

768520

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

AKTİVASYON TEKNOLOJİSİ İLE MALZEME ÜRETİMİ

Metalurji ve Malzeme Müh. Nagehan DUMAN

FBE Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU

Prof. Dr. Ahmet TOPUZ
Ahmet

Prof. Dr. Onur Alp YÜCE
Onur Alp

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT.....	xiii
1 GİRİŞ	1
2 TEMEL KAVRAMLAR	3
2.1 Kuvvet.....	3
2.2 Katıhal Fiziği	5
2.3 Maddenin Çeşitleri.....	5
2.4 Katıların Sınıflandırılması	6
2.5 Basit Harmonik Hareket	7
2.5.1 Basit Sarkaç	8
2.5.2 Salınımlar	9
2.5.3 Sönümlü Salınımlar	10
2.5.4 Zorlanmış Salınımlar	11
2.5.5 Rezonans	12
3 YAPI HATALARI ve ATOM HAREKETLERİ.....	15
3.1 Kristal Hataları	15
3.1.1 Tane Büyüklüğü	19
3.2 Difüzyon	20
3.2.1 Genel Olarak Katılarda Yayınım	20
3.2.2 Atom Hareketleri	21
3.2.3 Katılardaki Difüzyon Çeşitleri.....	22
3.2.4 Difüzyon Hızına Etki Eden Faktörler	25
4 KATILARIN MEKANİK AKTİVASYONU.....	26
4.1 Mekanokimyasal İşlemin Teorisi.....	26
4.2 Mekanik Aktivasyon.....	31
4.3 Mekanik Aktivasyon İçin Kullanılan Ekipmanlar	32
5 MEKANİK AKTİVASYONLA MİNERALLERİN ARTAN ÇÖZÜNMESİ	35
5.1 Minerallerin Kristal Yüzey Yapıları ve Çözünme Bölgeleri	35
5.2 Depolanan Enerji ve Amorflaşma Enerjisi	36
5.3 Çözünmenin Aktivasyon Enerjisindeki Değişimi.....	38

6	MEKANİK AKTİVE EDİLMİŞ KATILARDAKİ DEĞİŞİMLERİ	41
	TANIMLAMA METOTLARI	
6.1	Kızılötesi Spektroskopisi	41
6.2	Fotoelektron Spektroskopisi	42
6.3	X-Işınları Difraktometresi.....	43
7	MEKANİK ALAŞIMLAMA.....	47
8	HİDROMETALURJİDE MEKANİK AKTİVASYON	48
8.1	Mekanokimyasal Aktivasyon ile Minerallerde Fizikokimyasal Değişiklikler Oluşturma	49
8.2	Mekanik Aktive Edilmiş Minerallerin Liç İşleminden Geçirilmesi	52
8.3	Hidrometalurjik Teknolojide Mekanik Aktivasyon.....	54
8.3.1	Lurgi-Mitterberg İşlemi	54
8.3.2	Activox™ İşlemi	55
8.3.3	Melt İşlemi	56
8.4	Sonuç.....	57
9	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	58
9.1	Kullanılan Malzemeler.....	58
9.1.1	Sinter Harmanı	58
9.1.2	Ferrik Klorür	58
9.2	Kullanılan Cihazlar	59
9.3	Deneysel Yöntem.....	61
9.4	Deneysel Çalışmalar	61
9.4.1	Tane Boyutu Analizi	61
9.4.2	Elektron Mikroskobu Görüntüleri.....	64
9.4.3	X-Işını Difraktometresi Analizleri	70
9.4.4	Yüzey Alanı Analizi	72
9.4.5	Liç İşlemleri	73
9.4.6	FeCl ₃ ile Birlikte Öğütme İşlemi	89
10	DENEY SONUÇLARI	92
11	GENEL SONUÇLAR.....	97
	KAYNAKLAR	100
	EKLER	103
Ek 1	FeCl ₃ ile Liç İşlemlerinde Süzgeç Kağıdında Kalan Metallerin (%) Ağırlık	104
	Değerleri	
	ÖZGEÇMİŞ	106

SİMGE LİSTESİ

A	Hız sabiti
b	Burgers vektörünün büyüklüğü
c	Difüze olan maddenin konsantrasyonu
D_0	Frekans faktörü
D	Difüzyon katsayısı
E	Toplam enerji
E	Öğütmemiş mineralin aktivasyon enerjisi
E^*	Öğütülmüş numunenin aktivasyon enerjisi
ΔE	Toplam geçiş enerjisi
ΔE^*	Aktivasyon enerjisinin değişimi
ΔE_e	Toplam geçiş enerjisinin elektron hali
ΔE_v	Toplam geçiş enerjisinin vibrasyon hali
ΔE_r	Toplam geçiş enerjisinin rotasyon hali
E_f	Bir boşluğun ortaya çıkması için gerekli enerji
f_0	Rezonans frekansı
F	Kuvvet
g	Yerçekimi kuvveti
ΔG	Gibbs serbest enerjisi
ΔG^*_1	Yüzey enerjisi
$\Delta G^{\rightarrow}$	Çözünmenin aktivasyon enerjisi
$\Delta G^{\leftarrow}$	Çökmenin aktivasyon enerjisi
$\Delta G^{\rightarrow}_2$	Çözünme aktivasyon enerjisi
ΔG_d	Gibbs serbest enerjisindeki değişim
ΔG_T	Aktive edilmemiş katı maddenin serbest enerjisi
ΔG^*_T	Aktive edilmiş katı maddenin serbest enerjisi
ΔH	Entalpi değişimi
ΔH_d	Molar entalpi değişimi
J	Düfzyon yönüne
I_0	Aktive edilmemiş numunenin pik şiddeti
I_x	Aktive edilmiş numunenin pik şiddeti
K	Kinetik enerji
K_p	Aktive edilmemiş maddenin denge sabiti
K^*_p	Aktive edilmiş maddenin denge sabiti
k	Boltzmann sabiti
k	Öğütülmemiş mineralin liçleme hız sabiti
k	Esneklik katsayısı
k^*	Bozulmuş mineralin sabit oranı
m	Molal
m	Bir tepkimenin stokiyometrik katsayısı
m	Kütle
N	Avogadro sayısı
N	Normal yapısı
N	Atom başına düşen boşluk sayısı
P_d	Diskolasyon yoğunluğu
R	Faz sabiti
$R\mu$	Çözünme hızı
R	hızı
R_1	Gerçekleşen çözünme hızı
R_2	Deforme olmuş mineralin çözünme hızı

S_A	Yüzeysel alan
S_A	Kütle oranı
S	Numune
S	Entropi terimi
ΔS	Bir katının toplam yüzeyindeki değişim
ΔS_d	Molar entropideki değişim
T	Sıcaklık
t	Reaksiyon süresi
U	Potansiyel enerji
U_0	Aktive edilmemiş numune
U_x	Aktive edilmiş numune
V	Vakum
v	Reaksiyon hızı
z	Radyasyon kaynağı
X	Kristalleşme derecesi
x	Yer değişim
x	Difüzyon mesafesi
Q	Aktivasyon enerjisi
ε	(Pencere kafesi) deformasyonu
ω	Açısal hız
α	Genlik açısı
Δ	Belirtilen özellikteki değişme
σ	Spesifik yüzey enerjisi
γ	Molar değişime dayalı etkinlik katsayısı
ν	Frekans

KISALTMA LİSTESİ

ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
HMK	Hacim Merkezli Kübik
IR	Infrared Spectroscopy
SEM	Scanning Electron Microscope
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
YMK	Yüzey Merkezli Kübik



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	Mekanik aktivasyon sırasında oluşan kırma, amorflaşma ve kimyasal 1	reaksiyonlar
Şekil 2.1	Basit harmonik hareket yapan cisimler 7	
Şekil 2.2	(a) Bir moleküldeki atomlar denge konumlarından çok uzağa ayrılmazlarsa, 7	potansiyel enerjinin atomlar arasındaki uzaklığına karşı grafiği, bir basit harmonik salınıcıdaki potansiyel enerjinin konuma göre grafiğinin benzeridir.
	(b) Küçük yaylar, atomları bir arada tutan kuvvetlerin yerine tutar	
Şekil 2.3	Basit sarkaç 8	
Şekil 2.4	Basit sarkaçta geri çağırıcı kuvvet 8	
Şekil 2.5	(a) Sönümlü bir salınıcının zamana göre yerdeğiştirme grafiği. Genliğin 11	zamanla azaldığına dikkat ediniz. (b) Sönümlü salınıcıya bir örnek, yayın ucuna takılı ve bir sıvının içine daldırılmış olan bir kütledir
Şekil 2.6	Periyodik bir sürücü kuvvet olduğu zaman sönümlü bir salınıcıda genliğin 12	frekansa karşı grafiği
Şekil 2.7	Salınan bir sistemin sürücü frekansına göre genliğin grafiği 13	
Şekil 3.1	Noktasal yapı kusurları; (a) Schottky ve (b) Frenkel tipi 15	
Şekil 3.2	Dislokasyon oluşumu 16	
Şekil 3.3	Burgers vektörünün gösterimi 17	
Şekil 3.4	Kenar ve vida türü dislokasyonların oluşumu 17	
Şekil 3.5	Kayma ve ikizlenme türü yapı bozuklukları 19	
Şekil 3.6	Düşük karbonlu çelik şeritlerde ASTM anma tane büyüklükleri 20	
Şekil 3.7	Katılarda difüzyonun şematik gösterilişi 21	
Şekil 3.8	Bir elektrik alanında atomun yer değiştirmesi 22	
Şekil 3.9	Arayer mekanizması 22	
Şekil 3.10	Boş köşe mekanizması 23	
Şekil 3.11	Arayerimsi mekanizma 23	
Şekil 3.12	Crowdion mekanizması 23	
Şekil 3.13	Karışık yer değiştirme 24	
Şekil 3.14	Halka mekanizması 24	
Şekil 4.1	Çarpışan taneler için magma-plazma modeli 26	
Şekil 4.2	Küresel modelle şematik olarak gerçekleştirilmiş darbe geriliminin farklı 28	kademeleri
Şekil 4.3	Darbeye gerilim oluşan katılarda kademeli enerji dağılım diyagramı 29	
Şekil 4.4	Bir mekanokimyasal reaksiyonun genel diyagramı 30	
Şekil 4.5	Mekanik aktive halin genelleştirilmiş eğrisi 32	
Şekil 4.6	Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri 33	
Şekil 4.7	Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri 33	
Şekil 4.8	Öğütme konfigürasyonlarının şematik gösterilişi 34	
Şekil 4.9	Öğütme cihazlarının şematik gösterilişi 34	
Şekil 5.1	Mineral yüzeylerinin teras-basamak-köşe yapısının şematik gösterimi 35	
Şekil 5.2	Basamak uçlarında gerçekleşen çözünme 36	
Şekil 5.3	Depolanmış enerjinin 298 ve 400 K de çözünme hız oranına etkisi 39	
Şekil 6.1	IR spektroskopisinin şeması 41	
Şekil 6.2	PbS'in IR spektrumu 42	
Şekil 6.3	XPS spektrometresinin şeması 43	
Şekil 6.4	HgS'in yüzey XPS spektrumu 43	
Şekil 6.5	(I) İşlem görmemiş ve (II) 60 dakika mekanik aktive edilmiş Pendlandit 45	konsantresinin x-ışını difraksiyon paternleri
Şekil 6.6	Mekanik aktivasyon süresiyle yüzey alanındaki (S_A) ve amorflaşma 45	yüzdesindeki değişim

Şekil 6.7	(a) İşlem görmemiş ve (b) mekanik aktive edilmiş konsantreden46
	(1) 45 C ve (2) 90 C de ferrik sülfat $Fe_2(SO_4)_3$ liçiyle bakır kazanım değerleri
Şekil 7.1	Standartlaştırılmış öğütme gücüyle frekans oranı47
Şekil 8.1	Kalkopiritin mekanik aktivasyon öncesi(1) ve sonrası (2) SEM görüntüleri50
Şekil 8.2	Mekanik olarak aktive edilmiş kalkopiritin kimyasal değişimi50
Şekil 8.3	MoS_2 'nin difraksiyon eğrisi51
Şekil 8.4	ZnS 'in $S2p$ XPS spekturumu51
Şekil 8.5	CdS 'in mekanik aktivasyon süresiyle kristalin dönüşümü52
Şekil 8.6	Mekanik aktive edilmiş katıların liç edilebilirliği ve karşılıklı bağımlılığın53
	fizikokimyası
Şekil 8.7	Lurgi-Mitterberg işlemi akış şeması55
Şekil 8.8	Activox™ işleminin akış şeması.....56
Şekil 8.9	Melt işleminin akış şeması57
Şekil 9.1	Öğütücü59
Şekil 9.2	Taramalı elektron mikroskobu59
Şekil 9.6	SEM'in şematik yapısı60
Şekil 9.4	(2 dk) Öğütülmüş numunenin tane boyutu dağılımı.62
Şekil 9.5	(5 dk) Öğütülmüş numunenin tane boyutu dağılımı.62
Şekil 9.6	(10 dk) Öğütülmüş numunenin tane boyutu dağılımı.63
Şekil 9.7	(30 dk) Öğütülmüş numunenin tane boyutu dağılımı.63
Şekil 9.8	(60 dk) Öğütülmüş numunenin tane boyutu dağılımı.64
Şekil 9.9	Tüm numunelerin logaritmik hacimce tane boyu dağılımları.....64
Şekil 9.10	(2 dk) Öğütülmüş numunenin SEM görüntüsü65
Şekil 9.11	(5 dk) Öğütülmüş numunenin SEM görüntüsü66
Şekil 9.12	(10 dk) Öğütülmüş numunenin SEM görüntüsü67
Şekil 9.13	(30 dk) Öğütülmüş numunenin SEM görüntüsü68
Şekil 9.14	(60 dk) Öğütülmüş numunenin SEM görüntüsü69
Şekil 9.15	(2 dk) Öğütülmüş numunenin x-ışını difraksiyon paternleri.....71
Şekil 9.16	(10 dk) Öğütülmüş numunenin x-ışını difraksiyon paternleri.....71
Şekil 9.17	(60 dk) öğütülmüş numunenin x-ışını difraksiyon paternleri.72
Şekil 9.18	Öğütme süresiyle numunelerin yüzey alanındaki (cm^2/g) değişim.....72
Şekil 9.19	(2 dk) Öğütülmüş numunenin 90 °C liç işlemi sonucu molariteyle bağlı Mn...74
	verimi.
Şekil 9.20	(2 dk) Öğütülmüş numunenin 90 °C liç işlemi sonucu molariteye bağlı Pb75
	verimi.
Şekil 9.21	(2 dk) Öğütülmüş numunenin 90 °C liç işlemi sonucu molariteye bağlı Zn.....75
	verimi.
Şekil 9.22	(2 dk) Öğütülmüş numunenin 90 °C liç işlemi sonucu molariteye bağlı Cu.....76
	verimi.
Şekil 9.23	(2 dk) Öğütülmüş numunenin 90 °C liç işlemi sonucu molariteye bağlı76
	olarak Fe'nin çözeltiye geçme miktarı
Şekil 9.24	(2 dk) Öğütülmüş numunenin 90 °C liç işlemi sonucu molariteye bağlı Na.....77
	verimi.
Şekil 9.25	(2 dk) Öğütülmüş numunenin 90 °C liç işlemi sonucu molariteye bağlı K77
	verimi.
Şekil 9.26	90 °C ve 0.8M liç işlemi sonucu öğütme süresine bağlı Mn verimi.79
Şekil 9.27	90 °C ve 0.8M liç işlemi sonucu öğütme süresine bağlı Pb verimi.....79
Şekil 9.28	90 °C ve 0.8M liç işlemi sonucu öğütme süresine bağlı Zn verimi.80
Şekil 9.29	90 °C ve 0.8M liç işlemi sonucu öğütme süresine bağlı Cu verimi.80
Şekil 9.30	90 °C ve 0.8M liç işlemi sonucu öğütme süresine bağlı olarak Fe'nin.....81
	çözeltiye geçme miktarı

Şekil 9.31	90 °C ve 0.8M liç işlemi sonucu öğütme süresine bağlı Na verimi.	81
Şekil 9.32	90 °C ve 0.8M liç işlemi sonucu öğütme süresine bağlı K verimi.	82
Şekil 9.33	(30 dk) öğütülmüş numunenin 0.8M'lık çözeltiyle liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı Mn verimi.	83
Şekil 9.34	(30 dk) öğütülmüş numunenin 0.8M'lık çözeltiyle liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı Pb verimi.	84
Şekil 9.35	(30 dk) öğütülmüş numunenin 0.8M'lık çözeltiyle liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı Zn verimi.	84
Şekil 9.36	(30 dk) öğütülmüş numunenin 0.8M'lık çözeltiyle liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı Cu verimi.	85
Şekil 9.37	(30 dk) öğütülmüş numunenin 0.8M'lık çözeltiyle liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı olarak Fe'nin çözeltiye geçme miktarı	85
Şekil 9.38	(30 dk) öğütülmüş numunenin 0.8M'lık çözeltiyle liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı Na verimi.	86
Şekil 9.39	(30 dk) öğütülmüş numunenin 0.8M'lık çözeltiyle liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı K verimi.	86
Şekil 9.40	(60 dk) öğütülmüş numunenin 0.8M'lık çözeltiyle liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı Na verimi.	88
Şekil 9.41	(60 dk) öğütülmüş numunenin 0.8M'lık çözeltiyle liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı K verimi.	88
Şekil 9.42	(60 dk) Öğütülmüş numunenin (FeCl ₃ ilaveli) tane boyutu dağılımı.	89
Şekil 9.43	(60 dk.) Öğütülmüş numunenin (FeCl ₃ ilaveli) SEM görüntüleri.....	90
Şekil 9.44	FeCl ₃ ilave edilmiş 60 dk öğütülmüş numunenin x-ışını difraksiyon paternleri.	91
Şekil 10.1	Öğütme süresiyle d80 tane boyutunun değişimi	92
Şekil 10.2	(2 dk) Öğütülmüş numunenin 90 °C liç işlemi sonucu molariteye bağlı istenmeyen metalleri çözeltiye alma verimi.	93
Şekil 10.3	90 °C ve 0.8M liç işlemi sonucu öğütme süresine bağlı istenmeyen metalleri çözeltiye alma verimi.	94
Şekil 10.4	(30 dk) Öğütülmüş numunenin 0.8M'de liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı istenmeyen metalleri çözeltiye alma verimi.	95
Şekil 10.5	(60 dk) Öğütülmüş numunenin 0.8M'de liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı istenmeyen metalleri çözeltiye alma verimi.	96

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 4.1	Mekaniksel aktive edilmiş katılarda tahrik proseslerinin gevşeme süreleri.....	27
Çizelge 5.1	Amorf ve kristalin fazlar arasındaki kimyasal serbest enerjideki değişimler ...	37
Çizelge 9.1	Sinter Harmanının (%) Ağırlık Başlangıç Değerleri	73
Çizelge 9.2	FeCl ₃ ile Liç İşleminde Molarite Değişimine Göre Çözeltiye Geçen.....	74
	Metallerin (%) Ağırlık Değerleri	
Çizelge 9.3	FeCl ₃ ile Liç İşleminde Öğütme Süresinin Değişimine Göre Çözeltiye.....	78
	Geçen Metallerin (%) Ağırlık Değerleri	
Çizelge 9.4	FeCl ₃ ile Liç İşleminde Sıcaklık Değişimine Göre Çözeltiye Geçen	83
	Metallerin (%) Ağırlık Değerleri	
Çizelge 9.5	FeCl ₃ ile Liç İşleminde Sıcaklık Değişimine Göre Çözeltiye Geçen	87
	Metallerin (%) Ağırlık Değerleri	



ÖNSÖZ

Bu çalışma Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında yapılmıştır. Çalışma aktivasyon teknolojisinin dayandığı temel kuralları, bu teknolojinin özelliklerini ve bu teknolojiye örnek deneysel çalışmaları içermektedir. Bu tekniğin malzeme özelliklerini ve üretimini geliştirmede yeni bir yöntem olarak kullanılması amaçlanmaktadır.

Bu çalışmayı gerçekleştirmemi sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU'na, Prof. Dr. Ahmet EKERİM hocama, deneysel çalışmalarında yardımcı olan araştırma görevlisi Mustafa BOYRAZLI ve Yunus E. BENKLİ hocalarıma, YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümünden araştırma görevlisi Yaşar AVŞAR hocama, ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünden Prof. Dr. Yavuz TOPKAYA ve araştırma görevlisi Erdem ÇAMURLU hocalarıma, İTÜ Maden Fakültesinden Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK hocama ve araştırma görevlileri Mustafa ÖZER ve Mustafa ÇINAR hocalarıma, yüksek lisansım sürecince maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme teşekkür ederim...

Haziran 2005

Nagehan DUMAN

ÖZET

Bu tezin amacı yeni bir yöntem olan aktivasyon teknolojisi ile malzeme üretimi araştırmak ve bu yöntemle örnek bir uygulama yapmaktır. Yöntem; katıların sadece kompozisyonunda ki değişimle, reaksiyona girme yeteneğinde artış sağlamaktadır. Mekanik aktivasyon mekanokimyanın içerikleridir ve mekanokimya mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziksel dönüşümleri ile ilgili katı hal kimyasının bir koludur.

Mekanik aktivasyon sayesinde katıların iç ve yüzey enerjilerinde, yüzey alanında artma, yapışma enerjilerinde azalma sağlanarak minerallerin tepki göstermesi artırılır ve tekrar kristallenme ile malzeme aktif hale gelir. Bu sayede malzeme özelliklerinin modifikasyonu, katalistlerin zenginleştirilmesi ve rejenerasyonu, kimyasal reaksiyonların kontrolü ve ileri teknoloji malzeme üretimini sağlar.

Ülkemizdeki demir cevherleri içerdikleri empüritelerin fazlalığı nedeni ile atıl durumda bırakılmakta ve entegre tesislerimizde kullanılan demir cevherinin hemen hemen %90'ı dış alımla karşılanmaktadır. Ülkemiz demir cevherlerinin entegre tesislerimizde kullanılabilmesi için içerdikleri empürite ve alkalilerin giderilmesi gerekmektedir. Bunun için bu çalışmada sinter harmanının (Fe_2O_3), ferrik klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ile liç işlemine tabi tutularak alkali ve diğer empüritelerin çözeltiye alınması amaçlanmıştır. Çözeltiye alınma verimlerine ferrik klorür konsantrasyonu, sıcaklık, öğütme süresi gibi çeşitli parametrelerin etkileri incelendi.

Deney sonuçlarında FeCl_3 konsantrasyonunun artmasıyla çözeltiye alınan metal verimlerinin arttığı gözlemlendi. Ayrıca tüm metallerin çözeltiye alınma verimleri sıcaklıkla ve artan öğütme süresiyle artmaktadır.

Bu proste 90 °C'de 30 dk. öğütülmüş numunenin yarım saat liç işlemi sonucunda çözeltideki Mn, Pb, Zn, Cu, Na, K verimleri sırasıyla %81,91, %52,2, %43, %23,48, %82, %80 olarak gerçekleşmiştir. Ferrik klorür ile liç işleminde sıcaklık, molarite ve öğütme süresi arttıkça çözeltiye geçen Fe miktarı neredeyse artmamaktadır. Uygulanan değişik koşullarda min. %6,78 ve max. %7,45 çözeltiye geçmektedir.

Anahtar kelimeler: Mekanokimya, mekanik aktivasyon, hidrometalurji, değirmenler, demir cevheri, ferrik klorür liçi.

ABSTRACT

This research work aim investigates material production by activation technology which is a new method and does a model application to this method. This method obtains increase on joining capacity to reaction by only decomposition. Mechanical activation is contented by mechanochemistry and mechanochemistry is a branch of solid phase chemistry which interest in chemical and physical transformations of materials by effect of mechanical energy.

By owing to mechanical activation supply to increase of inside and surface energy, surface area and decrease of grab energy of solids, minerals are increased reactivation and material being active phase by recrystallization. Consequently it obtains modification of materials properties, increase of catalysts productivity and regenerations, controlling of chemical reactions and advanced technology material.

Iron ores in our country, were set down because of high amount of impurities and 90 percent of them which used in industries, were imported. Alkalis and impurities is removed for effectively using of iron ores in our foundations. So in this work aim to take alkalis and other impurities to the solution by doing of sinter blend (Fe_2O_3) on ferric chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) leaching. Parameters such as ferric chloride concentrations, temperature and milling time were examined for effect of taking to solution.

Metals outputs which taking to solution increased by increasing of ferric chloride concentrations. Besides all metals outputs which taking to solution increased by increasing of temperature and milling time.

In this process 30 min milled sample's at result of 30 min leaching at 90 °C outputs of Mn, Pb, Zn, Cu, Na, K were in turn in order %81.91, %52.2, %43, %23.48, %82, %80 in the solution. Amount of Fe didn't increase on ferric chloride leaching by increasing of temperature, concentration and milling time. Min. %6.78 and max. %7.45 Fe transferred to the solution on the different conditions.

Keywords: Mechanochemistry, mechanic activation, hydrometallurgy, mills, iron ores, ferric chloride leaching.

1. GİRİŞ

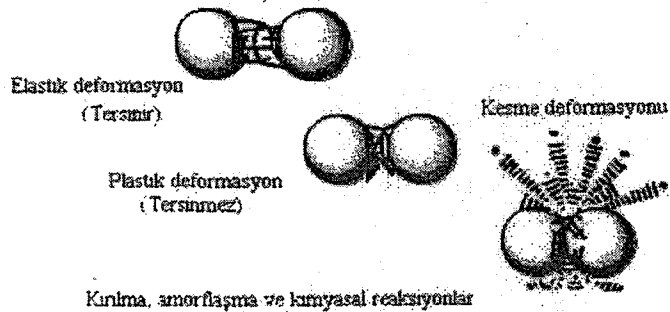
Aktivasyon teknolojisi ile malzeme üretimi malzemelerin mekanokimyasal yöntemle reaksiyona girmelerini hızlandırma işlemidir. Mekanokimya, mekanik enerji uygulayarak katı ürün oluşturma proseslerini inceleyen katı hal kimyasının bir koludur. Bu yöntemle reaksiyona girmesi beklenen başlangıç malzemeleri yüksek enerjili bilyalı değirmende koruyucu atmosfer altında öğütülerek mekanik olarak aktive edilirler. Bazen mekanik aktivasyon sırasında, bazen de uygulanan ısı işlem (tavlama) sırasında istenilen ürünler oluşur. Bu yöntemin avantajı, öğütme işlemine tabi tutulan başlangıç malzemelerinin öğütme işlemine tabi tutulmayanlara göre çok daha düşük sıcaklıklarda reaksiyona girmeleridir.

Mekanokimyasal yöntemle gaz-katı, mekanik alaşımlama, faz dönüşümleri ve katı katı reaksiyonlar için mekanik aktivasyon gibi çeşitli mekanizmalar içeren reaksiyonlar gerçekleşebilmektedir.

Mekanokimyasal sentezleme, toz tanelerinin yüksek enerjili bilyalı değirmende öğütülmesini içeren ve ticari olarak kullanılan bir toz metalurji tekniğidir. Yüksek enerjili bilyalı değirmende öğütme yani mekanik aktivasyon sıcaklığını önemli ölçüde düşürür.

Mekanokimyasal sentezleme, toz karışımlarının öğütme ortamına (genellikle sertleştirilmiş çelik veya tungsten karbür kap ve bilyalar) koruyucu argon atmosferinde (oksidasyonu engellemek için) yüklenmesi ve istenilen süre kadar yüksek enerjili bilyalı değirmen ile öğütülmesidir. Bu şekilde reaksiyona girmesi beklenen tozlar çarpışan iki yüzey arasında ezilerek Şekil 1.1'de gösterildiği gibi yoğun bir karışma, öğütme, kırılma, yüksek hızda plastik deformasyon, parçalanma, soğuk kaynak ve mikro-difüzyona maruz kalırlar. Bu yoğun mekanik uygulama, reaksiyona giren malzemelerin taşınımını artırarak çoğu katı-katı reaksiyonda sınırlayıcı faktör olan difüzyonu hızlandırır (Balema, 2002)

Çarpma etkisiyle oluşan deformasyonlar



Şekil 1.1 Mekanik aktivasyon sırasında oluşan kırma, amorfleşme ve kimyasal reaksiyonlar.

Mekanokimyasal yöntemde ürün oluşumu iki şekilde gerçekleşmektedir. Birinci şekilde reaksiyon öğütme sırasında gerçekleşmekte ve istenilen ürün direkt olarak üretilmektedir. Diğer şekilde ise öğütülen tozlar belirli bir sıcaklıkta uygulanan ısı işlem sonucunda istenilen ürüne dönüşmektedir. Fakat belirtildiği gibi bu ısı işlem sıcaklığı, öğütülmemiş hammaddelerin reaksiyona gireceği sıcaklıktan çok daha düşük olmalıdır. Sonuç olarak bu şekilde reaksiyon sıcaklığı önemli ölçüde düşürülmektedir.

Yüksek enerji ile öğütme, toz tanelerine büyük miktarda enerji aktarır ve morfolojik yapısal ve kimyasal değişikliklere sebep olur. Yüksek enerji ile öğütmenin reaksiyona girecek olan malzemeler üzerinde iki önemli etkisi vardır. Birincisi, öğütülen tozlarda dislokasyon gibi yapısal hataların ve mikro-gerilimlerin yoğunluğunu artırır ve dolayısıyla reaksiyonların gerçekleşme sıcaklığını düşürür. Eğer tozlara aktarılan enerji yeterli olursa reaksiyon öğütme sırasında tamamlanır. İkincisi, reaksiyon öğütme sırasında gerçekleşmezse, öğütme sırasında çarpışmaların etkisiyle sistemde nano yapılar oluşur. Bu parçacıklar daha sonraki ısı işlem sırasında çekirdek görevi görürler. Sistemde yapısal hataların ve mikro gerilmelerin yoğunluğunun artması ile depolana enerji, reaksiyonun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmesini sağlar.

Elde edilen ürünler, daha sonra seyreltik asit çözeltisiyle liç edilerek sistemde oluşan oksitler temizlenir ve saf ürün elde edilir. Öğütme ve sonrasında liç etme tekniği minerallere değer eklemenin basit ve yüksek teknoloji gerektirmeyen etkili bir metodudur.

Bu çalışmada mekanokimyayı ve mekanik aktivasyonu daha iyi anlayabilmek için bazı temel kavramlar anlatılacak daha sonra bu yöntemle örnek çalışma olarak sinter harmanı (hematit cevheri) içindeki empüritelerin (Na, K, Mn, Pb, Zn, Cu) FeCl_3 ile liç işlemi yapılarak giderilmesinde mekanik davranışın etkileri deneysel olarak incelenecektir. Ülkemizin demir cevherlerinin entegre tesislerimizde verimli bir şekilde kullanılabilmeleri için içerdikleri empürite ve alkalilerin giderilmesi amaçlanmaktadır. Bu çalışmaya ek olarak sinter harmanı ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun birlikte öğütülmesi ile meydana gelen sonuçlar da incelenecektir.

2. TEMEL KAVRAMLAR

2.1 Kuvvet

Bertnard Russel'e göre kuvveti tarif etmenin en uygun yolu, "Onu; güneşin doğuşuna benzetmektir. Nasıl gerçek anlamda güneş yükselmiyorsa, bir kuvvet de aslında bir şeyin oluşmasına etki etmiyor. O nesnelerin davranış içinde bulunduğu bir ortamdır.

Kuvantum fiziği aleminde kuvveti günlük konuşma dilimizdeki kelimelerle ifadede aciz kalınır. Çünkü kuvantum fiziğinde sebep sonuç sıralaması yoktur. Dolayısıyla kuvvet kavramı bu alemde çok farklı bir anlam kazanır. Atom dünyasında kuvvet: "birbiriyle etkileşmeye çok yakın bir şey" diye tarif edilir.

Kuvantum fiziğinden önce klasik fizikte kuvvet; alanlar yoluyla açıklanıyordu. Alan tıpkı örümceğin ağı gibi parçacığı saran boşlukta bir takım gerilimdir. Alana giren bir başka parçacık parçacığın etkisi altında kalır. Kuvantum mekaniğinde ise; "kuvvet alanları" da dahil, alanlar ve bunların enerjisi dahil her şey kuantize-paketçik olmuş enerji miktarı taşıyan ve ışık hızı ile bir yerden başka bir yere hareket eden, bir elektromanyetik alanın çok küçük parçacıklar topluluğudur.

Hareketin maddenin ayrılmaz bir parçası olması sebebiyle, hareket görünüşte "sebebi olan" kuvvet klasik fizikteki gibi maddenin dışında değildir. Newton fiziğindeki güç-kuvvet, maddeyle birleşmiştir. Parçacık fiziğinde kuvvet, etkileştiği nesneler arasında bir enerji alışverişi mekanizmasıdır. Daha küçük ara parçacıkların yayılması ve emilmesinden ibarettir. Örneğin; yüklü bir parçacık foton neşrederse, enerjisinin bir kısmını bu fotona verir ve dolayısıyla hareket durumu değişir. İşte biz burada iki parçacık arasındaki karşılıklı hareket değiştirmeyi kuvvet olarak görüyoruz. Kuvvet; foton alışverişlerinin toplam etkisinin makroskobik görüntüsünden başka bir şey değildir.

Maddi parçacıklara fermion, dört temel kuvvetin etkileşmesini sağlayan taşıyıcılara ise; bozon denmektedir. Bozonlar (foton, bozon, graviton, gluon) zımmi, sezilgen, görülmeyen ama sadece etkisi ile tanınan parçacıklardır (fotonların bir kısmı ısı ve ışık şeklinde görülebilirler).

Bugün için tüm evren'de mevcut olan maddeyi ve enerjiyi kapsayan 4 temel güç' ün mevcut olduğu konusunda mutabıktır. Bu 4 temel güç şunlardır.

- 1- Elektro manyetik güç,
- 2- Yer çekim gücü,

- 3- Kuvvetli güç,
- 4- Zayıf güç' tür.

Bunlardan ilk ikisi yani elektro manyetik güç ile yer çekim gücü, mikro ve makro kozmosda etkindir. Diğer ikisi yani kuvvetli güç ile zayıf güç ise mikro kozmosda (atom altı parçacıklar arasında) etkindir.

- 1- Elektro Manyetik Güç : Aynı yükle şarj edilmiş bulunan maddeler birbirini iter. Ters yükle şarj edilmiş maddeler ise birbirini çeker. Bunu sağlayan güç, elektro manyetik güçtür. Elektro manyetik gücü taşıyan partikül, ışığın ve enerjinin en küçük parçası olan fotondur. Fotonlar makro kozmosda da, mikro kozmosda da etkindir.
- 2- Yer Çekim Gücü : Maddenin birbirini hatta enerji'yi kendine çekme gücüdür. Maddenin kütlesi arttıkça yer çekim gücü de büyümektedir. Ancak yer çekimi için kütle şart değildir. Zira foton kütesiz olduğu halde, yer çekimine tabi olarak kıvrılmaktadır. Yer çekim gücü'nü taşıyan parçacık henüz gözlenmemiştir. Ancak graviton adı verilen bir parçacık olduğu sanılmaktadır. Çekim gücü, makro kozmosda ve mikro kozmosda etkindir.
- 3- Kuvvetli Güç : Atom çekirdeğini meydana getiren proton ile nötron'u bir arada tutan güçtür. Diğer bir anlatımla proton ve nötronu teşkil eden quarkları birarada tutan güçtür. Buna nükleer güçde denmektedir. Atom çekirdeğinin içersindeki bu güç, atomun kendi bütünü'nün sahip olduğu enerjiden 1 milyon kez daha büyüktür. Kuvvetli gücü taşıyan partiküllere hadron denmektedir. Kuvvetli güç, kısa menzillidir. Yani mikro kozmosda yani atom altı parçacıklar arasında etkindir.
- 4- Zayıf Kuvvet : Maddenin esas parçacıkları olan 1. Nesil quark ve lepton' lar radyoaktif bozuma uğradıklarında, kendilerinden daha hafif kütleyle sahip 2 parçacığa veya daha çok parçacıklara ayrılmaktadır. İşte bu bölünmeleri tayin eden-belirleyen zayıf kuvvettir. Zayıf kuvvet sadece atom altı parçacıkların bozumu sırasında ve çok dar bir alanda etkileme gösterdiği için zayıf kuvvet olarak adlandırılmaktadır. Zayıf kuvvet etkileşiminin de, kuvvet taşıyan partiküllere W ve Z parçacıkları adı verilmiştir. W parçacığı pozitif veya negatif elektrik taşımaktadır. Z parçacığı ise daima nötr'dür (11).

Ancak dünya fizik ilmi, bu 4 temel güçle, atom altı parçacıkların ve güç taşıyan parçacıkların nasıl kütle kazandığını izah edememektedir. Bütün parçacıkların kütle kazanmasını sağlayan-madde'yi bir arada tutan 5.ci güç' ün olması gerektiğine inanmaktadır. Bugün bütün fizik ilmi

5.ci gücü aramaktadır. 5.ci gücü taşıyan kuramsal parçacığa da, yani atom altı parçacıkları birleştirerek madde olmasını-kütle kazanmasını sağlayan parçacığa da HIGGS adı verilmiştir.

HIGGS adlı parçacığın, atom'un en küçük parçaları olan quark ve leptonlardan çok daha küçük olduğu tahmin edilmektedir. Dünya'da mevcut bütün parçacık hızlandırıcılarında HIGGS adlı parçanın gözlenmesi için yeni yatırımlar yapılmakta ve yoğun çabalar sarf edilmektedir.

2.2 Katıhal Fiziği

Katılarla ilgili çalışmalar tarihin ilk çağlarından beri yapılmış olmakla birlikte, katıların atom ve moleküllerin düzgün sıralanmış dizilerinden oluştuğu düşüncesi ilk defa gazların atomik ve kinetik teorilerinin geliştirilmesi sırasında ortaya konmuş bulunmaktadır. XIX. yüzyılın ilk yarısında, maddenin atomik teorisi geliştirmeye başlanmış ve buna dayalı olarak metallerdeki elektriksel iletkenlik açıklanabilmiştir. XXI. Yüzyılın başlarında da, kuantum mekaniğinin ve kuantum istatistiğinin geliştirilmesi katılarla ilgili pek çok temel problemin çözümüne yardım etmiştir (Durlu, 1992)

2.3 Maddenin Çeşitleri

Modern fizik maddenin değişik tipleri ile ilgilenir. Bu tipleri çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür, mesela, V.F. Weisskop'a göre bunlar altı grupta toplanabilir;

-Çekimli Madde; Temel özellikleri birbirine uyguladıkları küresel çekimin kuvvetleri ile ortaya çıkar ve güneş sistemi ile galaksiler bu tür maddelerden yapılmış sistemler olarak örneklenebilir.

-Plazma Madde; Plazma, yüklü parçacıkların oluşturduğu gazdır. Uzayda yada belirli laboratuvar şartlarında gözlenebilir. Çoğu kez metallerdeki serbest elektronlar da plazma olarak tanımlanır.

-Atomik Madde; Yeryüzünde karşılaştığımız çevremizdeki maddeler bunlara örnektir. Katı, sıvı yada gaz halinde bulunurlar. Bağlanma enerjileri elektron volt büyüklüğündedir.

-Nükleer Madde; Atomun çekirdeğini oluşturan maddedir. Çekirdeğin yapısı ve oluşumu nükleonlar arasındaki çekirdeksel ve elektromanyetik kuvvetlerin büyüklüğün ile belirlenir ve bu kuvvetler milyonlarca elektron voltluk bağlanma enerjileri ortaya çıkarırlar.

-Mesonik Madde; Nükleonların oluştuğu madde mesonik maddedir. Yüksek enerji fiziğinin

konusunu oluştururlar ve enerjileri yüzlerce milyon elektron volt düzeyindedir.

-Leptonik Madde; Elektronlar, müonlar gibi zayıf etkileşmeli maddeler bu türün örnekleridir (Durlu, 1992).

2.4 Katıların Sınıflandırılması

Kristal yapı gösteren katıları sınıflandırmanın en kolay ve basit yolu onları metaller ve metal olmayanlar diye hemen ikiye ayırtmaktır. Metaller yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptirler ve serbest elektronları vardır. Buna karşılık, metal olmayan katılar yalıtkan özellik gösterirler ve yalnızca yörünge elektronları bulunur.

Metalik olmayan kristal özellikler katılar da, katının oluşması sırasında atomların değerlilik elektronlarının özelliklerine göre üç grupta sınıflandırılabilirler. Bunlar; iyonik kristaller, kovalent kristaller ve moleküler kristallerdir. Bu kristal yapıları burada kısaca tanımlamak istersek;

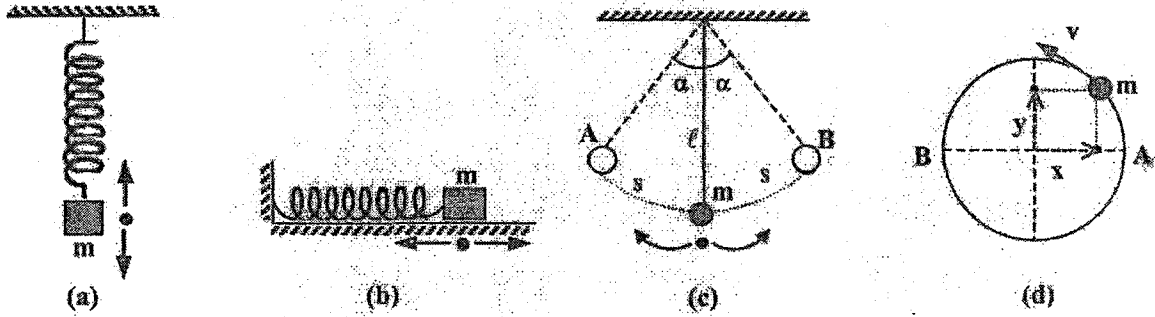
İyonik kristallere güzel bir   rnek NaCl kristaldir ve bu tür kristallerde katyonun değerlilik elektronları tümü ile anyona geçer böylece katı, zıt yüklü iyonların çekimi ile bağlanmış olur. İyonik kristaller, düşük elektrik ve ısı iletimine sahiptirler, erime noktaları yüksektir, kırılgan ve renksizdirler. Kovalent kristallerde değerlilik elektronları ne anyondan katyona geçer, ne de atomlar arasında paylaşılır, serbest atom veya moleküldeki durumları değiştirmezler. Bu tür kristaller, düşük elektrik ve ısı iletimi gösterirler, yumuşak ve alçak erime noktasına sahiptirler.

Bu sınıflandırmadan sonra, metalleri değerlilik elektronlarını çekecek anyonu olmayan iyonik kristaller gibi tanımlayabiliriz. Metaller elektron denizindeki artı iyonlardan oluşmuş gibi düşünülebilirler. Elektronların artı iyonları elektrostatik kuvvetlerle çekmesi nedeni ile bu iyonlar birbirlerini iterek kaçmazlar.

Katılar kimyasal bağlarla bir araya gelmiş olan atomların ortak özellikleri ile ilgilidir. Katı içerisindeki bir tek atomun özellikleri şüphesiz katının özelliklerini belirlemede çok önemlidir, ancak bir kristal örgü içerisindeki atomu ele alacak olursak, atomun sahip olduğu özelliklerin çevresindeki fiziksel koşullar tarafından büyük ölçüde etkilenmiş olduğunu görürüz. Burada   rnek vermek gerekirse, elektriksel iletkenlik, ferromagnetizma, faz dönüşümleri gibi olaylar bir katı için düşünülebilir ancak bir tek atom için bir anlam taşımazlar (Durlu, 1992).

2.5 Basit Harmonik Hareket

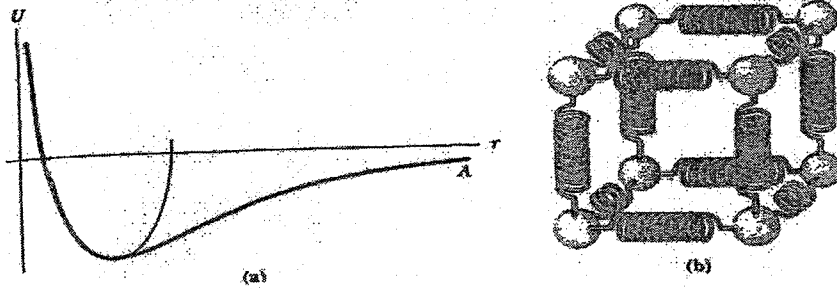
Günlük yaşantımızda gözlemlediğimiz periyodik hareketlere örnekler verelim.



Şekil 2.1 Basit harmonik hareket yapan cisimler (Bueche and Jerde, 2003).

Şekil 2.1a'daki esnek bir yayın ucuna asılan m kütleli cismi ucundan tutarak aşağı çekip bırakırsak, düşey doğrultuda periyodik hareket yapar. Şekil 2.1b'deki m kütleli cismi denge konumundan bir miktar sıkıştırıp veya çekip bırakırsak, yatay doğrultuda periyodik hareket yapar. Şekil 2.1c'deki gibi ipin ucuna bağlı m kütleli cismi düşeyinden α açısı yapacak şekilde ayırıp bırakırsak, AB noktaları arasında periyodik hareket yapar. Şekil 2.1d'deki gibi, düzgün dairesel hareket yapan cismin, çap üzerindeki iz düşüm hareketi gibi örnekler verebiliriz.

Bir cisim, sabit bir nokta etrafında git-gel hareketi yaparsa; bu harekete titreşim hareketi denir (Bueche and Jerde, 2003).



Şekil 2.2 (a) Bir moleküldeki atomlar denge konumlarından çok uzağa ayrılmazlarsa, potansiyel enerjinin atomlar arasındaki uzaklığına karşı grafiği, bir basit harmonik salıncıdaki potansiyel enerjinin konuma göre grafiğinin benzeridir. (b) Küçük yaylar, atomları bir arada tutan kuvvetlerin yerine tutar(Serway and Beichner, 2002).

α açısı yeteri derecede küçük ise, Şekil 2.4’de görüldüğü gibi s yayları bir doğru parçası olarak kabul edilir.

Şekil 2.4’de salınımı yaptıran geri çağırıcı kuvvet; $\sin\alpha = F/G$ ’den $F = m.g.\sin\alpha$ olur.

Taralı büyük üçgende (küçük açılar için s yayı doğru kabul edileceğinden) $\sin\alpha = s/\ell$ yazılabilir.

O halde $F_{\text{net}} = -m.g.s/\ell$ olur.

İpin ucuna bağlı m kütlesi cismin yapmış olduğu hareket periyodik yani basit harmonik harekettir. s yayı burada basit harmonik hareketin uzanımı durumundadır. Burada;

$$F_{\text{net}} = m.a = -m\omega^2.s \text{ yazılabilir.}$$

Bu iki kuvvet birbirine eşitlenirse;

$$-m\omega^2.s = -mg.s/\ell \text{ 'den } \omega^2 = g/\ell \text{ olur. } \omega = 2\pi/T \text{ değeri yerine yazılırsa,}$$

$$\left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 = \frac{g}{\ell} \text{ 'den } \frac{4\pi^2}{T^2} = \frac{g}{\ell} \quad (2.1)$$

olur.

$$\text{Buradan } T^2 = \frac{4\pi^2 \cdot \ell}{g} \text{ ve } T = 2\pi \sqrt{\frac{\ell}{g}} \quad (2.2)$$

bulunur.

Basit sarkacın periyodu:

- Kütleye bağlı değildir.
- Sarkacın boyunun karekökü ile doğru orantılıdır.
- Yer çekimi ivmesinin karekökü ile ters orantılıdır.
- Küçük genlikle salınımlar için genlik açısı (α) ya bağlı değildir.
- Periyodu 2 s, olan sarkaca, saniyeleri vuran sarkaç denir.

2.5.2 Salınımlar

Eşit zaman aralıkları ile kendini tekrarlayan bir harekete, periyodik veya harmonik hareket

denir. Eğer bir parçacık periyodik hareket içerisinde aynı yörüngede ileri-geri yer değiştiriyorsa, salınım veya titreşim hareketi yapıyor denir. Doğada bu cins hareketlerin örnekleri boldur. Örneğin, bir saatin denge çarkı, bir keman teli, bir katının örgü noktalarındaki atom ve moleküller, ses dalgasını ileten hava molekülleri titreşim hareketi yaparlar.

Sürtünme kuvvetleri hareket enerjisinin yok olmasına neden olduğundan, çoğu salınan cisimler kesin belli sınırlar arasında ileri-geri hareket edemezler; örneğin bir keman teli veya bir sarkaç belli bir zaman sonra salınım yapamayacak duruma gelirler; bu tür hareketlere sönümlü harmonik hareket denir. Büyük nesnelerin sönümlü hareketlerinde sürtünme ortadan kaldırılamaz. Ancak, salınan sistem, sürtünmenin neden olduğu enerji kaybına eşit bir enerji ile beslenerek, salınımın devamı sağlanır. Duvar saatlerindeki yay salınan sarkaca bu enerjiyi sağlar. Böylece bu örnekte olduğu gibi, sarkaç salınım hareketini sürdürür.

Yalnızca mekanik sistemler salınmaz. Radyo dalgaları, mikrodalgalar, görünür ışık v.b, salınan elektrik ve manyetik alan vektörlerinden oluşur. Ayarlanmış bir radyo devresinde veya mikrodalga enerjisi üreten bir metal kovukta, elektromanyetik salınım söz konusudur. Yakın benzerlik, mekanik ve elektromanyetik salınımların aynı temel matematiksel eşitliklerle tanımlanmasından kaynaklanır (Halliday and Resnick, 1987).

Bir harmonik hareketin periyodu; bir dönüş, bir salınım, bir gidiş dönüş için gerekli olan zamandır. Hareketin ν frekansı ise, birim zamandaki salınımların sayısıdır. Frekans, böylece periyodun tersidir. Frekans,

$$\nu = \frac{1}{T} \quad (2.3)$$

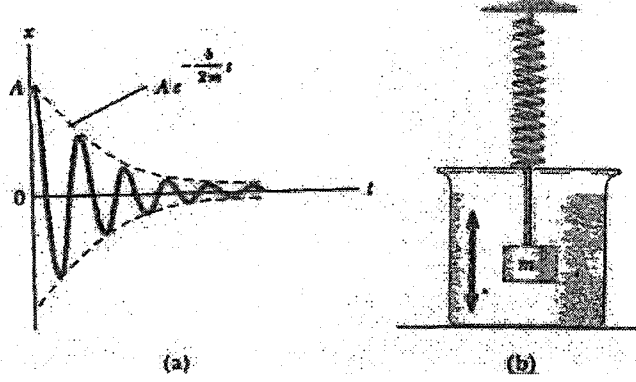
ile frekansı verilir. Frekansın SI sistemdeki birimi saniye başına periyot veya saniyedeki dönüş sayısıdır. Bu birim Hertz olarak isimlendirilir. Salınan parçacıklar üzerine hiçbir kuvvetin etkimediği konuma denge konumu denir. Yer değişim (açısal veya doğrusal) salınan parçacığın herhangi bir anda denge konumundan olan uzaklığıdır.

2.5.3 Sönümlü Salınımlar

Gerçek sistemlerde, sürtünme kuvveti gibi harcayıcı kuvvetler daima vardır ve bunlar sistemin hareketini zorlaştırırlar. Sonuçta da, sistemin mekanik enerjisi zamanla azalır ve bu tür harekete sönümlüdür denir.

Harcayıcı kuvvet, geri çağırıcı kuvvetle karşılaştırıldığında küçük olduğu zaman, hareketin

titreşimli özelliğinin korunduğunu, fakat titreşimin genliğinin zamanla azaldığını ve en sonunda hareketin kaybolacağını görüyoruz. Bu, sönümlü salıncı olarak bilinir (Serway and Beichner, 2002).

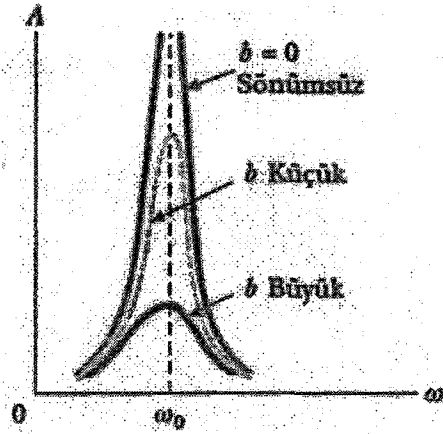


Şekil 2.5 (a) Sönümlü bir salıncının zamana göre yerdeğiştirme grafiği. Genliğin zamanla azaldığına dikkat ediniz. (b) Sönümlü salıncıya bir örnek, yayın ucuna takılı ve bir sıvının içine daldırılmış olan bir kütledir (Serway and Beichner, 2002).

2.5.4 Zorlanmış Salınımlar

Sistem üzerine pozitif iş yapan bir dış kuvvet uygulayarak, sönümlü bir sistemdeki enerji kaybını karşılamak mümkündür. Herhangi bir anda, salıncının hareketi yönünde etki edecek şekilde uygulanmış bir kuvvet tarafından sisteme enerji verilebilir. Örneğin, bir salıncak üzerindeki bir çocuğun hareketi ‘uygun zamanlanmış’ itmeler sayesinde devamlı kılınabilir. Hareketinin her bir dönüşündeki enerji girdisi, tam olarak sürtünmeden dolayı uğranılan enerji kaybına eşit olursa, hareketin genliği sabit kalacaktır. Bu tür bir harekete zorlanmış salınım denir.

Küçük sönüm için, sürücü kuvvetin frekansı doğal titreşim frekansına yakın olduğu zaman genlik büyük değerler alır. Doğal frekans yakınında, genlikteki bu dramatik artışa rezonans denir. Rezonansta, uygulana kuvvetin hızla aynı fazda olduğu ve salıncıya aktarılan gücün maksimum olduğu sonucuna varılır. (Serway and Beichner, 2002).



Şekil 2.6 Periyodik bir sürücü kuvvet olduğu zaman sönümlü bir salıncıda genliğin frekansa karşı grafiği. Sürücü kuvvetin frekansı, doğal frekans ω_0 a eşit olduğunda rezonans meydana gelir. Rezonans eğrisinin şeklinin, sönüm sabiti b nin büyüklüğüne bağlıdır (Serway and Beichner, 2002).

Rezonans titreşimlerinin daha başka birçok özellikleri sayılabilir. Tanık olmuş olabileceğimiz bir rezonans titreşimi de telefon tellerinin rüzgarda ötmesidir. Mekanik makinelerde titreşen bir kısım, hareket eden diğer bir kısım ile rezonansa ise, makine çoğu zaman parçalanır. Son olarak askerlerin köprülerin üzerinde uygun adımla yürümesinin, yapıda rezonans titreşimlerinin uyardığı ve köprülerin yıkılmasına yol açtığı bilinmektedir. Fransa’da, 1850’de meydana gelen böyle ünlü bir kazada, bir asma köprünün çökmesiyle 226 asker ölmüştür (Serway and Beichner, 2002).

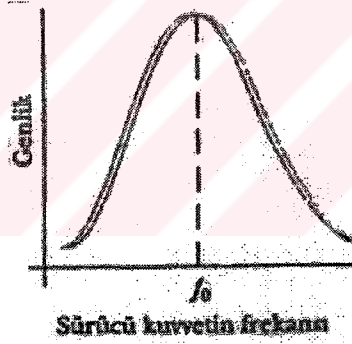
2.5.5 Rezonans

Periyodik bir kuvvetin dürtüsü altındaki bir sistem, salınımlar sergiler ve eğer dürtü frekansı sistemin doğal frekansına eşit ise, bu salınımların genliği sınırsız artma eğilimine girer. Sonuç olarak sistem, belli bir genlikten sonra bütünlüğünü veya bulunduğu durumu koruyamaz ve dağılır veya bozunur. Buna rezonans denir.

Söz konusu sistemler ve dürtü kuvvetleri çok çeşitli olabilir: mekanik kuvvetler altındaki mekanik sistemler, elektrik veya manyetik kuvvetler altındaki elektriksel sistemler veya bir arışım olarak elektro-mekanik kuvvetler altındaki elektromekanik sistemler; elektromanyetik kuvvetler altındaki atom, güçlü veya zayıf çekirdek kuvvetleri altındaki atom çekirdeği sistemleri gibi. Daha somut örnekler olarak; örneğin deprem dalgalarının yol açtığı salınımlar altındaki bir bina, kesintili bir rüzgarın itkisi altındaki bir köprü, alternatif gerilim altındaki elektriksel bir sistem, mekanik kuvvet altındaki bir yay...

Doğrusal sistemlerde rezonansa girme şartı, salınım genliğinin, uygulanan kuvvetle doğru orantılı olmasında yatar. Eğer uygulanan kuvvetin frekansı sistemin doğal frekansına eşitse rezonans gerçekleşir. Doğal frekansa bir örnek olarak yayı ele alalım. Bildiğiniz gibi bir yayın, uzama veya kısalmaya karşı uyguladığı kuvvet, denge konumundan uzaklaşma mesafesine bağlı olup bu uzaklaşmaya ters yöndedir: $m(d^2x/dt^2) = -kx$ veya $d^2x/dt^2 = -(k/m)x$. Burada (k/m) doğal frekansın karesidir. Yani doğal frekans yayın kütlesi ve esneklik katsayısı tarafından belirlenir. Doğal frekans genel olarak sistemin fiziksel özelliklerine bağlıdır.

Kum da rezonansa girebilir. Örneğin birbirinin üzerine oturmuş, araları su dolu kum taneciklerinden oluşmuş bir zemin düşünelim. Bir depremin yol açtığı periyodik kuvvetler altında bu kum tanecikleri, salınımları sırasında bir asamadan sonra birbirlerinin üzerinden kayarak, ara boşluklara yerleşebilir ve sonuç olarak, ara boşlukları daha az olan bir kum yığınının dönüşebilir. Bu durumda tabii, daha önceki boşlukları dolduran suyun bir kısmı yukarı çıkar ve kum yığınının üzerini kaplar. Böyle bir zemine oturtulmuş binalar, söz konusu depreme karşı dayanıklı yapılmış ve hiçbir hasar görmemiş olsalar dahi; oldukları gibi yanlara, öne veya arkaya doğru yatabilirler (2).



Şekil 2.7 Salınan bir sistemin sürücü frekansına göre genliğin grafiği. Genlik f_0 rezonans frekansında maksimumdur. Eğrinin simetrik değildir (Serway and Beichner, 2002).

Şekil 2.7, çeşitli sürücü frekanslarda titreşen bir sistemden elde edilmiştir. Bu sistemin rezonans frekanslarından biri f_0 ile gösterilmiştir. Sistemin genliğinin, sürücü kuvvetin frekansının rezonans frekansına eşit olduğu zaman en büyük olduğuna dikkat ediniz. Maksimum genlik sistemdeki sürtünme ile sınırlandırılmıştır. Sürücü kuvvet, başlangıçta durgun olan sistemi titreşime zorlarsa, sisteme verilen enerji titreşiminin genliğini artırmaya ve sürtünme kuvvetini yenmeye harcanır. Maksimum genliğe ulaşıncaya, sürücü kuvvet tarafından yapılan iş sadece sürtünme kuvvetini yenmede kullanılır. (Serway and Beichner, 2002).

Bu sistemde, sürtünme kuvveti kolayca üstesinden gelinebilecek kadar küçük olduğu zaman, sistemin zayıfça sönümlü olduğu söylenir. Böyle bir sistem rezonans frekanslarından biriyle srldğu zaman büyük bir genliğe sahip olur ve titreşimler, sürücü kuvvet kaldırıldığında uzun süre devam eder. stesinden gelinmesi gereken dikkate değer büyüklükte bir sürtünme olan bir sistemin kuvvetli sönümlü olduğu söylenir. Rezonans frekansında uygulanan sürücü kuvvet için aşıırı sönümlü salıncının (titreşkenin) maksimum genliği, zayıf sönümlü salıncının genliğinden daha küçüktür. Aşıırı sönümlü salıncıda sürücü kuvvet kaldırılınca genlik zamanla hızlı bir şekilde azalır (Serway and Beichner, 2002).

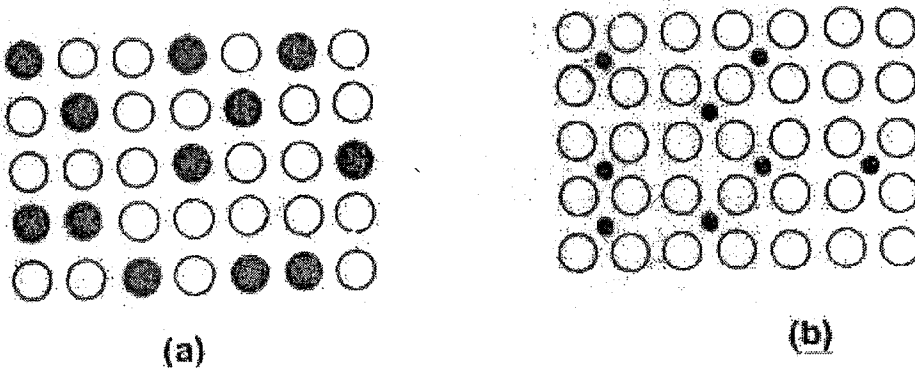
Mekanokimyada ve mekanik aktivasyonda atomların hareketleri bir basit harmonik hareket yapmaktadır. Malzeme mekanik etkiye tabi tutulduğunda, malzeme atomlarının titreşimine eş bir titreşim etkisi elde edildiğinde malzeme rezonansa girer ve yapısında deformasyon meydana gelir. Bu nedenle basit harmonik hareket kavramının iyi anlaşılmaması önemlidir.



3. YAPI HATALARI ve ATOM HAREKETLERİ

3.1 Kristal Hataları

Hiçbir zaman bir kristal yapının ideal tanımına uygun değildir. Yani, bir kristal hacmi içerisinde atomlar veya atom grupları, tanımlandığı gibi, tümü ile düzgün bir sıralanım içerisinde bulunmazlar. Burada, kristallerle gözlenen yapısal bozuklukları kısaca incelenecektir. Her şeyden önce bir kristal yapıyı oluşturan atomların hiçbir zaman durgun halde olmadıklarını akıldan çıkartmamalıyız. Sıcaklığa bağımlı olarak atomlar bir kristalin içerisinde bulunmaları beklenen noktanın etrafında titreşim hareketleri yaparlar, işte bu durum bile hemen karşımıza bizim tanımladığımız gibi atomların sabit noktalarda ve birbirlerine göre belirli uzaklıklarda olmadıkları durumunu çıkarır. Sonra kristali oluşturan atomlar arasında yabancı atomlar yani bu kristalin yapısı içerisinde yer almaması gereken atomlar da bulunabilir. Bu da bir tür yapı bozukluğudur ve kristalin tanımladığımız ideal yapıda olmadığını gösterir. Belirli atom yâda atom gruplarından oluşan bir kristalde, bu atomların arasındaki düzenin bozulduğu durumları inceleyeceğiz. Hemen en kısa şekilde ortaya koymak istersek, bir kristal yapı içerisinde atomların düzeni tanımladığı ideal durumdan üç şekilde ayrılabilir; noktasal, çizgisel, ve hacimsel. Bu sınıflandırma şekli doğada gözlediğimiz pek çok olayı sınıflandırabileceğimiz çok kolay bir yoldur. Noktasal bir yapı bozukluğu, kristal yapı içerisinde bir atomun bulunması gereken adreste veya konumda bulunmaması ile yada yine bulunmaması gereken bir konumda bulunması ile ortaya çıkabilir. Çizgisel yapı bozuklukları dislokasyon tipi bozukluklardır ve kristalin dış zorlara karşı direncinde önemli değişikliklere yol açarlar. En çok görülen yapı bozuklukları ise, ikizlenme (twinning) veya kayma (slip) türü bozukluklardır ve tanımından da anlaşılabilceği gibi üç boyutta ortaya çıkarlar (Durlu, 1992).



Şekil 3.1 Noktasal yapı kusurları; (a) Schottky ve (b) Frenkel tipi.

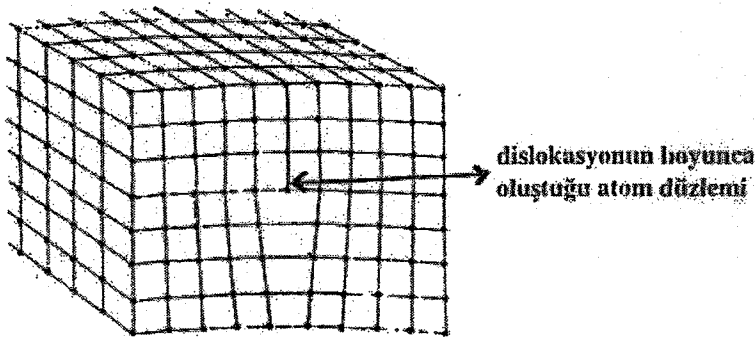
Burada sözünü ettiğimiz kristal yapı kusurları kristalin oluşumu sırasında kendiliğinden ortaya çıkmış olabileceği gibi, daha sonra dış etkenlerle de oluşabilirler.

Noktasal kusurlar Şekil 3.1’de basit olarak gösterildiği gibi kristal içerisinde birkaç atomlar arası uzaklıkla sınırlı kusurlardır. Atomların bulunmaları gereken konumda olmamaları nedeni ile ortaya çıkan noktasal yapı kusurları Schottky kusuru, mevcut atomların arayerlerinde konumlanan atomların oluşturduğu kusurlar da Frenkel kusuru olarak tanımlanırlar. Noktasal kusurun atomların bulunması gereken yerde olmamalarından oluştuğu durumu düşünecek olursak, mesela metallerde, T sıcaklığında N atom başına düşen boşluk sayısı (n);

$$n/N = S \cdot e^{-E_f/kT} \quad (3.1)$$

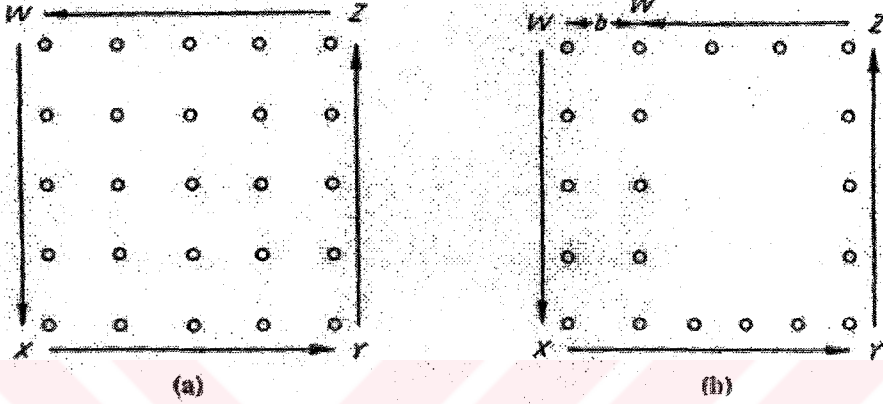
Şeklinde belirlenebilir. Burada, E_f bir boşluğun ortaya çıkması için gerekli enerji büyüklüğü, k Boltzmann sabiti, S’de entropi terimidir. Görüldüğü gibi boşlukların sayısı sıcaklıkla birlikte artar. Metaller için ele alacak olursak; E_f , 1 eV düzeyindedir, erime noktasında, n/N oranı 10^4 veya 10^5 ’de 1 düzeyinde bulunur.

Çizgisel kristal yapı kusurları olan dislokasyonlar, örgü içerisinde oldukça uzun atomik boyutlarda ortaya çıkarlar ve kristalin mekanik özelliklerinde çok önemli değişikliklere yol açarlar. Şekil 3.2’de oluşumları şematik olarak gösterilen dislokasyonlar, kristal yapı içerisinde yapının zayıflık merkezleri olarak bilinirler. Dislokasyonlar nedeni ile kristalin kırılabilirliği 10^4 katı kadar azalabilir. Bu yüzden özellikle materyal hazırlanmasında dislokasyonların varlığının ve yoğunluklarının bilinmesi büyük önem taşır. Dislokasyon, basit şekli ile, kristal yapı içerisinde konumlarını değiştirmiş atomların oluşturduğu bir çizgi olarak düşünülebilir (Durlu, 1992).



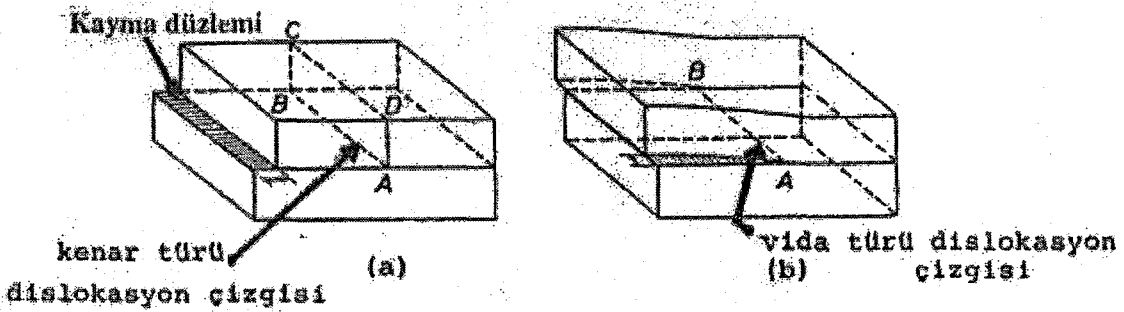
Şekil 3.2 Dislokasyon oluşumu.

Bir kristal yapı içerisinde ortaya çıkan dislokasyonların oluşum özellikleri ve türü Burgers vektörü ile tanımlanır. Dislokasyonların özelliklerini açıklamamızı kolaylaştıran bu vektörü tanımlayabilmek için Şekil 3.3'de görüldüğü gibi XYZW ile belirlenmiş bir kristal düzlemi alalım. Bu kristal düzlemi içerisinde atomların çizgisel bir boyutta konumlarını birbiri ardınca değiştirdiklerini düşünürsek, Şekil 3.3 (b)'de görüldüğü gibi XYZW dolanımını kapatabilmek için ek bir b vektörü eklememiz gerekecektir; bu vektör Burgers vektörü olarak tanımlanır.



Şekil 3.3 Burgers vektörünün gösterimi.

Burgers vektörü dislokasyon çizgisine dik yada paralel olabilir ve b vektörünün dislokasyon çizgisine paralel olduğu dislokasyon türleri vida tipi, dik olduğu dislokasyon türleri de kenar tipi dislokasyonlar olarak tanımlanırlar. Şekil 3.4 bu iki tür dislokasyonun üç boyutta ortaya çıkış şeklini göstermektedir (Durlu, 1992).



Şekil 3.4 Kenar ve vida türü dislokasyonların oluşumu.

Dislokasyonların kristal içerisinde ortaya çıktığı bölgeler kristalin ideal yapısındaki bölgelere göre daha yüksek enerjili bölgelerdir ve bu yüzden yüksek enerji bölgeleri olarak

tanımlanırlar. Sözüünü ettiğimiz bu enerjinin büyüklüğü, mesela, bakır kristali için atom düzlemi başına 6 eV'dur, genel olarak düşünürsek atom düzlemi başına elektron volt düzeyindedir. Kristaller için daha genel bir formül ile bu enerjiyi tanımlamak istersek;

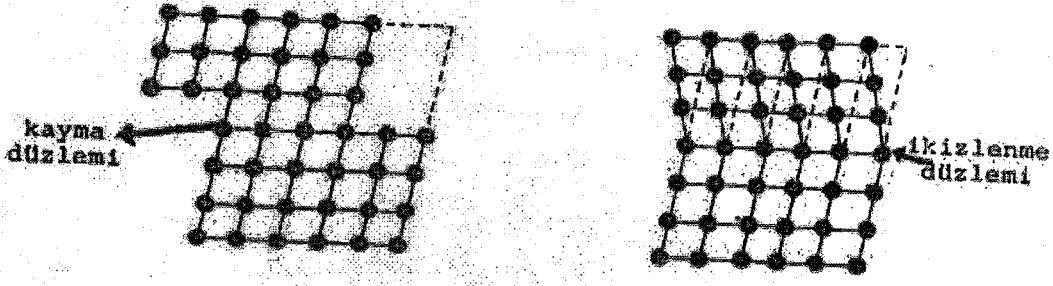
$$\mu b^2$$

şeklinde verebiliriz. Burada, b Burgers vektörünün büyüklüğü, μ 'de kristalin kesme modülüdür. İdeal ve dislokasyon içeren kristaller enerjileri açısından karşılaştırıldıklarında, bu şekilde bir kusur ile oluşan kristalin entropisinin, ideal kristalin entropisinden daha büyük olduğu görülür.

Ne kadar dikkatle elde edilmiş olursa olsun, üzerinde hiçbir dış etki olmaksızın oluşturulan kristaller bile cm^2 başına 10^3 dislokasyon içerebilirler, oldukça yüksek oranda deforme edilmiş bir kristal yapıda bu büyüklük 10^{12} 'ye kadar yükselebilir. Kristallerde dislokasyon türü yapı bozukluklarının gözlenmesi ile özelliklerinin ortaya çıkarılması elektron mikroskoplarıyla yapılabilmektedir.

Kristallerde gözlenen hacimsel yapı bozukluklarının en çok görülen iki türü kayma ve ikizlenmelerdir. Kayma türü yapı bozuklukları, kristali oluşturan atomik düzen bozulmaksızın, kristalin iki bölümünün kayma düzlemi olarak bilinen bir düzlem üzerinde atomik uzaklıklar düzeyinde birbirlerine göre kaymaları şeklinde ortaya çıkarlar. Kayma oluşumu sırasında ortaya çıkan atomik yer değiştirmede, yer değiştirme uzunlukları atomlar arası uzaklığın tam katlarıdır. Yukarıda sözüünü ettiğimiz diğer bir hacimsel yapı bozukluğu türü olan ikizlenmelerde ise, yine kristalin bir bölümü diğer bir bölümüne göre hacimsel olarak yer değiştirmiş olmakla birlikte, atomik yer değiştirme atomlar arası uzaklığın tam katları değildir. Bu tür yapı bozukluklarında kristalin bir hacmi diğerine göre belirli bir açı altında döner, her iki hacim de aynı atomik düzeni korumakla birlikte birbirlerine göre bu açı kadar dönmüş olurlar. Kristal hacimlerin ayrı ayrı incelenmesi sonucunda gözlenen en belirgin özellik her iki hacmin de kristalin ideal atomik yerleşim düzenini korumuş olmasıdır, ancak sanki aynı kristal yapıda iki hacim birbirlerine göre belirli bir açı kadar döndürülerek bir kristal düzlemi üzerinde yapıştırılmış gibidirler, bu düzleme de ikizlenme düzlemi denir

Kayma ve ikizlenme türü hacimsel yapı bozuklukları Şekil 3.5'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.5 Kayma ve ikizlenme türü yapı bozuklukları.

Her kristal yapı için ortaya çıkacak kayma ve ikizlenme türü yapı bozukluklarının üzerinde oluştukları düzlem ve oluş doğrultuları belirlidir. Bu tür hacimsel yapı bozukluklarının oluşum özellikleri dikkate alındığında, gelişigüzel herhangi bir düzlem üzerinde ve doğrultuda ortaya çıkamayacakları hemen görülebilir.

Kristal yapıda gözlenen hacimsel türdeki bozukluklar, çizgisel tür bozukluklar olan dislokasyonlarla yakından ilişkilidirler. Mesela, kayma türü bir kristal yapı bozukluğu her zaman çizgisel bir yapı bozukluğunun yani dislokasyonun oluşumuna neden olur.

Kayma türü yapı bozuklukları kristalin en çok atom içeren düzlemlerinde oluşur. Hem kayma hem de ikizlenme türü yapı bozukluklarında bu tür bozuklukların üzerinde olduğu düzlem, bozukluğun oluşum doğrultusu ile birlikte verilir ve düzlem ile doğrultudan oluşan bu bilgi takımına o bozukluğun sistemi denir. Mesela, yüzey merkezli kübik yapıdaki bir kristalde, yukarıda tanımladığı şekilde dört adet kayma düzlemi vardır, yine aynı yapıda üç ayrı kayma doğrultusu bulunduğu düşünülecek olursa, $3 \times 4 = 12$ adet kayma sistemi bulunduğu sonucuna varılır. Hacim merkezli kübik yapıda bu sistemlerin sayısı $12 \times 4 = 48$ tanedir.

3.1.1 Tane Büyüklüğü

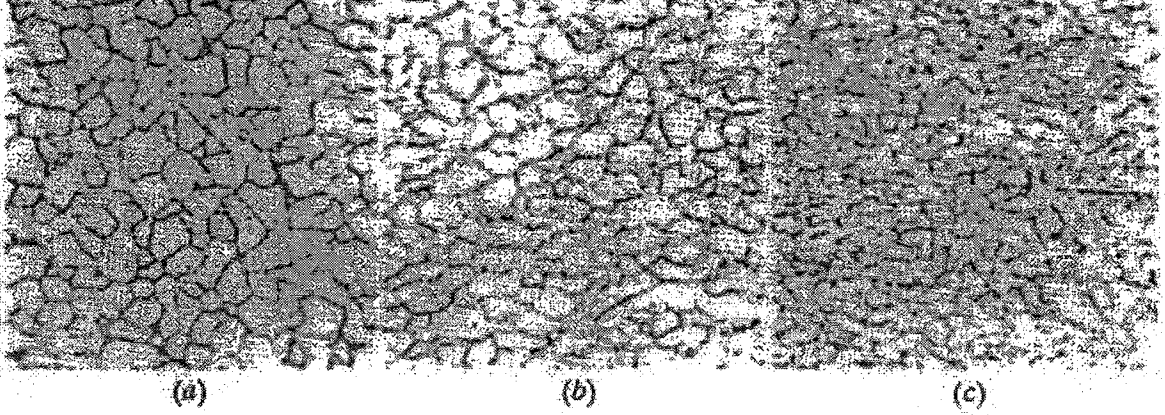
Tane sınırı yüzeyinin miktarı metallerin birçok özelliği üzerinde, birinci derecede de dayanımı üzerinde çok etkili olduğundan, çok kristalli metallerde tane büyüklüğü önemlidir. Düşük sıcaklıklarda (erime sıcaklığının yaklaşık yarısından düşük sıcaklıklarda) tane sınırları gerilme altında aykırı yerleşimlerin hareketini önleyerek metallerin dayanımlarını artırır. Yüksek sıcaklıklarda tane sınırı kayması meydana gelebildiğinden, tane sınırları çok kristalli metallerde zayıf bölgeleri oluşturur (Smith, 2001).

Tane büyüklüğünü ölçmenin yöntemlerinin biri ASTM yöntemidir. Bu yöntemde tane büyüklüğü sayısı n ,

$$N=2^{n-1}$$

(3.2)

Formülünden bulunur. Burada N, parlatılarak dağlanmış malzeme yüzeyinde 100x büyütmede bir inç kareye düşen tane sayısı, n ise ASTM tane büyüklüğü sayısı diye adlandırılan bir tamsayıdır. Şekil 3.6, düşük karbonlu çelik şerit numunelerde tane büyüklüklerinin örneklerinin vermektedir.



Şekil 3.6 Düşük karbonlu çelik şeritlerde ASTM anma tane büyüklükleri: (a) no.7, (b) no.8, (c) no.9. (Dağlanma nital; büyütme: 100x) (Smith, 2001).

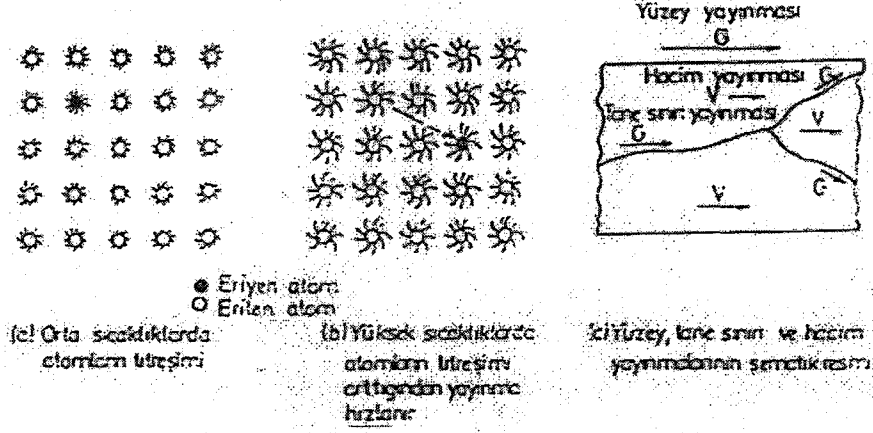
3.2 Difüzyon

3.2.1 Genel Olarak Katılarda Yayınım

Yayınım, maddenin madde içinde hareketini sağlayan mekanizma olarak tanımlanabilir. Gazlardaki, sıvılardaki ve katılardaki atomlar sürekli hareket halindedir ve zamanla bir yerden diğerine geçerler. Pişen yemeğin kokusunun yayılmasından yada dumanın hızlı hareketinden de anlaşılacağı gibi, gazlarda atom hareketi nispeten hızlıdır. Sıvılardaki atom hareketi, suya katılan bir boyanın yayılmasından görülebileceği gibi, gaza göre daha yavaştır. Katılarda denge noktalarına bağlanmalarından dolayı atomların hareketi sınırlıdır. Fakat, katılardaki ısı titreşimleri bazı atomların hareket etmesine imkan verir. Katı hal tepkimeleri atom hareketini gerektirdiğinden, metallerde ve alaşımlarda atomların yayınımı özellikle önemlidir. Bunun örnekleri, ikincil fazların katı çözültiden çökmesi ve soğuk şekillendirilmiş metalde yeni tanelerin çekirdeklenmesi ve büyümesidir (Smith, 2001).

Difüzyon, en geniş anlamda maddenin bir yerden diğer bir yere taşınmasıdır. Sıvı ve gazlarda, moleküllerin gelişigüzel hareketi çok zordur. Ancak; katı malzeme mutlak sıfır noktasının üzerine ısıtılırsa iki türlü hareket yapar. Bunlardan birincisi, atomların denge konumları etrafına da (kristal kafesindeki) titreşmesidir. İkinci atomsal hareket ise yayınmadır.

Yayınmada atomlar kristal kafesi içindeki konumlarını komşu atomlara göre değiştirirler. Yayınma için temel şart titreşimdir. Atomlar titreşimin genliği sıcaklık arttıkça artar ki bu da yayınma hızını artırır (Çelik, 2000).



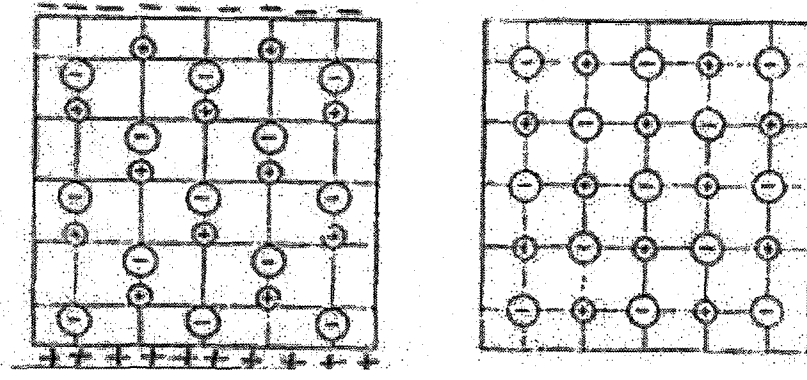
Şekil 3.7 Katılarda difüzyonun şematik gösterilişi.

3.2.2 Atom Hareketleri

Kristal atomları yalnız mutlak sıfırda (-273°C) hareketsizdir. O şartlar altında atom, komşu atomlar arasında en düşük enerji katına yerleşir. Sıcaklık yükseldikçe ısı titreşimleri atomun yerini en büyük enerji katı etrafında değiştirirler (Smith, 2001).

Atomların Yer Değiştirmesi

Elektrik veya manyetik alanlar atomları etkilerse bu alanlar nedeniyle de atomlar yer değiştirebilir. Örneğin, Şekil 3.8 da gösterildiği gibi, iyon halindeki atomlar elektrik alanında kolayca yer değiştirirler. Isıl titreşimler bu yer değiştirmelerine ilaveten atomu etkileyecek fakat hareket merkezi normal yerden değişik olacaktır (Vlack, 1972).



Şekil 3.8 Bir elektrik alanında atomun yer değiştirmesi. (a) Dış alan olmadan. (b) Dış alan varken.

Sıcaklık ve alanın atoma verdiği enerji onu kristal kafesinden ayıracak kadar yükselirse, atomlar başka yerlere geçecektir.

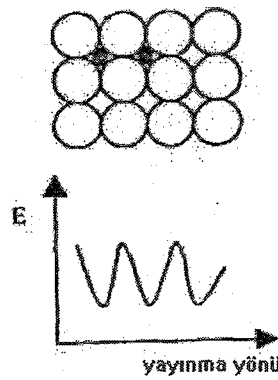
3.2.3 Katılardaki Difüzyon Çeşitleri

Kitle Difüzyonu

Bu tip difüzyon, atomların çeşitli hareketleri sonucu meydana gelir. Örneğin;

- **Arayer Mekanizması:**

Yayılan atom çapı, matris atomu çapından çok küçükse arayer mekanizması gerçekleşir. Karbonun α veya γ demiri içinde yayılması bu mekanizma ile olur. Atom, denge konumundan ayrılarak arayer atomu durumuna gelir (Vlack, 1972).

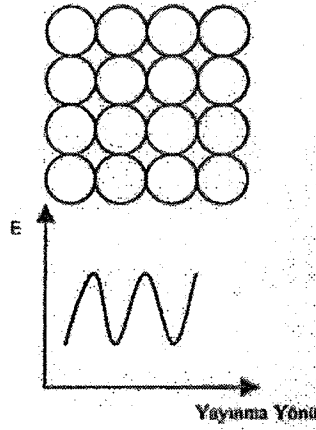


Şekil 3.9 Arayer mekanizması.

- **Boş Köşe Mekanizması**

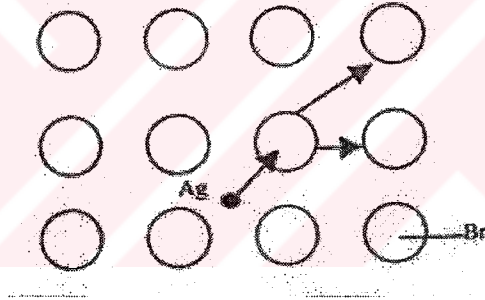
Kafes köşelerinin her tarafı kafes hatasından dolayı işgal edilmiş olmayabilir. Bu durumda yayınmayı sağlayan etkenler varsa, atom bu boş köşeye doğru hareket

edecektir. Çoğunlukla YMK sistemlerde görülür. Bazı HMK sistemlerde de olabilir.



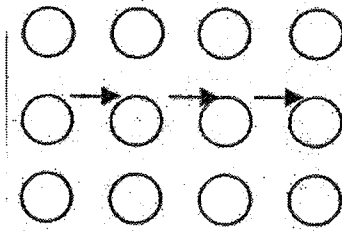
Şekil 3.10 Boş köşe mekanizması.

- **Arayerimsi Mekanizma:** Arayere sıkışan atom çapı diğer atomların çapına yakın ise bu mekanizma meydana gelir.



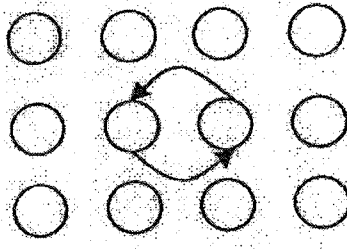
Şekil 3.11 Arayerimsi mekanizma.

- **Crowdion Mekanizması:** Sıkı düzen yönünde yön değiştirme ile ekstra bir atomun araya girmesidir.



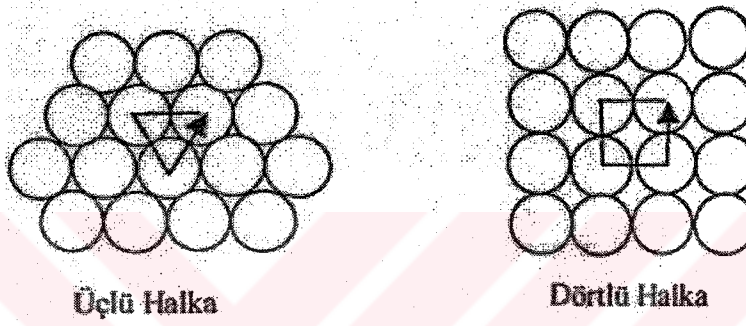
Şekil 3.12 Crowdion mekanizması.

- **Karışık Yer Değiştirme:**



Şekil 3.13 Karışık yer değiştirme.

- **Halka Mekanizması:** Atomların birbirleri ile halka oluşturarak yer değiştirmesidir.



Şekil 3.14 Halka mekanizması.

Tane Sınırları Boyunca Difüzyon

Tane sınırları, malzemenin diğer taraflarına göre atomik seviyede hatalı bir bölge olduğu için difüzyon bu bölgelerde daha kolaydır (Malzemede hatalı bölgelerde difüzyon daha kolaydır). Kitle difüzyonu ile karşılaştığında tane sınırları boyunca difüzyon için gerekli aktivasyon enerjisi, kitle difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisi, kitle difüzyonu ile karşılaştırıldığında tane sınırları boyunca difüzyon için gerekli aktivasyon enerjisinin yarısı kadardır.

$$\Delta Q_{\text{Tane Sınırı Difüzyonu}} \approx \frac{1}{2} \Delta Q_{\text{Kitle difüzyonu}}$$

Yüzey Difüzyonu

Yüzey difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisi kitle ve tane sınırı difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisinden daha az olduğundan diğer difüzyon çeşitlerine göre en kolay gerçekleşen difüzyon türüdür (Çelik, 2000)

$$\Delta Q_{\text{Yüzey Difüzyonu}} < \Delta Q_{\text{Tane Sınırı Difüzyonu}} < \Delta Q_{\text{Kitle difüzyonu}}$$

Her ne kadar, yüzey ve tane sınırı difüzyonlarının özgül hızları kitle difüzyonunun hızından çok daha büyük iseler de toplam difüzyon üzerindeki etkileri, tane sınırı ve yüzey

bölgelerinde atomların nispeten az sayıda olması dolayısıyla genel olarak küçüktür.

3.2.4 Difüzyon Hızına Etki Eden Faktörler

Difüzyon bir konsantrasyon gradyanından ileri gelir (örneğin, malzemenin içerdiği C oranı ile, malzemenin içinde tutulduğu ortamın C oranı arasındaki fark). Bu gradyan difüzyon olayının gerçekleşmesi için gerekli itici kuvveti oluşturur. Difüzyonun konsantrasyon gradyanına bağlılığı Fick'in birinci kanunu ile verilmiştir (Vlack, 1972).

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.3)$$

Bu bağıntıda;

J: difüzyon yönüne dik bir düzlemin birim alanından birim zamanda geçen madde miktarı, gr/cm².sn

D: difüzyon katsayısı, cm²/sn

c: difüze olan maddenin konsantrasyonu, gr/cm³

x: difüzyon mesafesi, cm

Difüzyon katsayısı sıcaklığa çok etkin bir şekilde bağlıdır. Kaba bir tahminle D, her bir 20°C'lik artışla çift değerine ulaşır. Farklı sıcaklıklar için, D aşağıdaki bağıntıyla verilir.

$$D = D_0 \cdot e^{\left(\frac{Q}{RT}\right)} \quad (3.4)$$

Burada,

D₀: frekans faktörü, cm²/sn

Q: aktivasyon enerjisi, cal/mol/°K

T: sıcaklık, °K

R: gaz sabiti

4. KATILARIN MEKANİK AKTİVASYONU VE MEKANOKİMYASI

Katı maddelerin mekanik aktivasyonu, mekanokimyanın içeriklerinden biridir. Günümüzde mekanokimya, geniş bir potansiyel uygulama alanına sahip bir bilim olmuştur. Ticari kullanım alanları sırasında; yapı malzemelerinin özelliklerinin modifikasyonu, suni gübre üretimi, katalistlerin zenginleştirilmesi ve rejenerasyonu, tıbbi ilaçların üretimi, kimyasal teknolojilerde reaksiyon kontrolü ve ileri teknoloji malzemelerinin üretimi sayılabilir. Mekanik aktivasyon işlemi, ekstraktif metalurjide özel bir öneme sahiptir (Balaz, 2003).

Günümüzde Heinicke adlı bilim adamının tarifi geniş kabul görmektedir;

“Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziksel dönüşümleri ile ilgili, kimyanın bir dalıdır.”

4.1 Mekanokimyasal İşlemin Teorisi

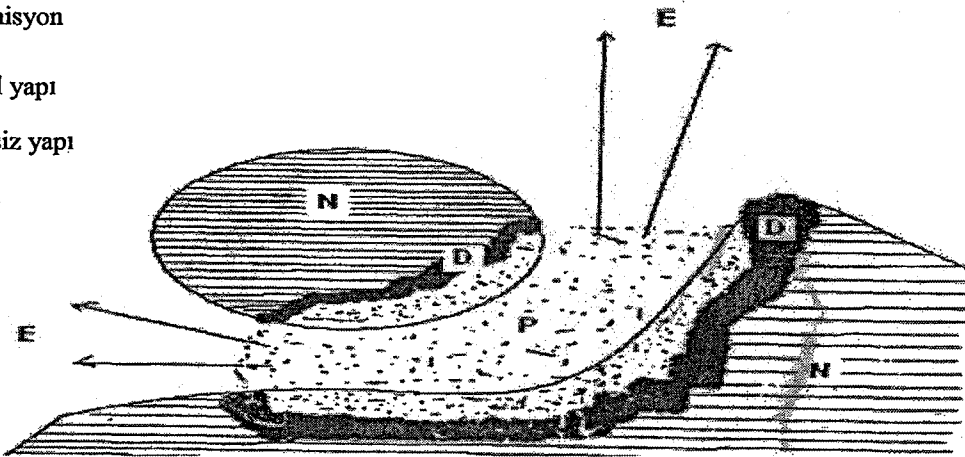
Mekanokimyada ilk model Thiessen isimli bir araştırmacı tarafından altmışlı yıllarda Magma-Plazma Modeli olarak ortaya konmuştur. Bu modele göre, birbirleriyle çarpışan partiküllerin temas noktalarında büyük miktarda enerji açığa çıkmaktadır. Bu enerji, katı maddenin ilk üst enerji seviyesine çıkmış kısımlarının, elektron ve fotonların emisyonuyla (yayılmasıyla) karakterize edilen özel bir plazmatik hal oluşumu için yeterli olmaktadır (Şekil 4.1). temas eden partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz yapıda olup bölgesel sıcaklıklar 10000 °C nin üzerine çıkabilmektedir. Thiessen, enerji seviyesinin arttığı hal esnasında veya işlem tamamlanır tamamlanmaz partiküllerin yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların sonucu olarak ortaya çıkan plazma reaksiyonlarını fark etmiştir. Bu gözlemler tek bir mekanizmaya uymayan mekaniksel aktive edilmiş reaksiyonlar için önemli sonuçlar ortaya koymuştur.

E=exo-emisyon

N=normal yapı

D=düzensiz yapı

P=plazma



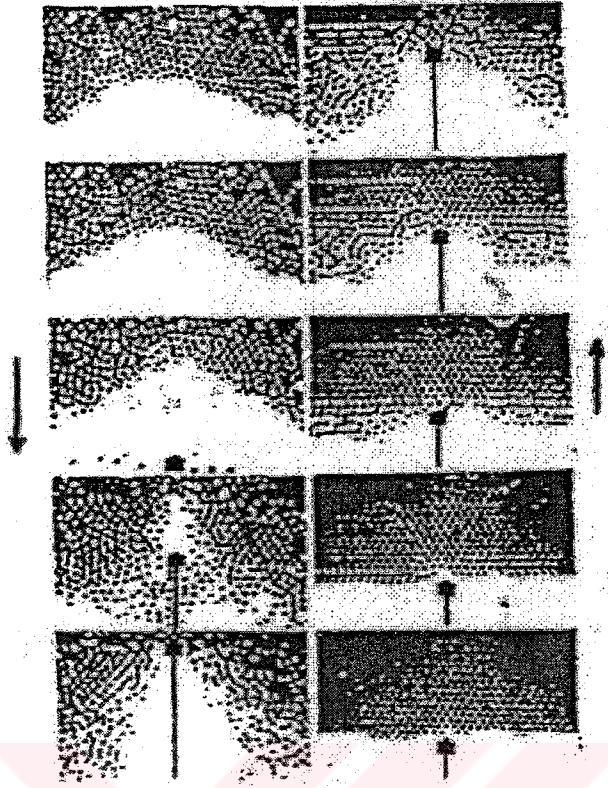
Şekil 4.1 Çarpışan taneler için magma-plazma modeli.

Mekanik aktivasyon sayesinde çok sayıda tahrik prosesi gerçekleşir ve bunlar farklı gevşeme (rahatlama, dinlenme) zamanıyla karakterize edilirler (Çizelge 4.1) (Butyagin, 1999).

Çizelge 4.1 Mekaniksel aktive edilmiş katılarda tahrik proseslerinin gevşeme süreleri

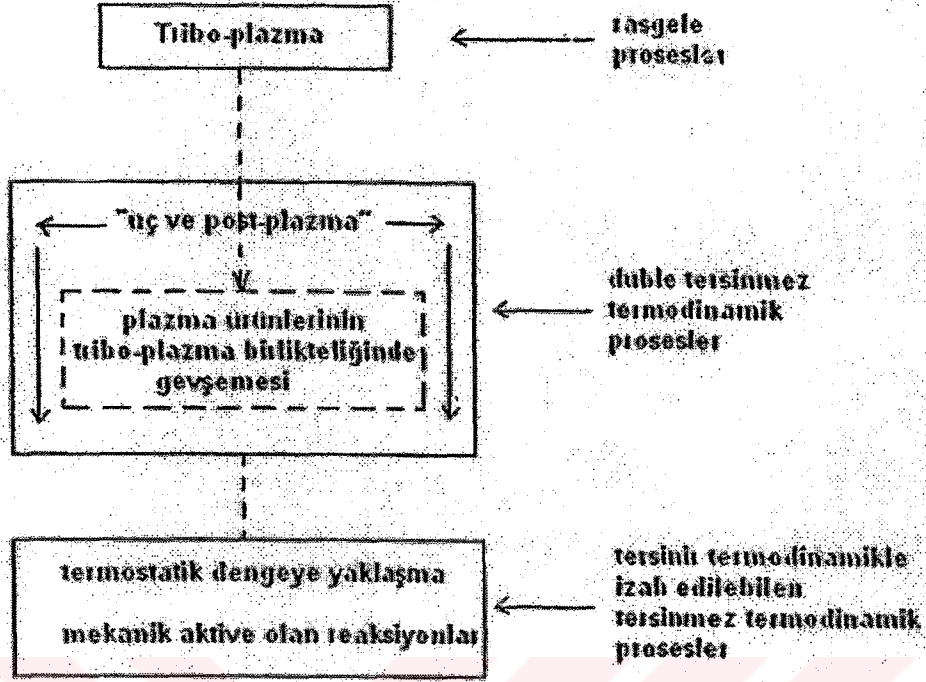
Tahrik Prosesleri	Gevşeme Süreleri
Darbe prosesi	$>10^{-6}$ sn
Triboplazma (sürtünme ile plazma)	$<10^{-7}$ sn
Gazlıdeşarj	$\sim 10^{-7}$ sn
“Sıcak spotlar”	10^{-3} - 10^{-4} sn
Elektrostatik şarj	10^2 - 10^5 sn
Exo-elektronların emisyonu (yayılması)	10^{-6} - 10^5 sn
Triboluminescence (sürtünme parlaması)	10^{-7} - 10^3 sn
Latis hataları	10^{-7} - 10^6 sn
Dislokasyon hareketi	10^5 cm/sn
Latis vibrasyonu	10^{-9} - 10^{-10} sn
Kırılma oluşumu	10 - 10^3 cm/sn
Taze yüzey	1 - 10^2 sn ($1,3 \times 10^{-4}$ Pa'da)
Metastabil hallerin yaşam süresi	$<10^{-6}$ sn (10^5 Pa'da)

Thiessen, bir Küresel Model yardımıyla bir darbe geriliminin farklı kademelerini ortaya koymuştur (Şekil 4.2). Bu basitleştirilmiş modelle, darbe geriliminin farklı parçacıkların ortaya çıkmasıyla oluştuğu görülebilir. Bu durum çok kısa sürelerle ve çok kısa aralıklarla sınırlandırılmış olup triboplazma (sürtünme ile plazma oluşumu) olarak tanımlanır.



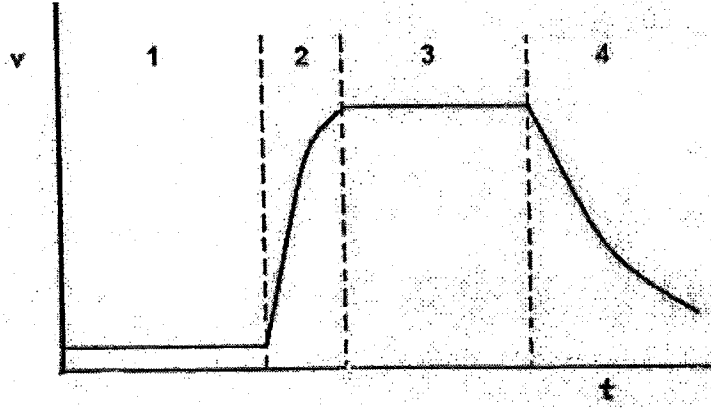
Şekil 4.2 Küresel modelle şematik olarak gerçekleştirilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri (↓- katının latisine penetrasyon, ↑-latis distorsiyonu oluşarak fazın bozulması).

Triboplazmanın kısa süreli olması nedeniyle bir denge sıcaklığı verilemez ve bu darbe ve tahrik kademesinde gerçekleşen kimyasal proses termodinamik kanunlarla izah edilemez. Triboplazmadaki dönüşümler rasgele bir tabiata sahiptir. En yüksek enerji kademesi dinamik olarak bir sonraki kademe değişim gösterir ve plazma hallerinin gevşemesi “uç-plazma” ve “post-plazma” terimleriyle ifade edilmektedir. Şekil 4.3’de, enerji dağılımının kademeli diagramı verilmiştir. Bu kademe, kimyasal reaksiyonların başlaması için önem arz eden, plazma ürün oluşumu, dislokasyon ilerlemesi, kırılma prosesleri ile foton ve elektronların emisyonu gibi birkaç fiziksel proses oluşmaktadır (Butyagin, 1999).



Şekil 4.3 Darbeyle gerilim oluşan katılarda kademeli enerji dağılım diyagramı.

Bir reaksiyon sistemi üzerine mekanik enerjinin sabit-hal etkisi esnasındaki bir mekanokimyasal reaksiyonun genel kinetiği Şekil 4.4 de verilmiştir. Heinicke'ye göre, mekanik işlemin başlamasından önce meydana gelen reaksiyon (kademe 1), termal tahrikle tarif edilebilir bu nedenle reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonudur. Bununla beraber oda sıcaklığında bir çok katı reaksiyonu çok yavaş ilerler. Mekanik enerjinin uygulanması, katı reaksiyon hızında önemli bir artış sağlamaktadır (kademe 2). Daha sonra reaksiyon hızı dış sabit koşullar altındadır (kademe 3). İşlemin sonunda bozulan faz ortaya çıkar (kademe 4).



Şekil 4.4 Bir mekanokimyasal reaksiyonun genel diyagramı, v = reaksiyon hızı, t = reaksiyon süresi, 1- işlem görmemiş katıdaki reaksiyon, 2- artan reaksiyon, 3- sabit-hal reaksiyon kademesi, 4- bozulma reaksiyonu.

Hütting adlı bilim adamı, katı maddelerin aktif halinin termodinamik teorisini ortaya koymuştur. Bu bilim adamına göre aktive edilmiş katı maddeler termodinamiksel ve yapısal açıdan stabil yani kararlı değildirler. Katı maddelerin aktive halini “artık” Gibbs serbest enerjisiyle (ΔG) karakterize etmektedir (Urakaev and Boldyrev, 2000).

$$\Delta G = G^*_T - G_T \quad (4.1)$$

Burada G^*_T aktive edilmiş katı maddenin serbest enerjisi, G_T bu maddenin aktive edilmemiş haldeki serbest enerjisi ve T mutlak sıcaklıktır.

Zelikman adlı bilim adamına göre, ΔG iki terimi içermektedir.

$$\Delta G = \Delta G^*_1 + \Delta G^*_2 \quad (4.2)$$

Burada ΔG^*_1 artık yüzey enerjisi ve ΔG^*_2 latis hata oluşumu enerjisidir. ΔG_1 yüzey enerjisi için,

$$\Delta G_1 = \sigma \cdot \Delta S \quad (4.3)$$

olup burada σ spesifik yüzey enerjisi ve ΔS ise bir katının toplam yüzeyindeki değişimdir. Schrader adlı bilim adamına göre, yoğun (şiddetli) öğütme ve aktivasyon için yüzey enerjisi ΔG_1 , iyonik kristaller için toplam Gibbs serbest enerjisi ΔG 'nin %10'una yaklaşık olarak eşittir.

Gibbs-Hemholtz denkleminde göre,

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (4.4)$$

olup burada ΔH entalpi ve ΔS ise entropidir. Eğer entropi ΔS küçükse (kristal yapı korunur ve düzensizlik azdır) $T\Delta S$ terimide küçüktür ve Gibbs enerjisi ΔG , ΔH entalpi değişimiyle hesaplanabilir. Daha düzensiz katılarda entropi değeri önemlidir ve $T\Delta S$ terimi ihmal edilemez. Bu durumda ΔG değeri aşağıdaki denkleme göre, kimyasal reaksiyonun deneysel denge sabitleri değerlerinden hesaplanabilir.

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln \frac{K_p^*}{K_p} \quad (4.5)$$

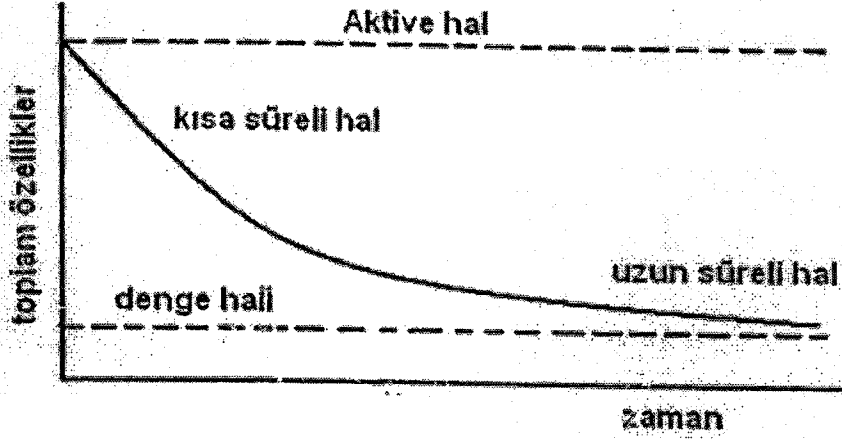
Burada K_p^* ve K_p değerleri sırasıyla aktive edilmiş maddenin ve aktive edilmemiş maddenin denge sabitleridir.

4.2 Mekanik Aktivasyon

Mekanik aktivasyon terimi, Smekal adlı bir bilim adamı tarafından ortaya konmuş olup değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde bir artış sağlayan proses olarak ifade edilmektedir. Yapıda yada kompozisyonda bir değişim mevcutsa bu mekanokimyasal bir prosestir. Bu durumda mekanik aktivasyon reaksiyonu ilerletmekte ancak bu reaksiyonun oluşumu esnasında etki etmemektedir (Sekulic vd., 1999).

Butjagin adlı bilim adamı ise mekaniksel enerjinin etkisini üç ana görüş noktasından hareketle izah etmektedir; yapısal düzensizlik, yapı gevşemesi ve yapısal mobilite... gerçek koşullar altında bu üç faktör bir katının reaktifliğine simultane olarak (eş zamanlı) etki etmektedir. Bu bilim adamı mekanik aktivasyonu katı yapısında stabil değişimler nedeniyle reaksiyon kabiliyetinde bir artış olarak tarif etmiştir.

Yapısal gevşeme katıların reaktifliğinde önemli rol oynamaktadır. Ljachov adlı bilim adamı, aktivasyonla oluşan mekanik kuvvetlerin hareketi sonrasında yavaşça oluşan değişim hallerini tanımlamıştır. Bununla ilgili ortaya koyduğu mekanik aktive hal eğrisi Şekil 4.5 de verilmiştir.



Şekil 4.5 Mekanik aktive halin genelleştirilmiş eğrisi.

Buna göre uzun süreli haller (örneğin yüzey alanı) bir reaksiyonun devamı esnasında sabit olarak kabul edilebilir ve etkisi, mekanik aktivasyon çalışmalarının konusu olma durumundadır (Balaz, 2003).

Mekanik aktivasyon çok kademeli bir işlemdir. Bunlar;

Kademe I : yapı bozulması... Kristalin maddelerde atomlar normal pozisyonlarından çıkarlar. Kristal yapısı bozulur.

Kademe II : yeni yüzeyler oluşur... Öğütmenin mekanik enerjisi, öğütülen maddenin yüzey enerjisine dönüşür.

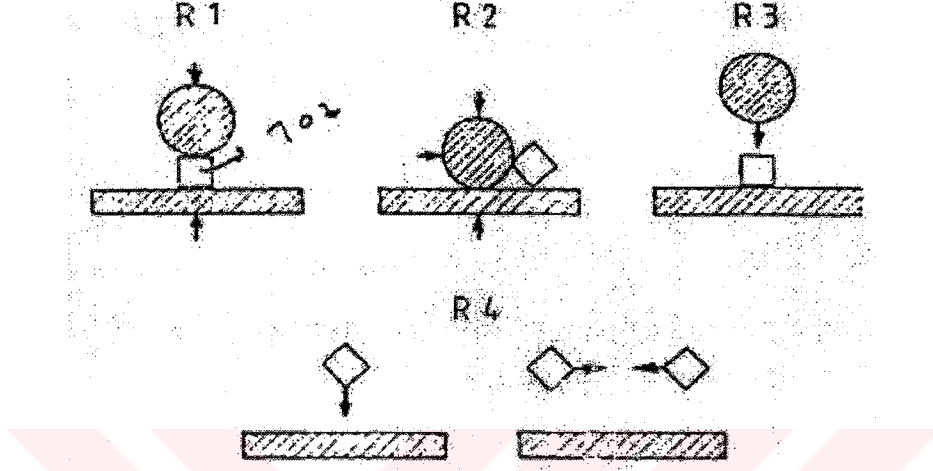
Kademe III (ince öğütme) : Yeni yüzey oluşumu ve yüzey tabakasında enerji depolanması, bir maddenin termodinamik özelliklerine önemli şekilde etki eder ve öğütülen katının yapısı ve özelliklerinde önemli değişimler olur.

Kademe IV (ultra-ince öğütme) : Bu kademedeki katı madde orjinal karakterini kaybeder ve farklı yapı, özellik ve bazen de farklı kompozisyon gösteren maddeye dönüşür. Mekanik aktivasyon yerine mekanokimyasal aktivasyon terimi bu durum için daha uygundur.

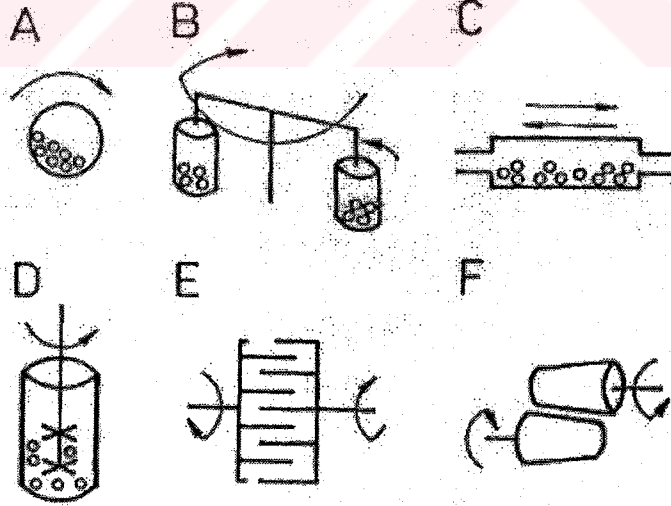
4.3 Mekaniksel Aktivasyon için Kullanılan Ekipmanlar

Mekanik aktivasyonu çok kademeli karakteri, farklı çalışma rejimine sahip teçhizat (genellikle değirmen olarak adlandırılır) uygulamalarına ihtiyaç duymaktadır. Aktivasyonla gerçekleştirilen temel gerilim tipleri; sıkıştırma, kesme (atrisyon-sürtünme, aşınma), çarpma (darbe, vurma) ve çarpışma (Şekil 4.6) (Balaz, 2003).

Mekanik aktivasyon işlemi, farklı çalışma prensiplerine sahip değirmenler sayesinde gerçekleştirilir. Bu işlemlerde öğütme prosesine etki eden bir çok faktör bulunmaktadır. Kullanılan farklı değirmen tipleri Şekil 4.7 de verilmiştir (Volkov vd., 1999; Chen vd., 1996; Chen vd., 1994).



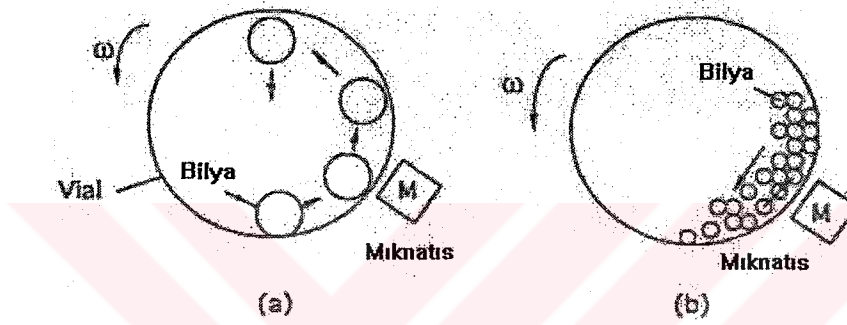
Şekil 4.6 Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1- sıkıştırma, R2- kesme, R3- çarpma, R4- çarpışma, - öğütme ortam kütlesi, - şarj malzemesinin kütlesi, - değirmen duvarı.



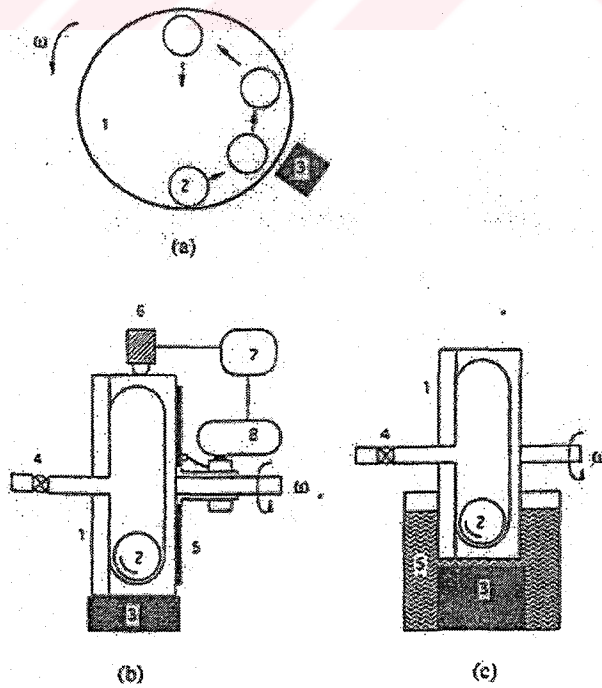
Şekil 4.7 Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri, A- Bilyalı değirmen, B- Gezegenel değirmen, C- Titreşimli değirmen, D- Karıştırıcı bilyalı değirmen (atritör), E- Mil değirmeni ve F- Haddeli değirmen.

Mekanik aktivasyonda öğütme prosesine etki eden çeşitli faktörler vardır. Bunlar;

- değirmen tipi
- öğütme ortamı tipi (bilya, çubuk vd.)
- öğütme malzemesi (paslanmaz çelik, tungsten karbür, alümina vd.)
- öğütme atmosferi (hava, inert gaz, redükleyici gaz)
- öğütme türü (kuru veya yaşı)
- bilya/aktif olacak malzeme boyut oranı
- bilya/aktif olacak malzeme ağırlık oranı
- öğütme sıcaklığı
- değirmen hızı
- öğütme zamanı



Şekil 4.8 Öğütme konfigürasyonlarının şematik gösterilişi.



Şekil 4.9 Öğütme cihazlarının şematik gösterilişi.

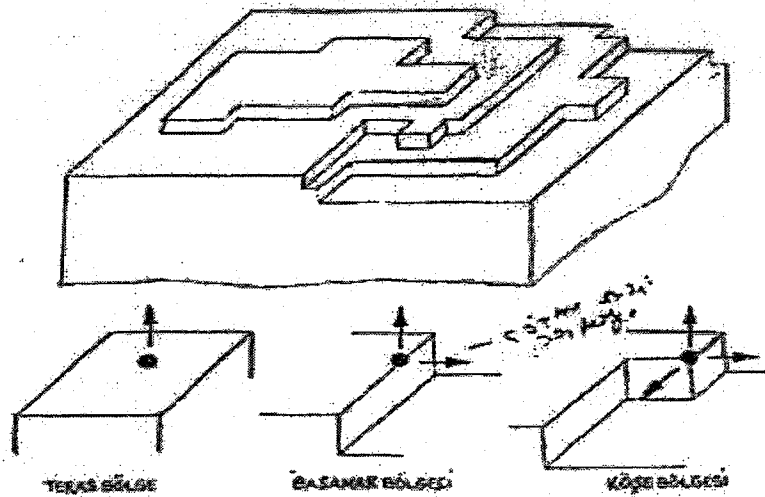
5. MEKANİK AKTİVASYONLA MİNERALLERİN ARTAN ÇÖZÜNMESİ

İnce öğütülmüş minerallerin çözünmesine mekanik aktivasyonun etkisi bir çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Buradaki aktivasyon terimi, artan spesifik yüzey alanına (S_A ; alan/kütle oranı) ilave olarak artırılmış etkiyi ifade etmektedir. Mekaniksel yolla artan çözünmenin ortaya konan başlıca sebepleri olarak;

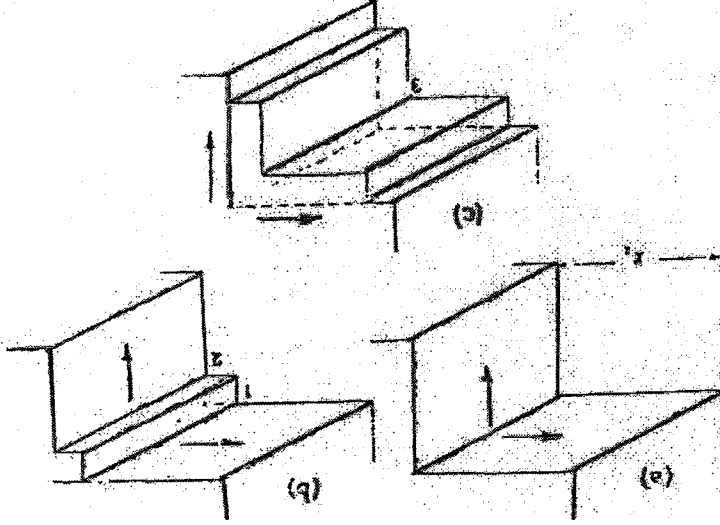
- yapısal düzensizlik
 - mineral partiküllerinin amorflaşması
 - tercihlili çözünmeye uygun kristal alanlarının ortaya çıkması
 - uzayan öğütme esnasında minerallerin yüzey oksidasyonu
- gösterilmiştir.

5.1 Minerallerin Kristal Yüzey Yapıları ve Çözünme Bölgeleri

Kristal yüzeyleri atomik olarak pürüzsüz değildir. Çok fazla sayıda mikrotopografik özellikler içerirler. Bu özelliklerden en önemli olanları Şekil 5.1 de şematik olarak gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi mineralin yüzey yapısında atomik olarak düz bölgeler olarak kristalin teraslar, ayrıca basamak ve köşeler bulunmaktadır. Şekilde gösterilen oklar ise çözünme yönlerini göstermektedir. Özellikle basamakların yüksekliği tek atom boyutundan poli-atomik yani çok atom boyutlu yüksekliğe sahip olabilirler. Minerallerin öğütülmeleri, özellikle mekanik aktive edilmeleri sayesinde; Şekil 5.2 de gösterildiği gibi, mineral partiküllerinin kırılması ve parçalanması esnasında üretilen, değişik boyutta ve şekilde teraslar ve basamaklar oluşmaktadır. Bu durum mineralin çözünme kabiliyetini arttırmaktadır.



Şekil 5.1 Mineral yüzeylerinin teras-basamak-köşe yapısının şematik gösterimi.



Şekil 5.2 Basamak uçlarında gerçekleşen çözünme (a) çözünme olan uç bölge, (b) basamak sayısının artması, (c) basamak artmasının devamı ve yeni basamak uçlarının oluşumu.

Yüzey mikroyapısı, mekanik olarak aktive edilmiş partiküllerin çözünmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Diğer bir ifadeyle düz yüzeylere (teras bölgeleri) nazaran basamak uçlarında reaksiyon hızı daha fazladır. Bunun nedenlerinin partiküllerdeki depolanan enerji ile amorf-polimorf dönüşümler olduğu ifade edilmiştir (Suryanarayana, 2001).

5.2 Depolanan Enerji ve Amorflaşma Enerjisi

Dislokasyonlar nedeniyle, öğütülmüş partiküllerin molar Gibbs serbest enerjisindeki (ΔG_d) artış, bu dislokasyonlarla birlikte molar entalpi (ΔH_d) ve molar entropideki (ΔS_d) artışla alakalıdır.

$$\Delta G_d = \Delta H_d - T \cdot \Delta S_d \approx \Delta H_d \quad (5.1)$$

Dislokasyonlar tek boyutlu (çizgisel) hatalardır ve bunların entropi etkisi oldukça küçüktür ve $T \cdot \Delta S_d$ terimi ihmal edilebilir. ΔH_d değeri, bütün dislokasyonların elastik gerilme enerjisiyle tespit edilmektedir.

Çok sayıda dislokasyonun genişlemesi ve bununla birlikte oluşan gerilim alanlarının oluşumu uzun aralıklı latis periyodikliğinde azalmaya neden olmaktadır. Bu durum öğütme işlemleri sonrası alınan X-ışınları paternlerinden paternlerin (piklerin) kaybolması gibi metastabil yani yarı kararlı amorf fazların oluşumuyla görülmektedir (Balaz, 2003).

Amorf fazların kimyasal serbest enerjilerini tahmin etmek zordur zira atom dağılımları kolaylıkla tariflenemez. Örneğin amorf katılar, kısa aralıklı atom dağılım (frekans)

fonksiyonlarına, lokal olarak geometride ve simetride değişikliklere sahiptirler. Metastabil amorf faz ile sıvı arasındaki basit yapısal benzerlik olduğunu kabul etmek, alternatif bir termodinamik yaklaşım olmuştur. Bunun sonucu olarak;

$$(\Delta G_{\text{amorf-kristal}})_T = \left[\frac{H_{\text{ergime}}}{T_{\text{ergime}}} \right] (T_{\text{ergime}} - T) \quad (5.2)$$

ortaya konmuştur. Burada $(\Delta G_{\text{amorf-kristal}})$ ifadesi, T sıcaklığında metastabil amorf faz ile stabil kristalin faz arasındaki serbest enerji değişimidir. Çizelge 5.1 de bazı mineraller için 298 ve 400 K sıcaklığında $(\Delta G_{\text{amorf-kristal}})$ değerleri ile birlikte ergime entalpileri, ergime sıcaklıkları ve dislokasyon yoğunlukları (ρ_d) verilmiştir. Örnek olması açısından FeS_2 maddesinin ergime entalpisi yaklaşık 31.464 kJ/mol iken kalkopiritin (CuFeS_2) ergime entalpisi iki kat değerinde, yaklaşık olarak 63 kJ/mol dır. Bunun anlamı kalkopiritte, bir mol FeS 'e nazaran iki kat daha fazla atom var ve kırılacak daha fazla atom bağları var demektir. Diğer bir örnek ise pirit (FeS_2) ile vaesit (NiS_2 -Çizelgede yoktur-) maddelerinin ergime entalpilerinin yaklaşık aynı değerde olmaları, stokiometrilere ve kristal yapı simetrilerinin benzer olduğunu ortaya koymaktadır (Urakaev and Boldyrev, 1999).

Çizelge 5.1 Amorf ve kristalin fazlar arasındaki kimyasal serbest enerjideki değişimler

Mineral	Formül	T_{ergime} (K)	ΔH_{ergime} (kJ /mol)	$(\Delta G_{\text{amorf-kristal}})$		Dislokasyon yoğunluğu (ρ_d)
				T = 298 K	T = 400 K	
Magnetit	Fe_3O_4	1870	138.07	116.07	108.54	$\sim 8 \times 10^{17} \text{m}^{-2}$
Korundum	Al_2O_3	2327	111.08	96.86	91.99	$\sim 8,5 \times 10^{17} \text{m}^{-2}$
İlmenit	FeTiO_3	1658	90.79	74.47	68.89	$\sim 9 \times 10^{17} \text{m}^{-2}$
Rutil	TiO_2	2130	66.94	57.58	54.37	N/A
Pirit	FeS_2	1440	31,464	52.34	47.67	$\sim 4,3 \times 10^{17} \text{m}^{-2}$
Kalkopirit	CuFeS_2	1223	~ 63	47.65	42.40	$\sim 1,4 \times 10^{18} \text{m}^{-2}$
Galen	PbS	1387	18.83	14.78	13.39	$\sim 5,8 \times 10^{17} \text{m}^{-2}$

Deformasyon işlemi amorf bir fazın oluşumu sağlarsa, kimyasal serbest enerjisinde artış olduğu kabul edilmektedir.

$$(\Delta G_{\text{amorf-kristal}})_T = \Delta G_d \quad (5.3)$$

Mekanik aktive edilmiş bir mineralin çözünmesi üzerine yüzey mikrotopografisinin etkisi ile ilgili temel sonuç, minerallerin basamak uçlarından (basamak ve köşelerden) çözünmesi, teras bölgelerinde gerçekleşen çözünmeden önemli oranda daha hızlı olmasıdır. Basamak uçlarından çözünme için gereken enerjiden yaklaşık %20 daha azdır (Balaz, 2003).

5.3 Çözünmenin Aktivasyon Enerjisindeki Değişimi

Çözünmenin (ileri reaksiyon) aktivasyon enerjisi $\Delta G_1^{\rightarrow}$ ile ve çökmenin (geri reaksiyon) aktivasyon enerjisi ise $\Delta G^{\leftarrow}$ ile sembolize edilmiştir (Urakaev and Boldyrev, 1999).

Arrhenius denklemi uygulandığında,

$$R_1 = \vec{R} - \bar{R} = A \cdot \left[\exp\left(-\Delta \vec{G}_1 / RT\right) - \exp\left(-\Delta \bar{G} / RT\right) \right] \quad (5.4)$$

yazılabilir ki burada R ve $\bar{R}$ sırasıyla çözünme ve çökme hızlarıdır. R_1 sonuçta gerçekleşen çözünme hızı, A hız sabiti ve R gaz sabitidir.

Geriye olan reaksiyon, yani çökme olayı ihmal edildiğinde denklem,

$$R_1 \approx \vec{R} \approx A \cdot \exp\left[-\Delta G_1 / RT\right] \quad (5.5)$$

yazılabilir. Depolanmış enerjiye sahip, diğer bir ifadeyle mekanik aktive edilmiş mineralde çözünme için gerekli aktivasyon enerjisi $\Delta G_1^{\rightarrow}$ değerinden $\Delta G_2^{\leftarrow}$ değerine düşmüştür. Deforme olmuş mineralin çözünme hızı (R_2),

$$R_2 \approx A \cdot \exp\left[\frac{-\Delta \vec{G}_2}{RT}\right] \approx A \cdot \exp\left[\frac{\Delta G_d - \Delta \vec{G}_1}{RT}\right] \quad (5.6)$$

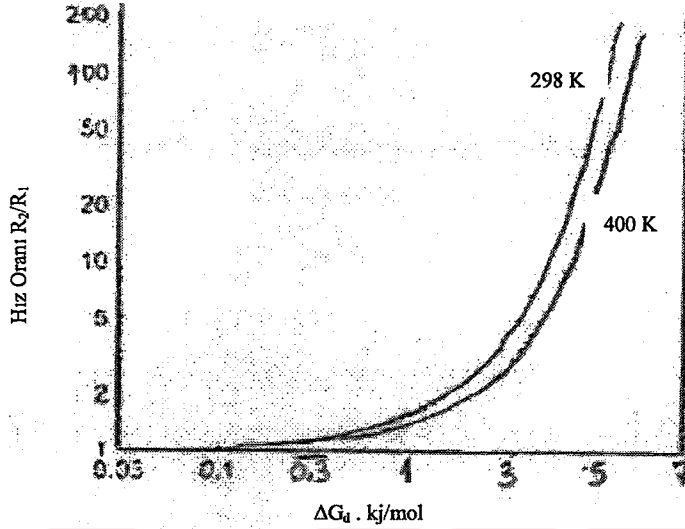
olur ki burada çözünme hız oranı (R_2/R_1),

$$\frac{R_2}{R_1} \approx \exp(\Delta G_d / RT) \quad (5.7)$$

şeklinde dir.

Öğütme işlemiyle oluşturulan farklı ΔG_d değerlerinin 298 ve 400 K sıcaklıklarında çözünme

hızı oranlarına etkileri Şekil 5.3 te logaritmik olarak gösterilmiştir. Artan sıcaklık R_2/R_1 oranını da arttırmaktadır. ΔG_d kimyasal serbest enerjisindeki ~ 3 kJ/mol'lük bir artış, hız oranında yaklaşık %10-13 oranında artışla önemli bir etkiye sahiptir(Balaz, 2003).



Şekil 5.3 Depolanmış enerjinin 298 ve 400 K de çözünme hız oranına etkisi.

Hem oksitli hem de sülfürlü minerallerde yüksek dislokasyon yoğunluklarında ($\rho_d > 10^{16}$) yaklaşık 3 kJ/mol'lük bir ΔG_d değeri reaksiyon hız artışı için gerekli olmaktadır. Eğer $\Delta G_d > 10$ kJ/mol olması durumunda hız 50 kattan daha fazla artar. Ancak böyle bir çözünme hızı pratikte sağlanamaz zira sıvı fazdaki kütle transfer kontrollü prosesler (difüzyon kontrollü prosesler) reaktantların mineral yüzeyine ve/veya yüzeyde oluşan ürünlerin taşınım hızlarını sınırlandıracaktır (Urakaev and Boldyrev, 1999).

Sonuç olarak;

- 1) Mikron mertebesindeki sınırlı partikül boyutuna attritör tipi değirmenlerle öğütme sırasında ulaşılmaktadır. Burada partikül kırılması yerine partikül deformasyonu olmaktadır. Bu sınırlı partikül boyutu, mineralin kırılma tokluğu ile kontrol edilmektedir.
- 2) Minerallerin dislokasyon yoğunluğundaki deformasyonla sağlanan değişimler, depolanmış enerjide bir artışla ilişkilidir. Yaklaşık 10^{16} m^{-2} lik dislokasyon yoğunluğu, mineralin cinsine bağlı olarak, 0,3-3 kJ/mol lük bir depolanmış enerji üretilmesi için gereklidir.
- 3) Deformasyonla sağlanan amorf fazlar, minerale bağlı olarak 298 K de 10-100 kJ/mol aralığında bir depolanmış enerji artışı sağlamaktadır.
- 4) Deformasyonla oluşturulmuş bir polimorfoz fazla birlikte gerçekleşen depolanmış enerji miktarı, amorf bir fazla olandan daha düşüktür.

- 5) Termodinamik açıdan depolanmış enerjinin etkileri, ya dislokasyon düzensizliği ile ilgili latis bozukluğu terimiyle yada amorf (ve poliamorf) fazın oluşumuyla dikkate alınabilir.
- 6) Çözünmenin aktivasyon enerjisi, çözünme olayı kısmen çözünmüş parçacıkların taşınımı ile kontrol edildiği zaman, depolanmış enerjideki değişimle doğrudan bağlantılı olarak azalmaktadır. Nihai etkisi, artan çözünme hızıdır (mekaniksel olarak aktive edilmiş çözünme). Yaklaşık 3 kJ/mol'lük bir depolanmış enerji, 298 K de çözünme hızında önemli bir artış sağlamaktadır (Balaz, 2003).



6. MEKANİK AKTİVE EDİLMİŞ KATILARDAKİ DEĞİŞİMLERİ TANIMLAMA METOTLARI

6.1 Kızılötesi Spektroskopisi

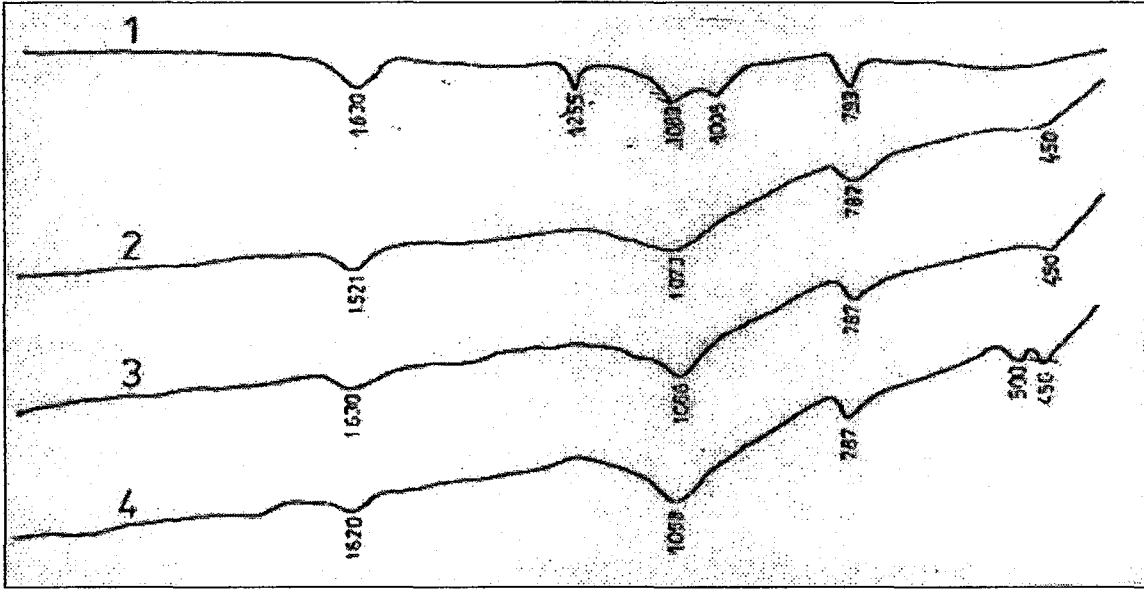
Kızılötesi Spektroskopisi (Infrared Spektroskopisi veya IRSpektroskopisi); gaz, sıvı yada katı maddelerin moleküllerinin kızılötesi radyasyonu absorblaması temeline dayanmaktadır. Moleküller farklı enerji hallerinde bulunabilirler ve daha düşük mertebedeki bir halden daha üst seviyeye geçişi, bu iki enerji mertebesi arasındaki enerji farklılığına (ΔE) eşit değerde bir enerji miktarını absorblaması ile gerçekleşir. Moleküllerin radyasyonu absorblama kabiliyeti elektronların enerjik hallerindeki değişme, atomların vibrasyonel hareketine ve tüm moleküllerin rotasyonuna bağlıdır. Toplam geçiş enerjisi (ΔE), bu belirli haller arasındaki enerji farklılığının toplamına eşittir.

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r \quad (6.1)$$

Bu denklemde 'e' elektron halini, 'v' vibrasyon halini ve 'r' rotasyon halini simgelemektedir. IR spektroskopisi, 2,5-100 μm dalga boyu aralığında gerçekleşen vibrasyon ve vibrasyon-rotasyon spektrasını (ışık tayfını) izler. Spektroskopide, karşı gelen dalga boyunu kullanmak daha genel bir işlemdir. IR spektroskopisinin dalga boyu aralığı, 4000-100 $1/\text{cm}$ dir. Şekil 6.1 de bir IR spektroskopisinin şeması verilmiştir. IR spektroskopisinde numune dereceli olarak farklı frekanstaki radyasyona maruz kalır. Z kaynağından gelen radyasyon, S numunesinden geçer, P prizmasına çarpar, burada monokromatik bileşenler olarak çözümlenir.



Şekil 6.1 IR spektroskopisinin şeması Z: radyasyon kaynağı, S: numune, P: prizma, D: detektör, R: kayıt.



Şekil 6.2 PbS'in IR spektrumu. 1) 0 dk, 2) 20 dk, 3) 30 dk ve 4) 60 dk mekanik aktive edilmiş.

Örnek olarak verilen PbS yani galenin IR spektrasında, mekanik aktivasyon sonucunda, galenin yüzeyinde oksidasyon ürünleri oluşmaktadır. 450-500 $1/\text{cm}$ aralığında kurşun (III) sülfatın oluştuğu gözlenmektedir. Oysa ana madde daha önce bulunmamakta ve aktivasyon sonucu oluşumu IR spektrumu ile kanıtlanmaktadır.

IR spektroskopisi, katıların mekanik aktive edilmelerinin etkilerini incelemeye kullanılmaktadır. Bu metodun genelde kullanılan uygulama alanları;

- partikül boyutu ve yapısal düzensizliği değerlendirme
- katıların yüzeyinde oluşan yeni bileşikler tanımlama

6.2 Fotoelektron Spektroskopisi

Fotoelektron spektroskopisi genelde XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) veya ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) olarak bilinmektedir ve Einstein'ın 1905 yılında izah ettiği fotoelektrik etkisine dayanmaktadır. Bir spektrometrenin şematik görünümü Şekil 6.3 de verilmiştir.

piklerinin pozisyonu sabittir ve paternler belirli bir maddelerin karakteristik özelliklerine sahiptir.

X-ışınları difraksiyonu, katı hal özelliklerinin incelenmesinde, örnek olarak kalitatif ve kantitatif faz analizinde, kristal yapıların hesaplanmasında, kristal boyut ve latis distorsiyonlarının tahmininde kullanılmaktadır. Mekanik aktivasyonla katılarda sağlanan dönüşümlerin araştırılmasında da oldukça uygun bir metottur.

Kristalin faz miktarının tahmininde kullanılmakta olan x-ışını difraksiyonu, mekanik aktivasyonun etkisini tespit etmekte kullanılmaktadır. %100 kristalin yapıda olan referans numunesinin kristalin yapısı X, amorf fazın yapısı A olarak alındığında,

$$X = \frac{U_o}{I_o} \cdot \frac{I_x}{U_x} \cdot 100 \quad (6.2)$$

formülüyle kristalin yapı yüzdesi ve akabinde amorf faz yüzdesi (A),

$$A = 100 - X \quad (6.3)$$

bulunabilir.

U_0 ve U_x sırasıyla aktive edilmemiş numunenin ve aktive edilmiş numunenin piklerinin background değerlerini simgelerken, I_0 ve I_x sırasıyla bu maddelerin pik şiddetlerini temsil etmektedir.

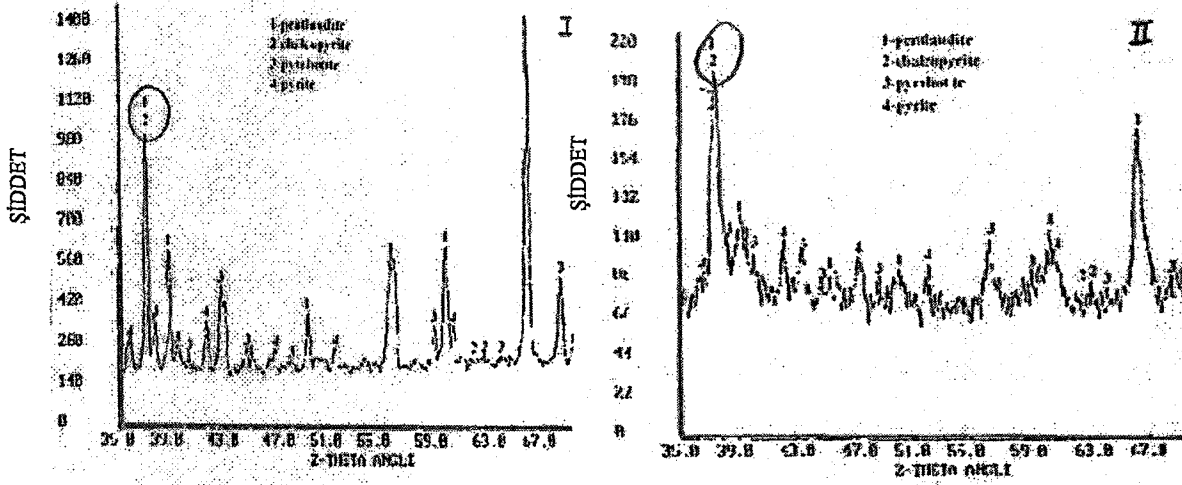
Örnek Çalışma

Bir cevherin mekanik aktivasyonuna örnek olarak P. Balaz ve arkadaşlarının Pentlandite ($(Fe,Ni)_9S_8$) ve kalkopirit $CuFeS_2$ konsantresi üzerine yaptığı çalışmayı ele alalım.

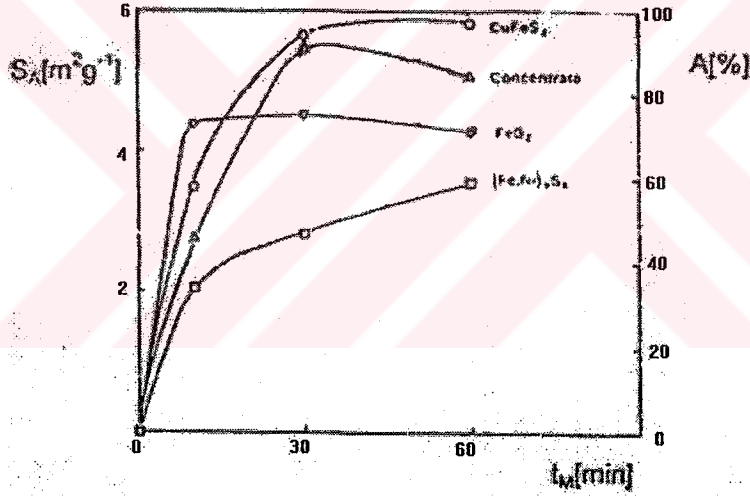
Şekil 6.5 de bu cevher karışımının işlem görmemiş ve 60 dakika süreyle mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş hallerinin X-ışınları difraksiyon paternleri verilmiştir. Açıkça görülmektedir ki, cevherin mekanik aktivasyonu sonucu piklerin şiddetlerinde azalma olmakta, gürültülü olarak tabir edilen titreşimler artmakta, daha doğrusu amorflaşma görülmektedir.

Şekil 6.6 da x-ışını difraksiyon paternleri kullanılarak P. Balaz ve arkadaşlarının tarafından hesaplanan amorflaşma yüzdeleri grafiksel olarak verilmiştir. Yüzey alanının doğal olarak artmasına ilave olarak 60 dakikalık mekanik aktivasyon sonucu pendantlit de %60'a varan amorflaşma sağlanmış kalkopirit yaklaşık olarak %100'e varan oranda amorf yapıya dönüşmüştür. Çok zor çözünme özelliği gösteren kalkopiritin amorflaşması sonucu daha

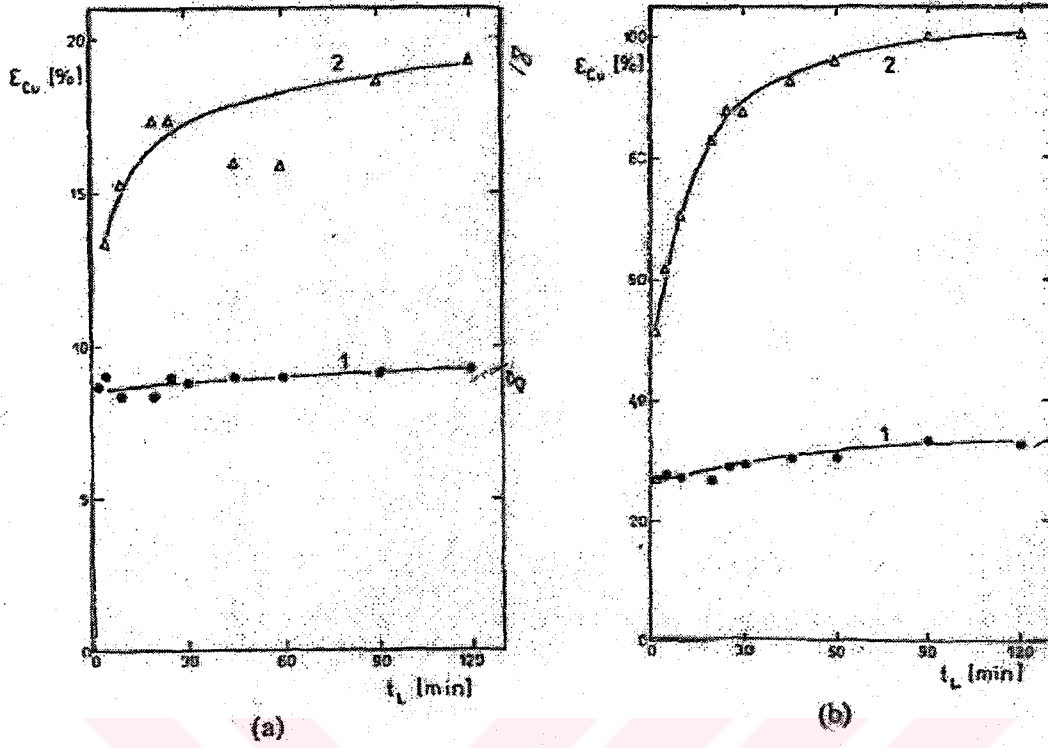
kolay reaksiyona girme eğilimi göstermesi doğal sonuç olacaktır.



Şekil 6.5 (I) işlem görmemiş ve (II) 60 dakika mekanik aktive edilmiş Pendlandit konsantresinin x-ışını difraksiyon paternleri.



Şekil 6.6 Mekanik aktivasyon süresiyle yüzey alanındaki (S_A) ve amorflaşma yüzdesindeki değişim.



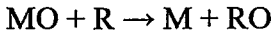
Şekil 6.7 (a) işlem görmemiş ve (b) mekanik aktive edilmiş konsantreden (1) 45 °C ve (2) 90 °C de ferrik sülfat $Fe_2(SO_4)_3$ liçiyile bakır kazanım değerleri.

Şekil 6.7 de ise işlem görmemiş ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş konsantrenin ferrik sülfatla 45 °C ve 90 °C de liç işlemi sonucu elde edilen bakır kazanımları görülmektedir. Mekanik aktive edilmemiş konsantreden liç sıcaklığı arttırılsa bile %8-20 aralığında bakır kazanımı sağlanırken, mekanik aktive edilmiş konsantreden 45 °C liç işlemi ile yaklaşık %30 lar seviyesinde bakır kazanımı, 90 °C deki liç işleminde ise %100'e varan bakır kazanımı sağlanmıştır. Hem mekanik aktivasyonun hem de liç sıcaklığının bakır kazanımı üzerinde ne kadar etkili olduğu açıkça görülmektedir.

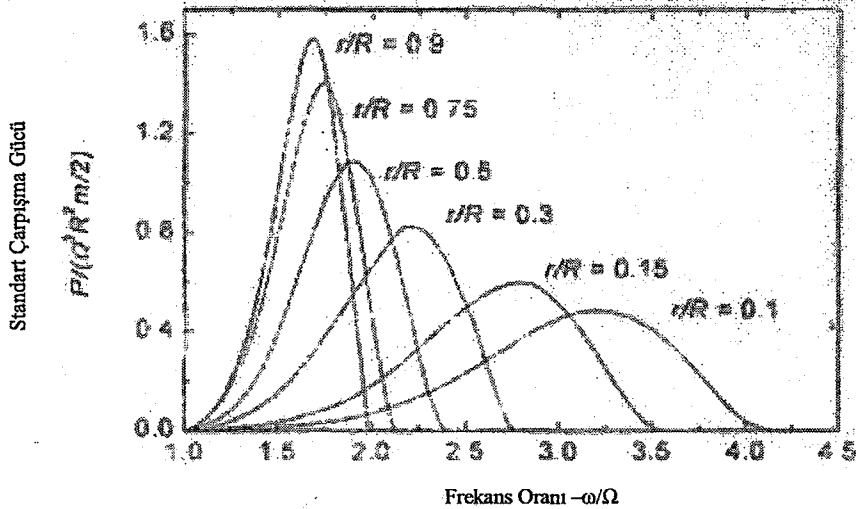
7. MEKANİK ALAŞIMLAMA

Mekanokimya, mekanik enerji uygulanmasıyla kimyasal reaksiyonlar ve faz dönüşümlerinin yer aldığı işleme denir. Bu çok eski bir işlemdir. Mekanokimya uygulamaları değişme reaksiyonları, redüksiyon/oksidasyon reaksiyonları, bileşimlerin ayrışması ve faz dönüşümlerini içerir. Bunlardan değişim reaksiyonları günümüzde çok fazla önem kazanmıştır ve katıların mekanik aktivasyonunun genel olgusu yaygın bir araştırma konusu olmuştur (Suryanarayana vd., 2001).

Şimdiye kadar incelenen değişim reaksiyonları; bir metal oksitin (MO), aktifliği daha fazla olan bir metalle (indirgeyici R) saf metal M'ye indirgenmesiyle gösterilebilir.



Metal klorürler ve sülfürler da bu yolla indirgenir. Bu reaksiyonlar büyük bir negatif serbest enerji değişimi ile tanımlanır ve oda sıcaklığında termodinamik olarak yapılabilir. Katıhal reaksiyonları reaktantların ara yüzeylerinde bir ürün faz oluşumunu içerir. Bu ürün fazının daha sonraki gelişimi; difüzyonu engelleyen bir bariyer tabaka oluşturan bu faza, reaktant fazı atomlarının difüzyonudur. Bu nedenle yüksek sıcaklıklar, makul hızlarda reaksiyonun meydana gelmesi için gereklidir. Mekanik alaşımlandırma, temiz ve yeni yüzeylerin oluşumu (öğütmenin bir sonucu), hata yoğunluğunda artma ve parçacık boyutunda azalma sebebiyle reaksiyon kinetiğinde artışı sağlayabilmeyebilir. Bu mekanokimyasal reaksiyonlar oda sıcaklığında hem laboratuvar hem de ticari ölçekte saf metaller, alaşımlar ve bileşimler üretmek için kullanılır (Suryanarayana vd., 2001; Schilz vd., 1999).



Şekil 7.1 Standartlaştırılmış öğütme gücüyle frekans oranı

8. HİDROMETALURJİDE MEKANİK AKTİVASYON

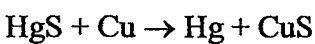
Hidrometalurji, su yada organik çözücüler içinde oluşan tepkimelerle metallerin, yada bazı bileşiklerin, üretilme yöntemleri ile ilgilenir. Son zamanlara kadar ticari hidrometalurjik uygulama aslında bakır ve altın kazanımı ile sınırlı kalmışsa da 1950'den bu yana büyük ilerlemeler yapılmıştır. Bu gelişmelere yönelik olarak katkısı en büyük olan etkenler uranyum endüstrisindeki büyüme, orta basınçlarda özütleme ve indirgeme tekniklerinin geliştirilmeleri ile daha az bilinen metallerden bazıları için beliren istektir (Burkin, 1988).

Hidrometalurjik süreçler, çoğunlukla minerallerden fakat bazen de başka sürecin ürünü olan malzemelerden metallerin ve başka inorganik bileşiklerin üretilmesi ile ilgilidirler. İşlemler sırasında kimyasal tepkimelerin hiç olmazsa bir bölümü sulu çözeltiler içinde gerçekleştirilir ve bu gerçek, hidrometalurji ile pirometalurjiyi birbirinden ayırt eder. Bazı durumlarda her iki konu birlikte ele alınır; örneğin sülfürlü mineraller, sülfat oluşturmak üzere yüksek bir sıcaklıkta kavrulur ve sonra elektroliz ile metal üretmek için suda çözülürler. Yada bu sıra, altının cevherinden oksitleyici koşullar altında bir alkali metal siyanürü kullanılarak çözülmesinden sonra çinko ile yeniden çöktürülmesi işleminde olduğu gibi ters döndürülebilir. Altın daha sonra, arıtmak ve döküm için, yüksek sıcaklıklarda işlenir.

Hidrometalurjide kullanılan başlıca üç tür terim vardır: (i) Bir katının bir kısmını yada tümünü çözmek için özütleme. Bu işlem ile elde edilecek element çoğunlukla çözeltiliye alınmakla birlikte, bazı ender durumlarda çözünmez bir artık olarak da bırakılabilmektedir. (ii) Çözeltinin arıtılması. (iii) İstenilen metal ya da bileşiğin çözeltiliden çöktürülmesi

Mekanokimya, kimyanın bir dalı olup; maddelerin kimyasal ve fizikokimyasal dönüşümlerinin mekanik enerjinin etkisiyle her durumda toplanmasıyla ilgilenir. Bu genel tanım 1984'te Heincke tarafından formüle edildi ve günümüzde genişçe kabul edildi.

Mekanokimya terimi 1887'de, kimyasal bilimlerin sistematizasyonu ile meşgul olan Ostwald tarafından tanıtılmıştır. Ostwald mekanokimyanın, termokimya, elektrokimya ve fotokimya gibi fizikokimyanın bir parçası olduğunu anladı. Ancak bu bilimin izleri, hidrometalurjideki uygulamalarla geçmişe uzanır. Takacs 2000 yılında HgS (civa sülfürünün) nun mekanokimyasal uygulamalarının izlerinin Aristotle dönemine uzandığını yayınlamıştır. Aristotlenin öğrencisi olan Theophrastus of Efesus kitabında (civa sülfüründen) civa elde etmenin yolunu tarif eder. Civa sülfürünü bakır ile pirinç havanında dövülmesiyle metal elde edildiğini yazmıştır.



Mekanik aktivasyon terimi 1952’de Smekal tarafından tanıtılmıştır. Smekal mekanik aktivasyonu, maddenin reaksiyona girebilme kapasitesini işlemi olarak değerlendirmiştir. Sağlanan aktivasyonla maddenin düzen ve şekil değişikliği ile sonuçlanmasına mekanokimyasal reaksiyon denmiştir. Bu durumda, mekanik aktivasyon, reaksiyondan önce gelir ve reaksiyon süresi esnasında hiç etkisi yoktur. 1974’te Juhasz mekanik aktivasyon etkisindeki işlemin birincil ve ikincil olarak alt gruplara ayrılmasını önermiştir. Birincil işlem (örneğin iç ve yüzeysel enerjiyi arttırma, yüzeyi arttırmayı, katıların yapışma enerjisini azaltma v.s.) genelde minerallerin tepki göstermesini arttırır. İkincil işlem (örneğin toplanma, yüze çekme, rekristalizasyon v.s.) aktive olmuş sistemlerde kendiliğinden yer alır ve öğütme esnasında ve hatta öğütme tamamlandıktan sonra bile görülebilir. Mekanik aktivasyonun bu çok aşamalı karakteri sonradan ispatlamıştır.

Mekanik aktivasyonun çok aşamalı karakteri, farklı rejimle çalışan değirmenler uygulanmasını gerektirir. Aslında, mekanik aktivasyonunun öğütme işlemi operasyonunu etkileyen birçok etken vardır ve birçok tipte değirmen kullanılır (Balaz, 2003).

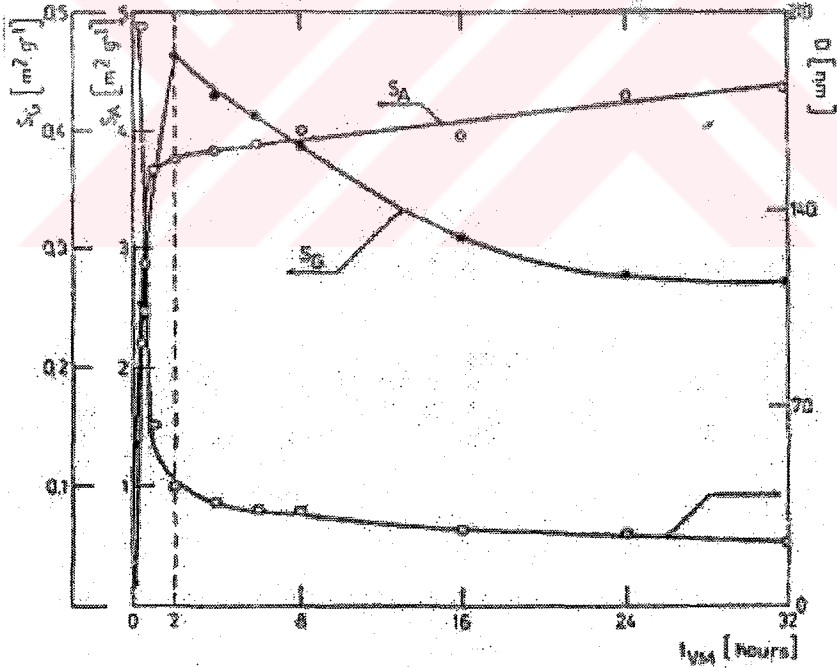
8.1 Mekanokimyasal Aktivasyon ile Minerallerde Fizikokimyasal Değişiklikler Oluşturma

Mekanik aktivasyonun birincil etkisi mineral parçalarının öğütülmesi ki bu da spesifik sistemde birçok fizikokimyasal spesifikliklerin değişmesiyle sonuçlanır. Bu yüksek enerjili öğütmeyle parçalama parka sayısının artması ve taze, önceden maruz kalmamış yüzeylerin oluşmasının artışıyla eşlik eder. Spesifik alanların ölçülmesi, parka boyut analizi ve parça morfolojisi (Şekil 8.1) nicel olarak yapılan analizde en sık kullanılan metotlardır. Spesifik alan ölçümü yöntemlerinden birkaç çeşidi uygulanmaktadır. Şekil 8.2 adsorpsiyon yüzey alanı (adsorbe olmuş gazın boyutuyla yakından ilgilidir) ve granulometrik yüzey alanı (parka boyut dağılımından hesaplanır) uygulamalarını göstererek, kalkopirit CuFeS_2 ’nin mekanik aktivasyonu sırasında artmış yüzeyi tarifler. Agregasyon fenomeni mekanik aktivasyonun 2 saatten fazla sürmesine sebep olur (Balaz, 2003).



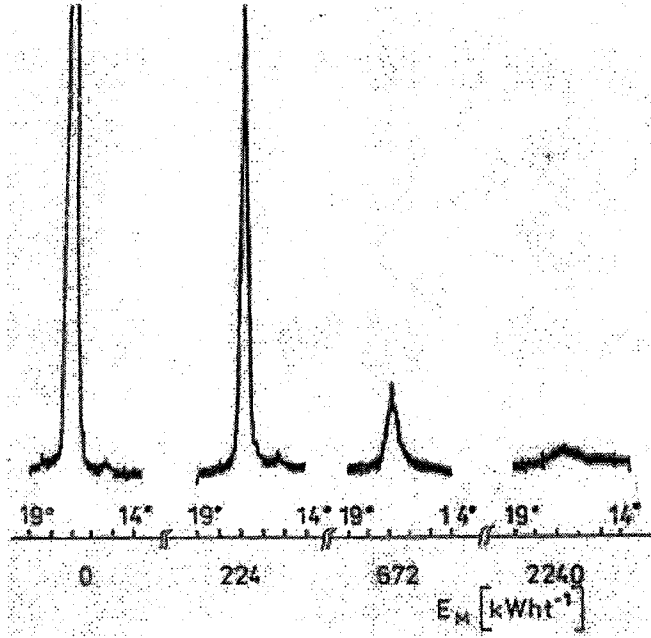
Şekil 8.1 Kalkopiritin mekanik aktivasyon öncesi(1) ve sonrası (2) SEM görüntüleri.

Mekanik aktivasyon sonucu minerallerin hacimlerindeki bozukluğu takdir edebilmek için X-ışınları difraktometresi metodu sıkça kullanılmaktadır. Mekanik aktive edilmiş MoS_2 'nin difraksiyon çizgisi (002) Şekil 8.3'te gösterilmiştir. Kristal X, amorflaşma A, birincil parçacıkların boyutu D ve (pencere kafesi) deformasyonu ϵ gibi değişik parametreler mekanik olarak aktive olmuş minerallerin difraksiyon çizgisinden hesaplanabilir (Balaz, 2003).



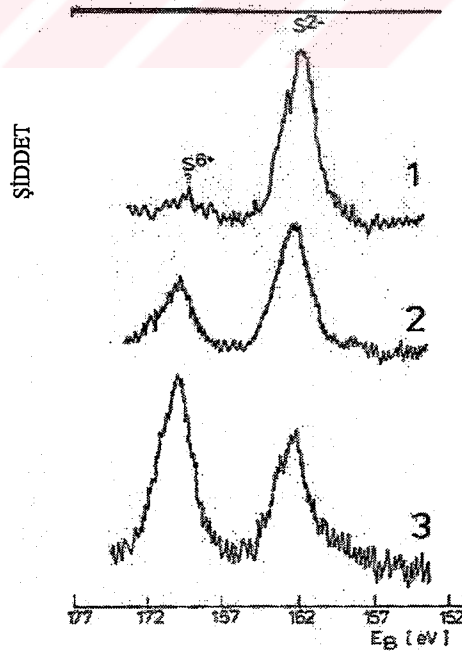
Şekil 8.2 Mekanik olarak aktive edilmiş kalkopiritin kimyasal değişimi

Minerallerin yüzey katmanlarındaki bozukluk, mekanik aktivasyon esnasında hava oksijeni varken oluşur. ZnS 'in foto elektron spektralının vibrasyon değirmeninde mekanik aktivasyonu Şekil 8.4'te verilmiştir. Sülfür aktive olmamış örneklerin sadece yüzeyinde sülfidik formda bulunurken, aktive olmuş örneklerde sülfat sülfür yüzeyde de bulunulur.



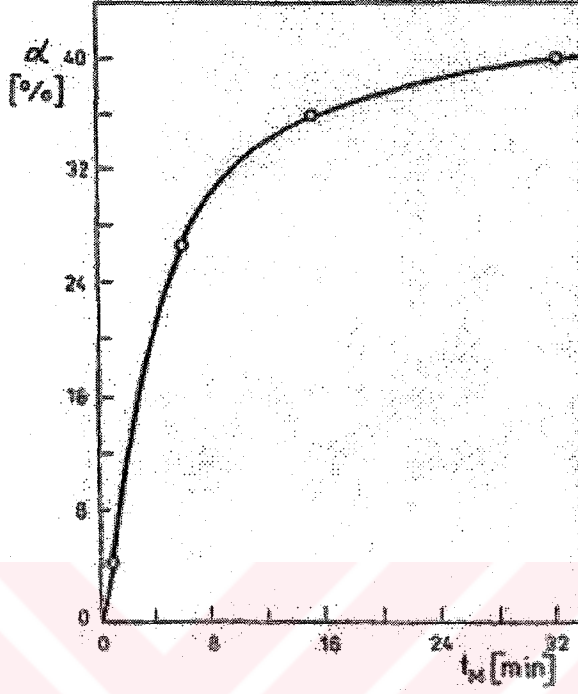
Şekil 8.3 MoS₂'nin difraksiyon eğrisi (002)

Minerallerin fizikokimyasal değişiklikleri arasında, mekanik olarak uyarılmış safha dönüşümü tanımlanmıştır. Aktive edilmiş parçacıkların temas yüzeylerindeki lokal yüksek basınç ve sıcaklık ayrıca hacim bozukluklarının bulunması faz transformasyonundan sorumludur.



Şekil 8.4 ZnS'in S2p XPS spekturumu, mekanik aktivasyon 1- 0dk., 2- 7,5 dk., 3-60 dk.

Hegzagonal (altı köşeli) CdS fazının mekanik aktivasyonu, faz dönüşümüne sebep olarak bozuk kübik CdS fazını oluşturur. Bu transformasyonun kinetiği Şekil 8.5'te verilmiştir.



Şekil 8.5 CdS'in mekanik aktivasyon süresiyle kristalin dönüşümü.

8.2 Mekanik Aktive Edilmiş Minerallerin Liç İşleminde Geçirilmesi

Minerallerden metal çıkarmanın geleneksel şeması, mekanik karakter ıslahını liç ajanı kullanarak değerli kısma ulaşmayı içerir. Liç etmek, çıkarma şemasının da anahtar rolü temsil eder ve liç süreci seçilen liç metoduna ve katı fazın işlem öncesi uygunluğuna bağlıdır. Termal ve mekanik aktivasyon, mineral liçlenme kabiliyetini etkileyen çok önemli işlem öncesi yöntemlerdir (Balaz, 2005).

Minerallerin mekanik aktivasyona tabii tutulması, onların bozulma sıcaklığını düşürür ve ya öyle bir bozulma derecesine sebep olur ki, termal aktivasyon tamamıyla dahil edilebilir. Daha önceki metinde de gösterildiği gibi yüzeyin karmaşık etkisi ve minerallerin hacim etkisi oluşur.

Genelde, minerallerin mekanik aktivasyonu liçleme kinetiğinde olumlu etki eder. 1975'te Zelikman belgelemiştir ki, mineralin kristalize kafesindeki bağları kırmak, aktivasyon enerjisinin azalmasına (ΔE^*) ve liçleme oranının artışı getirir.

$$\Delta E = E - E^*$$

E =öğütülmemiş mineralin aktivasyon enerjisi

E^* = öğütülmüş mineralin aktivasyon enerjisi

$$k^* = k \exp(\Delta E^*/RT)$$

k = öğütülmemiş mineralin liçleme hız sabiti

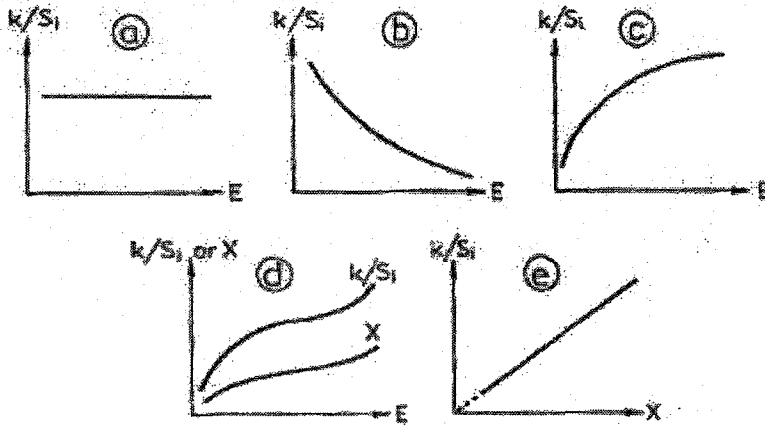
R = gaz sabiti

T =reaksiyon sıcaklığı

k^* =bozulmuş mineralin sabit oranı

Eğer $E > E^*$ ise $\exp(\Delta E^*/RT) > 1$ dir ve bunu da $k^* > k$ takip eder v.s Bozulmamış mineralin liçlenme oranı düzenlenmiş olan mineralin oranından büyüktür.

1989'da Senna kimyasal liçlemeye uğramış mekanik aktive edilmiş minerallerdeki fizikokimyasal değişikliklerin etkilerini analiz etti. Geleneksel problem olan ,''yüzey alanı mı yoksa yapısal bozukluklar mı reaksiyonda baskın'' çözmek için sabit oran uygun yüzey alanına bölünmüş ve uygulanan aktivasyon enerjisine karşı çizilmiştir(Şekil 8.6). Örneğin, liçlemenin sabit oranı yüzey alanına bölündüğünde uygulanan enerjiye göre sabit kalıyorsa (Şekil 8.6a),bu durumda ölçülen yüzey alanı belki de etkili yüzey alanıdır ve aynı zamanda, reaksiyon yapısal değişikliklere tepkisizdir. Diğer taraftan, k/S_i değeri uygulanan enerjiyle azalır(Şekil 8.6b).O zaman seçilen yüzey alanı etkili yüzey alanı olarak kabul edilmeye uygun değildir (Balaz, 2005).



Şekil 8.6 Mekanik aktive edilmiş katıların liç edilebilirliği ve karşılıklı bağımlılığın fizikokimyası

Üçüncü durumda ki, k/S_i oranı, uygulanan enerjinin artmasıyla artmaktadır(Şekil 8.6c).Yüzey alanı (S_i),yapısal kusur etkisiyle çakışsa da, mekanik aktivasyon sonucu tekrardan etkili yüzey alanı olabilir. Alternatif olarak, k/S_i ve X (kristalleşme derecesi) birbirlerine paralel olarak değiştiklerinde E ile birlikte(Şekil 8.6d),ve ya k/S_i değeri Şekil 8.6e'deki gibi X ile orantılı olduğunda bile, etkili yüzey alanı olarak seçilen S_i i kabul etmenin en uygun olduğu görünür.

8.3 Hidrometalurjik Teknolojide Mekanik Aktivasyon

Hidrometalurjik işlemlerin gelişmesinde bir yenilik olan mekanik aktivasyon, minerallerde kristal yapıda düzensizlik oluşumu ve yeni yüzey alanının bir bileşimi yoluyla elde edilebilir. Reaksiyon sıcaklıklarında azalma, çözünürlük miktarı ve hızında artış, suyla çözülebilen bileşimleri hazırlama, daha basit ve daha ucuz reaktörlerin gerekliliği ve daha kısa reaksiyon süresi mekanik aktivasyonun avantajlarından biridir. Bu işlemlerin çevresel yönüyle birlikte mekanik aktivasyon hidrometalurjik teknoloji için ilginç bir konudur (Balaz, 2003).

Mekanik aktivasyon metodu uygun teknik akış diyagramı geliştirmek için birçok maden cevheri konsantrasyonları için test edilmiştir. Fe, Cu, Pb, Zn, Ni, Mo, As, Au ve Re içerikli sülfat konsantrasyonları mekanik aktivasyonun avantajlarını değerlendirmek için test edildi.

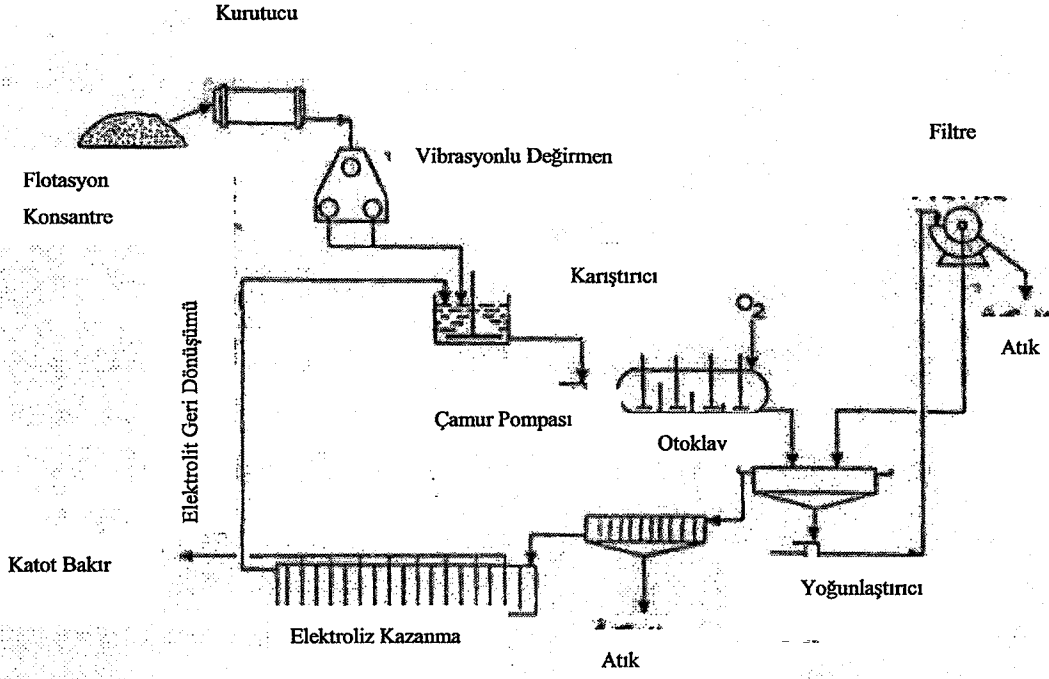
Mekanik aktivasyonun etkisini doğrulamak için ayrıca rutil, ilmenit, volframit, zirkon ve tantalite/columbit konsantrasyonlarına da uygulanmıştır.

Endüstriyel alanda birkaç aktivite denenmiştir ve bu işlemlerin kısa taslakları aşağıda verilmiştir.

8.3.1 Lurgi-Mitterberg İşlemi

İşlemin önerisine göre kalkopirit konsantresinden bakırın liçi vibrasyonlu değirmende konsantrenin mekanik aktivasyonu ile geliştirilebildi. Değirmenin performansı yeterli ise bakırın tam olarak kazanımı sülfürün ergime noktasının altındaki sıcaklıklarda tek basamakta başarılabilir. İşlemin akış diyagramı Şekil 8.7'de gösterilmiştir (Balaz, 2003).

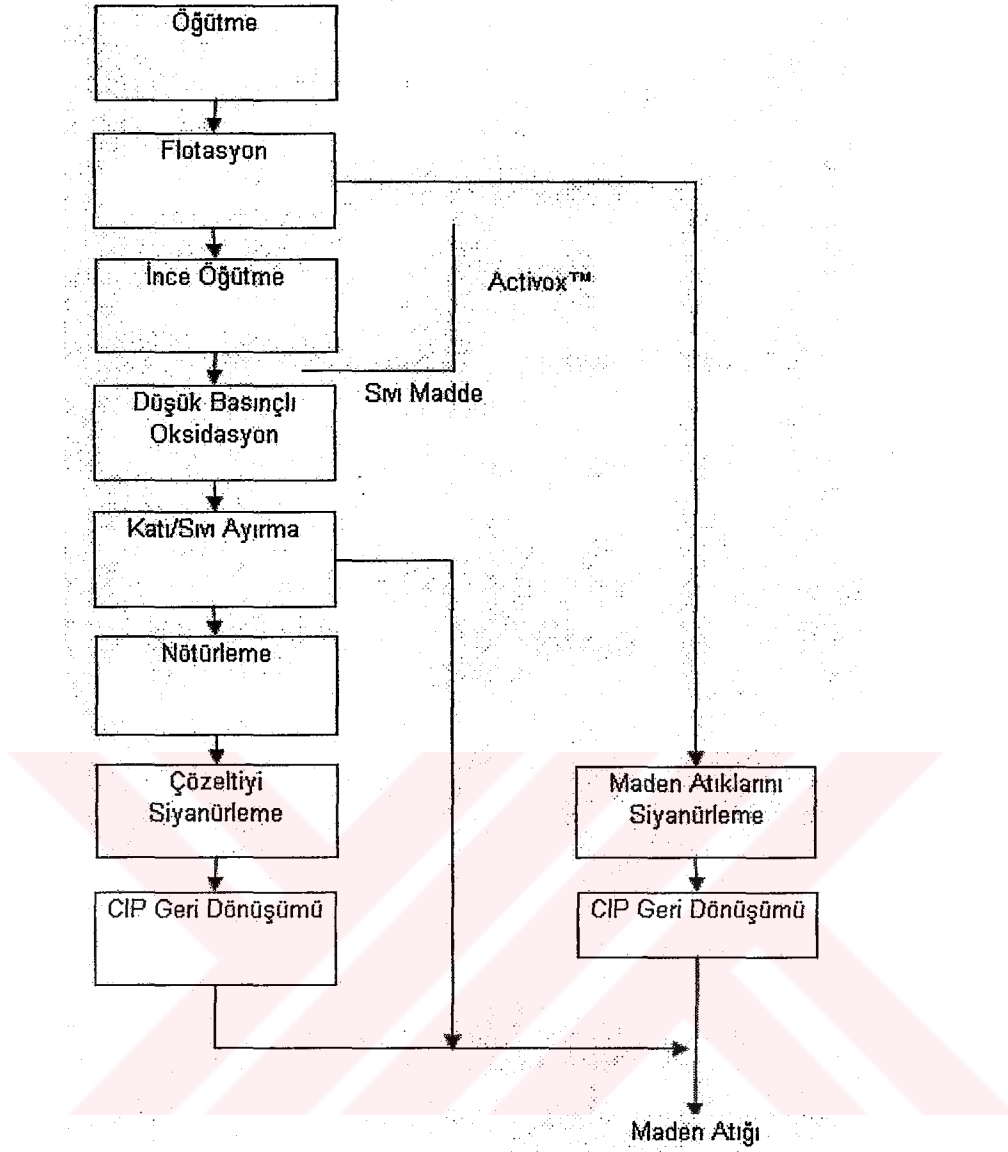
Konsantrenin öğütülmesinden sonra elde edilen ürün, bakırın kazanımından geri kazanılmış elektrolitle karıştırıldı. Elektroliz 1-2 MPa basınçta ve 2 saatte, 24 saatte $0,6 \text{ tm}^{-3}$ verimle ilerledi. Kısmen çözünen demir katı kalıntıda kalan ve As, Sb, Bi, ve diğerleriyle birlikte otoklavda çökeldi. İşlem 1974-1976'da çalışıldı, kapasite günde 1 ton katot bakırdı. Mitterberg'deki (Avustralya) tüm fabrikalar konsantre nakli ve yüksek güç tüketimiyle yüksek işletme maliyetleri nedeniyle kapatıldı.



Şekil 8.7 Lurgi-Mitterberg işlemi akış şeması.

8.3.2 Activox™ İşlemi

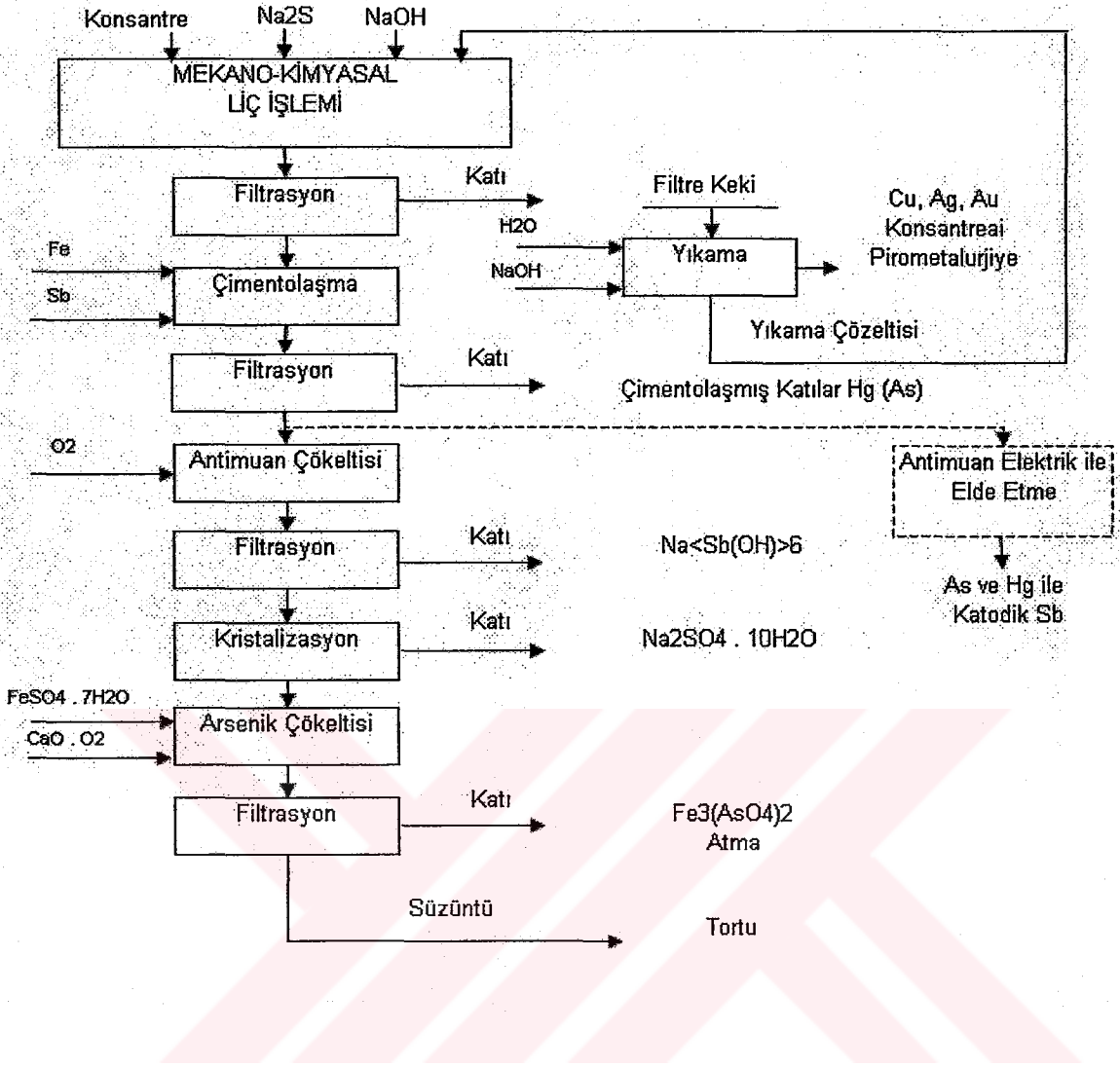
Bu işlem Avustralya da sülfür konsantrasyonlarının, kızartma ve bakteriyel oksidasyonla işlenmesine alternatif olarak geliştirildi. Bu işlem, demirsiz ve kıymetli metalleri karışımlardan ve taşlardan elde etmek için uygulandı. Tipik aşamalar Şekil 8.8'de gösterilmiştir. Prosesin 2 temel işlemi, ince öğütme ve ılıman koşullarda basınç oksidasyonu birleştirilmiştir. Mekanik aktivasyon, birinci operasyonda yani ince öğütme esnasında ilerler. İkinci operasyonda, sulandırılmış karışım milden otoklava akar. Burda da basınç oksidasyonu ilerler. Tipik örnekler, pentlatide konsantrasyonundan Ni elde edilmesinde, kalkopirite konsantrasyonundan Cu elde edilmesinde ve inatçı altın madeni konsantrasyonundan Au elde edilmesinde uygulanır. Son zamanlarda Activox™ liçleme ile iyi kurulmuş çözücü çıkarma ünitesi birleştirilerek geliştirilmiştir. Bu işlem yaygın olarak denenmiş ve kendini ispatlamıştır.



Şekil 8.8 Activox™ işleminin akış şeması.

8.3.3 Melt İşlemi

Tetrahidrit($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_3$) konsantrasyonunun alkaline sodyum sülfür liçlemesi, antimon atık bakır ve katı demir artığı olarak ayrışır. Liç işlemi yüksek seçiciliğe sahiptir ve bakır sülfidle birlikte katı artıklarda kalan kıymetli metaller, eritme işlemi için uygun düzendedir. Laboratuarda geliştirilen Tetrahidritlerin mekanokimyasal liçleme kavramı ve yarı-endüstriyel karıştırıcılı değirmenler Slovakya'daki pilot bölgelerde denenmeye devam edilmiştir. Şekil 8.9'da akış şemasında birincil mekanokimyasal liç işlemi ve Cu-Ag-Au konsantrasyonları üretmek için olan ardışık işlemleri, çimentomsu katı Hg(As)_2 yi,elektrikle elde edilen antimonu ve $\text{Na[Sb(OH)}_6]$ senteziyle ürün oluşumunu göstermektedir.Pilot belgelerindeki işlemlerde, günde 500 kg tetrahidrit işlenecek şekilde dizayn edilmiştir (Balaz, 2003).



Şekil 8.9 Melt işleminin akış şeması.

8.4 Sonuç

Sülfürik maden cevherinden yaş yöntemle metal üretimini amaçlayan hidrometalurji, minerallerin mekanik aktivasyonu hakkında birikmiş olan bilgi birikimini başarılı doğrulama için uygun alandır. Bazı ticari yöntemler incelenmiş ve onların akış şeması gösterilmiştir. Bu yöntemlerde, mekanik aktivasyonun girişi ve teknolojik dönüşümlere adım atması önemli şekilde ardışık operasyonları değiştirmiştir.

9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Sinter harmanı (demir cevheri) yüksek fırın koşullarında istenen fiziksel özelliklere sahip olması kaydıyla demir tenörü ne kadar yüksek ve empürite oranı ne kadar düşükse, yüksek fırından elde edilecek verimde o kadar yüksek ve ekonomik olur. Demir cevherlerinin demir tenörü yüksek olanları, yüksek fırına doğrudan şarj edilebildiği gibi, empürite içerikleri yüksek olan demir cevherleri ise cevher hazırlama ve cevher zenginleştirme işlemlerinden sonra gerekirse topaklaştırma işleminde tabi tutulup daha sonra yüksek fırına beslenirler. Empüritelerin bir kısmı, yüksek fırın koşullarında indirgenmediklerinden doğrudan curuf bünyesine geçmekte, bir kısmı da tamamen ya da kısmen indirgenerek sıvı ham demir bünyesinde yer almakta ve belirli sınırların üzerinde ham demir kalitesini düşürmektedir. Alkaliler yüksek fırına kok, sinter, cevher, pelet ve flaks gibi şarj malzemesi ile girmekte bir kısmı baca tozu ve curufla birlikte fırından atılmakta, büyük bir kısmı fırın haznesinde yüksek sıcaklığın etkisiyle indirgenerek buharlaşmaktadır. Fırın içinde buharlaşan alkaliler, fırın içinde yükselerek fırının düşük sıcaklık bölgelerinde alkali bileşiklerine dönüşmekte ve katı şarja geçmekte, bir kısmı ise fırın duvarında yoğunlaşmaktadır (Erol, 1995).

Alkaliler yerli cevherimizin birçoğunda yüksek oranlarda bulunmakta ve yüksek fırınlar açısından son derece önem arz etmektedir. Yerli cevherimizi verimli olarak kullanılabilmek için sinter harmanı içindeki alkali ve empüritelerin giderilmesini amaçlayan bu çalışmada liç işlemi uygulanmıştır.

Daha önceden de bahsedildiği gibi mekanik aktivasyon hidrometalurjide uygulanmaktadır ve liç işleminde çözeltiye istenmeyen metallerin alınmasını kolaylaştırmaktadır. Bu deneylerde Ereğli Demir Çelik Fabrikasına ait sinter harmanı örnekleri kullanılmış ve ferrik klorür ile liç işlemine tabi tutulmuştur.

9.1 Kullanılan Malzemeler

9.1.1 Sinter Harmanı

Cevherin esas minerali ince hematit (Fe_2O_3) konsantresidir. İçeriğindeki diğer mineraller ise SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , Mn , Cr , S , P , Na_2O , K_2O , Pb , As , Cu , Zn , Ni , C 'dir. Molekül Ağırlığı: 2,82-2,95 gr/cm³

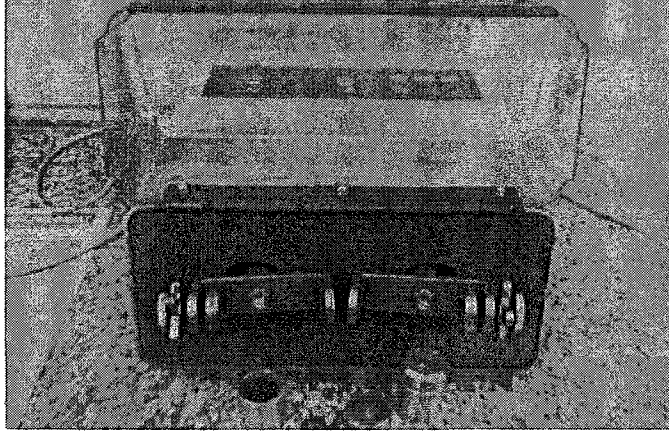
9.1.2 Ferrik Klorür

Liç işleminde çözelti hazırlanırken $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanıldı. Molekül Ağırlığı: 270,3 gr/cm³

9.2 Kullanılan Cihazlar

Öğütücü

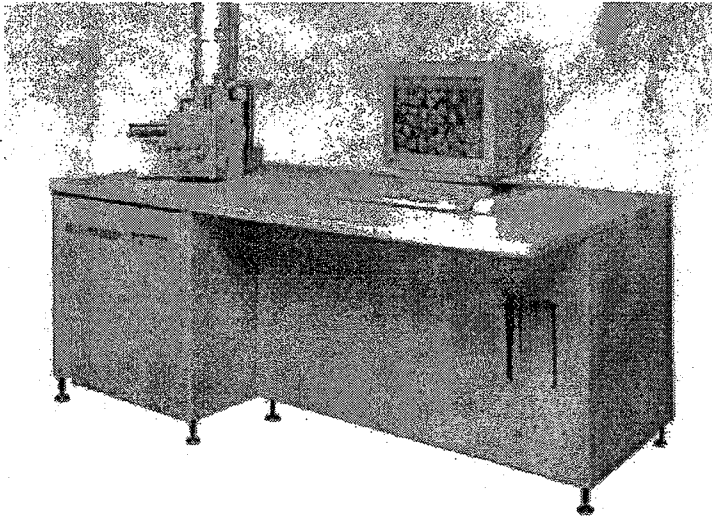
Numunelerin belirli bir frekansta ve sürede öğütülmesini sağlamak için vibrasyonlu Retcsch MM 200 marka bilyalı öğütücü değirmen kullanıldı. Çelik bilyaların çapları 1,05 cm dir.



Şekil 9.1 Öğütücü

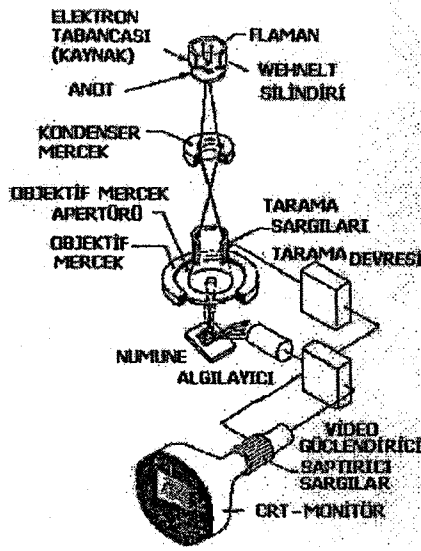
Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.



Şekil 9.2 Taramalı elektron mikroskobu

Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.



Şekil 9.3 SEM'in şematik yapısı

Tarama elektron mikroskobunun elektron tabancasından çıkan elektron demetini hedefteki numunenin yüzeyinde küçük bir noktaya çarptırarak numuneden çıkan elektronik sinyalleri toplayan ve çözümleyen bir alettir. Esas olarak, havası boşaltılmış bir kolon içindeki bir elektron tabancasının meydana getirdiği elektronlar yönlendirilerek kolonun alt kısmına yerleştirilmiş numunenin yüzeyinde küçük bir noktaya çarptırılır. Tarama sargıları elektron demetinin numune yüzeyinden küçük bir alan taramasını sağlar. Geri saçılan küçük açılı elektronlar yüzeydeki girinti çıkıntılarla girişme uğrayarak, elektron küçük açılı elektronlar yüzeydeki girinti çıkıntılarla girişme uğrayarak, elektron sinyallerini oluşturan ikincil geri saçılma elektronlarını meydana getirirler. (ikincil elektronlar, elektron tabancasından çıkan birincil elektronlarını çarpması sonucu numune malzeme atomlarından çıkan elektronlardır). Bu elektronlar ışık mikroskoplarının 300 katı derinliğe sahip (10.000 çap büyütmede yaklaşık 10 mikrometre) bir görüntü verirler. SEM mikroskoplarının çoğunda çözümleme 5nm civarında olup büyütme 15 ila 100.000 arasında değişmektedir.

SEM özellikle metallerin kırılma yüzeylerinin çözülmesinde kullanılmaktadır. SEM fotoğrafları, kopmanın taneler arası mı, taneler içi mi, yoksa her ikisinin karışımı mı olduğunu belirlemede kullanılır.

Bu çalışmada Jeol JSM 5410 LV marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Mikroskopta bir seferde 10 mm yüksekliğinde 9 mm çapında 4 adet numune

incelenebilmektedir.

9.3 Deneysel Yöntem

Ferik klorür ile liç işleminde sinter harmanı içinde bulunan alkali metallerin (Na ve K) ve diğer empürilerin (Mn, Pb, Zn, Cu) klorlu bileşikler şeklinde çözeltiye alınarak gidererek cevherdeki Fe konsantrasyonunu arttırmak hedeflenmektedir.

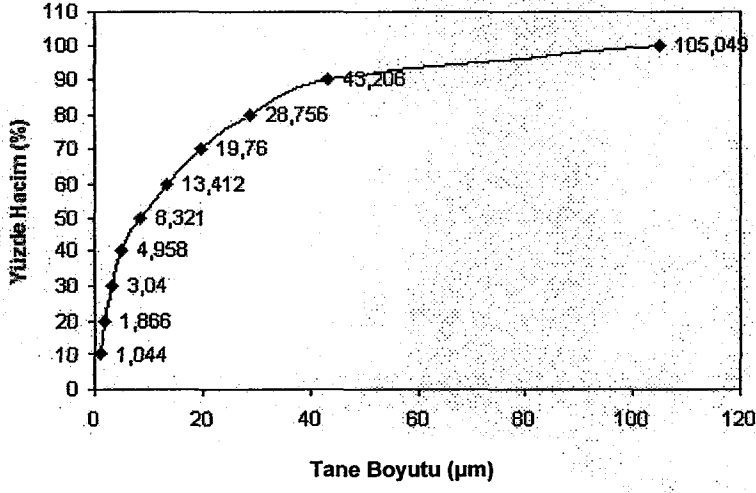
Bu nedenle sinter harmanı farklı sürelerde vibrasyonlu bilyalı değirmende öğütülerek numuneler hazırlandı. Bu numunelerin mekanik aktivasyon etkisinin görülebilmesi için tane boyutu dağılımları, yüzey alanları, SEM görüntüleri ve XRD analizleri yapıldı. Numuneler daha sonra ferik klorür ile farklı molaritelerde ve sıcaklıklarda liç işlemine tabi tutuldu ve metallerin çözeltiye alınma verimleri tespit edildi. Alkali metaller olan Na ve K analizleri Alev Fotometresiyle ölçülürken diğer metaller Atomik Absorbsiyon Spektrometresi cihazında analiz edildi.

Ayrıca bunlara ek olarak yine mekanik aktivasyonun etkisinin görülebilmesi için sinter harmanı ve ferik klorür vibrasyonlu bilyalı değirmende birlikte öğütülerek mekanik etkiyle yapısında bir değişim olup olmadığı XRD analizi ile incelendi ve SEM görüntüleri çekildi.

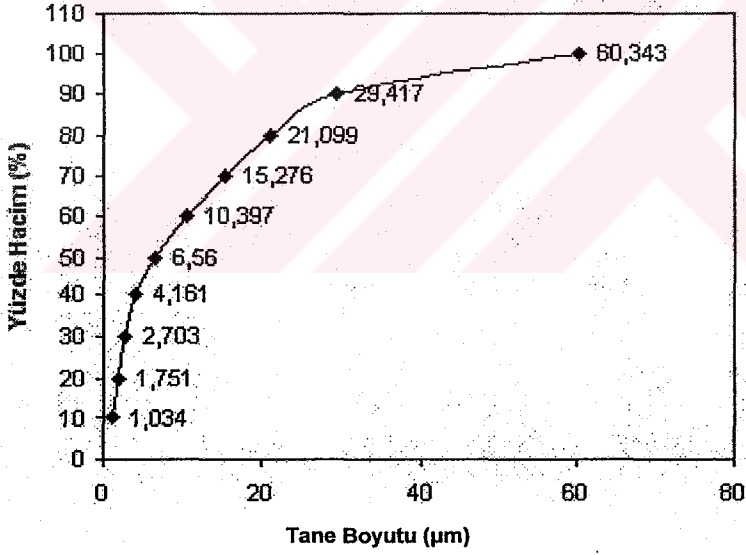
9.4 Deneysel Çalışmalar

9.4.1 Tane Boyutu Analizi

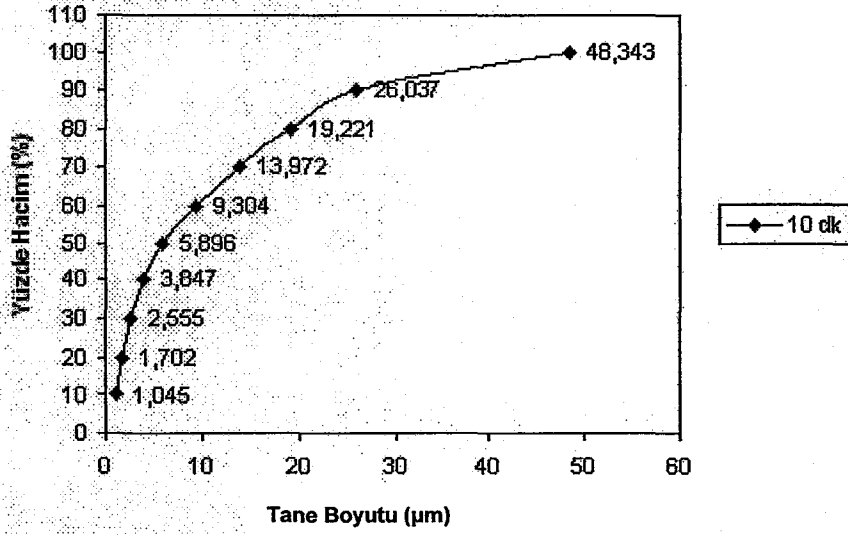
Sinter harmanı 2 dk., 5 dk., 10 dk., 30 dk., 60 dk. olarak farklı sürelerde vibrasyonlu değirmende öğütülmüştür. Daha sonra bu numunelerin tane boyut dağılımları tespit edilmiştir. Buna göre elde edilen veriler Şekil 9.4, 9.5, 9.6, 9.7, 9.8 ve 9.9'da ki grafiklerde gösterilmiştir. Bu grafiklere bakıldığında öğütme süresi arttıkça tane boyutu küçülmektedir.



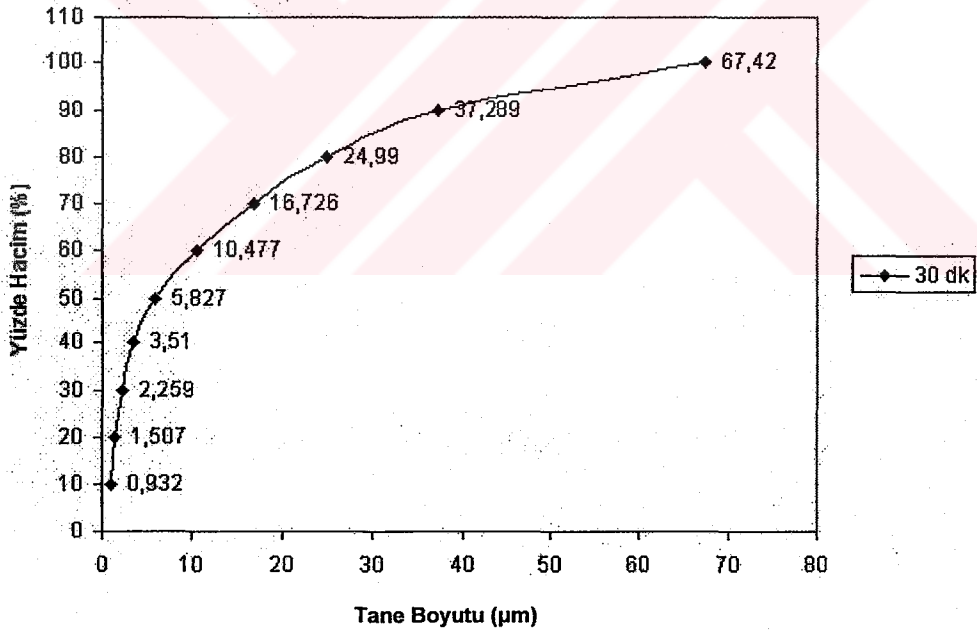
Şekil 9.4 (2 dk.) Öğütülmüş numunenin tane boyutu dağılımı.



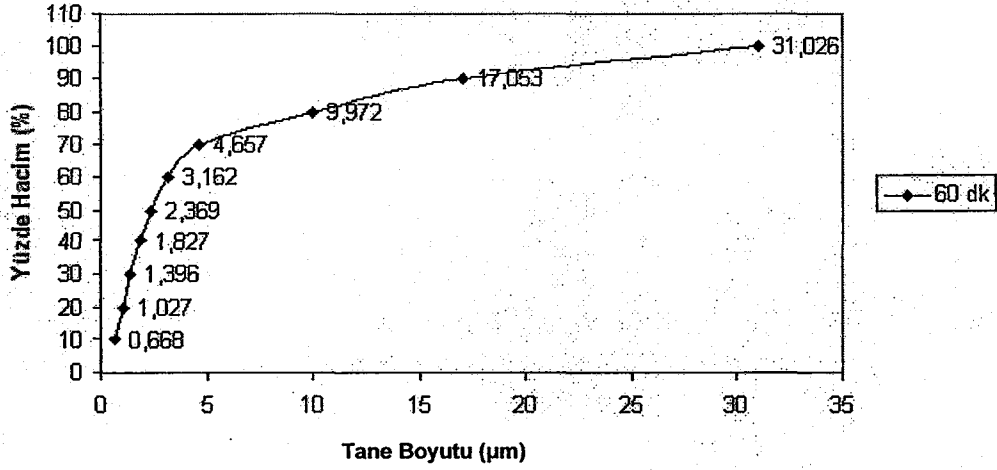
Şekil 9.5 (5 dk) Öğütülmüş numunenin tane boyutu dağılımı.



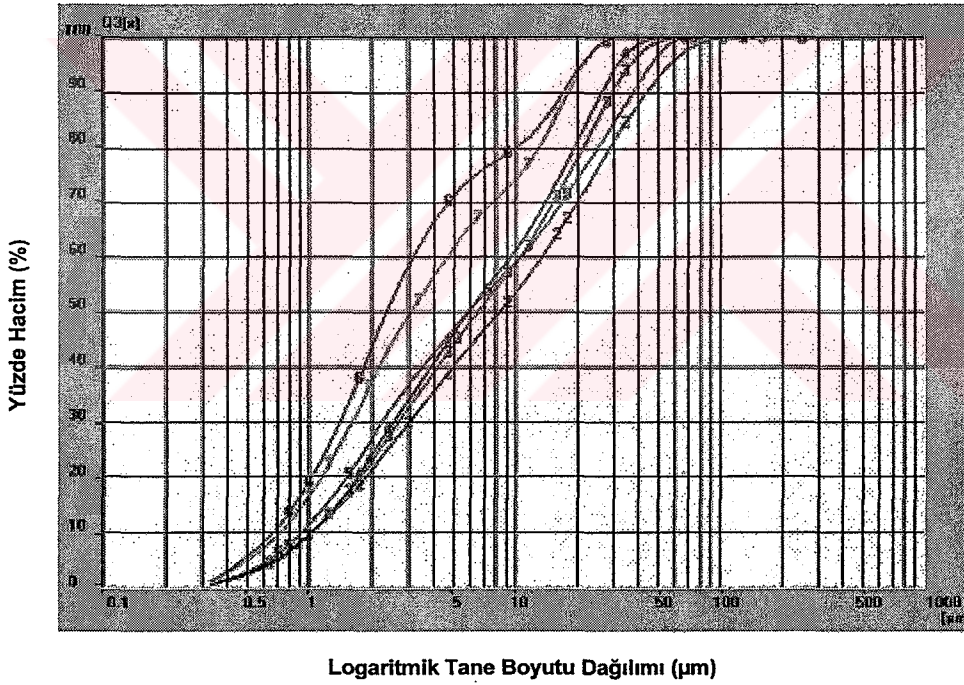
Şekil 9.6 (10 dk) Öğütülmüş numunenin tane boyutu dağılımı.



Şekil 9.7 (30 dk) Öğütülmüş numunenin tane boyutu dağılımı.



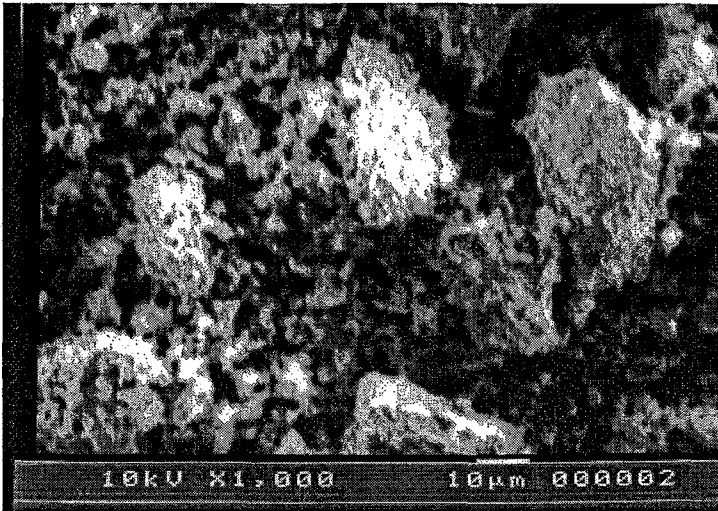
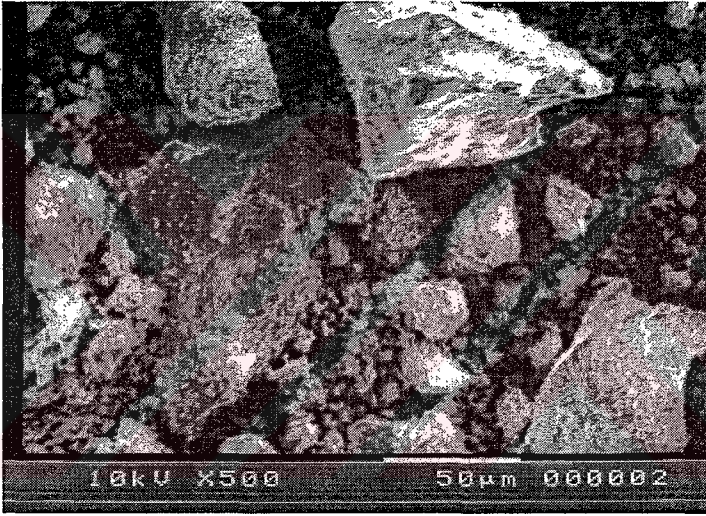
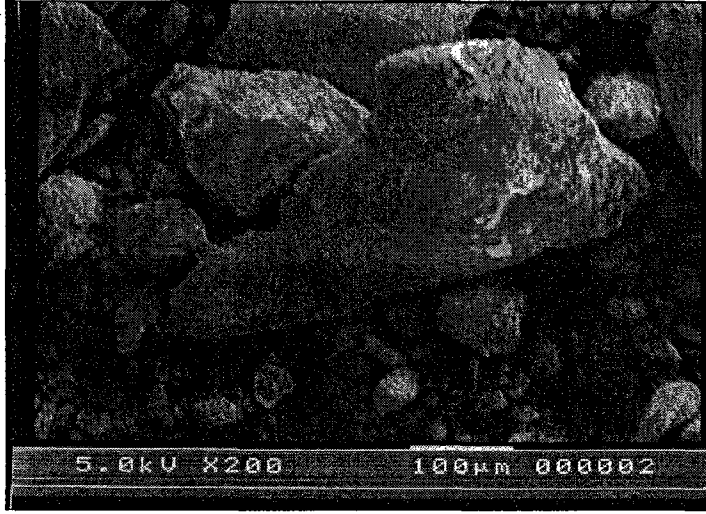
Şekil 9.8 (60 dk) Öğütülmüş numunenin tane boyutu dağılımı.



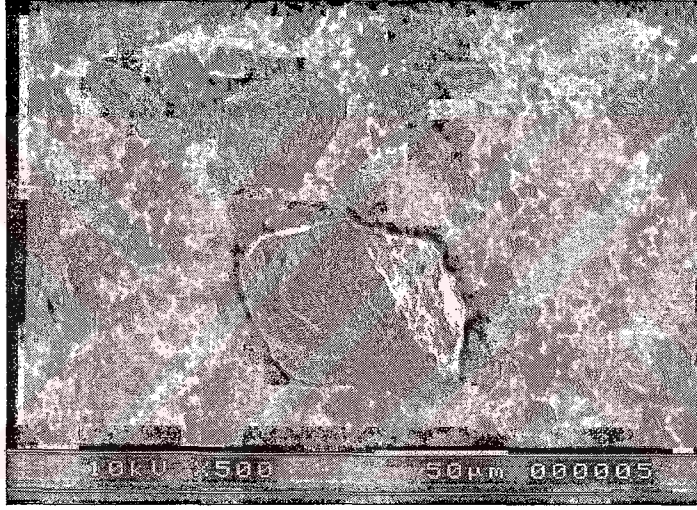
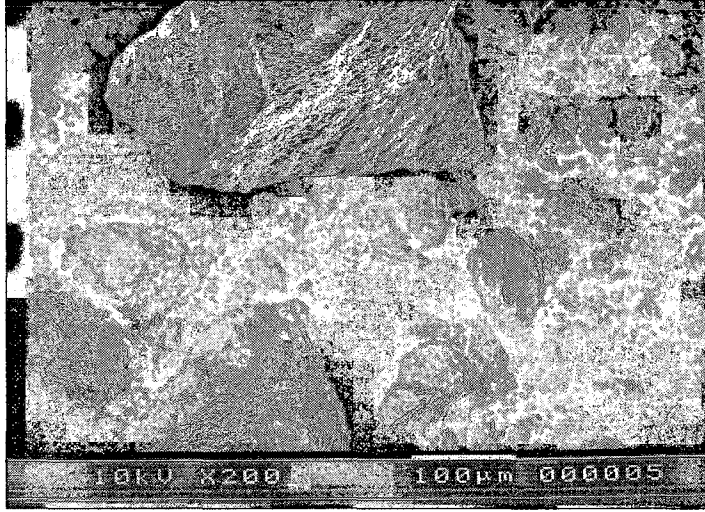
Şekil 9.9 Tüm numunelerin logaritmik hacimce tane boyu dağılımları

9.4.2 Elektron Mikroskobu Görüntüleri

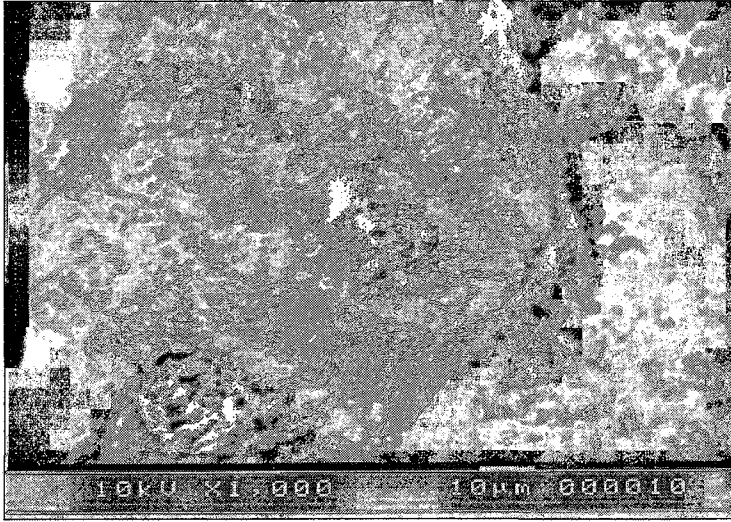
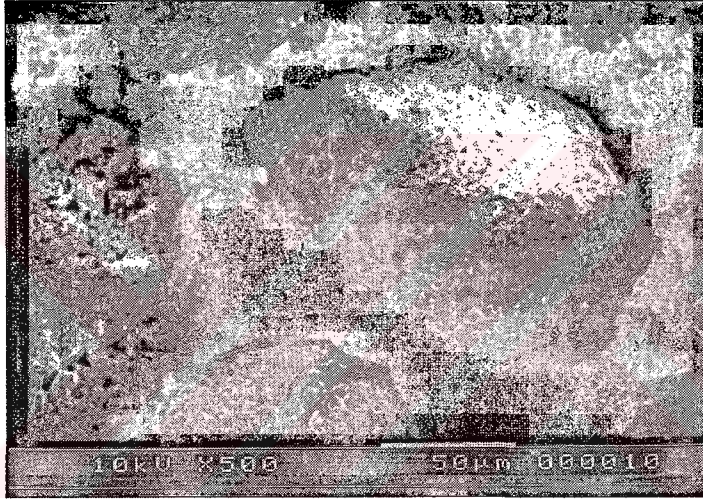
Şekil 9.10, 9.11, 9.12, 9.13, 9.14'de 2 dk., 5 dk., 10 dk., 30 dk. ve 60 dk. öğütülmüş sinter harmanı numunelerinin her öğütme süresi için sırasıyla 200, 500, 1000 büyütme SEM görüntüleri yer almaktadır. Bu görüntüleri bakıldığında aralarındaki fark oldukça açıktır. Numuneler öğütme süresinin artmasıyla tane boyutu küçülmüş, homojenlik artmış ve daha yumaksı bir yapı ortaya çıkmıştır.



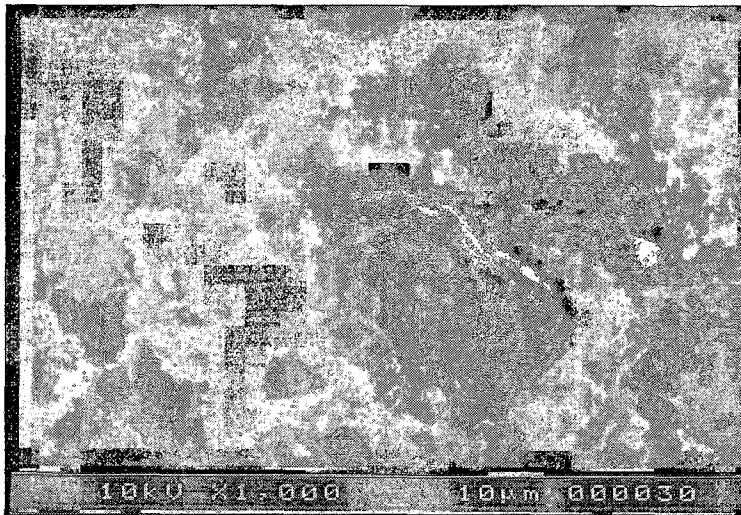
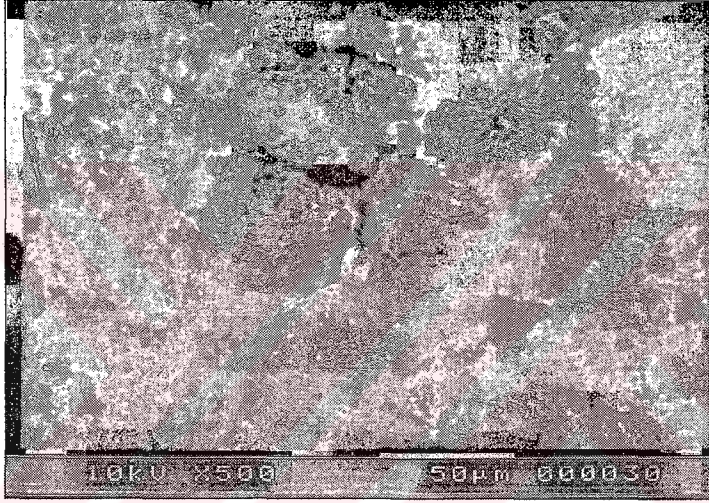
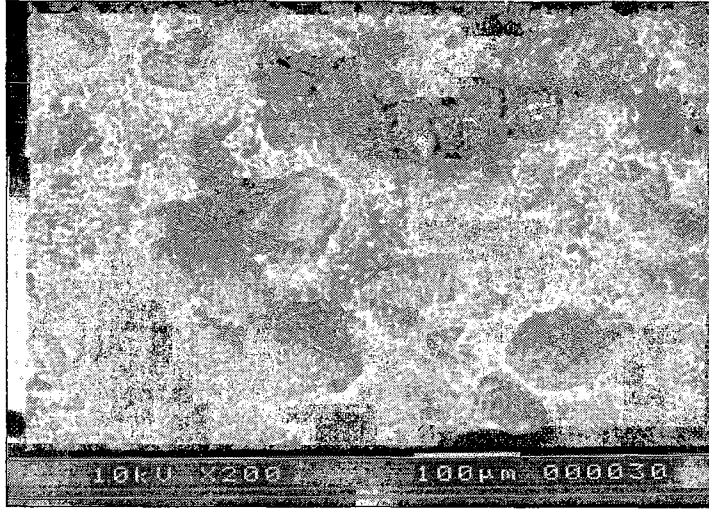
Şekil 9.10 (2 dk) Öğütülmüş numunenin SEM görüntüleri (x200, x500, x1000).



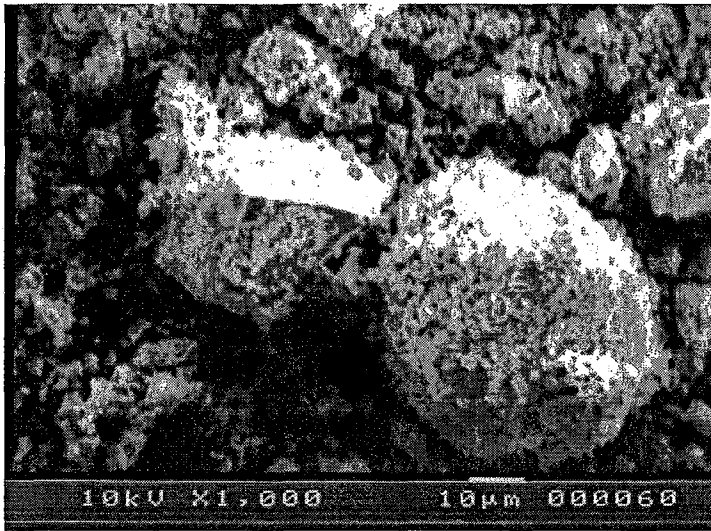
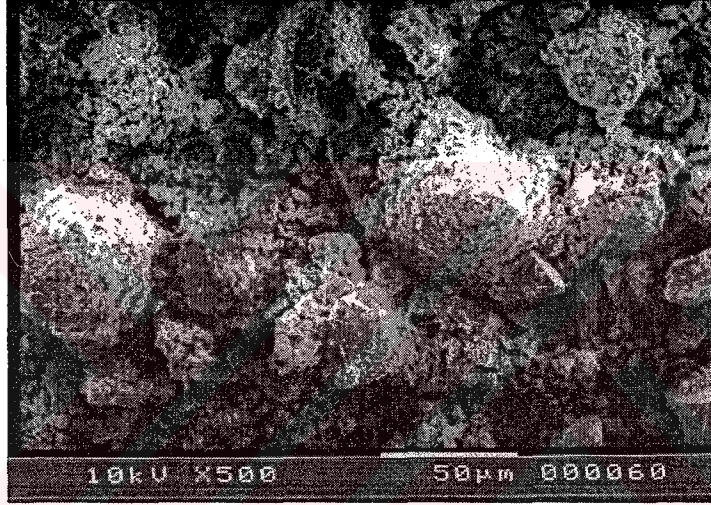
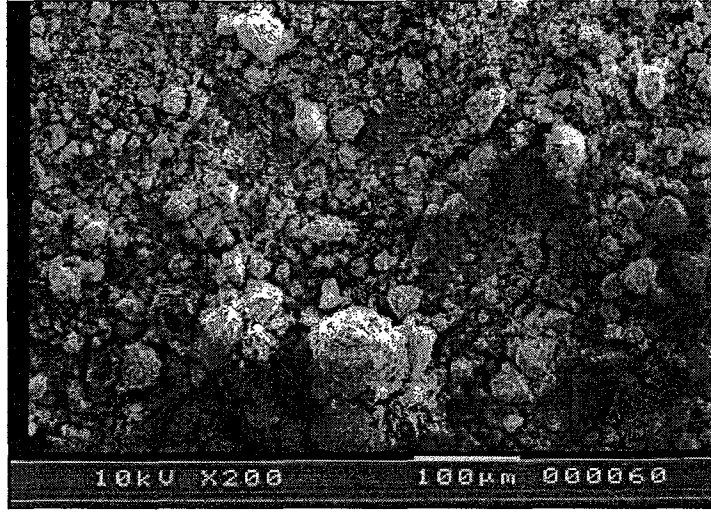
Şekil 9.11 (5 dk) Öğütülmüş numunenin SEM görüntüleri (x200, x500, x1000).



Şekil 9.12 (10 dk) Öğütülmüş numunenin SEM görüntüleri (x200, x500, x1000).



Şekil 9.13 (30 dk) Öğütülmüş numunenin SEM görüntüleri (x200, x500, x1000).



Şekil 9.14 (60 dk) Öğütülmüş numunenin SEM görüntüleri (x200, x500, x1000).

9.4.3 X-Işını Difraktometresi Analizleri

Burada tüm numuneler hematit tespit edilmiştir. Bizim için önemli olan numuneler arasında pik şiddetlerinde ve titreşimlerdeki farklılıklardır. Pik şiddetlerindeki azalma ve titreşimdeki artmayla yapıda amorflaşma görülür. Buna göre;

2 dk., 10 dk., 60 dk. sürelerle öğütülen numunelerin XRD analizi sonucu 0-90 ° arası çekilen difraktometre eğrilerine göre karakteristik pikleri belirlenmiştir. Belirlenen pikler literatürde yer alan piklerle karşılaştırılmış ve çakıştığı tespit edilmiştir.

- 2 dk. süreyle öğütülen numunenin %100'lük maksimum piki 2,03183 A° değerinde 23.16 : 2θ açısında bulunmuştur. Buna göre 2 dk. süreyle öğütülen numune 79-1741 referans kodlu hematit (Fe₂O₃) bileşiğine ait olduğu saptanmıştır (Şekil 9.15).
- 10 dk. süreyle öğütülen numunenin %100'lük maksimum piki 2,69983 A° değerinde 14.74 : 2θ açısında bulunmuştur. Buna göre 10 dk. süreyle öğütülen numune 89-0597 referans kodlu hematit (Fe₂O₃) bileşiğine ait olduğu saptanmıştır (Şekil 9.16).
- 60 dk. süreyle öğütülen numunenin %100'lük maksimum piki 17,11204 A° değerinde 294.43 : 2θ açısında bulunmuştur. Buna göre 60 dk. süreyle öğütülen numune 89-0599 referans kodlu hematit (Fe₂O₃) bileşiğine ait olduğu saptanmıştır (Şekil 9.17).

Numunelerin XRD analizi sonucunda çekilen difraktometre eğrileri incelendiğinde cevherin öğütme işlemi sonucu piklerin şiddetlerinde azalma olmakta ve titreşimler artmaktadır. Bunun sonucu olarak yapıda amorflaşma başlar. Amoflaşan yapı sayesinde difüzyon kolaylaşır ve çözünme artar.

Çizelge 9.1 Sinter Harmanının (%) Ağırlık Başlangıç Değerleri

Sinter Harmanının (%) Ağırlık Başlangıç Değerleri						
Mn	Pb	Zn	Cu	Fe	Na	K
1,59	0,02	0,03	0,04	69,91	1,59	1,47

Grafikten de görüldüğü gibi öğütme süresindeki artışla yüzey alanı artmaktadır. Burada 30 dk öğütme sonucunda incelen taneler havadaki nemi alıp topaklaşma yapmaktadır (aglomerasyon) bu nedenle 30 dk öğütmede sonucunda yüzey alanındaki bir miktar düşüş meydana gelmektedir. Öğütmenin mekanik enerjisi malzemenin yüzey enerjisine dönüşür ve yeni yüzeyler oluşur daha sonra yüzey tabakasında enerji depolanmaya başlar.

9.4.5 Liç İşlemleri

Deney 1

0,1 gr hassas terazide tartılan sinter harmanı numunesi 1HNO_3 ve 3HCl karışımında çözündürüldü ve sinter harmanının içeriği ağırlıkça % olarak belirlendi (Çizelge 9.1).

Deney 2

0.2 M'lık $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi (100 ml) hazırlandı ve 2 dk. öğütülmüş 1 gr. sinter harmanı numunesiyle manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 90°C 'de yarım saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti süzgeç kâğıdından geçirilerek süzüldü. Çözeltideki metal miktarının belirlenmesi için elde edilen çözeltiye 100 kat seyretme yapılarak analize hazır hale getirildi Çizelge (9.2).

Deney 3

0.4 M'lık $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi (100 ml) hazırlandı ve 2 dk. öğütülmüş 1 gr. sinter harmanı numunesiyle manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 90°C 'de yarım saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti süzgeç kâğıdından geçirilerek süzüldü. Çözeltideki metal miktarının belirlenmesi için elde edilen çözeltiye 100 kat seyretme yapılarak analize hazır hale getirildi Çizelge (9.2).

Deney 4

0.6 M'lık $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi (100 ml) hazırlandı ve 2 dk. öğütülmüş 1 gr. sinter harmanı numunesiyle manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 90°C 'de yarım saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti süzgeç kâğıdından geçirilerek süzüldü. Çözeltideki metal miktarının belirlenmesi için elde edilen çözeltiye 100 kat seyretme yapılarak analize hazır hale getirildi Çizelge (9.2).

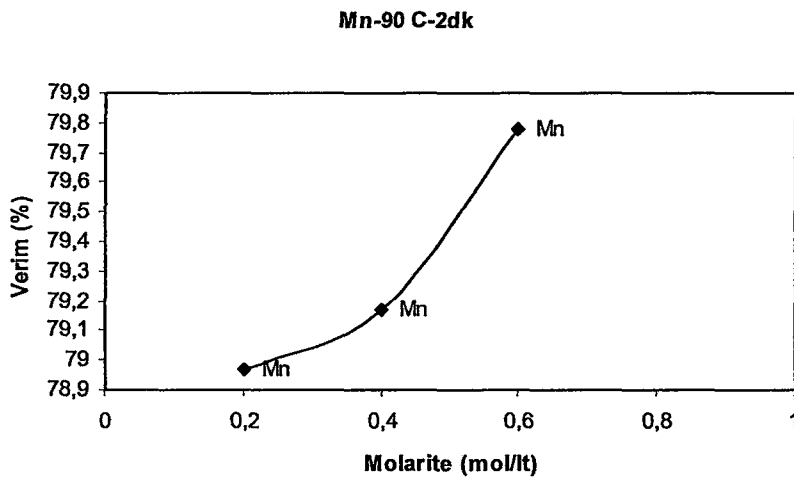
Deney 5

0.8 M'lık $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi (100 ml) hazırlandı ve 2 dk. öğütülmüş 1 gr. sinter harmanı numunesiyle manyetik karıştırıcı ısıtıcıda 90°C 'de yarım saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti süzgeç kâğıdından geçirilerek süzüldü. Çözeltideki metal miktarının belirlenmesi için elde edilen çözeltiye 100 kat seyretme yapılarak analize hazır hale getirildi Çizelge (9.2).

Çizelge 9.2 FeCl_3 ile Liç İşleminde Molarite Değişimine Göre Çözeltiye Geçen Metallerin (%) Ağırlık Değerleri

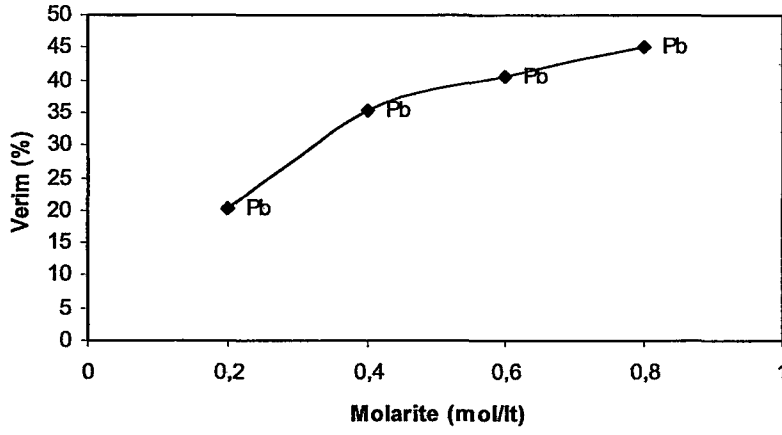
Liç Sıcaklığı= 90°C – 2 dk Öğütülmüş Numune							
Molarite (mol/lt)	Mn	Pb	Zn	Cu	Fe	Na	K
0,2	1,1124	0,0040	0,0050	0,0043	4,74	0,40	0,51
0,4	1,2528	0,0071	0,0079	0,0057	5,02	0,73	0,81
0,6	1,2588	0,0081	0,0084	0,0058	5,06	0,75	0,88
0,8	1,2711	0,0090	0,0106	0,0067	5,18	1,22	1,10

Deneyler sonucunda elde edilen verim grafikleri ise şöyledir;



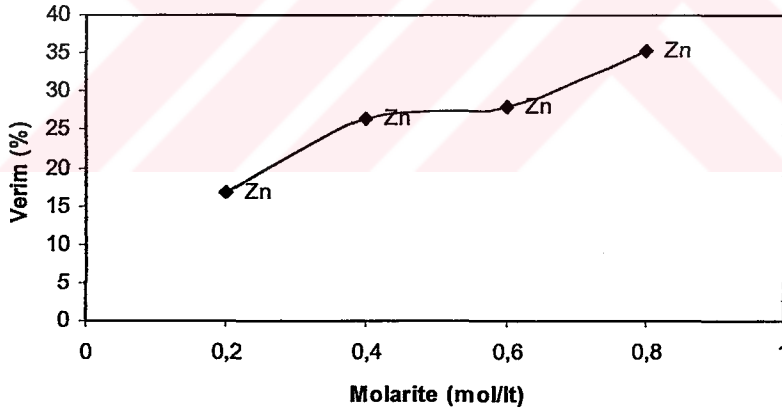
Şekil 9.19 (2 dk.) Öğütülmüş numunenin 90°C liç işlemi sonucu molariteyle bağlı Mn verimi.

Pb-90 C-2dk

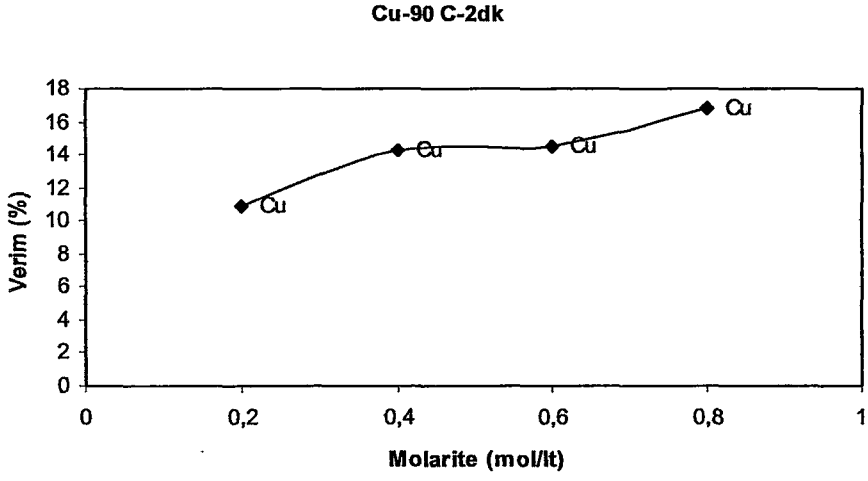


Şekil 9.20 (2 dk.) Öğütülmüş numunenin 90 °C liç işlemi sonucu molariteye bağlı Pb verimi.

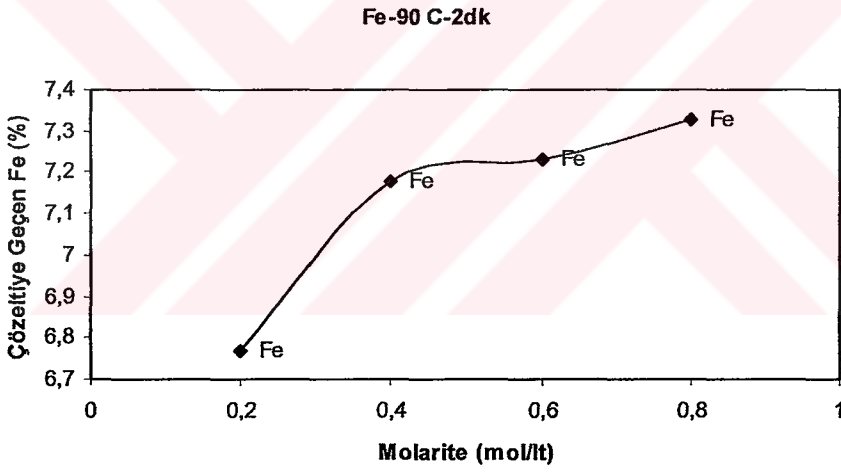
Zn-90 C-2 dk



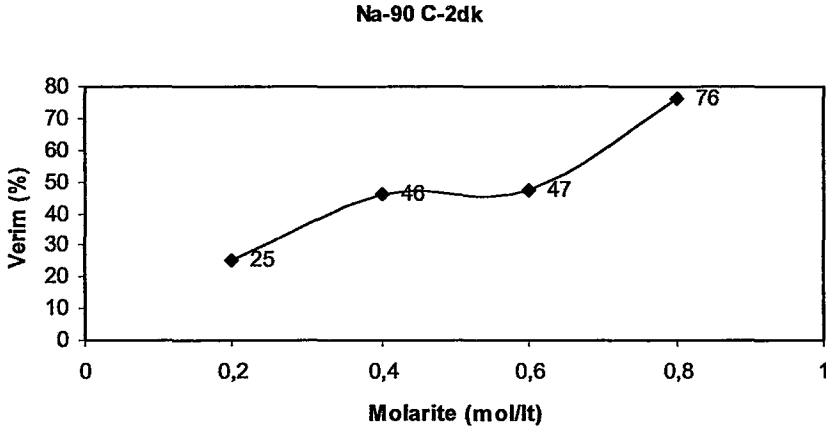
Şekil 9.21 (2 dk.) Öğütülmüş numunenin 90 °C liç işlemi sonucu molariteye bağlı Zn verimi.



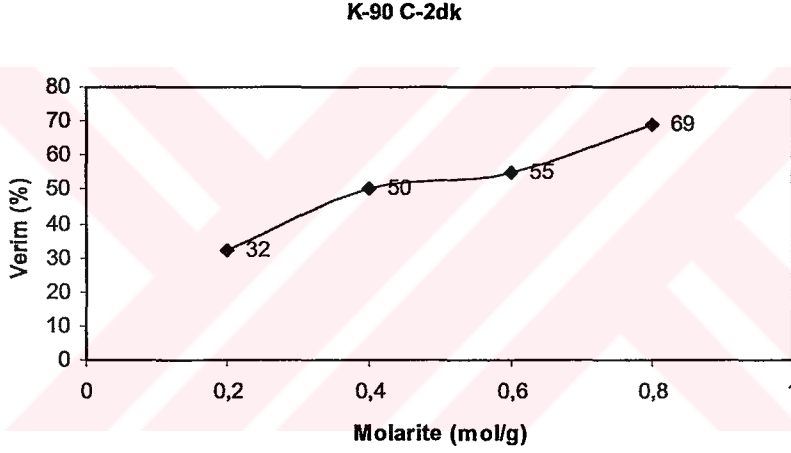
Şekil 9.22 (2 dk.) Öğütülmüş numunenin 90 °C liç işlemi sonucu molariteye bağlı Cu verimi.



Şekil 9.23 (2 dk.) Öğütülmüş numunenin 90 °C liç işlemi sonucu molariteye bağlı olarak Fe'nin çözeltiye geçme miktarı.



Şekil 9.24 (2 dk.) Öğütülmüş numunenin 90 °C liç işlemi sonucu molariteye bağlı Na verimi.



Şekil 9.25 (2 dk.) Öğütülmüş numunenin 90 °C liç işlemi sonucu molariteye bağlı K verimi.

Elde edilen verilerden 0,8 M'lık çözeltiden en çok verim alındığı tespit edildi ve daha sonraki deneyler 0,8 M'a göre yapıldı.

Deney 6

0.8 M'lık $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi (100 ml) hazırlandı ve 5 dk. öğütülmüş 1 gr. sinter harmanı numunesiyle manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 90 °C'de yarım saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti süzgeç kâğıdından geçirilerek süzüldü. Çözeltideki metal miktarının belirlenmesi için elde edilen çözeltiye 100 kat seyretme yapılarak analize hazır hale getirildi Çizelge (9.3).

Deney 7

0.8 M'lık $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi (100 ml) hazırlandı ve 10 dk. öğütülmüş 1 gr. sinter harmanı numunesiyle manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yarım saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti süzgeç kâğıdından geçirilerek süzüldü. Çözeltideki metal miktarının belirlenmesi için elde edilen çözeltiye 100 kat seyretme yapılarak analize hazır hale getirildi Çizelge (9.3).

Deney 8

0.8 M'lık $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi (100 ml) hazırlandı ve 30 dk. öğütülmüş 1 gr. sinter harmanı numunesiyle manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yarım saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti süzgeç kâğıdından geçirilerek süzüldü. Çözeltideki metal miktarının belirlenmesi için elde edilen çözeltiye 100 kat seyretme yapılarak analize hazır hale getirildi Çizelge (9.3).

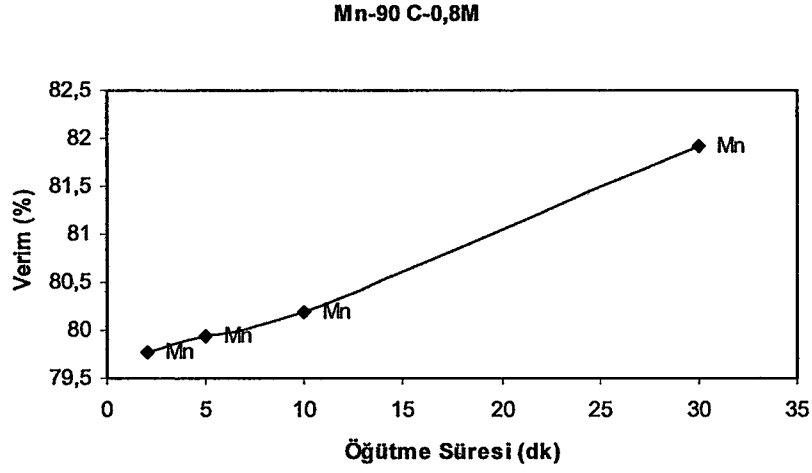
Deney 9

0.8 M'lık $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi (100 ml) hazırlandı ve 60 dk. öğütülmüş 1 gr. sinter harmanı numunesiyle manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yarım saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti süzgeç kâğıdından geçirilerek süzüldü. Çözeltideki metal miktarının belirlenmesi için elde edilen çözeltiye 100 kat seyretme yapılarak analize hazır hale getirildi Çizelge (9.3).

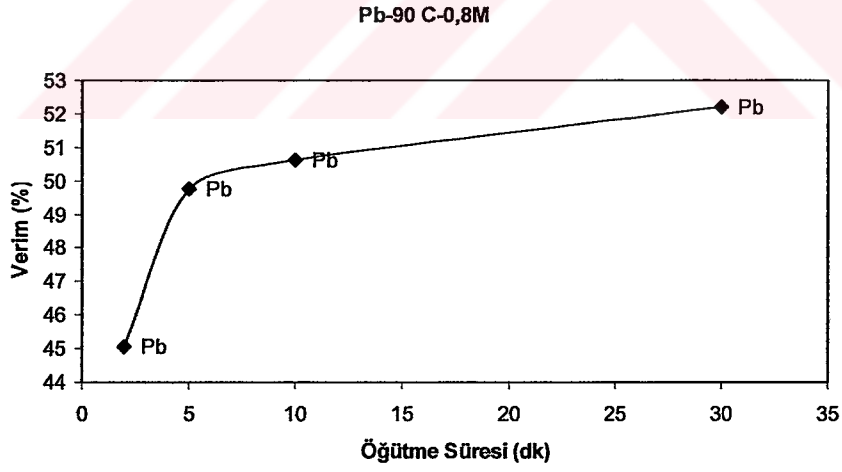
Çizelge 9.3 FeCl_3 ile Liç İşleminde Öğütme Süresinin Değişimine Göre Çözeltiye Geçen Metallerin (%) Ağırlık Değerleri

Liç Sıcaklığı= $90\text{ }^\circ\text{C}$ – Liç Çözeltisi=0,8M							
Öğütme Süresi (dk)	Mn	Pb	Zn	Cu	Fe	Na	K
2	1,2711	0,0090	0,0106	0,0067	5,17	1,22	1,10
5	1,2685	0,0099	0,0115	0,0088	5,18	1,25	1,18
10	1,2749	0,0101	0,0119	0,0089	5,19	1,28	1,25
30	1,3024	0,0104	0,0129	0,0094	5,21	1,31	1,32
60						1,41	1,40

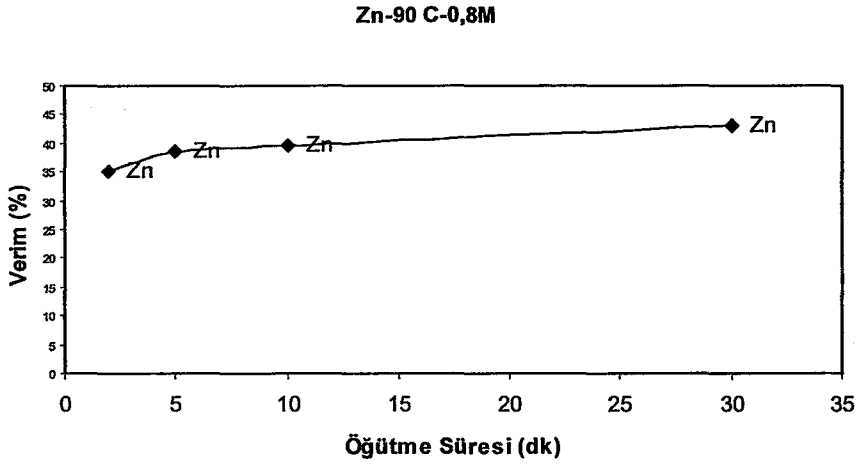
Deneyler sonucunda elde edilen verim grafikleri ise şöyledir;



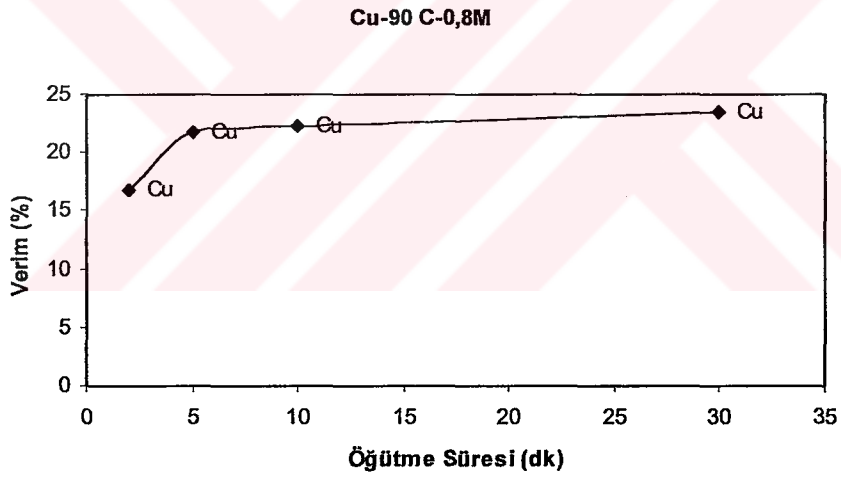
Şekil 9.26 90 °C ve 0.8M liç işlemi sonucu öğütme süresine bağlı Mn verimi.



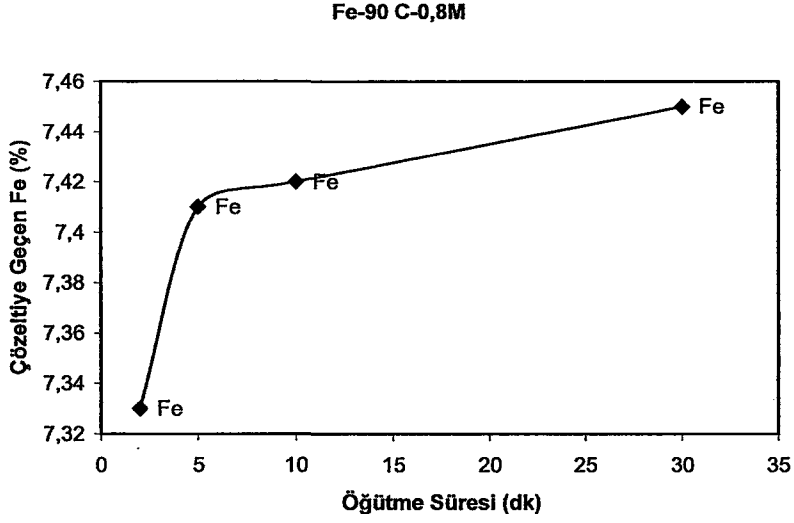
Şekil 9.27 90 °C ve 0.8M liç işlemi sonucu öğütme süresine bağlı Pb verimi.



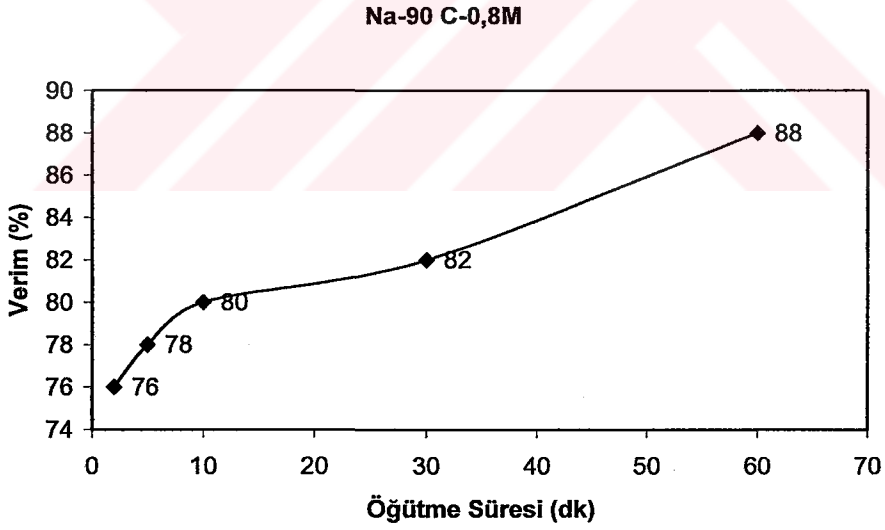
Şekil 9.28 90 °C ve 0.8M liç işlemi sonucu öğütme süresine bağlı Zn verimi.



Şekil 9.29 90 °C ve 0.8M liç işlemi sonucu öğütme süresine bağlı Cu verimi.

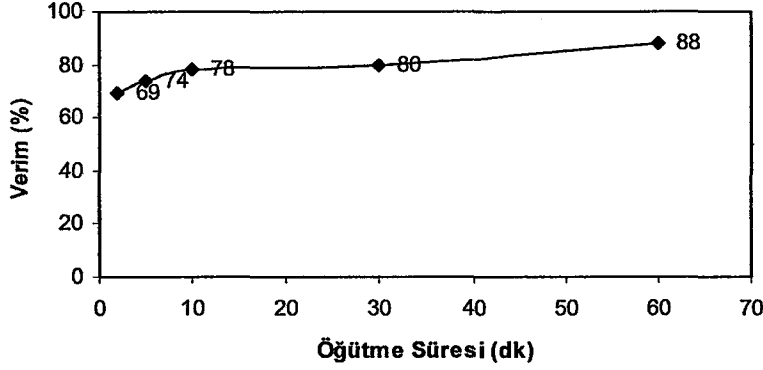


Şekil 9.30 90 °C ve 0.8M liç işlemi sonucu öğütme süresine bağlı olarak Fe'nin çözeltiye geçme miktarı.



Şekil 9.31 90 °C ve 0.8M liç işlemi sonucu öğütme süresine bağlı Na verimi.

K-90 C-0,8M



Şekil 9.32 90 °C ve 0.8M liç işlemi sonucu öğütme süresine bağlı K verimi.

Elde edilen verilerden 30 dk ve 60dk öğütme sonucunda iyi verim alındığı için bu numunelere daha düşük sıcaklıklar uygulandı.

Deney 10

0.8 M'lık $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi (100 ml) hazırlandı ve 30 dk. öğütülmüş 1 gr. sinter harmanı numunesiyle manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 70 °C'de yarım saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti süzgeç kâğıdından geçirilerek süzüldü. Çözeltideki metal miktarının belirlenmesi için elde edilen çözeltiye 100 kat seyretme yapılarak analize hazır hale getirildi Çizelge (9.4).

Deney 11

0.8 M'lık $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi (100 ml) hazırlandı ve 30 dk. öğütülmüş 1 gr. sinter harmanı numunesiyle manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 50 °C'de yarım saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti süzgeç kâğıdından geçirilerek süzüldü. Çözeltideki metal miktarının belirlenmesi için elde edilen çözeltiye 100 kat seyretme yapılarak analize hazır hale getirildi Çizelge (9.4).

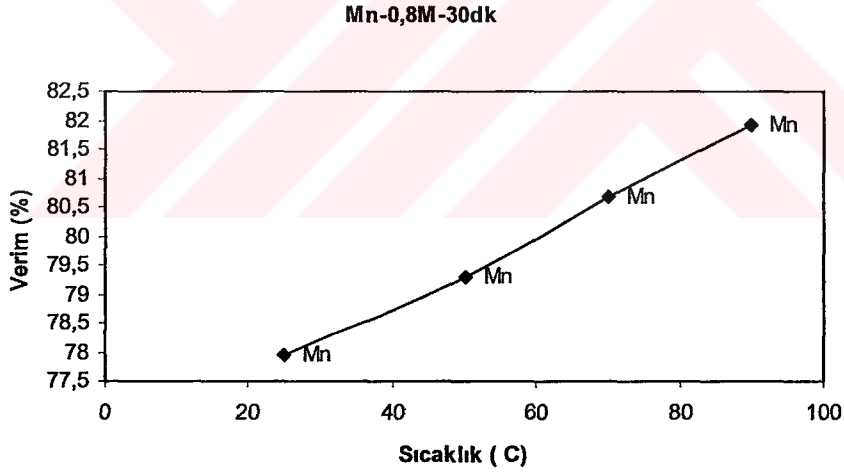
Deney 12

0.8 M'lık $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi (100 ml) hazırlandı ve 30 dk. öğütülmüş 1 gr. sinter harmanı numunesiyle manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 25 °C'de yarım saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti süzgeç kâğıdından geçirilerek süzüldü. Çözeltideki metal miktarının belirlenmesi için elde edilen çözeltiye 100 kat seyretme yapılarak analize hazır hale getirildi Çizelge (9.4).

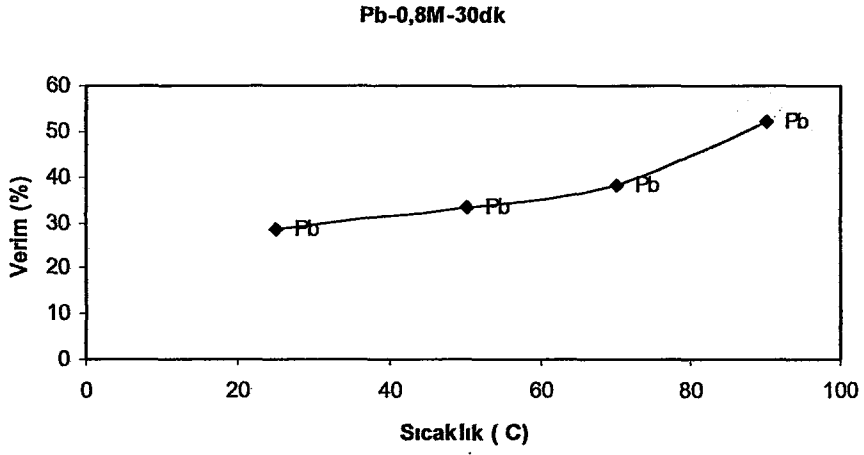
Çizelge 9.4 FeCl₃ ile Liç İşleminde Sıcaklık Değişimine Göre Çözeltiye Geçen Metallerin (%) Ağırlık Değerleri

Liç Çözeltisi=0,8M – 30 dk Öğütülmüş Numune							
Sıcaklık (° C)	Mn	Pb	Zn	Cu	Fe	Na	K
25	1,2393	0,0057	0,0077	0,0062	4,96	1,04	0,66
50	1,2609	0,0066	0,0084	0,0068	5,02	1,20	0,96
70	1,2825	0,0076	0,0094	0,0075	5,05	1,19	1,03
90	1,3024	0,0104	0,0129	0,0094	5,21	1,31	1,28

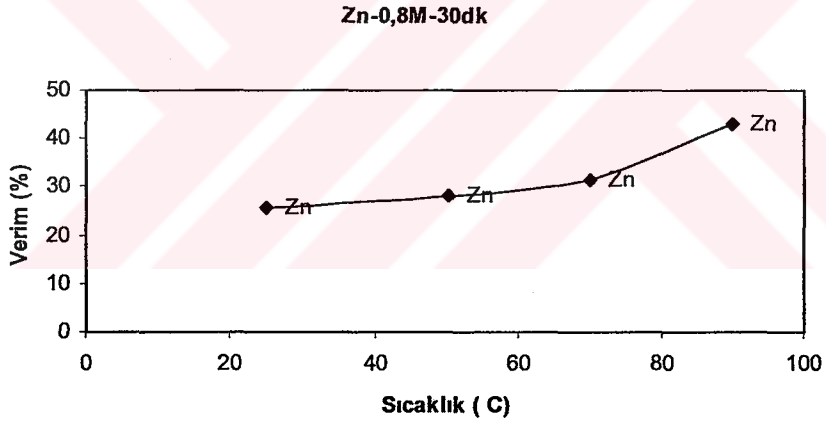
Deneyler sonucunda elde edilen verim grafikleri ise şöyledir;



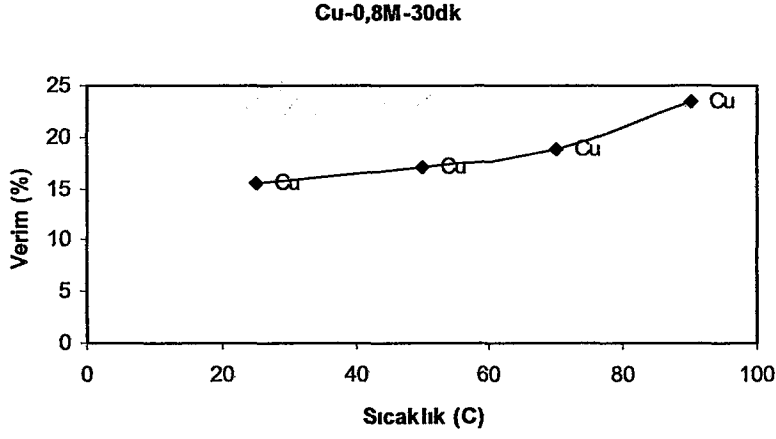
Şekil 9.33 (30 dk.) Öğütülmüş numunenin 0.8M'lık çözeltiyle liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı Mn verimi.



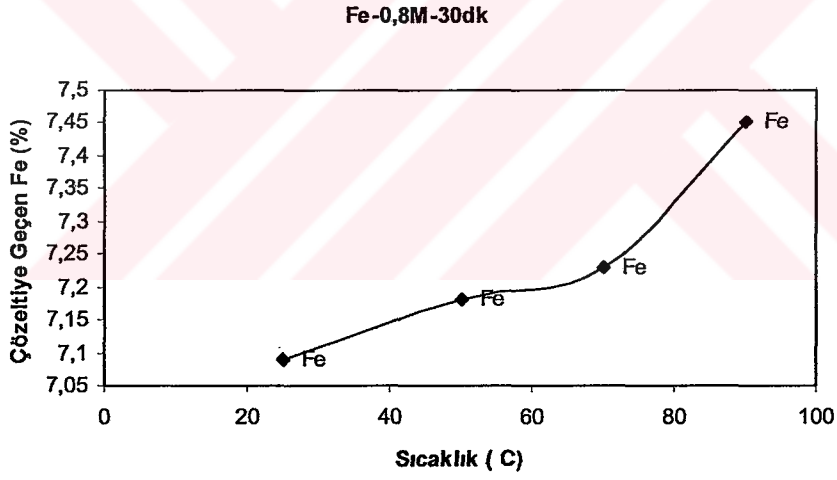
Şekil 9.34 (30 dk.) Öğütülmüş numunenin 0.8M'lık çözeltiyle liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı Pb verimi.



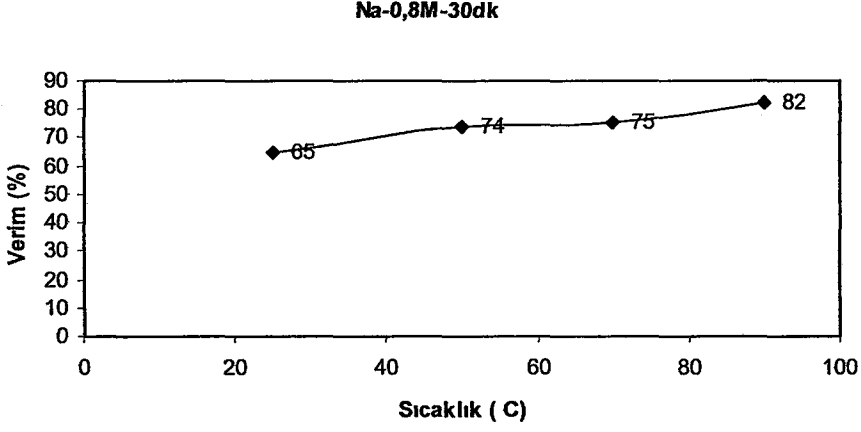
Şekil 9.35 (30 dk.) Öğütülmüş numunenin 0.8M'lık çözeltiyle liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı Zn verimi.



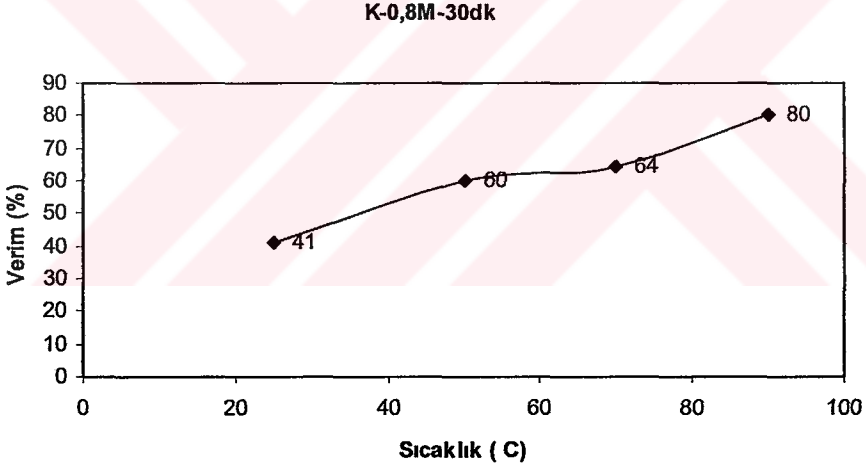
Şekil 9.36 (30 dk.) Öğütülmüş numunenin 0.8M'lık çözeltiyle liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı Cu verimi.



Şekil 9.37 (30 dk.) Öğütülmüş numunenin 0.8M'lık çözeltiyle liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı olarak Fe'nin çözeltiye geçme miktarı.



Şekil 9.38 (30 dk.) Öğütülmüş numunenin 0.8M'lık çözeltiyle liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı Na verimi.



Şekil 9.39 (30 dk.) Öğütülmüş numunenin 0.8M'lık çözeltiyle liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı K verimi.

Deney 13

0.8 M'lık $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi (100 ml) hazırlandı ve 60 dk. öğütülmüş 1 gr. sinter harmanı numunesiyle manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 70°C 'de yarım saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti süzgeç kâğıdından geçirilerek süzüldü. Çözeltideki metal miktarının belirlenmesi için elde edilen çözeltiye 100 kat seyretme yapılarak analize hazır hale getirildi Çizelge (9.5).

Deney 14

0.8 M'lık $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi (100 ml) hazırlandı ve 60 dk. öğütülmüş 1 gr. sinter harmanı numunesiyle manyetik karıştırıcı ısıtıcıda 50°C 'de yarım saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti süzgeç kâğıdından geçirilerek süzüldü. Çözeltideki metal miktarının belirlenmesi için elde edilen çözeltiye 100 kat seyretme yapılarak analize hazır hale getirildi Çizelge (9.5).

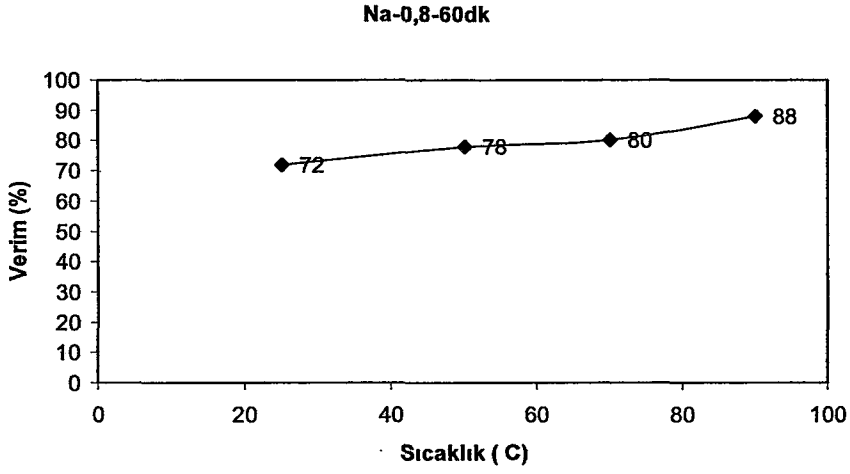
Deney 15

0.8 M'lık $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi (100 ml) hazırlandı ve 60 dk. öğütülmüş 1 gr. sinter harmanı numunesiyle manyetik karıştırıcı ısıtıcıda 25°C 'de yarım saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti süzgeç kâğıdından geçirilerek süzüldü. Çözeltideki metal miktarının belirlenmesi için elde edilen çözeltiye 100 kat seyretme yapılarak analize hazır hale getirildi Çizelge (9.5).

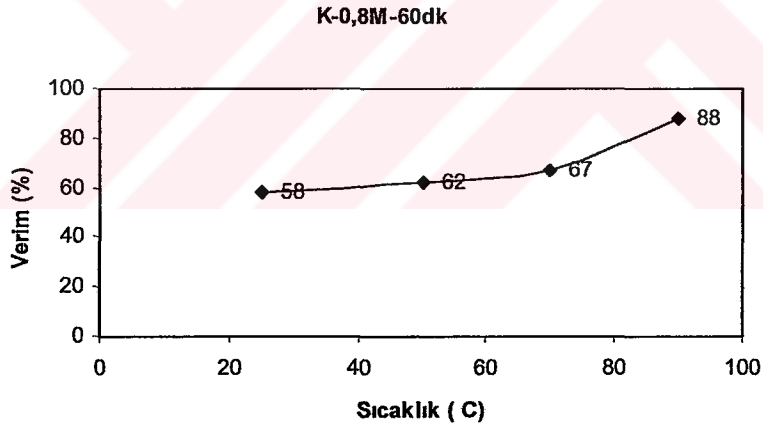
Çizelge 9.5 FeCl_3 ile Liç İşleminde Sıcaklık Değişimine Göre Çözeltiye Geçen Metallerin (%) Ağırlık Değerleri

Liç Çözeltisi=0,8M – 60 dk Öğütülmüş Numune		
Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	Na	K
25	1,16	0,93
50	1,25	1,00
70	1,28	1,07
90	1,41	1,40

Deneyler sonucunda elde edilen verim grafikleri ise şöyledir;



Şekil 9.40 (60 dk.) Öğütülmüş numunenin 0.8M'lık çözeltiyle liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı Na verimi.



Şekil 9.41 (60 dk.) Öğütülmüş numunenin 0.8M'lık çözeltiyle liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı K verimi.

Verim sonuçlarından yola çıkıldığında;

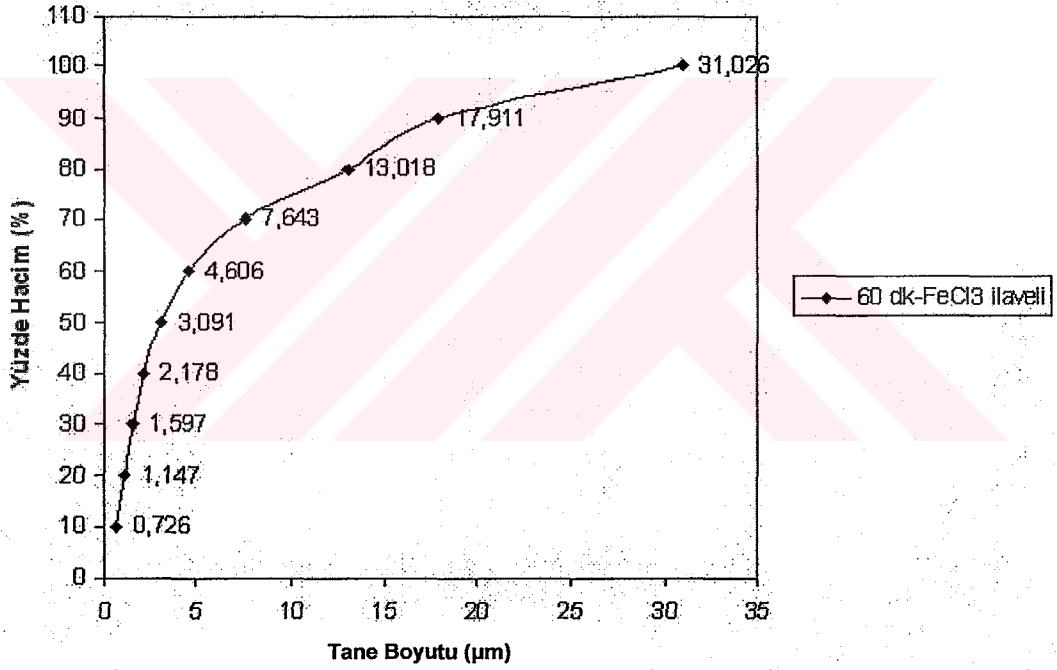
-sıcaklıkla çözünürlüğün arttığını,

-öğütme süresindeki artışla çözünürlüğün doğru orantılı olduğunu,

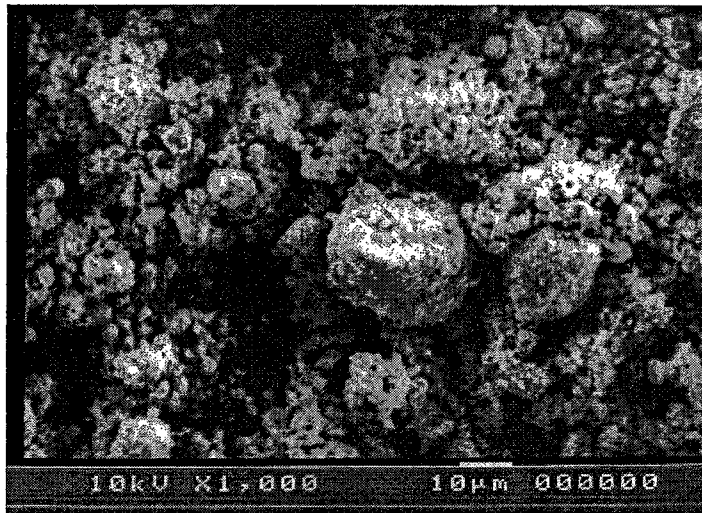
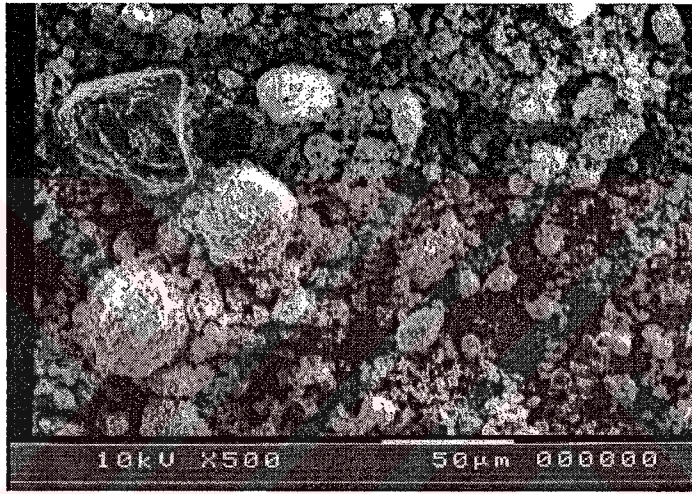
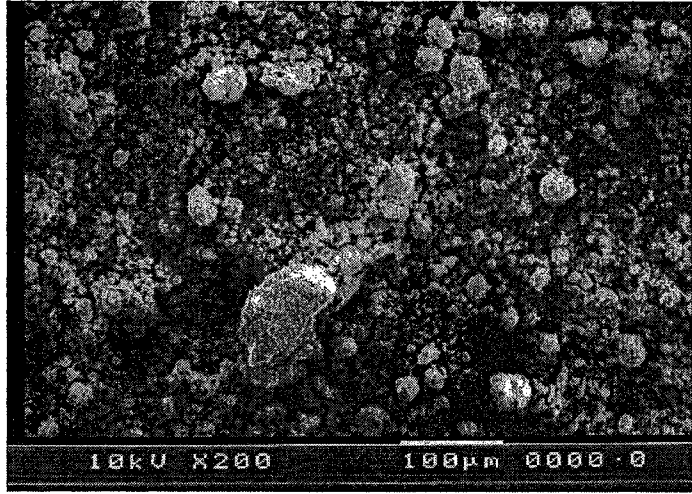
-30 dk. ve 60 dk. öğütülmüş numunelerin düşük sıcaklıklarda da verim elde edildiği belirlendi.

9.4.6 FeCl₃ ile Birlikte Öğütme İşlemi

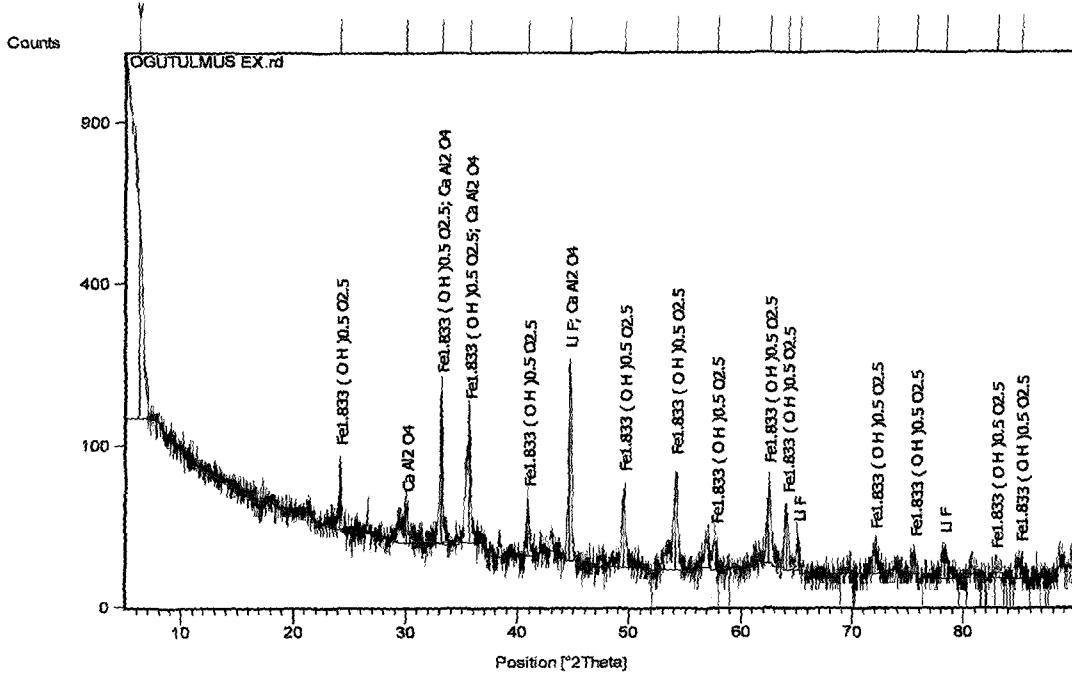
Sinter harmanı vibrasyonlu bilyalı değirmende %4 oranında FeCl₃ . 6H₂O ile 60 dk. öğütülerek tane boyut dağılımı (Şekil 9.42), XRD analizleri (Şekil 9.44) ve SEM görüntüleri (Şekil 9.45) çekilmiştir. Elde edilen veriler şu şekildedir;



Şekil 9.42 (60 dk.) Öğütülmüş numunenin (FeCl₃ ilaveli) tane boyutu dağılımı.



Şekil 9.43 (60 dk.) Öğütülmüş numunenin (FeCl_3 ilaveli) SEM görüntüleri (x200, x500, x1000).



Şekil 9.44 FeCl₃ ilave edilmiş 60 dk. öğütülmüş numunenin x-ışını difraksiyon paternleri.

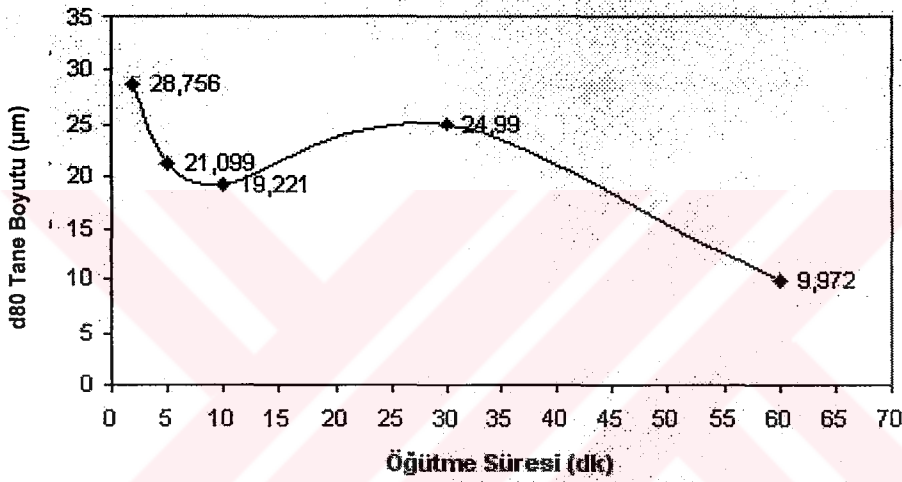
60 dk. süreyle öğütülen numunenin (FeCl₃ ilaveli) XRD analizi sonucu 0-90 ° arası çekilen difraktometre eğrilerine göre karakteristik pikleri belirlenmiştir. Belirlenen pikler literatürde yer alan piklerle karşılaştırılmış ve çakıştığı tespit edilmiştir.

- 60 dk. süreyle öğütülen numunenin %100'lük maksimum piki 14,14432 A° değerinde 211.44 : 2θ açısında bulunmuştur. Buna göre 60 dk. süreyle öğütülen numune 76-0182 referans kodlu demir hidroksit (FeOH) bileşiğine ait olduğu saptanmıştır.

Bu deneyle mekanik müdahale ile malzemenin yapısında değişim meydana geldiği görüldü.

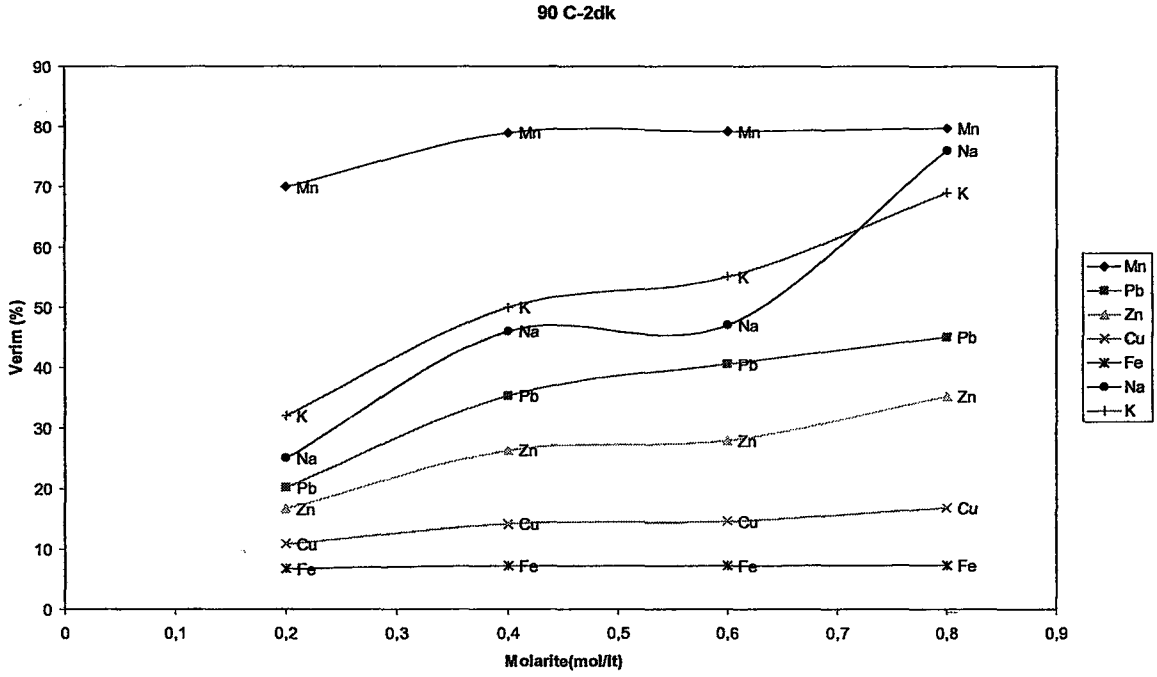
10. DENEY SONUÇLARI

Tane boyutunda öğütmeyle birlikte azalma olmaktadır. Tane boyutunun küçülmesi yüzey alanının artmasına sebep olur. Böylece yapıda amorflaşma başlar ve malzeme daha kolay tepki verir yani aktif olur. Bu nedenle öğütme süresi arttıkça malzemenin çözünürlüğü artmaktadır. İyi öğütülmüş malzemeler daha düşük sıcaklıklarda da iyi çözünebilme kabiliyeti göstermektedir. Şekil 10.1’de 2dk., 5dk., 10 dk., 30 dk. ve 60 dk. öğütülmüş numunelerin yaklaşık olarak ortalama tane boyutları gösterilmiştir.



Şekil 10.1 Öğütme süresiyle d80 tane boyutunun değişimi.

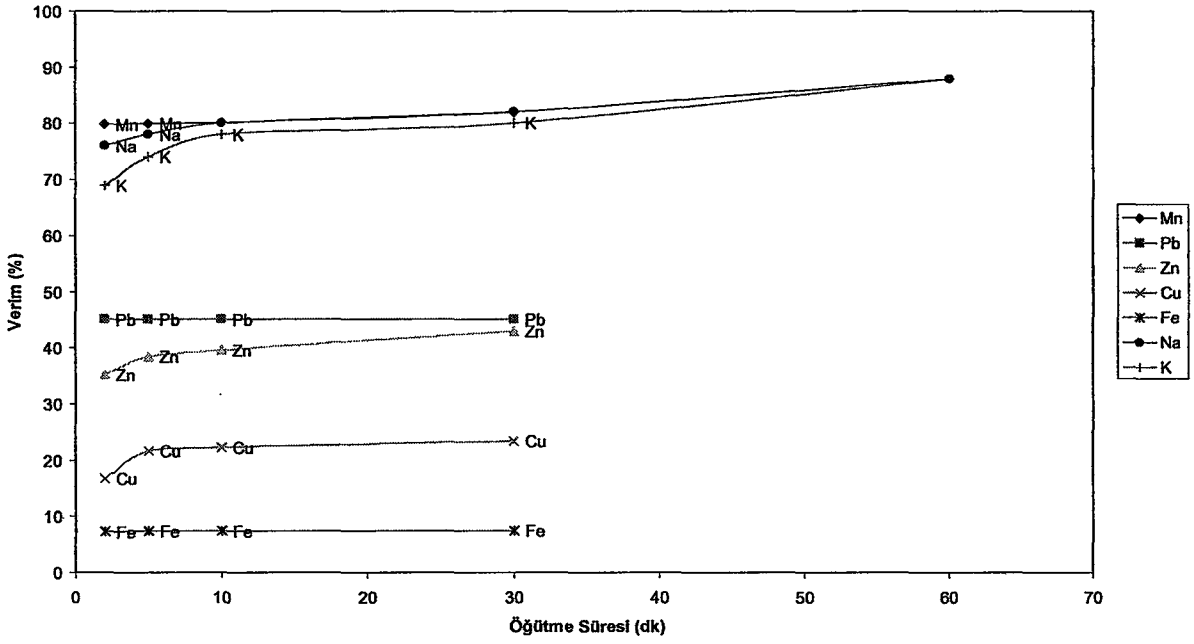
2 dk. öğütülmüş sinter harmanı numunesi için 90 °C’de yarım saat 0,2 M FeCl₃ çözeltisiyle elde edilen Mn, Pb, Zn, Cu, Na, K metallerinin çözeltiye alınma verimleri sırasıyla %69,96, %20,15, %16,67, %10,88, %25, %32 iken bu değerler 90 °C’de 0,8 M FeCl₃ çözeltisi için sırasıyla %79,78, %45,05, %35,23, %16,83, %76, %69 olarak gerçekleşmiştir. Görüldüğü üzere FeCl₃ konsantrasyonunun artmasıyla Cu ve Mn çözünürlüğünde önemli bir değişiklik gerçekleşmemiştir. FeCl₃ konsantrasyonunun 0,2 M’den 0,8 M’e arttırılmayla Pb, Zn ve K metallerinin çözünürlükleri ise yaklaşık 2 kat, Na metalinin çözünürlüğü ise 3 kat artmıştır. Çözeltiye geçen Fe miktarı ise 0,2 M FeCl₃ çözeltisiyle liç işlemi sonucunda %7,33 iken 0,8 M FeCl₃ çözeltisiyle ise %7,45’tir. Bu sonuçta çözeltiye geçen Fe miktarında önemli bir artış olmadığını gösterir. 2 dk. öğütülmüş sinter harmanı (Fe cevheri) numunesi için molariteye bağlı çözeltiye geçen metal miktarları Şekil 10.2 gösterilmiştir.



Şekil 10.2 (2 dk) Öğütülmüş numunenin 90 °C liç işlemi sonucu molariteye bağlı istenmeyen metalleri çözeltiye alma verimi.

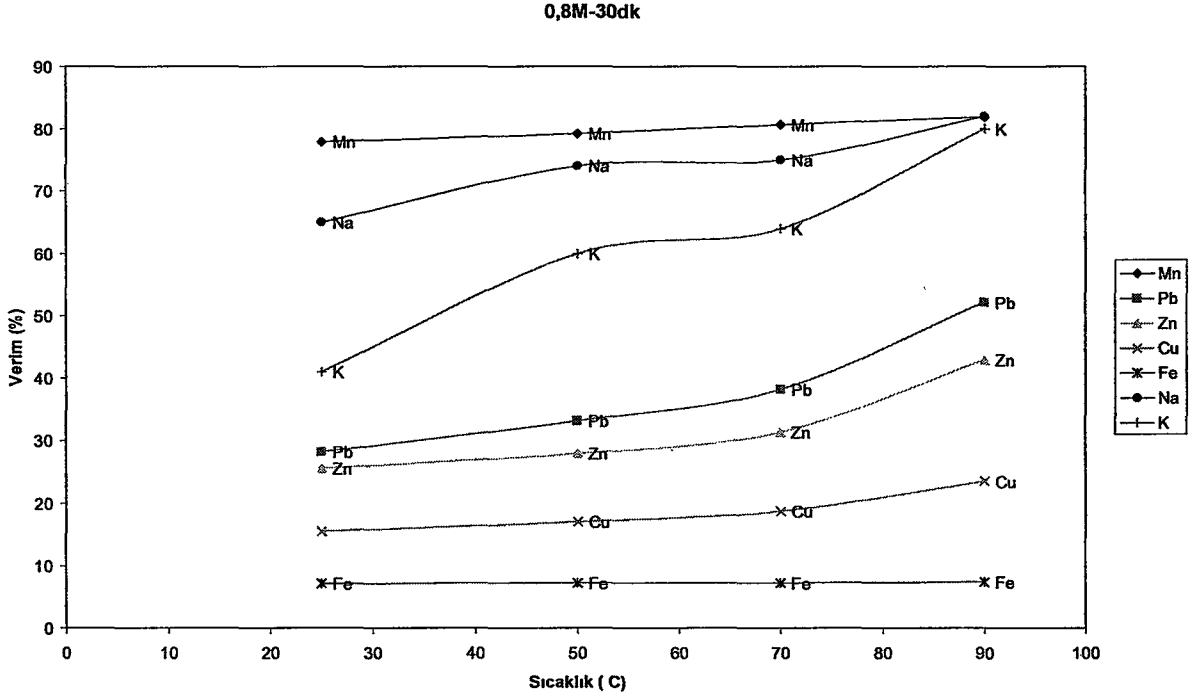
0,8 M FeCl_3 çözeltisiyle elde edilen verimde önemli ölçüde artış olduğu için daha sonraki deneylerde bu konsantrasyondan yapılmıştır. 2 dk., 5 dk., 10 dk., 30 dk. ve 60 dk. öğütülen sinter harmanı numuneleri 90 °C'de 0,8 M FeCl_3 çözeltisiyle yarım saat liç işlemine tabi tutulmuştur. Buna göre 2 dk. öğütülmüş numunelerin çözünürlükleri Mn, Pb, Zn, Cu, Na, K için sırasıyla %79,78, %45,05, %35,23, %16,83, %76, %69 iken bu verim 30 dk. öğütülmüş numuneler için %81,91, %52,2, %43, %23,48, %82, %80'e çıkmıştır. Çözeltiye geçen Fe miktarında ise (%7,33 - %7,45) bir değişim olmamıştır. Şekil 10.3'te 90 °C'de yarım saat 0,8 M FeCl_3 çözeltisinde farklı öğütme sürelerindeki sinter harmanının liç işlemi sonucu çözeltiye geçen metal verimleri gösterilmektedir.

90 C-0,8M



Şekil 10.3 90 °C ve 0.8M liç işlemi sonucu öğütme süresine bağlı istenmeyen metalleri çözeltiye alma verimi.

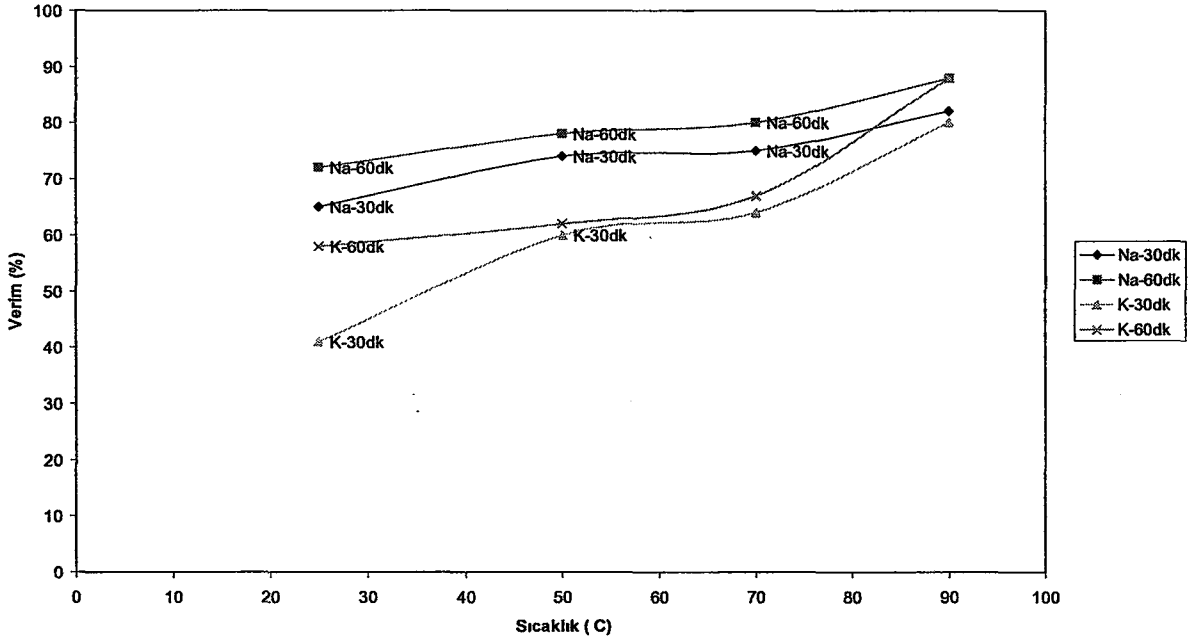
Öğütme süresine bağlı elde edilen sonuçlardan yola çıkarak en yüksek verim elde edilen 30 dk. öğütülmüş numuneye 0,8 M FeCl_3 'de 25 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C'de liç işlemi uygulanmıştır. Buna göre 25 °C'de 30 dk. öğütülmüş numunenin yarım saat liç işlemi sonucunda Mn, Pb, Zn, Cu, Na, K verimleri sırasıyla %77,94, %28,25, %25,53, %15,52, %65, %41 iken 90 °C'de bu değerler sırasıyla %81,91, %52,2, %43, %23,48, %82, %80'e çıkmıştır. Sonuçtan da görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla çözeltiye alınan metal veriminde büyük artış olmuştur. 50 °C'de ise elde edilen verimler sırasıyla %79,3, %33,2, %27,97, %16,99, %74, %60'tır. 50 °C'de de 30 dk. öğütülmüş numune için iyi sonuç alınmıştır. Çözeltiye geçen Fe yüzdesinde yine önemli bir değişim (%7,09-%7,45) olmamıştır. Şekil 10.4'te sıcaklık artışının çözeltiye alınan metal verimine etkisi gösterilmektedir.



Şekil 10.4 (30 dk) Öğütülmüş numunenin 0.8M'de liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı istenmeyen metalleri çözeltiye alma verimi.

30 dk. öğütülmüş numunede çözeltiye alma veriminde artış sağlandığından sinter harmanında istenmeyen alkalilerin (Na ve K) 60 dk. öğütülmüş numunenin 25 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C'de sıcaklıklarda liç işlemi sonucunda verimlerindeki değişim incelenmiştir. Buna göre 30 dk. öğütme sonucu yarım saat 0,8 M FeCl₃ liç işlemine tabi tutulan numunenin 25 °C'de elde edilen verimi Na ve K için %65 ve %41 iken 60 dk. öğütülmüş numune için bu verim %72 ve %58 olmuştur. Yine 90 °C'de elde edilen verim ise Na ve K için %82 ve %80 iken 60 dk. öğütülmüş numune için bu verim %88 ve %88 olmuştur (Şekil 10.5)

90 C-0,8M



Şekil 10.5 (60 dk) Öğütülmüş numunenin 0.8M’de liç işlemi sonucu sıcaklığa bağlı istenmeyen metalleri çözeltiye alma verimi.

Sonuç olarak;

-Öğütme süresi arttıkça aynı koşullarda liç işlemine tabi tutulan numunelerin çözünürlükleri artmaktadır.

-Sıcaklık artışının çözünürlük üzerindeki etkisi büyüktür.

-Sonuçta elde edilen Fe konsantrasyonu %69,91 - %71,21 aralığında olup başlangıçtaki konsantrasyona göre değişmemekte ancak empürite miktarı %43,04 - %82,91 oranında azalmıştır.

Sinter harmanının (Fe_2O_3), %4 oranında $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile birlikte 60 dk. öğütülmesi sonucunda XRD analizleri oluşan numunenin içinde FeOH oluştuğunu göstermektedir (Şekil 9.44). Buradan da mekanik etki sonucunda malzemelerin reaksiyona girebildiğini söylemek mümkündür. Burada ferrik klorüre bağlı su ayrılarak hematitin yüzeyinde bir oksitlenme meydana getirmiştir.

11. GENEL SONUÇLAR

Mekanokimya ve mekanik aktivasyon yönteminin temelde dayandığı fiziksel, kimyasal ve matematiksel kavramlar tanımlandı. Bu literatür araştırmasına göre elde edilen sonuçlar şu şekildedir;

Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziksel dönüşümleri ile ilgili, kimyanın bir dalıdır.

Mekanik aktivasyon değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde bir artış sağlayan proses olarak ifade edilmektedir.

Mekanik aktivasyon aslında doğada yıllar içerisinde gerçekleşen reaksiyonları çok daha kısa sürelerle indirmek de demektir.

Atomların titreşimi bir basit harmonik harekettir ve belirli bir frekansta titreşirler. Eğer malzemenin bu doğal frekansına yakın veya eş bir frekans (rezonans) gönderirsek bu malzeme yapısını amorfleştirmekte ve reaksiyona girme hızını arttırmaktadır.

Mekanik aktivasyon için gerekli mekanik etki genellikle değirmenlerle sağlanmaktadır. Değirmenlerin frekansları ve güçleri yükseldikçe mekanik etki artmakta ve mekanik aktivasyon hızlanmaktadır. Mekanik etkiyi elektromanyetik dalgalarla da sağlayabiliriz.

Mekanik aktivasyon için yüksek frekanslarda çalışabilen, kullanılacak malzemeye göre özel bilya ve kapları bulunan yüksek enerjili değirmenler gereklidir. Aksi halde günlerce öğütme işlemi yapmamız gerekebilir. Yani ekonomik bir mekanik aktivasyon için özel değirmenler şarttır.

Mekanokimyasal reaksiyonlar oda sıcaklığında hem laboratuvar hem de ticari ölçekte saf metaller, alaşımlar ve bileşimler üretmek için kullanılır.

Aktivasyon teknolojisi ilaç yapımından, ileri teknoloji malzeme üretimine kadar pek çok malzeme üretimin alanında kullanılabilmektedir.

Mekanik aktivasyon birbirleriyle reaksiyona girmeleri zor malzemeleri de kolay reaksiyona girebilir hale getirebilir.

Katıhal reaksiyonları reaktantların ara yüzeylerinde bir ürün faz oluşumunu içerir. Bu ürün fazının daha sonraki gelişimi; difüzyonu engelleyen bir bariyer tabaka oluşturan bu faza, reaktant fazı atomlarının difüzyonudur. Bu nedenle yüksek sıcaklıklar, makul hızlarda

reaksiyonun meydana gelmesi için gereklidir. Mekanik alaşımlandırma, temiz ve yeni yüzeylerin oluşumu (öğütmenin bir sonucu), hata yoğunluğunda artma ve parçacık boyutunda azalma sebebiyle reaksiyon kinetiğinde artışı sağlayabilmekte ve daha düşük sıcaklıklarda reaksiyonları gerçekleştirebilmektedir.

Tane boyutunda öğütmeyle birlikte azalma olmaktadır. Tane boyutunun küçülmesi yüzey alanının artmasına sebep olur. Böylece yapıda amorflaşma başlar ve malzeme daha kolay tepki vermekte yani aktif olmaktadır..

Termodinamik açıdan öğütme enerjisinin yüzey enerjisi olarak depolanmaya başlaması sonucu, ya dislokasyon düzensizliği ile ilgili latis bozukluğu yada amorf (ve poliamorf) fazın oluşumuna sebep olur.

Minerallerin yüzey yapısında atomik olarak kristalin teraslar ayrıca basamak ve köşeler bulunmaktadır. Öğütme etkisiyle mineral partiküllerinin kırılması ve parçalanması esnasında değişik boyutta ve şekilde teraslar ve basamaklar oluşmaktadır. Bu durum çözünme kabiliyetini arttırmaktadır.

Alkaliler yüksek fırına şarj malzemeleriyle girmekte curuf ve baca tozlarıyla atılmaktadır. Atılmayan alkalilerin fırın içerisindeki sirkülasyonu sonucu Scaffold oluşumu, kaymalı çalışma, astar ömrünün azalması gibi zararları görülmüştür. Bütün bu olumsuzluklar pik demir kalitesini, üretim miktarını ve kok tüketim oranını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle sinter harmanı (hematit) cevherine ferrik klorür ile liç işlemi uygulayarak alkali ve diğer empüritelerin giderilmesi ve bu aşamalarda mekanik muamelenin etkilerini görmek amacıyla yapılan deneylerden şu sonuçlar bulunmuştur;

Deneylerde kullanılan Ereğli Demir Çelik Fabrikasına ait sinter harmanının yapılan analizinde %69,91 Fe, %1,59 Mn, %1,59 Na, %1,47 K, %0,04 Cu, %0,03 Zn, %0,02 Pb tespit edilmiştir.

Sinter harmanı (Fe_2O_3) numunesi 2 dk., 5dk., 10dk., 30 dk. ve 60 dk. sürelerle öğütülmüştür. Öğütülen bu numuneler farklı molarite ve sıcaklıklarda ferrik klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ile liç işlemine tabi tutularak çözeltiye alınan metal miktarları tespit edilmiştir.

Öğütme süresindeki artışla tane boyutu küçülmekte ve yüzey alanı artmaktadır. 30 dk. öğütmede aglomerasyon meydana gelmektedir.

Öğütülen numunelerin XRD analizleri malzemenin hematit cevheri olduğunu göstermektedir. Öğütme süresi arttıkça pik şiddetlerinde azalma olmakta ve titreşim sayısı artmaktadır. Buda

yapıda amorfleşme olduğunu göstermektedir.

Ferrik klorür molaritesinin artmasıyla çözeltiye alınan empürite verimi artmaktadır. 90 °C’de yarım saat 0,2 M FeCl₃ çözeltisiyle elde edilen Mn, Pb, Zn, Cu, Na, K metallerinin çözeltiye alınma verimleri sırasıyla %69,96, %20,15, %16,67, %10,88, %25, %32 iken bu değerler 90 °C’de 0,8 M FeCl₃ çözeltisi için sırasıyla %79,78, %45,05, %35,23, %16,83, %76, %69 olarak gerçekleşmiştir.

Sıcaklığın artmasıyla çözeltiye alınan empürite verimi artmaktadır. 2 dk., 5 dk., 10 dk., 30 dk. ve 60 dk. öğütülen sinter harmanı numuneleri 90 °C’de 0,8 M FeCl₃ çözeltisiyle yarım saat liç işlemine tabi tutulmuştur. Buna göre 2 dk. öğütülmüş numunelerin çözünürlükleri Mn, Pb, Zn, Cu, Na, K için sırasıyla %79,78, %45,05, %35,23, %16,83, %76, %69 iken bu verim 30 dk. öğütülmüş numuneler için %81,91, %52,2, %43, %23,48, %82, %80’e çıkmıştır.

Öğütme süresinin artmasıyla çözeltiye alınan empürite verimi artmaktadır. 30 dk. öğütülmüş numuneye 0,8 M FeCl₃’de 25 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C’de liç işlemi uygulanmıştır. Buna göre 25 °C’de 30 dk. öğütülmüş numunenin yarım saat liç işlemi sonucunda Mn, Pb, Zn, Cu, Na, K verimleri sırasıyla %77,94, %28,25, %25,53, %15,52, %65, %41 iken 90 °C’de bu değerler sırasıyla %81,91, %52,2, %43, %23,48, %82, %80’e çıkmıştır.

Ferrik klorür ile liç işleminde sıcaklık, molarite ve öğütme süresi arttıkça çözeltiye geçen Fe miktarı neredeyse artmamaktadır. Uygulanan değişik koşullarda min. %6,78 ve max. %7,45 çözeltiye geçmektedir.

Sonuçta elde edilen Fe konsantrasyonu %69,91 - %71,21 aralığında olup başlangıçtaki konsantrasyona göre değişmemekte ancak empürite miktarı %43,04 - %82,91 oranında azalmıştır.

Sinter harmanının (Fe₂O₃), %4 oranında FeCl₃ . 6H₂O ile birlikte 60 dk. öğütülmesi sonucunda XRD analizleri oluşan numunenin çoğunluğunun FeOH olduğunu göstermektedir. Buradan da mekanik etki sonucunda malzemelerin reaksiyona girebildiğini söylemek mümkündür. Burada ferrik klorüre bağlı su ayrılarak hematitin yüzeyinde bir oksitlenme meydana getirmiştir.

KAYNAKLAR

- Andryushkova, O. V., Kirichenko, O. A., Ushakov, V. A. ve Poluboyarov, V. A., (1997), "Effect of Mechanical Activation on Phase Transformations Transition Alüminas", Solid State Ionics, 101-103, 647-653, Novosibirsk, Russia.
- Balaz, P., (2000), Extractive Metallurgy of Activated Minerals, Elsevier Science, Oxford, New York, Lausanne, Amsterdam.
- Balaz, P., (2003), "Mechanical Activation in Hydrometallurgy", International Journal of Mineral Processing, 72, 341-354, Kosice, Slovakia.
- Balaz, P., Gock E., Godocikova E. ve Banza, A. N., (2004), "Mechanical Activation in Hydrometallurgy of Copper Minerals", Proceedings of Xth International Mineral Processing Symposium, 509-515, Çeşme, Türkiye.
- Balaz, P., (2005), "Mechanochemistry in Hydrometallurgy of Sulphide Minerals", Hydrometallurgy, 77, 9-17, Kosice, Slovakia.
- Balema, V., (2002), "Synthesis of Molecular Solids", Selected Topics, III, Chem. Soc.
- Bueche, F. J., (2003), Fizik İlkeleri, (Çev., K., Çolakoğlu), Palme Yayıncılık, Ankara.
- Burkin, A. R., (1988), Hidrometalurjik Süreçlerin Kimyası, (Çev., T., Utine), TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını, Ankara.
- Butyagin, P., (1999), "Rehbinder's Predictions and Advances in Mechanochemistry", Physicochemical and Engineering Aspects, 160, 107-115, Moscow, Russia.
- Calka, A. ve Radlinski, A. P., (1991), "Universal High Performance Ball-Milling Device and Its Application for Mechanical Alloying", Materials Science and Engineering, A134, 1350-1353, Canberra, Australia.
- Chen, Y., Calka, A., Ninham B.W. ve Williams, J.S., (1994), "Nitriding Reactions of Ti-Al System Induced by Ball Milling in Ammonia Gas", Materials Science and Engineering, A187, 51-55, Canberra, Australia.
- Chen, Y., Halstead, T. ve Williams, J.S., (1996), "Influence of Milling Temperature and Atmosphere on The Synthesis of Iron Nitrides by Ball Milling", Materials Science and Engineering, A206, 24-29, Canberra, Australia.
- Chen, Y., Hwang, T., Marsh, M. ve Williams, J.S., (1997), "Study on Mechanism of Mechanical Activation", Materials Science and Engineering, A226-228, 95-98, Canberra, Australia.
- Chen, Y., Gerald, F., Williams, J. S. ve Willis, P., (1999), "Mechanochemical Synthesis of Boron Nitride Nanotubes", Materials Science Forum, Vols. 2-6, 173-178, Canberra, Australia.
- Çelik, O.N., (2000), Isıl İşlem, Osmangazi Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.
- Durlu, T.N., (1992), Katihal Fiziğine Giriş, Ankara Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Erol, M.Ş., (1995), "Yüksek Fırınlarda Alkali Kontrolü", İTÜ, İstanbul.
- Erol, M.Ş. ve Sevinç, N., (1995), "Yüksek Fırınlarda Alkali Kontrolü", 8. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul.
- Gutman, E. M., (1994), Mechanochemistry of Solid Surfaces, World Scientific, Singapore, London.
- Halliday, D. ve Resnick, R., (1987), Fiziğin Temelleri, (C., Yalçın), Ayrım Yayınları, Ankara.

- Lee, C. H., Fukunaga, T. ve Mizutani, U., (1991), "Temperature Dependence of Mechanical Alloying and Grinding in Ni-Zr, Cu-Ta and Fe-B Alloy Systems", *Materials Science and Engineering*, A134, 1334-1337, Nagoya, Japan.
- Maurice, D. ve Hawk, J. A., (1998), "Ferric Chloride Leaching of Mechanically Activated Chalcopyrite", *Hydrometallurgy*, 49, 103-123, Albany, Russia.
- Ryou, J., (2004), "Examination of Grinding Techniques for The Reuse of by-Products of Cement Production", *Materials Letters*, 58, 425-427, Evanston, USA.
- Schilz, J., Riffel, M., Pixius, K. ve Meyer, H.J., (1999), "Synthesis of Thermoelectric Materials by Mechanical Alloying in Planetary Ball Mills", *Powder Technology*, 105, 149-154, Haan, Germany and Nancy, France.
- Sekulic, Z., Popov, S., Duricic, M. ve Rosic, A., (1999), "Mechanical Activation of Cement with Addition of Fly Ash", *Materials Letters*, 39, 115-121, Belgrade, Yugoslavia.
- Sekulic, Z., Petrov, M. ve Zivanovic, D., (2004), "Mechanical Activation of Various Cement", *International Journal of Mineral Processing*, 74S, S355-S363, Belgrade, Yugoslavia.
- Serway, R. A. ve Beichner, R. J., (2002), *Mekanik-Mekanik Dalgalar-Termodinamik*, (Çev., K., Çolakoğlu), Palme Yayıncılık, Ankara.
- Shen, Y., Hng, H. H. ve Oh, J. T., (2004), "Synthesis and Characterization of High-Energy Ball Milled Ni-15%Fe-5%Mo", *Journal of Alloys and Compounds*, 379, 266-271, Singapore, Singapore.
- Smith, W. F., (2001), *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*, (Çev., N. G., Kınıkoğlu), Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- Suryanarayana, C., Ivanov, E. ve Boldyrev, V.V., (2001), "The Science and Technology of Mechanical Alloying", *Materials Science and Engineering*, A304-306, 151-158, Golden ve Grove City, USA ve Novosibirsk, Russia.
- Szwarc, H. ve Gasgnier M., (1998), "Low-Energy Mechanochemistry Formation of Silver and Copper Metals from Hemioxides", *Journal of Solid State Chemistry*, 136, 51-55, Orsay, France.
- Takacs, L., Soika, V. ve Balaz P., (2001), "The Effect of Mechanical Activation on Highly Exothermic Powder Mixtures", *Solid State Ionics*, 141-142, 641-647, Baltimore, USA ve Kosice, Slovakia.
- Urakaev, F.Kh. ve Boldyrev, V.V., (2000), "Mechanism and Kinetics of Mechanochemical Processes in Comminuting Devices", 1. Theory, *Powder Technology*, 107, 93-107, Novosibirsk, Russia.
- Vlack, L. H., (1972), *Malzeme Bilimine Giriş*, (Çev., R. H., Safoğlu), Matbaa Teknisyenleri Basımevi, Teşvikiye, İstanbul.
- Volkov, V.V. ve Myakishev, K.G., (1999), "Mechanochemical Reactions in The Chemistry of Boranes", *Inorganica Chimica Acta*, 289, 51-57, Novosibirsk, Russia.
- Welham, N. J., (1997), "Mechanical Activation of Formation of an Alumina-Titanium Trialuminide Composite", *Intermetallics*, 6, 363-368, Canberra, Australia.
- Welham, N. J., (1998), "Mechanical Activation of The Solid-State Reaction Between Al and TiO₂", *Materials Science and Engineering*, A255, 81-89, Canberra, Australia.

INTERNET KAYNAKLARI

- [1] www.ask.com
- [2] www.bilgikitabi.net
- [3] www.chem-biol-eng.northwestern.edu
- [4] www.ehp.niehs.nih.gov
- [5] www.elsevier.com
- [6] www.fbe.yildiz.edu.tr
- [7] www.geocities.com
- [8] www.sciencedirect.com
- [9] www.scirus.com
- [10] www.wikipedia.org
- [11] www.zamandayolculuk.com



EKLER

Ek 1 FeCl_3 ile liç işlemlerinde süzgeç kağıdında kalan metallerin (%) ağırlık değerleri



Ek 1 FeCl₃ ile liç işlemlerinde süzgeç kağıdında kalan metallerin (%) ağırlık değerleri

Çizelge Ek 1.1 FeCl₃ ile Liç İşleminde Molarite Değişimine Göre Süzgeç Kağıdında Kalan Metallerin (%) Ağırlık Değerleri

Liç Sıcaklığı=90 °C – 2 dk Ögütülmüş Numune							
Molarite (mol/l)	Mn	Pb	Zn	Cu	Fe	Na	K
0,2	0,4705	0,0148	0,0263	0,0343	65,20	1,18	0,95
0,4	0,3303	0,0106	0,0232	0,0332	64,91	0,82	0,63
0,6	0,3242	0,0102	0,0230	0,0328	64,88	0,81	0,58
0,8	0,3123	0,0085	0,0207	0,0320	64,79	0,33	0,35

Çizelge Ek 1.2 FeCl₃ ile Liç İşleminde Ögütme Süresinin Değişimine Göre Süzgeç Kağıdında Kalan Metallerin (%) Ağırlık Değerleri

Liç Sıcaklığı=90 °C – Liç Çözeltisi=0,8M							
Ögütme Süresi (dk)	Mn	Pb	Zn	Cu	Fe	Na	K
2	0,3123	0,0085	0,0207	0,0320	64,79	0,33	0,35
5	0,3101	0,0084	0,0195	0,0303	64,75	0,32	0,27
10	0,3081	0,0081	0,0188	0,0299	64,68	0,30	0,26
30	0,2808	0,0078	0,0175	0,0291	64,65	0,26	0,13
60						0,17	0,06

Çizelge Ek 1.3 FeCl₃ ile Liç İşleminde Sıcaklık Değişimine Göre Süzgeç Kağıdında Kalan Metallerin (%) Ağırlık Değerleri

Liç Çözeltisi=0,8M – 30 dk Ögütülmüş Numune							
Sıcaklık (° C)	Mn	Pb	Zn	Cu	Fe	Na	K
25	0,3442	0,0125	0,0228	0,0328	64,98	0,53	0,78
50	0,3234	0,0120	0,0220	0,0323	64,93	0,39	0,50
70	0,3110	0,0108	0,0211	0,0311	64,89	0,38	0,41
90	0,2808	0,0078	0,0175	0,0285	64,65	0,26	0,13

Çizelge Ek 1.4 FeCl₃ ile Liç İşleminde Sıcaklık Değişimine Göre Süzgeç Kağıdında Kalan Metallerin (%) Ağırlık Değerleri

Liç Çözeltisi=0,8M – 60 dk Öğütülmüş Numune		
Sıcaklık (°C)	Na	K
25	0,41	0,51
50	0,33	0,45
70	0,29	0,39
90	0,17	0,06

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	25.06.1981	
Doğum yeri	Eskişehir	
Lise	1995-1999	Hoca Ahmet Yesevi Süper Lisesi
Lisans	1999-2003	Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fak. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2003-2005	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı, Üretim Programı

