theory, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol.72, No.2, pp. 232-235, 1989.
- [37] AIHARA, K., CHAKLADER, A.C., Particle Growth Characteristics of Active MgO, *Acta Metallurgica*, Vol.23, pp. 855-864, July, 1975.
- [38] TING, J.M., LIN, R.Y., Effect of Particle-size Distribution on Sintering, *Journal of Materials Science*, Vol.29, pp. 1867-1872, 1994.
- [39] GERMAN, R.M., Surface Area Reduction Kinetics During Intermediate Stage Sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.61, No.6, pp. 272-273, 1978.
- [40] IKEGAMI, T., Microstructural Development During Intermediate and Final-Stage Sintering, *Acta Metallurgica*, Vol.35, No.3, pp. 667-675, 1987.
- [41] BEERE, W., The Second Stage Sintering Kinetics of Powder Compacts, *Acta Metallurgica*, Vol.23, No.1, pp. 139-145, 1975.
- [42] *Ceramics & Glasses, Engineering Materials Handbook*, Vol.4, pp. 262, ASM, 1991.
- [43] ROCKLAND, J.G.R., On the Equation for Sintering by Surface Diffusion, *Acta Metallurgica*, Vol.14, No.10, pp. 1273-1279, 1966.
- [44] RISTIC, M.M., Kinetics of Volume Shrinkage During Sintering, *Interceram*, No.3, pp. 207-208, 1967.
- [45] KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R., *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons Inc., 1976.
- [46] VENKATACHARI, K.R., RAJ, R., Enhancement of Strength Through Sinter Forging, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol.70, No.7, pp. 514-520, 1987.
- [47] HSUEH, C.H., EVANS, A.G., CANNON, R.M., BROOK, R.J., Viscoelastic Stresses and Sintering Damage in Heterogeneous Powder Compacts, *Acta Metallurgica*, Vol.34, No.5, pp. 927-936, 1986.

- [48] DYNYS, F.W., HALLORAN, J.W., Influence of Aggregates on Sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.67, No.9, pp. 596-601, 1984.
- [49] ROSS, J.W., MILLER, W.A., WEATHERLY, G.C., Computer Simulation of Sintering in Powder Compacts, *Acta Metallurgica*, Vol.30, No.4, pp. 203-212, 1982.
- [50] SWEETING, T.B., PASK, J.A., Effect of Processing on Microstructure and Mechanical Behavior of Magnesium Oxide, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol.59, No.5-6, pp. 226-229, 1976.
- [51] ZHAO, J., HARMER, M.P., Effect of Pore Distribution on Microstructural Development: I. Matrix Pores, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol.71, No.2, pp. 113-120, 1988.
- [52] ZHAO, J., HARMER, P., Effect of Pore Distribution on Microstructural Development: II, First and Second Generation Pores, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol.71, No.7, pp. 530-539, 1988.
- [53] LANGE, F.F., Sinterability of Agglomerated Powders, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol.67, No.2, pp. 83-89, 1984.
- [54] KELLETT, B.J., LANGE, F.F., Thermodynamics of Densification: I. Sintering of Simple Particle Arrays, Equilibrium Configurations, Pore Stability and Shrinkage, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.67, No.2, pp. 83-89, 1984.
- [55] LANGE, F.F., KELLETT, B.J., Thermodynamics of Densification: II. Grain Growth in Porous Compacts and Relation to Densification, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.72, No.5, pp. 735-741, 1989.
- [56] FULRATH, R.M., PASK, J.A., *Ceramic Microstructure 76*, Westview Press Inc., Colorado, 1977.
- [57] ZHENG, J., REED, J.S., The Different Roles of Forming and Sintering on Densification of Powder Compacts, *American Ceramic Society Bulletin*, Vol.71, No.9, pp. 1410-1416, 1992.
- [58] GEÇKİNLİ, A.E., *İleri Teknoloji Malzemeleri*, İ.T.Ü. Matbaası, 1991.
- [59] YEN, T.S., PASK, J.A., *Microstructure and Properties of Ceramic Materials*, Science Press, Beijing, China, 1984.

- [60] ROSOLOWSKI, J.H., GRESKOVICH, C., Theory of The Dependence of Densification on Grain Growth During Intermediate-Stage Sintering, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol.58, No.5-6, pp.177-182, 1975.
- [61] EADIE, R.L., WILKINSON, D.S., WEATHERLEY, G.C., The Rate of Shrinkage During The Initial Stage of Sintering, *Acta Metallurgica*, Vol.22, No.10, pp. 1185-1192, 1974.
- [62] ROCKLAND, J.G.R., The Determination of The Mechanism of Sintering, *Acta Metallurgica*, Vol.15, No.2, pp. 277-286, 1967.
- [63] MARION, J.E., HSUEH, C.H., EVANS, A.G., Liquid-Phase Sintering of Ceramics, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol.70, No.13, pp. 708-713, 1987.
- [64] BEERE, W., A Unifying Theory of the Stability of Penetrating Liquid Phases and Sintering Pores, *Acta Metallurgica*, Vol.23, No.1, pp. 131-138, 1975.
- [65] KINGERY, W.D., Densification During Sintering in The Presence of a Liquid Phase, I. Theory, *Journal of Applied Physics*, Vol.30, No.3, pp. 301-306, 1959.
- [66] HUPPMANN, W.J., RIEGGER, H., Modelling of Rearrangement Processes in Liquid Phase Sintering, *Acta Metallurgica*, Vol.23, No.8, pp. 965-971, 1975.
- [67] CHESTER, J.H., *Refractories: Production & Properties*, Metals Society, 1983.
- [68] AUTEN, T.A., RADCLIFFE, S.V., GORDON, R.B., Flow Stress of MgO Single Crystals Compressed Along (100) at High Hydrostatic Pressures, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol.59, No.1-2, pp. 40-42, 1976.
- [69] AUTEN, T.A., RADCLIFFE, S.V., Deformation of Polycrystalline MgO at High Hydrostatic Pressure, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol.59, No.5-6, pp. 249-253, 1976.
- [70] DOKKO, P.C., PASK, J.A., High-Temperature Stress-Strain Behavior of MgO in Compression, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol.62, No.9-10, pp. 433-439, 1979.

- [71] GUPTA, T.K., Kinetics and Mechanisms of Pore Growth in MgO, *Journal of Materials Science*, No.6, pp. 989-997, 1971.
- [72] BERGERON, C.G., RISBUD, S.H., *Introduction to Phase Equilibria in Ceramics*, The American Ceramic Society Inc., Ohio, 1984.
- [73] WONG, B., PASK, J.A., Experimental Analysis of Sintering of MgO Compacts, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.62, No.3-4, 1979.
- [74] NARAYAN, J., WASHBURN, J., Self Diffusion in Magnesium Oxide, *Acta Metallurgica*, Vol.21, No.5, pp. 533-538, 1973.
- [75] LAYDEN, G.K., McQUARRIE, M.C., Effect of Minor Additions on Sintering of MgO, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol.42, No.2, pp. 89-92, 1959.
- [76] CHIANG, Y.M., HENRIKSEN, A.F., KINGERY, W.D., FINELLO, D., Characterisation of Grain-Boundary Segregation in MgO, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol.64, No.7, pp. 385-389, 1981.
- [77] KANEYASU, A., SHINMATSU, S., Fe-ion Containing Magnesium Hydroxide as a Sintering Material, *Taikabutsu Overseas*, Vol.10, No.1, pp. 9-16, 1989.
- [78] MARECHAL, P., Thermal Shock Resistance of Electrofused Magnesia Grains, *Ceramic Bulletin*, Vol.70, No.11, pp. 1780-1782, 1991.
- [79] KINGERY, W.D., ROBBINS, W.L., JOHNSON, C.E., Surface Segregation of Aluminum (Spinel Precipitation) in MgO Crystals, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol.59, No.5-6, pp. 239-241, 1976.
- [80] ATLAS, L.M., Effect of Some Li Compounds on Sintering of MgO, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol.40, No.6, pp. 196-199, 1957.
- [81] BURKE, J.E., Role of Grain Boundaries in Sintering, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol.40, No.3, pp. 80-85, 1957.
- [82] AYTEKİN, V., Konya Civarındaki Magnezit Cevherlerinin Konsantrasyonu ve Sinterlenmesi ile İlgili Etüd-Araştırma Çalışmaları Hakkında Kesin Rapor, İ.T.Ü. Maden Fakültesi, 1977.

- [83] MACKENZIE, R.C., Differential Thermal Analysis, Fundamental Aspects, Vol.1, Academic Press, London and Newyork, 1970.
- [84] MACKENZIE, R.C., Differential Thermal Analysis, Applications, Vol.2, Academic Press, London and Newyork, 1972.
- [85] COPLEY, S.M., PASK, J.A., Deformation of Poly-crystalline MgO at Elevated Temperatures, The American Ceramic Society Bulletin, Vol.48, No.12, pp. 636-641, 1965.
- [86] MESSING, G.L., ONODA, G.Y., Sintering of Inhomogeneous Binary Powder Mixtures, Journal of The American Ceramic Society, Vol.64, No.8, pp. 468-472, 1981.
- [87] RANKIN, J., BOATNER, L.A., Unstable Neck Formation During Initial Stage Sintering, Journal of The American Ceramic Society, Vol.77, No.8, pp. 1987-1990, 1994.
- 

E K L E R

Ek A. Tablo 1. Bölüm 2’de Kullanılan Semboller ve Açıklamaları [25,26].

Semboller	Açıklaması
r	Toz yarıçapı
x	Sinterlenen iki toz tanesinin boyun yarıçapı
x_f	x ’in %100 densifikasyona ulaştığında alacağı değer
$\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$	Boyun eğrilik yarıçapı
$K_1, K_2, K_3 \dots K_n$	Eğrilik yarıçapı
D_s	Yüzey difüzyon katsayısı
D_v	Hacım difüzyon katsayısı
D_B	Tane sınır difüzyon katsayısı
D_G	Gaz fazında difüzyon katsayısı
δ_s	Efektif yüzey kalınlığı
δ_B	Efektif tane sınırı kalınlığı
P_v	Buhar basıncı [$P_v = P_o \exp(-Q_{\text{buhar}}/kT)$]
γ_s	Yüzey serbest enerjisi
γ_B	Tane sınırı serbest enerjisi
Ω	Atom veya moleküler hacım
k	Boltzmann sabiti (1.38×10^{-23} J/°K)
T	Mutlak sıcaklık (°K)
T_M	Ergime sıcaklığı (°K)
F	$\gamma_s \Omega / kT$
f	Porların hacım yüzdesi
Δ_o	Teorik densite
Δ_i	Sıkıştırılan tozların başlangıç densitesi
μ	Kayma modülü
b	Dislokasyonların Burgers Vektörü
N	Dislokasyon yoğunluğu
c	Ses hızı (10^3 m/sn)

Ek A. Tablo 1 (Devam). Bölüm 2'de Kullanılan Semboller ve Açıklamaları
[25,26].

Semboller	Açıklaması
y	İki tane yapışma aralığının yarı uzaklığı
d_1, d_2	Yüzey difüzyonu ve yüzeyin yeniden düzenlenme difüzyon mesafesi
$\dot{v}$	Yayınma akısı (m^3/s)
$\dot{x}$	Boyun büyüme hızı (m/s)
$\dot{y}$	Toz merkezleri yaklaşım hızı (m/s)
$\dot{\Delta}/\dot{\Delta}_0$	Densifikasyon hızı
n	Yüzeyin normal yer değişim hızı (m/s)
R	Gaz sabiti (8.31 J/mol)
Δ/Δ_0	Relatif densite

Ek B. Tablo 1. Farklı Sinterleme Aşamalarında Yeralan Mekanizmalara Bağlı Olarak Küresel Tozlarda Boyun Büyümesi ve Densifikasyon Hızını Veren Denklemler [26].

0. Aşama Denklemleri	
Adhezyon	$\dot{x} = \frac{ca}{x} \text{ için } x < \left[\frac{\gamma_s a^2}{10\mu} \right]^{1/3}$ $\dot{x} = 0 \text{ için } x \geq \left[\frac{\gamma_s a^2}{10\mu} \right]^{1/3}$
1. Aşama Denklemleri	
Densifikasyon Sağlamayan Mekanizmalar	
1. Yüzey Kaynağından Yüzey Difüzyonu	$\dot{V}_1 = \frac{3\pi x D_s \delta_s \gamma_s \Omega (K_1 - K_2)}{d_1 k T}$
2. Yüzey Kaynağından Hacim Difüzyonu	$\dot{V}_2 = \frac{3\pi x D_v \gamma_s \Omega (K_1 - K_m)}{k T}$
3. Yüzey Kaynağından Buhar Transferi	$\dot{V}_3 = 2\pi x \rho \theta P_v \frac{\gamma_s \Omega}{k T} \left[\frac{\Omega}{2\pi \Delta_0 k T} \right]^{1/2} (K_1 - K_m)$
Densifikasyon Sağlayan Mekanizmalar	
4. Sınır Kaynaklarından Tane Sınırı Difüzyonu	$\dot{V}_4 = \frac{16\pi D_b \delta_b \gamma_s \Omega}{x k T} \left(1 - \frac{K_1 x}{2} \right)$
5. Sınır Kaynaklarından Hacim Difüzyonu	$\dot{V}_5 = \frac{32\pi \rho \theta D_v \gamma_s \Omega}{x k T} \left(1 - \frac{K_m x}{2} \right)$
6. Dislokasyon Kaynaklarından Hacim Difüzyonu	$\dot{V}_6 = \frac{8\pi x^2 \rho \theta N D_v \gamma_s \Omega}{9 k T} \left(-K_m - \frac{3\mu x}{2\gamma_s a} \right)$
Yeniden Düzenlenme Mekanizmaları	
Yüzey Difüzyonu	$\dot{V}_w = \frac{12\pi x D_s \delta_s \gamma_s \Omega (K_1 - K_2) (d_1 + 2d_2)}{k T d_1 (d_1 + 3d_2)}$
Boyun Gelişme Hızı	$\dot{x} = \frac{\sum_1^6 \dot{V}_i}{2\pi x \rho}$
Doğrusal Büzülme Hızı	$\dot{y} = \frac{\sum_1^6 \dot{V}_i}{\pi x^2}$
Densifikasyon Hızı	$\frac{\dot{\Delta}}{\Delta_0} = \frac{3 \frac{\Delta(x)}{\Delta_0} \cdot \dot{y}/a}{(1 - y/a)^4}$

Ek B. Tablo 1 (Devam). Farklı Sinterleme Aşamalarında Yeralan Mekanizmalara Bağlı Küresel Tozlarda Boyun Büyümesi ve Densifikasyon Hızını Veren Denklemler [26].

2. ve 3. Aşama Denklemleri	
7. Sınır Kaynaklarından Tane Sınırı Difüzyonu	$\dot{V}_4 = - \frac{2\pi D_s \delta_s \gamma_s \Omega K_1}{kT \left(\ln \left(\frac{x+\rho}{\rho} \right) - \frac{1}{2} \right)}$
8. Sınır Kaynaklarından Hacim Difüzyonu	$\dot{V}_5 = - \frac{4\pi \rho D_v \gamma_s \Omega K_2}{kT \left(\ln \left(\frac{x+\rho}{\rho} \right) - \frac{1}{2} \right)}$
Yeniden Düzenlenme Mekanizmaları	
Yüzey Difüzyonu	$\dot{V}_n = \frac{4\pi D_s \delta_s \gamma_s \Omega (K_1 - K_2)}{\ln(2) kT}$
Boyun Gelişme Hızı	$\dot{x} = \frac{\dot{V}_4 + \dot{V}_5}{4\pi \rho^2}$
Doğrusal Büzülme Hızı	$\dot{y} = \frac{\dot{V}_4 + \dot{V}_5}{\pi(x^2 - \rho^2)}$
Densifikasyon Hızı	$\frac{\dot{\Delta}}{\Delta_0} = \frac{0.2\alpha^4(\dot{V}_4 + \dot{V}_5)}{(x+\rho)^6 \left(1 - \frac{1.45\rho^2}{(x+\rho)^2} \right)}$

ÖZGEÇMİŞ

Canan ÜLGÜRAY PEYK Karabük'te doğdu, İlk öğrenimini Karabük Yenişehir İlkokulu'nda, Orta öğrenimini Karabük Demir-Çelik Lisesi'nde tamamladı. 1971 yılında girdiği İ.T.Ü. Maden Fakültesi Metalurji Bölümü'nden 1975 yılında Metalurji Mühendisi olarak mezun oldu, 1977 yılında yine aynı fakültede lisans üstü programını tamamlayarak Yüksek Mühendis ünvanını aldı. 1977 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji Bölümü'nde araştırmacı olarak göreve başladı, 1979 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji Bölümü Üretim Programında doktora yapmaya hak kazandı. Halen aynı fakültenin Metalurji Bölümünde göreve devam etmektedir.