

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YERLİ KAYNAKLARDAN RAFİNE MAGNEZYUM
METAL İNGOT ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Müh. Yeliz DEMİRAY

Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÜRETİM METALURJİSİ VE TEKNOLOJİLERİ MÜHENDİSLİĞİ

OCAK 2008

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YERLİ KAYNAKLARDAN RAFİNE MAGNEZYUM
METAL İNGOT ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Müh. Yeliz DEMİRAY

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Aralık 2007

Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Ocak 2008

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Onuralp YÜCEL

Diğer Jüri Üyeleri Doç. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN (İ.T.Ü.)

Doç.Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ (İ.T.Ü.)

OCAK 2008

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen, her türlü desteği vererek çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında anlayış ve desteklerini gördüğüm öğretim görevlisi Doç. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e, Yrd. Doç. Dr. Cevat Bora DERİN'e, Araştırma Görevlisi Dr. Fahir ARISOYA'ya Araştırma Görevlisi Met. Müh. Murat ALKAN'a, Jeofizik Müh. Cem ÇOLAKOĞLU'na, Metalurji Yük. Müh. Ahmet ÇETİN'e, kimyasal analizleri büyük bir titizlik ve özveri ile gerçekleştiren Kim. Müh. İnci KOL'a, Kimyager Hakan MORCALI'ya ve Kimyager Bihter ZEYTUNCU'ya teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında benden manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Metalurji Yük. Müh. Kutluhan KURTOĞLU'na, Araştırma Görevlisi Met.Yük. Müh. Fırat EŞİT'e, Araştırma Görevlisi Met.Yük. Müh. Berk ALKAN'a, Araştırma Görevlisi Met. Müh. A. Umut SÖYLER'e ve Met. Müh. Alp Ersöz'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

105M071 no'lu proje kapsamında verdikleri destekten dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Eğitim yaşantım boyunca hiç bir maddi ve manevi fedakarlıktan kaçınmayarak, bana olan desteklerini esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim.

Ocak, 2008

Yeliz DEMİRAY

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Tarihçe	3
2.2. Magnezyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	4
2.3. Magnezyumun Kullanım Alanları	5
2.4. Dünya Magnezyum Üretimi ve Fiyatı	9
3. MAGNEZYUM HAMMADDELERİ	17
3.1. Magnezyumun Oluşumu, Hammadde ve Rezervleri	17
3.2. Türkiye'deki Hammaddeler	19
4. MAGNEZYUM ALAŞIMLARI	22
4.1. Magnezyum Alaşımlarının Kim. Kompozisyonları ve Mekanik Özellikleri	22
4.2. Magnezyum Alaşımlarının Diğer Malzemelere Göre Üstünlükleri	24
4.3. Magnezyum Alaşımlarının Geliştirilme Süreci	27
5. MAGNEZYUM ve ALAŞIMLARI İÇİN ERGİTME SİSTEMLERİ	30
5.1. Koruyucu Gaz Altında Ergitme	30
5.2. Koruyucu Örtü Tuzu (flaks) Altında Ergitme	31
5.3. Berilyum Elementi ile Ergitme	31
6. TEORİK İNCELEMELER	33
6.1. Standart Magnezyum Alaşımlarının Kimyasal Bileşimleri	33
6.2. Magnezyum Safılaştırma Sistemlerinin Kimyasal Temeli	33
6.3. Magnezyumdan Demir Gidermek için Yapılmış Çalışmalar	37
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
7.1. Kullanılan Hammaddeler	42
7.1.1. Kalsine Dolomit Üretimi	42
7.1.2. Kalsine Dolomitten Silikotermik Yöntemle Magnezyum Üretimi	44
7.1.3. Safılaştırma Deneplerinde Kullanılan Örtü Tuzları (flakslar)	46
7.1.4. Üretilen Magnezyumdan Deney Numunelerinin Hazırlanması	46
7.1.5. Alaşım Geliştirme Deneplerinde Kullanılan Hammaddeler	48
7.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar	49
7.2.1. Safılaştırma Denepleri için Kullanılan Alet ve Cihazlar	49

7.2.2. Alaşım Geliştirme Deneylerinde Kullanılan Alet ve Cihazlar	49
7.3. Deneylerin Yapılışı	50
7.3.1. Saflaştırma Deneylerinin Yapılışı	50
7.3.2. Alaşım Geliştirme Deneylerinin Yapılışı	52
7.3.3. Korozyon Testlerinin Yapılışı	53
8. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER	54
8.1. Flaks Miktarının Dros Magnezyumdan Demir Uzaklaştırmadaki Etkisi	54
8.2. Flaks Çeşidinin Magnezyum Rafinasyonuna Etkisi	55
8.3. Rafinasyon Süresinin Magnezyumdaki Demir İçeriğine Etkisi	58
8.4. İçerikteki Demir Miktarının, Magnezyumun Korozyon Hızına Etkisi	59
8.5. Korozyon Test Ürünlerinin Elektron Mikroskobu İncelemesi	61
8.6. Alaşım Geliştirme Deneyleri Sonuçları	62
9. GENEL SONUÇLAR	63
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	69

KISALTMALAR

K.D.	: Kalsine Dolomit
mbar	: Milibar
ađ.	: Ağırlıkça
dak.	: Dakika
o.l.a	: Okuma limiti altında
XRD	: X-ışınları difraktogramı

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1	Magnezyumun Fiziksel Özellikleri..... 4
Tablo 2.2.	2000-2006 Yılları Arasında Dünya Magnezyum Tüketim Alanları. 6
Tablo 2.3.	1995-2006 Yılları Arasında Dünya Magnezyum Üretiminin Ülkelere Dağılımı..... 11
Tablo 2.4.	2006 yılında ÇHC de Magnezyum Üretimi Yapan En Büyük On Firma..... 12
Tablo 2.5.	2000 Yılı İçin Dünya Birincil Magnezyum Üretim Kapasitesi..... 13
Tablo 2.6.	Dünya Magnezyum Üretim Kapasitesi..... 14
Tablo 3.1.	Magnezyum Mineralleri ve Kimyasal Bileşimleri..... 18
Tablo 3.2.	Eskişehir ve Konya manyezit Cevherlerinin Kimyasal Analizi..... 19
Tablo 3.3.	Türkiye Dolomit Yatakları ve Rezervleri..... 21
Tablo 4.1.	Magnezyum Alaşımlarını İsimlendirmede Kullanılan Kod Harfleri 22
Tablo 4.2.	En Çok Kullanılan Mg Alaşımlarının Kimyasal Kompozisyonu.... 23
Tablo 4.3 .	En çok Kullanılan Magnezyum Alaşımlarının Mekanik özellikleri. 23
Tablo 4.4.	Otomobil Endüstrisi İçin Magnezyum Ağırlık Azaltma Avantajları..... 24
Tablo 5.1.	Bazı Oksit Filmlerin Yoğunlukları..... 32
Tablo 6.1.	Yüksek Saflıktaki Magnezyum Alaşımlarının Maksimum Empürite Değerleri..... 33
Tablo 6.2.	Flaks kullanmanın avantajları ve dezavantajları..... 36
Tablo 6.3.	MgCl ₂ ve KCl ile demir giderme çalışmasında kullanılan flaksların kimyasal analizleri..... 39
Tablo 6.4.	B ₂ O ₃ ile demir giderme çalışmasında kullanılan flaksların kimyasal bileşimleri..... 40
Tablo 7.1.	Kütahya Yöresi Dolomiti Kimyasal Analizi..... 43
Tablo 7.2.	Kalsine dolomitin kimyasal analizi..... 43
Tablo 7.3.	Redüksiyon deneyinde kullanılan FeSi'un kimyasal bileşimi..... 44
Tablo 7.4.	Redüksiyon deneyinde kullanılan CaF ₂ 'nin kimyasal bileşimi..... 45
Tablo 7.5.	K.D. redüksiyonu sonucu elde edilen taç magnezyumun kimyasal analizi..... 46
Tablo 7.6 .	Kullanılan farklı flaksların ağırlıkça % bileşenleri..... 46
Tablo 7.7 .	Taç magnezyumun ergitilmesiyle elde edilen Raf 0.0 kodlu homojen magnezyum külçelerin kimyasal kompozisyonu..... 48
Tablo 7.8.	Raf 0.1 kodlu metalin kimyasal kompozisyonu..... 48
Tablo 7.9.	Alaşım geliştirme deneylerinde kullanılan Mg ve Al içerikleri..... 48
Tablo 7.10.	Kullanılan farklı flaksların ağırlıkça % bileşenleri..... 51
Tablo 7.11.	Dros magnezyum ile yapılan deneylerin genel koşulları..... 51
Tablo 7.12.	Raf 0.0 kodlu numuneler ile yapılan saflaştırma deneylerinin genel şartları..... 51
Tablo 7.13.	Koruyucu ortam olarak % 0.5 SF ₆ – kuru hava karışımı (0.3-0.5 l/dk), altında gerçekleştirilen alaşım deneyleri..... 52

Tablo 8.1.	Raf. 0.1 kodlu başlangıç numunesi ile yapılan deneyleri kimyasal analizleri.....	54
Tablo 8.2.	Dört farklı tip flaks ile yapılan saflaştırma deneylerinin kimyasal analiz sonuçları.....	55
Tablo 8.3.	01 ve 02 nolu flakslarla saflaştırılan magnezyumun MgO oranı.....	57
Tablo 8.4 .	18 ve 18-II nolu flakslarla saflaştırılan magnezyumun MgO oranı..	58
Tablo 8.5.	Saflaştırma deneyleri sonunda numunelerin demir içeriklerine bağlı olarak korozyon hızları.....	60

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1.	Magnezyum, alüminyum, titanyum ve çelik gibi yapısal metallerin ağırlık – mukavemet ilişkisinin kıyaslanması..... 5
Şekil 2.2.	2000 yılı magnezyum metali kullanım alanları..... 7
Şekil 2.3.	2006 yılı magnezyum metali kullanım alanları..... 7
Şekil 2.4.	2006 Yılında Dünya Magnezyum Üretiminin Ülkelere Göre Dağılımı..... 12
Şekil 2.5.	1992-2001 Dünya Magnezyum Fiyatları..... 14
Şekil 2.6.	Ocak 2003–Nisan 2004 Dünya Magnezyum Fiyatları..... 15
Şekil 2.7.	Ocak 2007–Aralık 2007 Arasında Dünya Magnezyum Fiyatlarının Değişimi..... 15
Şekil 2.8.	Türkiye'nin, son yıllardaki magnezyum ithalat miktarı ve değeri..... 16
Şekil 3.1.	Magnezyum taşıyan malzemeler ve magnezyum içeriklerini kıyaslaması..... 20
Şekil 4.1.	BMW otomobillerde kullanılmaya başlanan yüksek basınçlı dökümle üretilmiş alüminyum-magnezyum hibrid su soğutmalı motor bloğu..... 25
Şekil 4.1 (a)	Motor bloğu: AlSi17Cu4Mg hiperötektik alüminyum alaşımı... 25
Şekil 4.1 (b)	(Blok ceket: MgAl6Sr6 magnezyum alaşımı..... 25
Şekil 4.2.	Magnezyum levhadan üretilmiş otomobil parçaları..... 25
Şekil 6.1.	Klorür elektropotansiyel serisi..... 34
Şekil 6.2.	Florür elektropotansiyel serisi..... 35
Şekil 6.3.	Oksit elektropotansiyel serisi..... 36
Şekil 6.4.	Magnezyum- demir ikili denge diyagramı..... 38
Şekil 7.1.	İlk grup deneysel çalışma ayrıntılı akış şeması..... 41
Şekil 7.2.	Kalsinasyon fırını şematik gösterimi..... 42
Şekil 7.3 (a)	Dolomit cevherinin XRD grafiği..... 43
Şekil 7.3 (b)	Kalsine dolomitin XRD grafiği..... 43
Şekil 7.4.	Öğütülmüş kalsine dolomit tane boyut dağılım grafiği..... 44
Şekil 7.5.	Redüksiyon fırını..... 45
Şekli 7.6.	Taç magnezyumların homojen hale getirildiği pota ve fırın sistemi şematik gösterimi..... 47
Şekil 7.7 (a)	Taç magnezyumların ergitildiği dökme demir potalar..... 47
Şekil 7.7 (b)	Taç magnezyumlar pota içerisinde ergitilirken..... 47
Şekil 7.7 (c)	Ergitilen magnezyumun dökümü..... 47
Şekil 7.8.	Taç magnezyumdan elde edilen Raf 0.0 kodlu ingotlar..... 48
Şekil 7.9.	Saflaştırma deneyleri için kullanılan fırının şematik gösterimi... 49
Şekil 7.10.	Alaşım geliştirme deneyleri için kullanılan fırının şematik gösterimi..... 50
Şekil 7.11.	Korozyon testlerinin yapıldığı düzeneğin şematik gösterimi..... 53

Şekil 8.1.	15 dakikalık ergitme deneyleri ile saflaştırılan magnezyumdaki, demir içeriği değişimi.....	56
Şekil 8.2	30 dakikalık ergitme deneyleri ile saflaştırılan magnezyumdaki, demir içeriği değişimi.....	56
Şekil 8.3.	45 dakikalık ergitme deneyleri ile saflaştırılan magnezyumdaki, demir içeriği değişimi.....	57
Şekil 8.4.	Süreye bağlı olarak magnezyumdaki demir içeriğinin değişimi.	59
Şekil 8.5.	Raf 1 ve Raf 2 serisi numunelerinin % Fe oranı ve korozyon hızları arasındaki ilişki.....	60
Şekil 8.6.	Raf 1, 2, 3 ve 4 serisi numunelerinin demir içeriğine bağlı olarak değişen korozyon hızları.....	61
Şekil 8.7.	Raf. 3.1 nolu numunenin korozyon testinden önceki EDS mikrografı.....	61
Şekil 8.8 .	Raf. 3.1 nolu numunenin korozyon testinden sonraki EDS mikrografı.....	62
Şekil 8.9.	Alüminyumca zengin parçacığı ($Mg_{17}Al_{12}$) ve süreksiz çökeltme morfolojisini gösteren EDS mikrografı	62

SEMBOL LİSTESİ

ΔG	: Oluşum Serbest Enerjisi
P	: Basınç
T	: Sıcaklık

YERLİ KAYNAKLARDAN RAFİNE MAGNEZYUM METAL İNGOT ÜRETİMİ

ÖZET

Magnezyum metali, ağır sanayii ve modern teknolojinin gelişmesiyle birlikte daha fazla önem kazanmakta, tüketimi sürekli artış göstermektedir. Hafif ve mukavemetli olması nedeniyle uçak, roket, mermi ve otomotiv sanayinde, çelikten kükürt uzaklaştırılmasında Al-Mg benzeri özel alaşımların ve bazı nadir metallerin üretiminde kullanılan magnezyum günümüz teknolojisi için önemli bir metaldir. Özellikle 1980'den sonra otomotiv, uzay ve uçak endüstrilerine yönelik, korozyona dayanıklı, mukavemet ve diğer fiziksel özellikleri iyileştirilmiş alaşımlar geliştirmek için AR-GE çalışmaları yoğunlaşmıştır. Bu alaşımların hazırlanmasında saf metaller kullanıldığı için magnezyum saflaştırma yöntemleri önem kazanmış ve araştırılan konular arasına girmiştir.

Bu çalışmada, kalsine dolomitten vakumda metalotermik prosesle üretilmiş taç (crown) magnezyumun ergitilmesi ve rafine edilmesine etki eden parametreler araştırılmıştır. Dört farklı örtü tuzu (flaks), süre ve örtü tuzu miktarları değişken olarak seçilmiş ve bu değişkenlerin uygun kombinasyonları ile taç magnezyumun demir içeriğinin, alaşım standartlarında belirtilen empürite değerlerinin altına indirilmesi amaçlanmıştır.

Taç magnezyumun homojenleştirilmesiyle elde edilen magnezyum ingotlar (% 0,08 Fe, % 0,0056 Ca, % 0,0254 Si, % 0,0094 Na, %0,0031 K, %0,013 Mn), 15, 30, 45 dakika sürelerince, 690 (± 5) °C sıcaklıkta, çeşitli örtü tuzlarıyla, ergitilip çelik kalıba dökülmüştür. Ürünler, kimyasal bileşim, ve korozyon direnci açısından incelenmiştir.

Farklı süre ve örtü tuzu bileşimlerinin magnezyum saflaştırılmasına etkilerinin incelendiği deneylerde; artan süreyle birlikte magnezyum içeriğindeki demirin azaldığı belirlenmiştir. Kullanılan örtü tuzlarının tümü ile magnezyumdaki demir oranı, alaşım standartlarında belirtilen demir oranının altına indirilebilmiştir. % 10 B₂O₃ içeren, örtü tuzlarının kullanıldığı deneylerde, içerikteki demir oranı daha belirgin olarak azalmış ve % 0,080 oranından % 0,0027 oranına düşmüştür. Azalan demir miktarı ile magnezyumun korozyona uğrama hızının da azaldığı belirlenmiştir. En düşük korozyon hızı 0,235 mg/cm²/gün olarak ölçülmüştür.

REFINED MAGNESIUM METAL INGOT PRODUCTION OF DOMESTIC RESOURCE

SUMMARY

Related to the developments in industry and modern technology, Mg metal becomes more significant and the consumption of it is continuously increasing. Magnesium is a light weight material and it finds a wide variety of applications such as aircraft, rockets, and automobile industry, the desulphurisation of steel, the production of Al-Mg alloys, production of some metals. After 1980's, intensive research projects, especially related with space and aircraft industry, are being run to improve new magnesium alloys which have improved corrosion resistance, physical properties. To prepare these alloys, very pure metals are being used. Magnesium purification systems are raised for discussion related with pure magnesium demands.

In this study, the parameters effecting the smelting and refining of crown magnesium produced by metalothermic reduction of calcined dolomite are investigated. In the experiments for refining magnesium, the fluxes type and time were taken as variables. During the experiments, appropriate combination of these parameters are selected in order to obtain the iron amount in magnesium below the iron amount in standardized magnesium alloys.

The magnesium ingots, (% 0,08 Fe, % 0,0056 Ca, % 0,0254 Si, % 0,0094 Na, %0,0031 K, %0,013 Mn) which are gained after homogenization of crown magnesium, were melted with various fluxes at temperature 690 (± 5) °C and then taken into steel crucible. The final products were examined for their chemical composition, and corrosion resistance.

In the experiments which the effect of time and flux type were investigated, It is observed that with increasing time, the amount of iron in the magnesium is decreasing. All used fluxes are satisfactory to reduce the iron content below the standardized magnesium alloys' iron content. In experiments with the fluxes which are containing B₂O₃, the concentration of iron was decreased from %0,080 to 0,0027. It is also observed that with decreasing amount of iron, the corrosion rate of magnesium metal is decreasing. The minimum corrosion rate was measured as 0,235 mg/cm²/day.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Magnezyum metali, ağır sanayii ve modern teknolojinin gelişmesiyle birlikte daha fazla önem kazanmakta, tüketimi sürekli artış göstermektedir. Hafif ve mukavemetli olması nedeniyle uçak, roket, mermi ve otomotiv sanayinde, çelikten kükürt uzaklaştırılmasında, sfero dökme demirde, Al-Mg benzeri özel alaşımlar üretiminde, çelik yapıların, gemilerin, petrol ve gaz boru hatlarının korozyondan korunmasında anot olarak, havai fişek üretiminde, bor, hafniyum, titanyum, zirkonyum ve uranyum gibi metallerin üretiminde kullanılan magnezyum günümüz teknolojisi için önemli bir metaldir. Ayrıca 1980'den sonra geliştirilen korozyona dayanıklı alaşımlar bilgisayar bileşenlerinde, cep telefonlarında, bavul iskeletlerinde, tenis racketlerinde geniş çapta kullanım alanı bulmaktadır. Dünyada magnezyum metal üretimi 2001 yılında 530.000 ton iken 2007 yılı sonunda kurulu kapasite 1.009.000 ton olmuştur. Önemli üretici ülkeler; Çin, Kanada, ABD, Ukrayna ve Rusya'dır. Magnezyum metal üretiminde dolomit, manyezit, karnalit ya da deniz suyu gibi hammaddeler kullanılmaktadır. Üretim Elektrolitik veya Metalotermik yöntemlerle yapılmaktadır. Elektrolitik yöntemle kitle halinde üretim yapılabilmektedir ve halen Dow, Magnola, Dead Sea, AM, IG Farben üretim proseslerinde hammadde olarak MgO, deniz suyu, karnalit gibi hammaddeler klorlanarak elektroliz hücrelerinde magnezyum üretilmektedir. Bu yöntemlerin en büyük dezavantajları yüksek elektrik enerjisi tüketimi ve yüksek miktarda klor gazı açığa çıkmasıdır. Kalsine dolomitin hammadde, ferrosilisyumun redükleyici olarak kullanıldığı metalotermik yöntemler hem sabit retortlarda (Pidgeon Prosesi), hem de elektrik ark fırını destekli olarak (Magnetherm Prosesi) gerçekleştirilebilmektedir. Ülkemizde 16 milyar tona yakın dolomit, 110 milyon ton da manyezit rezervi bulunmasına rağmen Mg metali üreten tesis mevcut değildir. Bununla birlikte ülkemizin son yıllardaki yıllık Mg ithalatı 4000-6000 ton arasında değişmektedir. Çoğunlukla ithal edilen külçeler toz haline getirildikten sonra ya demir-çelik sektörünün kullanımına sunulmakta ya da ihraç edilmektedir.

Magnezyum alaşım halinde de çokça kullanılmakta ve piyasaya ingot halinde sunulmaktadır. Özellikle otomotiv, uzay ve uçak endüstrisinde son ürün bu ingotlar üzerinden elde edilmektedir. Bu alaşımların hazırlanmasında saf metaller kullanılmakta ve özel ergitme yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. 2000-2007 yılları arasında yapılan magnezyum konulu konferansların ağırlık noktasını alaşım geliştirme konuları oluşturmuştur. Özellikle otomobil endüstrine yönelik alaşımların korozyon direncinin, mukavemet ve diğer fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla bilinen alaşımların özelliklerinin iyileştirilmesi ve yeni alaşımların geliştirilmesi konusunda yoğun araştırma faaliyetleri gerçekleştirilmekte, Çin, Almanya, İsrail, ABD, Kanada, Avustralya ve Ukrayna gibi ülkelerde kısa, orta ve uzun vadede çalışmalar yapılmaktadır. Çalışma konuları alaşım elementlerinin etkisi üzerinde yoğunlaşmakla birlikte ergitme sistemlerinin dizaynı ve koruyucu gazların cins ve konsantrasyonları dahil olmak üzere birçok konu (curuflaştırıcılar, döküm yöntemleri, kompozitler ve geri dönüşüm) araştırma konularının temel noktalarını oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, kalsine dolomitten vakumda metalotermik prosesle üretilmiş ta (crown) magnezyumun ergitilmesine ve rafinasyonuna etki eden parametreler araştırılmıştır. Dört farklı örtü tuzu (flaks), süre ve örtü tuzu miktarları değişken olarak seçilmiş ve bu değişkenlerin uygun kombinasyonları ile ta magnezyumun demir içeriğinin, alaşım standartlarında belirtilen empürite değerlerinin altına indirilmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Tarihçe

1808 yılında Sir Humpry Davy magnezyum oksitin daha önce bilinmeyen bir metal ait olduğunu keşfetmiş ve nemli magnezyum ve cıva oksit pastasından düşük bir saflıkta az bir miktar magnezyum üretmeyi başarmıştır. Antoine Bussy ise 1828 yılında magnezyumla ilgili araştırma yapmak için destek bulunca magnezyum klorürü potasyum buharı ile reaksiyona sokarak ergitmiş ve daha saf ve daha fazla miktarda magnezyum üretebilmiştir. Michael Faraday 1833 yılında magnezyum klorürden, elektroliz yöntemiyle sıvı Mg ve Cl gazı elde etmiştir. Alman Robert Bunsen'in 1852 yılında günümüz elektrolitik magnezyum üretiminin atası olan laboratuvar tipi bir elektroliz hücresi geliştirmiştir. Bu yöntem, 1886 yılında Almanya'da Griesheim Elektron tarafından kurulan ilk ticari magnezyum fabrikası için önyak olmuştur. I. G. Farbenindustrie tarafından susuz magnezyum üretim prosesi bu sisteme eklenmiş ve üretime devam edilmiştir.

Magnezyumun termik olarak üretimi İkinci dünya savaşı yıllarında Amati-Ravelli prosesinin geliştirilmesiyle başlamıştır. Bu proses, ferrosilisyum ile dolomit redüklenmesi prensibine dayanan içten ısıtılmalı vakum fırınlarında gerçekleşmektedir. Aynı yıllarda Avusturya'da karbon ile magnezyanın redüklenmesi esasına dayanan Hansgirg metodu bulunmuştur. Kanada'da ise Dr. Pidgeon tarafından dıştan ısıtılmalı vakum retortlarında ferrosilisyum ile dolomit redüklenerek magnezyum üretilmiştir. 1940 yılında Lyloyd Montgomery Pidgeon önderliğinde Kanada'da, temeli dolomitin vakum altında ferrosilisyum ile redüksiyonu konulu Alman patentlerine dayanan endüstriyel çapta bir fabrika kurulmuştur.

1963'te ise Pechiney-Ugine Kuhlman tarafından ferrosilisyumun redükleyici olarak kullanıldığı ve elektrik ark fırınında alümina mevcudiyetinde sıvı curuf oluşturularak gerçekleştirilen Magnatherm prosesi geliştirilmiştir [1].

2.2 Magnezyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

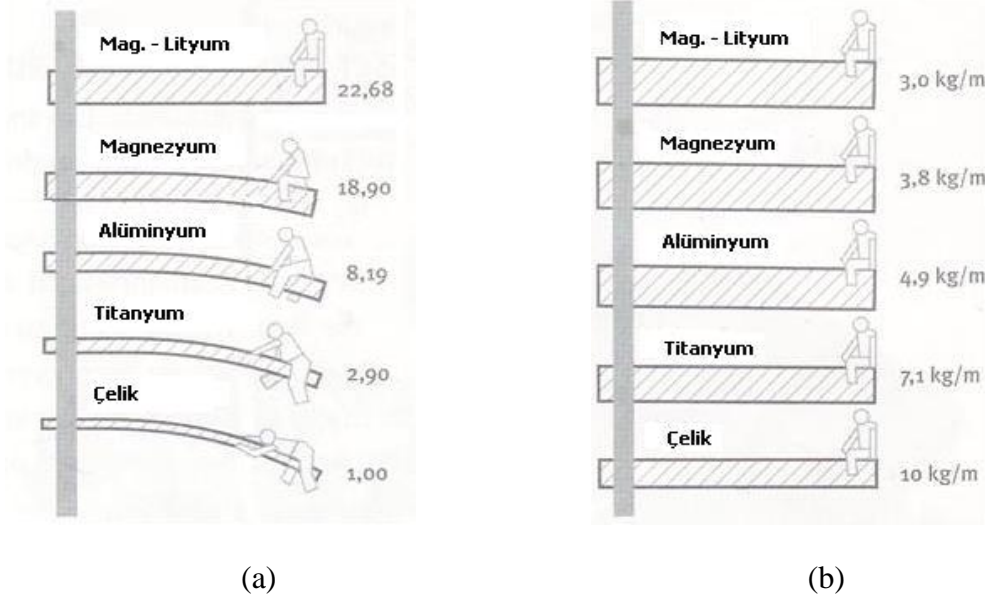
Gümüş – beyaz renkli, Mg sembolü ile gösterilen magnezyum, en hafif metalik mühendislik malzemesi olarak bilinmektedir. Yeryüzünde en sık rastlanan sekizinci element olmakla beraber, özgül ağırlığı alüminyumun % 64, demirin % 23’ü kadardır. Özgül ağırlığı 1.74 g/cm^3 , ergime sıcaklığı $651 \text{ }^\circ\text{C}$ ve buharlaşma sıcaklığı $1107 \text{ }^\circ\text{C}$ ’dir. Döküm magnezyumun çekme gerilmesi $9.652 \times 10^7 \text{ Pa}$ ’dır. Haddelenmiş metalin çekme gerilmesi $1.72 \times 10^8 \text{ Pa}$ ve yüzde uzaması % 4’dür. Dövülmüş magnezyumda mukavemet daha da artar. Magnezyumun sıkı paketlenmiş hegzagonal yapısı soğuk haddelenmesini zorlaştırır. Ayrıca dar plastik deformasyon aralığından dolayı dövme işlemi dikkatli yapılmalıdır. Genellikle sıcak işlem uygulanır ve $320 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de diğer metallere göre daha iyi derin çekme işlemi uygulanabilmektedir. Metaller arasında plastik şekil verme işlemlerinin en kolay uygulandığı metaldir. Isı iletimi alüminyumun yarısı kadardır. Elektrolitik magnezyum % 99.8 saf iken ferrosilisyum ile üretiminde % 99.95 safiyete ulaşılabilir. Magnezyumun fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir [1,2].

Tablo 2.1 : Magnezyumun fiziksel özellikleri [2]

Atom No.	12
Atom Ağırlığı	24,31 g
Renk	Gümüş grisi
Yoğunluk	$1,738 \text{ g.cm}^{-3}$ $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de $1,58 \text{ g.cm}^{-3}$ $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de (l)
Ergime Noktası (Terg)	$650 \text{ }^\circ\text{C}$
Buharlaşma Noktası (Tbuh)	$1107 \text{ }^\circ\text{C}$
Sertlik (500 kg yük, 10 mm’lik bilya)	2,0 Mohs (30 Brinel)
Kristal Yapısı	Hegzagonal sıkı paket
Yanma Isısı	25020 kJ.kg^{-1}
Alev Sıcaklığı	$\sim 2880 \text{ }^\circ\text{C}$
Ergime Isısı	368 kJ.kg^{-1}
Buharlaşma Isısı	5272 kJ.kg^{-1}
Özgül Isı	$1025 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de
Buhar Basıncı	20 Pa $527 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de (s) 360 Pa $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de (l) 1400 Pa $727 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de
Valans Durumu	Mg^{2+}

Magnezyumun alüminyum, titanyum ve çelik gibi yapısal metallerle ağırlık – mukavemet ilişkisi şematik olarak Şekil 2.1 gösterilmiştir. Soldaki şekil (a) aynı ağırlık ve uzunluğa sahip kirişlerin, aynı yük altında, maruz kaldıkları eğilmeleri ifade etmektedir. Görüldüğü

gibi, magnezyumun çeliğe oranla 18.90 kat daha mukavimdir. Sağdaki şekilde (b) ise aynı mukavemete ve uzunluğa sahip kirişler kıyaslanmaktadır. Çeliğin metresi 10 kg iken magnezyumun metresi sadece 3.8 kg ağırlığındadır [3].



Şekil 2.1: Magnezyum, alüminyum, titanyum ve çelik gibi yapısal metallerin ağırlık – mukavemet ilişkisinin kıyaslanması [3].

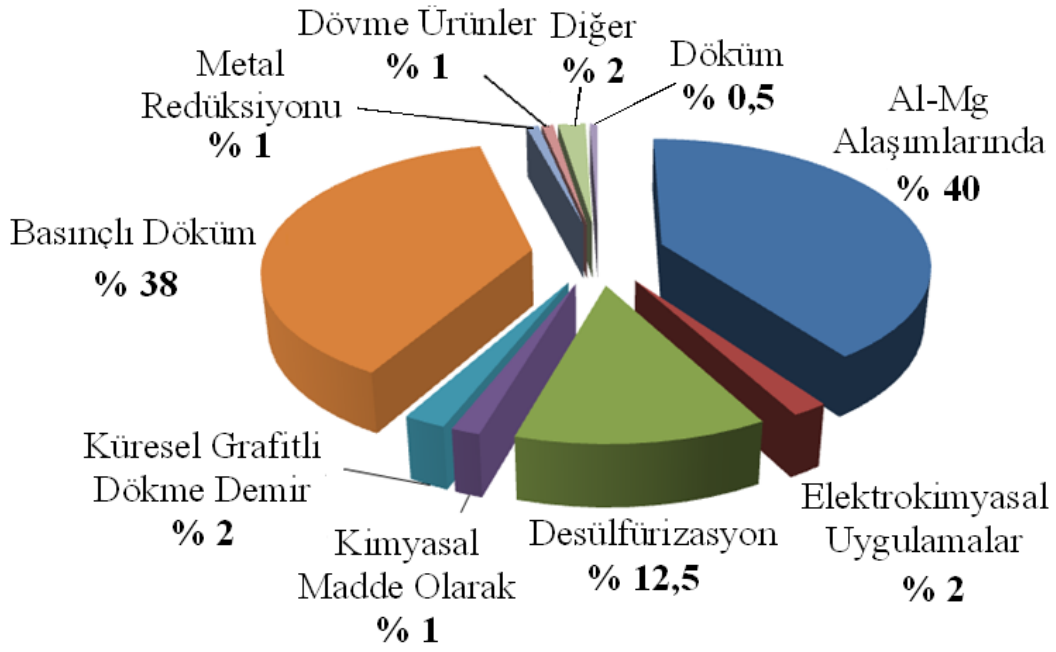
Magnezyum, ağırlığın az olmasının gerektiği durumlarda en iyi seçeneklerden birisidir. Ancak tek başına kullanılamamaktadır. Alüminyum ile hafif alaşımları yapılırken, lityum ile de süper hafif alaşımları bulunmaktadır. Oldukça düşük miktarlarda element ilavesi bile fiziksel özelliklerini geliştirir. % 0,6 zirkonyum ilavesi düzgün tane yapısı, uzama, mukavemet, haddeleme özelliklerini artırır ve döküm özelliğini geliştirir [4].

2.3 Magnezyumun Kullanım Alanları

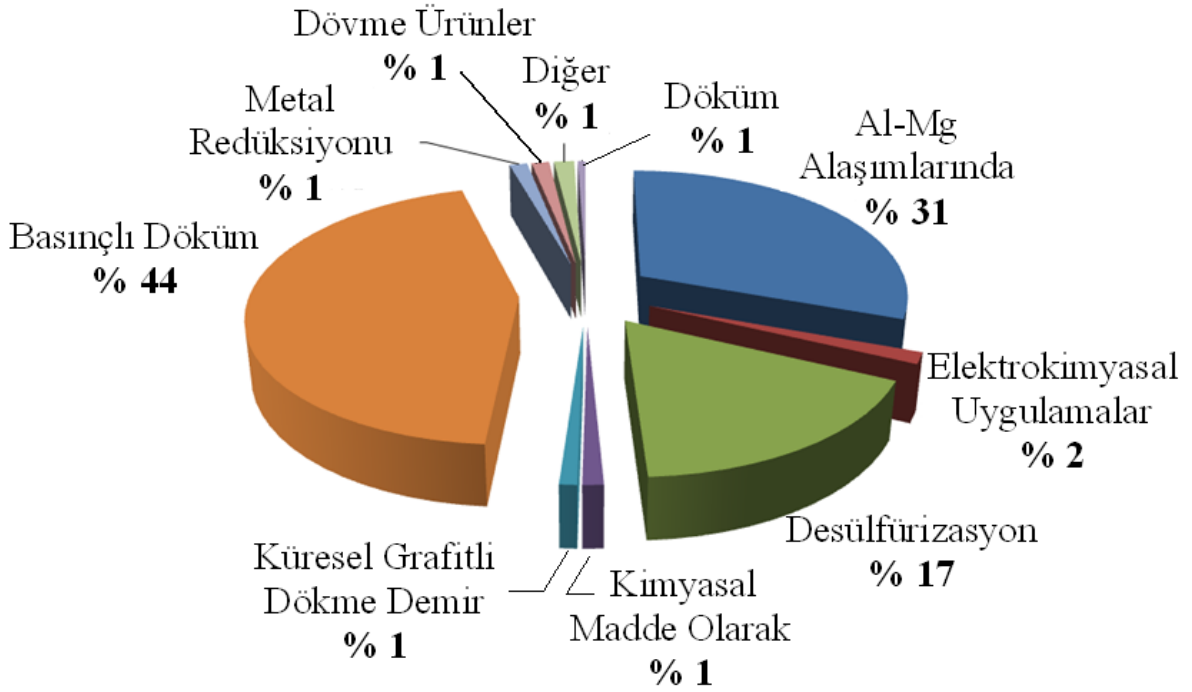
Magnezyum, hafif ve mukavemetli olması nedeniyle uçak, roket, mermi ve otomotiv sanayinde, çelikten kükürt uzaklaştırılmasında, sfere dökme demirde, Al-Mg benzeri özel alaşımlar üretiminde, çelik yapıların, gemilerin, petrol ve gaz boru hatlarının korozyondan korunmasında anot olarak, havai fişek üretiminde, bor, hafniyum, titanyum, zirkonyum ve uranyum gibi metallerin üretiminde kullanılmaktadır. Şekil 2.2 ve Şekil 2.3’de 2000 ve 2007 yıllarındaki kullanım alanları dağılım oranları gösterilmiştir. Son yıllarda basınçlı döküm yöntemi ile şekillendirilmiş Mg ürünlerin kullanımının artmasıyla basınçlı döküm oranı, Al alaşımlandırma oranını geçmiştir. Tablo 2.2’de magnezyumun kullanım alanlarının yıllara göre dağılımları gösterilmiştir.

Tablo 2.2: 2000-2006 Yılları Arasında Dünya Magnezyum Tüketim Alanları (ton) [5].

Kullanım Alanı	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Al-Mg Alaşımlarında	165.100	142.810	145.610	137.000	162.000	165.000	172.000
Basınçlı Döküm	154.700	150.000	167.800	179.000	231.000	223.000	250.000
Desülfürizasyon	51.600	41.940	57.385	75.000	80.000	89.000	97.000
Elektrokimyasal Uygulamalar	7.500	7.500	5.180	6.000	7.500	8.000	8.000
Kimyasal Madde Olarak	6.000	6.000	4.790	5.000	5.000	6.000	6.000
Metal Redüksiyonu	3.600	3.400	1.000	2.000	6.000	7.000	7.000
Döküm	2.200	–	1.860	2.000	2.500	2.100	3.000
Dövme Ürünler	3.400	3.200	3.100	8.000	7.500	7.000	7.000
Küresel Grafitli Dökme Demir	8.800	8.400	3.000	5.000	5.000	5.000	5.000
Diğer	8.000	10.400	9.330	9.000	7.500	8.000	8.000
Toplam	410.900	373.650	399.055	428.000	514.000	520.600	563.000



Şekil 2.2 : 2000 yılı magnezyum metali kullanım alanları [5].



Şekil 2.3: 2006 yılı magnezyum metali kullanım alanları [5].

Alüminyum Alaşımlandırma: Magnezyumun alüminyum alaşımlarında kullanımı oldukça genişdir. Alüminyum-magnezyum alaşımları yüksek tokluk, tuzlu su korozyonuna yüksek direnç ve arzu edilir düşük sıcaklık özellikleri gösterir. Magnezyum, alüminyum

alaşımlandırma için genellikle 1-25 kg'lık ingotlar ya da 250-300 kg'lık külçeler halinde üretildikten sonra son işlem için kullanılır [6].

Demir-Çelik Endüstrisinde: Magnezyum için büyümekte olan bir diğer pazar ise desülfürizasyondur. Kükürdün, çeliklerin özelliklerini olumsuz etkilemesi ve çelik pazarının daha düşük kükürt oranları talep etmesi sonucu çelik üreticileri kalitelerini artırmak zorunluluğu içine girmişlerdir. Magnezyumun kükürde olan afinitesi nedeni ile sıvı ham demir içine katıldığı zaman kükürt oranlarını etkin olarak düşürmektedir [7,8].

Kimyasal Uygulamalar: Magnezyumun kimyasal madde olarak da kullanım alanı bulunmaktadır. Kroll prosesinde titanyum ve zirkonyum üretmek için ayıraç, uranyum üretiminde uranyum florür için redükleyici madde olarak kullanılmaktadır. Kroll prosesinde ortaya çıkan magnezyum klorür, elektroliz edilerek magnezyum ve klorür elde edilir. 1 ton titanyum için gerekli magnezyum miktarı 0.1 tondur. Ayrıca berilyum ve hafniyum üretimleri için de bir kimyasal katkı maddesidir [6].

Magnezyum Tozları: Piroteknik alanda ve patlayıcılarda geniş ölçüde kullanılmaları sebebiyle II. Dünya Savaşı yıllarında magnezyum tozları, önem kazanmıştır. Günümüzde, Grignard ile farmasötik ve parfüm kimyasalları için etil magnezyum klorür gibi organometalik halojenürlerin sentezinde, berilyum üretiminde, fotoflaş ve işaret fişeklerinde ışık kaynağı olarak, demir-çeliklerin özelliklerinin iyileştirilmesinde, demirden kükürt giderme işlemlerinde ve elektrik kaynağında elektrod flaksı olarak kullanım alanı vardır. Hemen hemen kullanılan tüm magnezyum tozları saf Mg olmasına rağmen foto flaş bombalarında ve ergimiş metalden sülfür giderme işleminde % 50 Al içeren Mg-Al alaşımları da kullanılmaktadır [6].

Diğer: Magnezyum, elektronegatif karakteri sebebiyle sıcak su tanklarında harcanan anot olarak da kullanılmaktadır. Avrupa'nın içme suyu içerisindeki Al miktarını sıkı denetim altına almaya başlamasının da bu uygulamanın artmasında payı vardır. Ayrıca Mg pilleri düşük ağırlıklı yüksek enerji kaynağı olduğu için askeri alanda kullanılmaktadır [6].

2.4. Dünya Magnezyum Üretimi ve Fiyatı

1980'lerden günümüze magnezyum arz ve talebi önemli ölçüde artmıştır. Magnezyumun gelecek yıllar için pazar tahminlerinde üretiminin daha da artacağı beklenmektedir. Özellikle otomotiv, uçak, elektronik ve bilişim sektörlerinin talepleri bu arzın artmasında önemli rol oynamaktadır [9].

Birincil magnezyum üretimi 1995 yılında 372000 t, 2000 yılında 479000 t ve 2005 yılında 669000 t, 2007 yılında 755000 t olarak gerçekleşmiştir [9].

Dünya magnezyum üretiminin ülkelere göre dağılımı Tablo 2.3.'de görülmektedir. Özellikle 1985'den bu yana her yıl üretim kapasitesini artıran Çin, 2000 yılında dünya üretiminin % 40.7 sini karşılarken, 2005 yılında % 72.8 ini gerçekleştirmiştir. 2006 yılı için üretim miktarının ülkelere göre dağılımı Şekil 2.4 de gösterilmiştir. Bu durum değişimi 2007 yılında da Çin Halk Cumhuriyeti (ÇHC) lehine artarak devam etmiştir ve dünya üretimindeki payı % 82.8 e artmıştır [9].

Çin de en çok üretimi yapan ilk on tesisin ismi Tablo 2.4 de verilmiştir [10]. 2007 yılında 625000 ton magnezyum metali üretilen ÇHC de bu alanda çalışan irili ufaklı olmak üzere 500'den fazla tesis olduğu tahmin edilmektedir. Üretim hızındaki artışı kapasite artırımını da desteklemektedir [9].

2000 yılı için dünyada mevcut tesislerdeki üretim kapasiteleri, kullandıkları hammadde ve prosesleri içerecek şekilde Tablo 2.5'de verilmiştir. Mevcut kapasite miktarlarında, elektrolitik yöntem kullanımı azalırken silikotermik proses özellikle ÇHC deki yeni yatırımlarda tercih edildiğinden artan orana sahip olmaktadır [11].

Bu değişimin ayrıntıları 1999 ve 2004 yılları için Tablo 2.6 da verilmiştir. Görüldüğü gibi 1999 yılında silikotermik prosesin toplam kapasitedeki payı % 50.8 iken 2004 yılında bu değer % 80.9 artmıştır. 2007 yılı metal üretim rakamları da silikotermik prosesin toplam üretim içinde % 84 paya sahip olduğunu göstermektedir [9].

1992-2001 yılları arasındaki magnezyum fiyatlarındaki dalgalanmalar Şekil 2.5 de görülmektedir. Şekil 2.6 da Ocak 2003 ile Nisan 2004 tarihleri arasındaki fiyat değişimi

gösterilmektedir. 1 ton % 99.8 safiyetteki magnezyum metali Ocak 2001 de 2000 ABD \$ dan alıcı bulurken bu değer 2007 yılı ocak ayında aynı seviyede gerçekleşmiştir [12].

Dünya magnezyum fiyatları 2007 yılın içinde yaklaşık iki kat artmıştır (Şekil 2.7). Aralık 2007 magnezyum birim fiyatı 4000 \$/ton (FOB Xingang) civarında olmuştur ve halen arz sıkıntısı mevcuttur. ÇHC 1 Ocak 2008'den itibaren saf magnezyum ve magnezyum alaşımlarına % 10'luk bir ihracat vergisi uygulamaya başlamıştır [9].

Çin'deki magnezyum üretiminin son 10 yıl içinde hızla artması fiyatları düşürmüş ve bu durum Avrupa'da Norsk Hydro ve Pechiney'in piyasadan çekilmeye sonuçlanmıştır. Benzer şekilde Dow Chemical ve Northwest Alloys unda fabrikalarını kapatmaları ve son birkaç yıldır dünya magnezyum tüketiminin artması arz sıkıntısını arttırmış ve buna bağlı olarak fiyatlar da artmıştır [9].

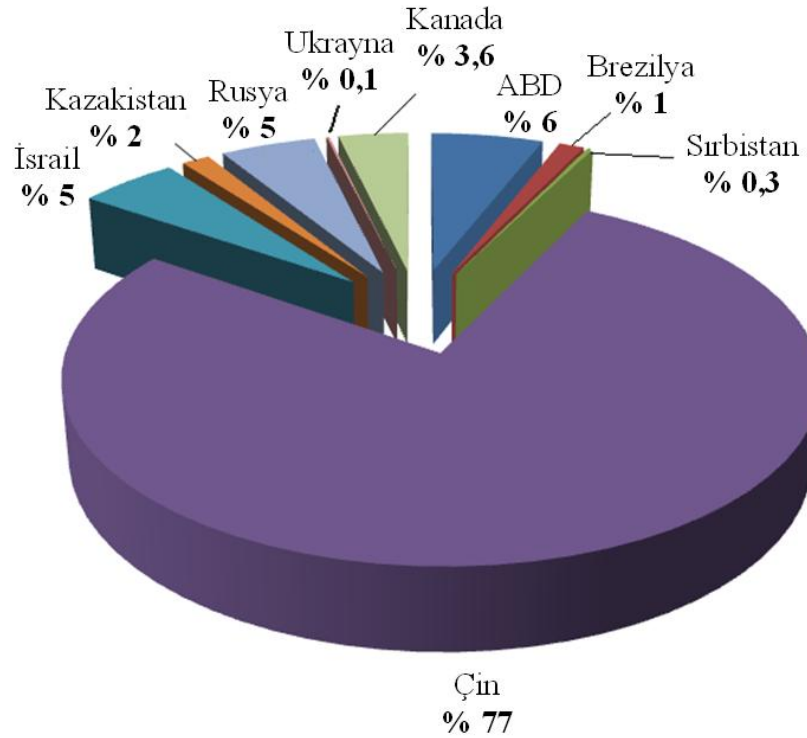
Türkiye 2000 - 2007 yılları arasındaki yıllık magnezyum ithalat ve değerleri Şekil 2.8 de verilmiştir Görüldüğü gibi 2003 yılında 2993 t, 2005 yılında 8415 t, 2007 yılında ise 7268 t magnezyum ithal edilmiştir. Bunun parasal karşılıkları da sırasıyla 4.6, 16.5, 17.2 milyon ABD \$ ı olmuştur [13].

Tablo 2.3: 1995-2006 Yılları Arasında Dünya Magnezyum Üretiminin Ülkelere Dağılımı (x1000 t) [9]

Ülke	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
ABD	142	143	140	117	85	74	43	35	43	43	40	40
Brezilya	10	11	9	9	7	9	9	7	6	11	9	9
Kanada	42	52	54	57	54	55	65	86	50	55	45	25
Çin H. C.	60	56	92	120	157	195	195	232	354	438	487	525
Fransa	10	11	16	15	17	17	7	0	0	0	0	0
İsrail	-	-	7	25	25	2	30	34	30	33	35	35
Kazakistan	12	12	15	15	15	10	10	10	14	14	10	10
Norveç	35	38	52	49	52	50	35	10	0	0	0	0
Rusya	51	51	51	53	56	40	50	52	45	45	40	34
Ukrayna	8	13	7	6	6	2	2	0	0	0	1	1
Sırbistan	1	2	3	3	1	2	2	2	2	4	2	2
Hindistan	1	1	1	1,5	1	0,5	0,5	0	0	0	0	0
Toplam	372	390	447	470,5	476	479	448	468	554	643	669	678

Tablo 2.4: 2006 yılında ÇHC de Magnezyum Üretimi Yapan En Büyük On Firma [10]

Sıra	Firma İsmi	Üretim (t)
1	Taiyuan Tongxiang Magnesium Industry Co.,Ltd.	83000
2	Taiyuan Yiwei Magnesium Industry Co.,Ltd.	45000
3	Shanxi Wenxi Yinguang Magnesium Industry Co., Ltd.	41800
4	Ningxia Huiye Magnesium Industry Co., Ltd.	33500
5	Ningxia Huayuan Metallurgy Industry Co., Ltd.	22000
6	Shanxi Golden Trust Yiwei Magnesium Industry Co., Ltd.	15100
7	Shanxi Wanke Jinrun Magnesium Product Co., Ltd.	14700
8	Shanxi Xiaoyi Dongyi Coal-Power-Aluminum Group Co., Ltd.	14000
9	Shanxi Wenxi Hongfu Magnesium Industry Co., Ltd.	12000
10	Shanxi Qizhen Magnesium Industry Co., Ltd.	11700
Toplam		292800



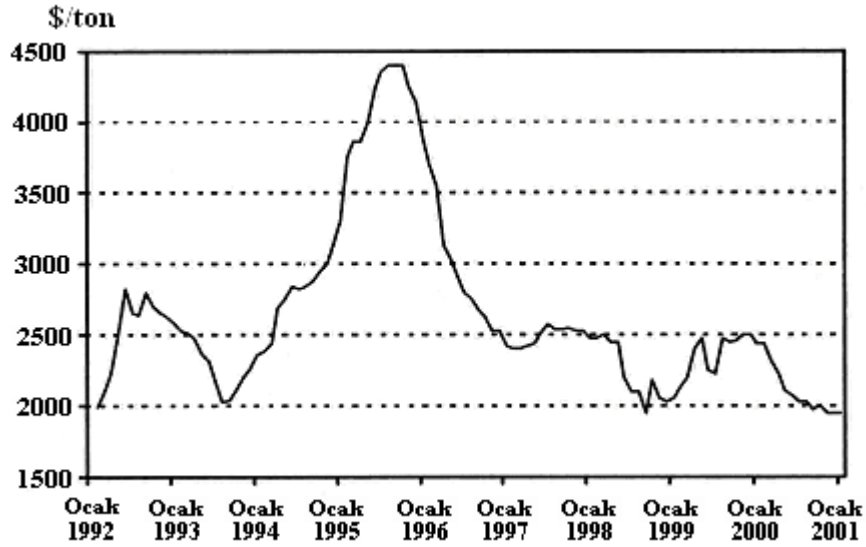
Şekil 2.4: 2006 Yılında Dünya Magnezyum Üretiminin Ülkelere Göre Dağılımı [5].

Tablo 2.5: 2000 Yılı İçin Dünya Birincil Magnezyum Üretim Kapasitesi [11].

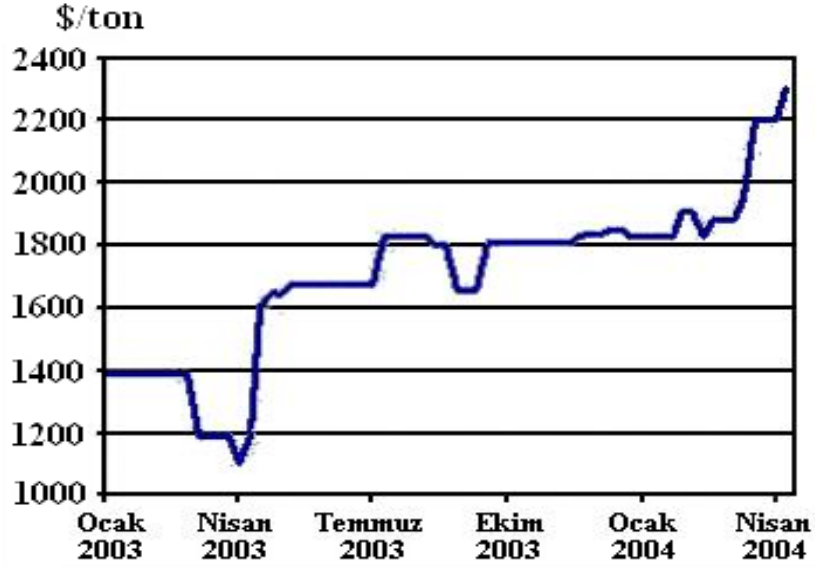
Ülke ve Firma	Proses ve Hammadde	Kapasite (t/yıl)
Brezilya: Rima Industrial S/A (Brasmag)	Silikotermik (Dolomit)	12000
Kanada: Timminco Metals Ltd. Magnola Metallurgy Inc. Norsk Hydro A/S	Silikotermik (Dolomit) Elektrolitik(Asbest tailingi) Elektrolitik (Manyezit)	9000 63000 55000
Çin Halk Cumhuriyeti	Elektrolitik (Manyezit) Silikotermik (Dolomit)	12000 121600
Fransa: Sofrem (Pechiney)	Silikotermik (Dolomit)	17000
Hindistan: Southern Magnesium and Chemicals Ltd.	Silikotermik (Dolomit)	900
İsrail: Dead Sea Works Ltd.	Elektrolitik (Karnallit)	27500
Kazakistan: Ust'-Kaminogorsk	Elektrolitik (Karnallit)	50000
Norveç: Norsk Hydro A/S	Elektrolitik (Salamura)	35000
Rusya: Solikamsk Magnesium Works Avisma	Elektrolitik (Karnallit) Elektrolitik (Karnallit)	20000 55000
Sırbistan: Magnohorm	Silikotermik (Dolomit)	5000
Ukrayna: Kalush Zaporzhye Titanium and Magnesium Co.	Elektrolitik (Karnallit) Elektrolitik (Karnallit)	15000 45000
A.B:D: Magnesium Co. of America (Magcorp) Nortwest Alloys Inc. (Alcoa)	Elektrolitik (Salamura) Silikotermik (Dolomit)	43000 40000
Toplam		626000

Tablo 2.6: Dünya Magnezyum Üretim Kapasitesi (ton) [14].

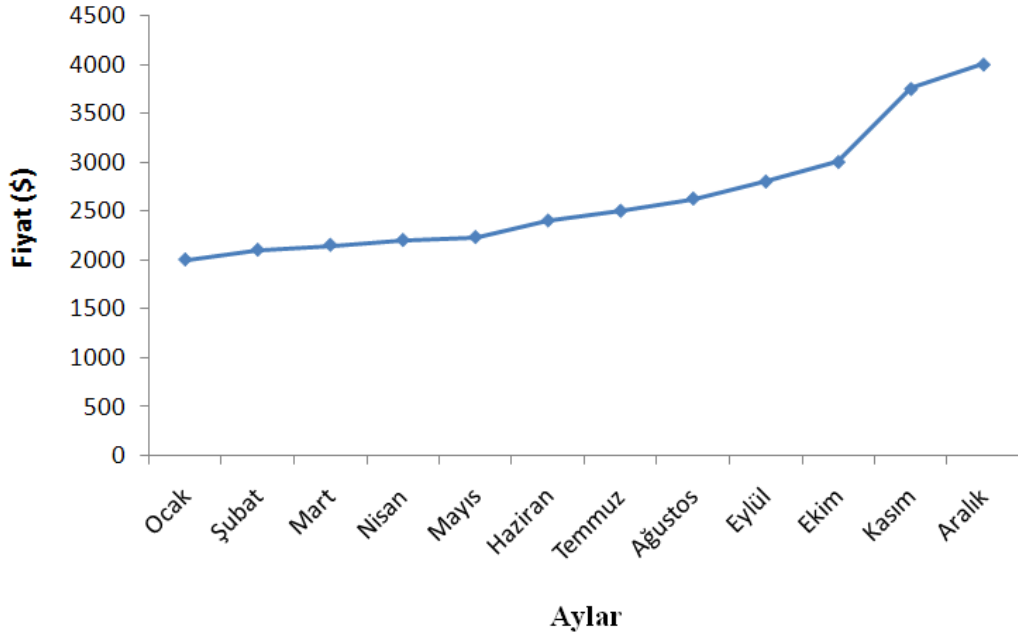
Ülke	Toplam Üretim Kapasitesi (1999)	Termal Üretim Kapasitesi (1999)	Toplam Üretim Kapasitesi (2004)	Termal Üretim Kapasitesi (2004)	Üretim Yöntemi
ABD	84000	42000	43000	0	Magnetherm
Kanada	52000	7000	55000	7000	Pidgeon
Brezilya	11000	11000	11000	11000	Ravelli
Çin	160000	150000	750000	750000	Pidgeon
Fransa	2000	20000	0	0	Magnetherm
Sırbistan	3000	3000	3000	3000	Magnetherm
Hindistan	1000	1000	0	0	
İsrail	30000	0	30000	0	
Rusya	35000	0	40000	0	
Ukrayna	10000	0	10000	0	
Norveç	45000	0	0	0	
Kazakistan	10000	0	10000	0	
Toplam	461000	234000	952000	771000	
Silikotermik Yöntem Oranı		% 50,8		% 80,9	



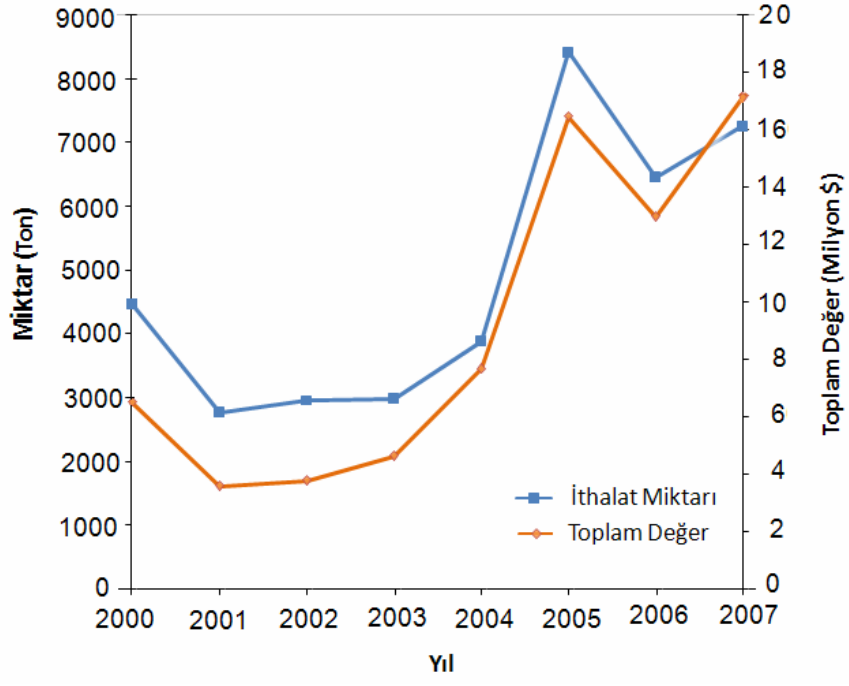
Şekil 2.5: 1992-2001 Dünya Magnezyum Fiyatları (% 99,8 Mg - \$ / ton) [11].



Şekil 2.6: Ocak 2003–Nisan 2004 Dünya Magnezyum Fiyatları (% 99,9 Mg - \$ / ton) [12].



Şekil 2.7: Ocak 2007–Aralık 2007 Arasında Dünya Magnezyum Fiyatlarının Değişimi [9].



Şekil 2.8: Türkiye'nin, son yıllardaki magnezyum ithalat miktarı ve değeri [13].

3. MAGNEZYUM HAMMADDELERİ

3.1. Magnezyumun Oluşumu, Hammaddeleri ve Rezervleri

Magnezyum yerkabuğunda rastlanma sıklığı açısından 8 inci sırada olmasına rağmen doğada serbest halde bulunamamaktadır. Kristal yapısında % 20 den daha fazla magnezyum içeren 80 den fazla mineral çeşidi vardır. Magnezyum üretiminde bunlardan manyezit, dolomit, brusit, bişofit, karnalit ve olivin gibi cevherler yanı sıra tuz gölleri, serpantin içeren atıklar ve asbest üretim atıkları hammadde olarak kullanılabilir. Bu minerallerin kimyasal formülleri ağırlıkça yüzde olarak magnezyum içerikleri Tablo 3.1 de verilmiştir [11,15].

Doğal olarak oluşmuş magnezyum bileşiklerinde magnezyum içeriği açısından en zengin olanları periklas ve brusittir. Periklas, dolomitik kireç taşının temasla başkalaşımından, brusit ise periklasın hidrotasyonuyla veya magnezyum içeren kayaçlar halinde, hidrotermal yataklardan çökme yoluyla oluşur. Periklas doğal olarak bulunabilmektedir ancak kararlı olmayan yapısı nedeniyle kolayca brusite dönüştüğünden ve brusite benzer şekilde ekonomik olarak işlenecek miktarlarda bulunmadığından magnezyum üretiminde [11,15].

Dolomit ve manyezit magnezyum üretiminde en çok kullanılan cevherlerdir. Özellikle silikotermik magnezyum üretiminde (Pidgeon Prosesi) tercih edilen dolomit cevheri bütün dünyada yeterli miktarda ve safiyette bulunabilmektedir. Manyezit dolomite göre daha yüksek magnezyum içeriğine sahip olmasına, dünyanın çeşitli yerlerinde % 95'lik bir saflıkta bulunabilmesine ve kolayca MgO haline kalsine edilebilmesine rağmen geniş kaynaklar bulmakta sınırlamalar vardır. Dünya manyezit kaynaklarının miktarı 12 milyar ton olarak tahmin edilmektedir ve bu miktarın önemli bir kısmı, Çin, Rusya, Kuzey Kore, Avustralya, Slovakya, Brezilya, Türkiye, Hindistan, ve Kanada da bulunmaktadır [15].

Magnezyum silikattan magnezyum metal üretimi çalışmaları uzun zamandır bilinmektedir ve endüstriyel uygulamada da başarı sağlanmıştır (Magnola Tesisi,

Kanada). Ancak ekonomik üretim metal fiyatlarının yüksek olduğu şartlarda yapılabilir. MgCl₂, doğal tuz yataklarında % 3-10 oranında, deniz suyunda ise % 0,5 oranında bulunur ki bu da % 0,13-0,15 Mg' a karşılık gelir. Dünya denizlerindeki toplam magnezyum rezervi 2,1x10¹⁵ tondur. Deniz suyunda magnezyum % 0.13 konsantrasyonunda ve Mg(SO)₄+ Mg(Cl)₂ karışık formunda bulunmaktadır [15].

Tablo 3.1: Magnezyum Mineralleri ve Kimyasal Bileşimleri [11,15].

Mineral Adı	Kimyasal Formül	Ağırlıkça % Mg
Oksitler		
Periklas	MgO	60
Brusit	Mg(OH) ₂	41,37
Karbonatlar		
Maneyzit	MgCO ₃	28,57
Dolomit	MgCO ₃ .CaCO ₃	13,04
Klorürler		
Karnalit	KCl.MgCl ₂ .6H ₂ O	8,69
Bişofit	MgCl ₂ .6H ₂ O	11,88
Silikatlar		
Biotit mikas	K(Mg,Fe) ₃ .(Si ₃ Al).O ₁₀ (OH) ₂	12,32
Piroksinler (Augit)	Ca(Mg,Fe,Al).(Si,Al) ₂ O ₆	6,79
Amfiboller (Hornblendes)	(Ca,Mg,Fe) ₄ .(Si,Al) ₄ O ₁₁ (OH)	10,75
Olivin	(Mg,Fe) ₂ .SiO ₄	18,75
Serpantin	(Mg,Fe) ₆ .Si ₄ O ₁₀ .(OH) ₈	18,53

Bu bilgilerin ışığında Şekil 3.1 de magnezyum taşıyan malzemeler incelendiğinde, üretim için en uygun magnezyum bileşiklerinin oksitli (Maneyzit, Dolomit) ve klorürlü (Karnalit) olduğu görülür (Tablo 3.1) .

3.2. Türkiye'deki Hammaddeler

Türkiye'de, bol miktarda dolomit ve manyezit bulunmaktadır. Çok ince kristalli, hatta yer yer amorf olan ve hemen hemen hiç demir içermeyen jel (amorf) manyezit tipindeki yataklar Eskişehir, Çorum, Sivas, Kütahya, Konya, Erzurum, Mersin ve Bursa illerine yayılmış haldedir. Tablo 3.2 de Eskişehir ve Konya da bulunan manyezit cevherlerinin kimyasal analizi verilmiştir. Kaliteli amorf manyezitler Türkiye'den başka Yunanistan, Yugoslavya ve Brezilya'da bulunmaktadır [16].

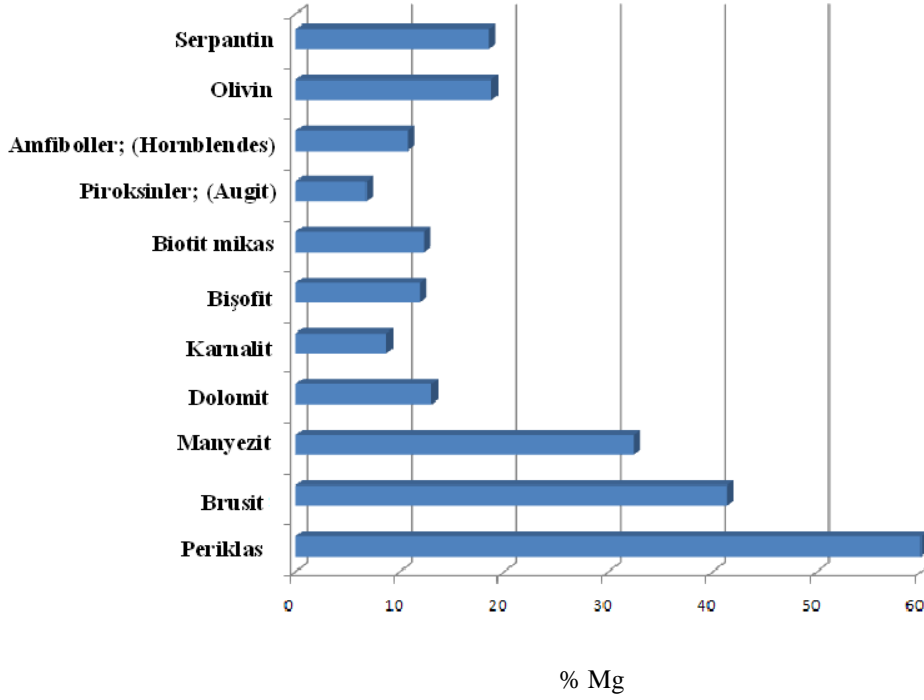
Tablo 3.2: Eskişehir ve Konya manyezit cevherlerinin kimyasal analizi [16].

% Bileşim	Konya	Karaman-Konya	Eskişehir	Eskişehir
	Çayırbağı	Sodur	Merkez	Mihallıççık
SiO ₂	4.95	2.30	1.34	1.30
Al ₂ O ₃	0.03	0.05	0.04	0.04
Fe ₂ O ₃	0.32	0.40	0.34	0.48
FeO	-	-	-	-
MgO	44.13	45.53	44.15	46.06
CaO	1.40	1.20	2.8	1.1
Na ₂ O	-	-	-	-
K ₂ O	-	-	-	-
K.K* (1000°C)	49.17	50.52	50.83	51.02

*K.K: Kızdırma Kaybı

Dolomit, Türkiye'de Kambrien'den Tersiyer'e kadar oldukça uzun bir yaş aralığında bulunmaktadır. Hemen her yörede az veya çok miktarda dolomit zuhurlarına rastlamak mümkündür. Buna rağmen dolomit etütleri devam ettirildiği sürece ortaya daha çok sayıda dolomit yataklarının çıkacağı beklenmektedir. Mevcut yataklar ülke ihtiyacını uzun yıllar rahatlıkla karşılayabilecek durumdadır. Magnezyum içerikleri de yeteri kadar yüksek olduğundan, Türkiye, birincil magnezyum üretimi için uygun hammadde kaynaklarına sahiptir (Şekil 3.1). Dolomit, kireçtaşlarında kalsiyumun yerini kısmen magnezyumun alması ile oluşmaktadır. Bu yüzden bu iki kayaç grubu daima beraber buldukları gibi birinden diğerine de kolaylıkla geçiş göstermektedirler. İyi kalite bir dolomitte MgO miktarı % 20 civarında olmaktadır. Türkiye'de bulunan dolomitler sanayide kullanılabilir nitelikte olup genellikle demir içerikleri de düşüktür. Günümüzde üretim yapılan ve yapılmayan değişik

büyükölüklerde bir çok dolomit yatağı mevcuttur. Tablo 3.3 de Türkiye dolomit yatakları ve rezervleri verilmektedir. Türkiye’de dolomit en çok demir-çelik sanayisinde olmak üzere şişe-cam, azot ve boya sanayisinde yardımcı hammadde olarak kullanılmaktadır [16].



Şekil 3.1: Magnezyum taşıyan malzemeler ve magnezyum içeriklerini kıyaslaması.

Dolomit, yapısında SiO_2 ve türevlerini safsızlık olarak içerir. Bunlar başlangıçta yani kireçtaşı evresinde daha çoktur. Fakat bunlar kararsız bileşikler olduğu için, dolomitleşme sırasında bozunur ve yapıdan kısmen ayrılır. Dolomit doğada, birçok yerde kille karışık halde bulunur. Dolomit, Ca/Mg oranlarının dar sınırlar içinde değiştiği bir mineraldir ve çift tuz olarak adlandırılır. Saf dolomit % 30.4 CaO, % 21.7 MgO, % 47.9 CO_2 içerir ve bu da % 54.3 CaCO_3 ve % 45.7 MgCO_3 ’a denktir Dolomitin rengi grimsi beyazdır. Bazen sarımsı, kahverengimsi, yeşilimsi tonlarda da bulunabilir. Dolomit cam parlaklığındadır. Yarı saydımlıktan saydımlığa kadar değişen durumlarda bulunabilir. Rengini içindeki organik maddelerden alır. Dolomit, rombohedral kristaller halinde; masif taneseli biçimde kristalleşir. Hegzagonal kristal yapısına sahiptir. Kristal yapısında Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonları, bir eksen üzerinde değişik biçimlerde dizilirler [17, 18, 19].

Tablo 3.3: Türkiye Dolomit Yatakları ve Rezervleri [16].

Bölge	MgO (%)	Rezerv (x10 ³ Ton)
Kırklareli-Dereli	18-21	10920 (Görünür + Muhtemel)
Malatya-Hekimhan-Zorbehan	20-21	122 (Görünür)
Zonguldak-Alaplı-Ormanlı	16-20	393 (Muhtemel)
Zonguldak-Eflani		95 (Görünür + Muhtemel)
Zonguldak-Devrek		20 (Görünür + Muhtemel)
Marmara Adası	20-21	40 (Görünür + Muhtemel)
Hatay-Harbiye	19	880 (Görünür + Muhtemel)
Konya-Yunak-Kocayazı		10 (Muhtemel)
İzmir-Karaburun-Çeşme	20-21	684000 (Görünür + Muhtemel)
İzmir-Torbalı-Cumaovası	17-21	7919 (Görünür + Muhtemel)
Antalya-Akseki	19-20	500 (Görünür + Muhtemel)
İstanbul-Şile		9932 (Görünür + Muhtemel)
Kocaeli-Gebze		621455 (Görünür + Muhtemel)
Çankırı-Eskipazar-Sofular	18-21	236520 (Görünür + Muhtemel)
Bartın-Kurucaşile	15-21	335000 (Görünür + Muhtemel)
Hatay-Payas	20	24500
Antalya (Komdullak)		50000
Aydın-Karataş		200000
Bursa-Köybaşı		5000
Eskişehir-Kaşhöyük		3000
Gümüşhane-Spelea Deresi		1000000
Zonguldak-Balıkısık		4000

4. MAGNEZYUM ALAŞIMLARI

4.1 Magnezyum Alaşımalarının Kimyasal Kompozisyonları ve Mekanik Özellikleri

Endüstride çok kullanılan magnezyum alaşımları AZ91D, AM60B, AM50 ve AS41B'dir [4].

Şuan için, magnezyum alaşımlarını belirtmek için kullanılan uluslararası bir sistem mevcut değildir. Yaygın olarak ASTM (American Society for Testing and Materials) standartları kullanılmaktadır. Bu isimlendirmedeki harfler sırasıyla alaşım elementlerini, rakamlar da bu elementlerin yuvarlatılmış yüzdelerini ifade etmektedir. En sondaki harf de alaşımın saflık derecesini belirtmektedir [4]. Tablo 3.1'de magnezyum alaşımlarını isimlendirmede kullanılan kod harfleri verilmiştir.

Tablo 4.1: Magnezyum Alaşımlarını İsimlendirmede Kullanılan Kod Harfleri [20]

Harf	Alaşım Elementi
A	Alüminyum
C	Bakır
E	Nadir Toprak Elementleri
H	Toryum
J	Stronsiyum
K	Zirkonyum
L	Lityum
M	Manganez
Q	Gümüş
S	Silisyum
W	İtriyum
X	Kalsiyum
Z	Çinko

Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'de en yaygın olarak kullanılan bazı magnezyum alaşımlarının kimyasal ve mekanik özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.2: En çok Kullanılan Mg Alaşımlarının Kimyasal Kompozisyonu [6]

En sık kullanılan magnezyum alaşımlarının kimyasal kompozisyonları								
Alaşım	Form	Al	Zn	Mn	Si	RE	Zr	Th
AM60A	CD	6		>0,13				
AM60B**	CD	6		>0,25				
AS41A	CD	4		0,3	1			
AZ31B	WB	3	1	0,3				
AZ61A	WF	6	6	0,2				
AZ80A	WB	8	0,5	0,2				
AZ81A	CS	7,5	0,7	0,2				
AZ91B	CD	9	0,7	>0,13				
AZ91D*	CD	9	0,7	>0,15				
AZ91E*	CS	9	0,7	0,2				
EZ33A	CS		3			3	0,8	
HK31A	WS						0,7	3
ZE41A	CS		4			1	0,7	
ZK60A	WB		6				>0,45	

*CS-kum döküm, CD-basınçlı döküm, WS-levha, WF-dövme, WB-bar, boru, tel.
**yüksek saflıkta alaşım

Tablo 4.3 : En Çok Kullanılan Magnezyum Alaşımlarının Mekanik Özellikleri [6]

En sık kullanılan magnezyum alaşımlarının mekanik özellikleri (oda sıcaklığında)					
Alaşım	Form	Isıl İşlem	Çekme Mukavameti	Akma Mukavameti	% uzama
AM160	CD	-F	220	130	8
AS41	CD	-F	210	140	6
AZ31	WB	-F	260	200	15
AZ61	WB	-F	310	230	16
AZ80	WF	-T6	345	250	5
AZ81	CS	-T4	276	85	15
AZ91	CD	-F	230	169	3
	CS	-T6	275	130	5
EZ33	CP	-T5	140	95	2
HK31	WF	-T5	260	195	21
ZE41	CS	-T5	205	140	5
ZK60	WB	-T5	360	295	12

*CS-kum döküm, CP-sürekli kalıp döküm, CD-basınçlı döküm, DC-die casting, WS-levha, WF-dövme, WB-bar, boru, tel.
**yüksek saflıkta alaşım

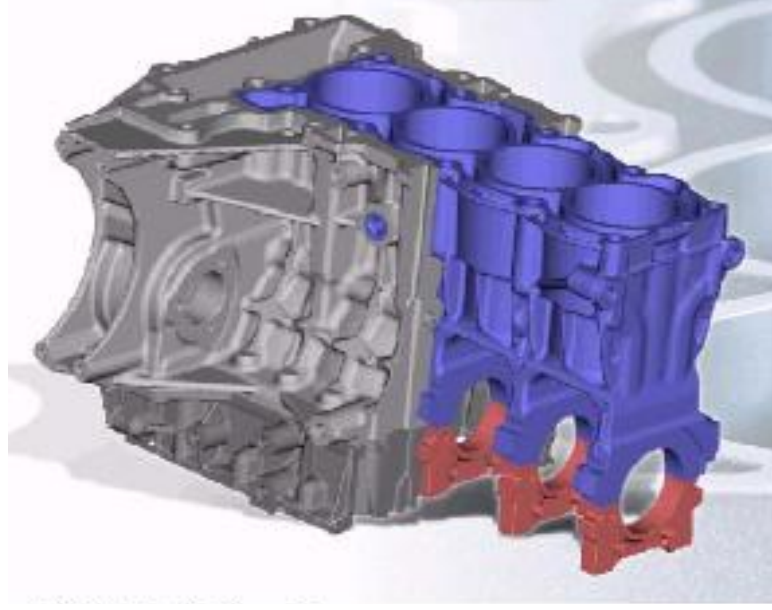
4.2 Magnezyum Alaşımlarının Diğer Malzemelere Göre Üstünlükleri

Magnezyumu ve alaşımları kendine has özellikleri ve göze çarpan avantajları sayesinde diğer malzemelerle kıyas götürmeyen bir konuma sahiptir Magnezyum alaşımlarının özellikle ağırlık azaltma konusundaki avantajları (Tablo 4.4) otomobil endüstrisinin dikkatini çekmiş ve iç alan uygulamalarında kullanılmaya başlayan ilk endüstri olmuştur [21].

Tablo 4.4: Otomobil Endüstrisi İçin Magnezyum Ağırlık Azaltma Avantajları [21].

(Ağırlık - Kg)	Motor Bloğu		Vites Kutusu
Geleneksel Yöntem	Dökme Demir 32	Al alaşımı 23.5	Al alaşımı 21.5 + 5
Magnezyum Alaşımı	19		15 + 3
Ağırlık Azalımı	13	4.5	6.5 + 2
Ağırlık Azalımı	% 40	% 19	% 30

Otomobiller için üretilen ve otomobilin iç dizaynında kullanılan magnezyum elemanlar; kontrol tablosu, koltuk iskeleti, direksiyon simidi ve tepe penceresi olarak sıralanmaktadır [6]. Motor (Şekil 4.1) ve iç duvar (Şekil 4.2) uygulamaları içinde yoğun araştırma programları uygulanmış ve başarıya ulaşılmıştır [22-26].



Şekil 4.1: BMW otomobillerde kullanılmaya başlanan yüksek basınçlı dökümle üretilmiş alüminyum-magnezyum hibrid su soğutmalı motor bloğu. (a) Motor bloğu: AlSi17Cu4Mg hiperötektik alüminyum alaşımı (Mavi+Kırmızı). (b) Blok ceketi: MgAl₆Sr₂ magnezyum alaşımı (Gri) [22].



Şekil 4.2: Magnezyum levhadan üretilmiş otomobil parçaları (sol: şekillendirilme sonrası, sağ: kesme sonrası) [22].

Magnezyumu, otomobil endüstrisi içerisinde alüminyum ve plastik ile kıyaslandığı zaman dezavantajlı konuma düşüren teknolojik sebep; magnezyumun korozyon davranışdır. Son teknolojik gelişmeler, magnezyum kullanımının genişlemesiyle birlikte daha da önem kazanan korozyon sorununu önlemeye yardımcı olmaktadır.

Magnezyumun karakteristik özelliği olan düşük yoğunluğu göz önüne alındığı zaman, motorlu araçlarda büyük oranda kullanımı, kayda değer bir ağırlık azalması ve dolayısıyla da yakıt tasarrufu sağlayabilmektedir. Yapılan çalışmalarda elde edilen veriler, magnezyum kullanımı ile motorlu araçlarda, % 10 oranında bir ağırlık azalmasının mümkün olabileceği yönündedir. Bunun anlamı ise tasarımda çok etkili bir değişiklik olmadığı sürece, yakıt tasarrufunun % 20-30 seviyelerine çıkacağıdır. Yeni yolcu arabaları çevreye ortalama olarak 150 g/km egzoz gazı vermektedir. Magnezyumun sağlayacağı avantajla bu oranın 100-120 g/km seviyesine kadar düşürülebileceği varsayılmaktadır. Motorlu araçların sayısı göz önüne alındığı zaman, araç ağırlıklarını azaltma çalışmaları, atmosfere verilen kabondiyoksit gazı miktarının düşürülmesi, dolayısıyla Kyoto Protokol'ünün de konusu olan global tehditin sebeplerinin azaltılmasına yardımcı olacağı düşünülmektedir [6].

USAMP (The United States Automotive Materials Partnership), günümüzde magnezyuma dikkatini vermiş durumdadır. USCAR (The United States Council for Automotive Research) teşebbüsü, 2.9 litre/100km yakıt ile çalışabilen aile arabası geliştirmenin yollarını araştırmaktadır. Bu 10 milyon dolarlık proje, Amerikan hükümetini, otomobil üreticilerini, tedarikçileri, üniversiteleri, ve ulusal laboratuvarları kapsayan bir projedir [6].

Avustralya Magnezyum Birliği (Australian Magnesium Company), Alman kuruluşu VAW alüminyum ile magnezyum motor bloğu üretmek için fizibilite çalışması aşamasında stratejik birlik içinde olduklarını açıklamıştır. Anlaşmanın kapsamı uygun motor bloğu için uygun alaşım geliştirmek, prototip üretimi test edip uygunluğuna karar vermek ve ticari üretime geçmek olarak bildirilmiştir. Magnezyum alaşımından dört silindirli motor bloğu seri üretimi için gerçekleştirilecek yıllık magnezyum talebi 7000 ton/yıldır [6].

Magnezyumun basınçlı döküm yöntemi ile şekillendirilmesi diğer malzemelere göre öne çıkan birçok ekonomik avantajları ile kendini en iyi göstermektedir. Basınçlı döküm proseslerinden alınan sonuçlar mükemmel seviyelere ulaştıktan sonraki eğilim magnezyum alaşımlarını güçlendirmek üzere prosesler geliştirmek olmuştur. Yapılması gereken daha çok şey mevcuttur. Yüksek ergime sıcaklığına sahip alaşımlar ve daha büyük döküm makineleri için kalıp malzemesi geliştirmek, son işlem teknolojileri geliştirmek, henüz dökümü denenmemiş malzemeler üzerinde çalışmak, karmaşık şekilli ve büyük boyutlu döküm parçaları üretebilmek bunlardan

birkaçıdır. Basınçlı dökümle üretimde magnezyum alaşımlarının diğer malzemelere göre üstünlükleri:

- (a) Magnezyumun çoğu alaşımı ince kesitli ve karmaşık parçaların dökümüne uygun çok yüksek akıcılığa sahiptir. (ör: 2mm)
- (b) Alüminyum ve çinkoya göre daha düşük hacimsel özgül ısıya sahip olması, magnezyuma çabuk soğuma özelliği kazandırmaktadır.
- (c) Magnezyum düşük yoğunluğa sahiptir ve bu yüzden ortalama bir çıkış basıncı yeterli olmaktadır.
- (d) Çelik kalıplardan ergimiş magnezyuma demir geçişi oldukça düşüktür, bu özellik alüminyum ile kıyaslandığında daha az yapışma anlamına geldiğinde üretim hızı daha fazladır [6].

Magnezyum alaşımlarının, iyi döküm özellikleri ve boyutsal kararlılığı, birçok parça yerine tek parça olarak üretilmelerine olanak sağlamaktadır. Bu özelliğin sağladığı faydalar:

- (a) homojen tasarım
- (b) gelişen güvenilirlik
- (c) daha az sayıda bağlantı ve parça
- (d) düşük toplam maliyet
- (e) düşük görünmez maliyet
- (f) depolanabilme

Ayrıca magnezyum, tek parça üretime elverişli bir metal olduğu için magnezyumdan basit geometrili ürünler elde edilebilmesi de bir diğer avantajıdır [6].

4.3 Magnezyum Alaşımlarının Geliştirilme Süreci

Bir önceki bölümde belirtilen sebeplerden dolayı, magnezyum alaşımları uygulamalarında, döküm ürünleri, işlenmiş (hadde, ekstrüzyon, dövme) malzemelerin yerini almaya başlamıştır. Geliştirilen magnezyum alaşımlarında, ulaşılmak istenilen özellikler ise, oda sıcaklığında AZ91 kadar iyi, yüksek sıcaklıklarda (120°C üstü) AZ91'den daha iyi ve bu sıcaklıklarda AE42 ile mukayese edilebilir, dökülebilirlik özelliğinin ise AZ91 seviyesinde ve sürünme özelliğinin AE42 kadar iyi olması şeklinde sıralanmıştır. Maksimum maliyetinin ise AZ91'in maliyetinin % 20 fazlasını aşmayacak şekilde olması istenmektedir [22].

En çok kullanılan magnezyum alaşımları, aynı zamanda en bilinen döküm alaşımları da olan ve General Motors, Buick, Oldsmobile, BMW, Daimler Crysler gibi otomobil firmalarının kullandığı AZ91 ve AM50/60 alaşımlarıdır [22].

AM serisi AZ91 ile kıyaslandığı zaman daha iyi mukavemet göstermekte fakat bu iki alaşımın da yüksek sıcaklıkta sürünme dirençleri düşmektedir. AZ-serisi (Mg-Al-Zn) ve AM-serisi (Mg-Al-Mn) alaşımlarının modifikasyonu, Si, Sn, Ca, Re ve Sr elementlerinin ilaveleriyle beraber başlamıştır. Bu alaşımlar üzerine pek çok patent bulunmasına rağmen bunların sadece bir kaçının seri üretimine geçilmiştir [22].

Otomotiv endüstrisinde magnezyum alaşımlarının geliştirilme yoluna gidilmesinin asıl sebebi; yüksek sıcaklıkta karalılık özelliğinin geliştirilmek istenmesidir. Silisyum ve nadir toprak elementleri, alüminyum ile birlikte kararlı faz oluşturdukları için Si ve nadir toprak elementleri içeren alaşımlar geliştirilmiştir. Döküm yöntemiyle üretilmiş, mekanik özellikleri iyi olan Volkswagen Beetle modelinde kullanılan AS-serisi (Mg-Al-Si) ve daha iyi özellikler göstermesine rağmen, ticari kullanımı olamayan AE-serisi (Mg-Al-Re) alaşımları 2 örnek olarak gösterilebilir [22].

Geliştirilen alaşımlar QE-serisi (Mg-Al-Re) ve WE-serisi (Mg-Y-Re) ile devam etmiştir. Bu alaşımlar yüksek sıcaklıkta istenen özellikleri daha fazla karşılamalarına rağmen, basınçlı döküm için uygun değildir [22].

AS-serisi, ise AZ91 ile kıyaslandığında daha gelişmiş sürünme özelliği göstermektedir. Volkswagen Beetle modelinde de yıllar önce kullanmakta olan AS-serisi, basınçlı döküm için uygun değildir ve korozyon dayanımı zayıf olan gruplardandır [22].

Bir magnezyum kuruluşu olan Norsk-Hydro, AS-serisini, yüksek saflıkta alaşım elementi kullanarak geliştirmiştir ve AS31 alaşımı, Daimler Chrysler tarafından otomatik vites kutusu yapımında kullanılmıştır [22].

Sr'nin magnezyum alaşımları için yeni bir element olarak ortaya çıkmasıyla beraber, Noranda, AJ-serisini geliştirmiş ve bu alaşım BMW motor karteri olarak kullanılmıştır [22].

CAST ve AMC (Australian Magnesium Cooperation) işbirliği ile, kum kalıp dökümü için, Mg-Re sistemine dayalı ve A319 Alüminyum alaşımı kadar iyi sürünme ve bağlantılı yük dayanımı özelliği gösteren AMC SC1 alaşımı geliştirilmiştir [22].

Toyota tarafından geliştirilen fakat henüz seri üretimi olmayan bir diğer yeni alaşım ise; bir Mg-Al-Ca-Mn sistemi olan ACM-serisi olmuştur [22].

Gelecekte, yüksek sıcaklıkta ileri uygulamalar için, yeni geliştirilen ve daha iyi sürünme direnci gösteren MRI153M veya MRI230D alaşımları kullanılacağı düşünülmektedir [22].

Her ne kadar döküm ürünleri, işlenmiş (hadde, ekstrüzyon, dövme) ürünlerin yerini almaya devam etse de, bu işlenmiş ürünlerin döküm ürünlerine göre avantajları da mevcuttur. İnce et kalınlığı ve uzun yapılar gerektiren ürünler, geliştirilmiş homojenlikle üretilebilmektedir. Süneklik ve mukavemet gibi mekanik özellikleri de döküm ürünlerine göre daha yüksektir [22].

İşlenmiş ürünler için AZ-serisi (Mg-Al-Zn) ve AM-serisi (Mg-Al-Mn) olmak üzere az sayıda alaşım mevcuttur. Yeni çalışmalarda daha çok Z-serisi (Mg-Zn) ve M-serisi (Mg-Mn) üzerine yoğunlaşmıştır. Zr içeren ZK30 ve ZK60 alaşımları daha çok ekstrüzyon ve dövme işlemleri gerektiren ürünler için kullanılmaktadır [22].

Ekstrüzyon işleminde verilebilecek şekil olasılıklarının yanında önemli bir etken de üretim hızıdır. Hidrostatik ekstrüzyon, üretim hızını arttırdığı ve mekanik özellikleri iyileştirdiği için ilgi çekici durumdadır. Basit şekiller ve tek açıklığı bulunan profiller için de iyi bir seçenektir [22].

5. MAGNEZYUM ve ALAŞIMLARI İÇİN ERGİTME SİSTEMLERİ

5.1. Koruyucu Gaz Altında Ergitme

Magnezyum, eriyik haldeyken, hava ile temas ettiği anda oksitlenmektedir. Bu hızlı oksitlenme reaksiyonlarının kontrol altına alınması, güvenli ve verimli magnezyum üretimi için çok önemlidir. 1960'ların sonlarında yapılan çalışmalar SF₆'nın endüstriyel alanda koruyucu gaz olarak kullanılmasına olanak vermiştir. SO₂ ve BF₃ gazları da aynı koruyucu özellikleri göstermelerine rağmen zehirli olduklarından kullanımları sakıncalı olmakla beraber, SF₆ ile kıyaslandıkları zaman daha korozif etki göstermektedirler. Son 20-30 yıldır, magnezyum endüstrisi, oksidasyonu önlemek amacıyla SF₆ gazı kullanmaktadır. SF₆ gazı, kokusuz ve renksiz oluşu, aynı zamanda zehirli olmaması sebebiyle tercih edilmektedir. SF₆ gazı, magnezyum endüstrisinin her alanında (birincil ve ikincil üretim, basınçlı döküm) kuru hava veya kuru hava CO₂ karışımına, % 0.3 - % 0.5 oranları arasında karıştırılarak kullanılmaktadır. SF₆ üreten dünya ihtiyacını karşılayan şirketler: Asahi Glass Chemicals (Japonya), Allied Signal Inc. (ABD), Air Products & Chemicals (ABD), Ausimont (İtalya), Kanto Denka Kogyo (Japonya) ve Solvay Fluor und Derivate GMBH (Almanya)'dır. Dünyada SF₆ gazı tüketimi, % 80 elektrik elektronik endüstrisinde, % 5-7 magnezyum endüstrisinde % 15-17 diğer alanlarda olacak şekilde dağılım göstermektedir. Artan magnezyum talepleri SF₆ kullanımında da bir artışa sebep olmaktadır. Ancak SF₆, Kyoto Protokolünde sera gazları içerisinde en kuvvetli etkiye sahip gaz olarak tanımlanmıştır. Bu sebepten, kullanımının azaltılması planlanmaktadır. Hem endüstride hem de üniversitelerde SF₆ yerine, koruyucu atmosfer sağlayan ve magnezyumun oksitlenmesini engelleyen gazların geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır [27,28].

5.2. Koruyucu Örtü Tuzu (Flaks) Altında Ergitme

Magnezyum alaşımları için ince ve koruyucu sıvı flaks yapısı, alkali (Grup I) ve toprak alkali (Grup II) metallerinin klorürlerinden oluşmaktadır. Genellikle $MgCl_2$ ve CaF_2 , $CaCl_2$ ve MgO gibi ilave bileşiklerin karıştırılmasıyla elde edilmektedir. Flaks davranışı, flaksı oluşturan malzemelerin birbirlerine oranının sebep olduğu kimyasal ve fiziksel özelliklerine dayanmaktadır [29].

Magnezyum ergitme flaksları, açıkça ergimiş magnezyumdan ağırdır. Rafinasyon sırasında flaks tercihli olarak oksitleri ve metalik olmayan elementleri ıslatır ve birleşip tortu oluşturmalarını sağlar. Flaks ergimiş metale karıştırıldıktan sonra, ağır tortunun dibe çökmesine izin vermek amacıyla eriğin 20-30 dk kadar dinlendirilmesi önemle tavsiye edilir. Bu aşamadan sonra ergimiş metal döküm kalıbına transfer için hazır olmaktadır [29].

Flaksın kullanım amacı ergimiş metali korumak olsa da kullanım sırasında korozif HCl ve $MaCl_2$ dumanı salınımına sebep olur. Bu duman flaks kirliliği yaratarak dökümün korozyon direncini azaltır ve metal içerisinde bir çamur oluşturarak, eriyiği kütle kaybına uğratar. Dolayısıyla maliyeti olumsuz etkiler. Bu sebeplerden fırın içerisinde bir koruyucu gaz sisteminin ikinci bir katman olarak kullanılması gereklidir [29].

5.3. Berilyum Elementi ile Ergitme

Magnezyum ve alaşımlarını, atmosfere açık ortamda, koruyucu gaz ya da örtü tuzu (flaks) olmadan ergitmek neredeyse imkansızdır. Ancak her iki yöntemin de, mekanik özelliklerde bozulma veya hava kirliliği gibi dezavantajları vardır. Bu yöntemlerin yanında berilyumun, magnezyumun oksitlenme direncini artırmada etkili bir element olduğu ve koruyucu bir yöntem olabileceği ispatlanmıştır. Ergimiş magnezyuma, ağırlıkça % 0,001 oranında katılan berilyum, magnezyumun oksitlenme sıcaklığını $200^{\circ}C$ artırmaktadır. Ayrıca 3 ila 8 ppm arasında katılan berilyum, magnezyumun yanma direncini büyük ölçüde artırmaktadır. Bazı alaşımlara az miktarlarda katılan berilyum, oksitlenme inhibitörü olarak kullanılmaktadır. Alüminyum ve magnezyum alaşımlarında, berilyum varlığındaki oksitlenme direncinin, oluşan yoğun oksit tabakası sayesinde olduğu bulunmuştur.

Ancak bu oksitlenme mekanizması pek çalışılan konulardan değildir. Ergimiş metal veya alaşım üzerindeki oksit tabakasının yapısı, termodinamik ve kinetik mekanizmaları da henüz bilinmemektedir [30-32].

Metalin daha fazla oksitlenip oksitlenmeyeceğini, oksit filmin yoğunluğuna bağlıdır. Eğer oksit film kompakt ve yoğunluğu 1'den büyükse, metal daha fazla oksitlenmez ancak oksit film porlu yapıya sahip ve yoğunluğu da 1'den küçükse, metal oksitlenmeye devam eder. Tablo 4.1'de bazı oksitlerin yoğunluğu verilmiştir. Berilyumun oksit filmin yoğunluğunu artırmadaki etkin rolü bu tablodan açıkça yorumlanabilmektedir [30-32].

Berilyum ilavesiyle magnezyum alaşımları üzerinde oluşan oksit film, yoğun bir yapıya dönüşür. Bu yapı, ergitme sırasında magnezyumun oksitlenmesini durdurur ve daha da ilerlemesine engel olur [30-32].

Tablo 5.1: Bazı oksit filmlerin yoğunlukları [30]

Metal	Oksidi	Yoğunluk (gr/cm ³)
Mg	MgO	0.81
Be	BeO	1.68
Al	Al ₂ O ₃	1.28
La	La ₂ O ₃	1.10
Ce	Ce ₂ O ₃	1.16
Y	Y ₂ O ₃	1.39

6. TEORİK İNCELEMELER

6.1. Standart Magnezyum Alaşımlarının Kimyasal Bileşimleri

Magnezyum alaşımlarının istenilen özellikleri sağlaması için, empürite (kalıntı) değerlerinin belli seviyelerin altında tutulması gerekmektedir. Tablo 6.1’de en sık kullanılan magnezyum alaşımlarının maksimum enklüzyon değerleri verilmiştir [4].

Tablo 6.1: Yüksek Safılıktaki Magnezyum Alaşımlarının Maksimum Empürite Değerleri (% ağı.) [33]

Alaşım	Si	Cu	Ni	Fe
AZ91	0,05	0,025	0,001	0,004
AM60B	0,05	0,008	0,001	0,004
AM50A	0,05	0,008	0,001	0,004
AM20HP	0,05	0,008	0,001	0,004
AS41B	0,6-1,4	0,015	0,001	0,0035
AS21	0,7-1,2	0,015	0,001	0,004
AE42X1*	0,040	0,004	0,004	0,004

6.2. Magnezyum Safılaştırma Sistemlerinin Kimyasal Temeli

Kimya bilimi magnezyum teknolojisi için birçok alanda konuya uygun yaklaşımlar sunmaktadır. Değişik magnezyum bileşikleri için bilinen serbest enerji değerleri ile, her türlü prosede magnezyum metalini bileşikten ayırmak için gerekli minimum enerji belirlenebilmektedir. Metal halojenürler içerisinde magnezyumla ilişkili olanlarının, oluşum serbest enerjilerinin birbirlerine göre değerleri, özellikle önemlidir. Bu metaller 3 ‘e ayrılabilir:

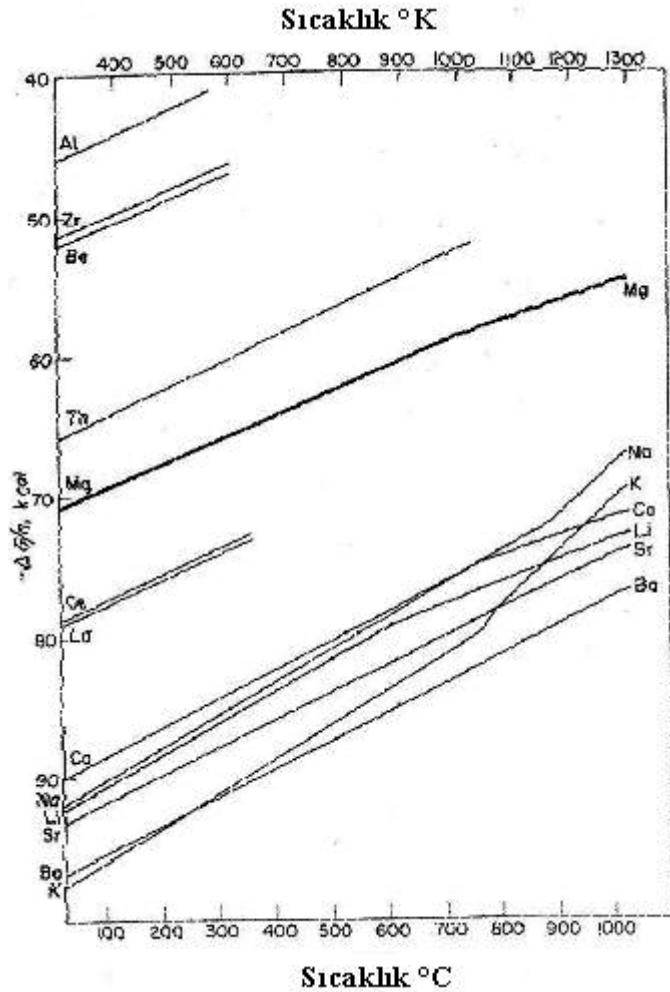
- (a) magnezyum tarafından redüklenemeyen metal klorürler, böylece flask olarak kullanılabilirler.

- (b) magnezyum tarafından kimyasal olarak redüklenebilir olanlar, bu metaller alaşım için kullanılabilir
- (c) magnezyum içerisinde flasklar yardımıyla uzaklaştırılabilen metaller

Klorür Elektropotansiyel Serisi:

Alkali ve toprak alkali metal klorürlerinin, magnezyum klorüründen daha kararlı olduğunu bilinmektedir. Genel olarak, bu metallerin flaks ajanı ya da alaşım tuz karışımı olarak kullanılmalarında bir sakınca yoktur. Tam tersine $MgCl_2$, alkali ve toprak alkali metalleri magnezyum içerisinde uzaklaştırabilecek bir flaks olarak kullanılabilir [29].

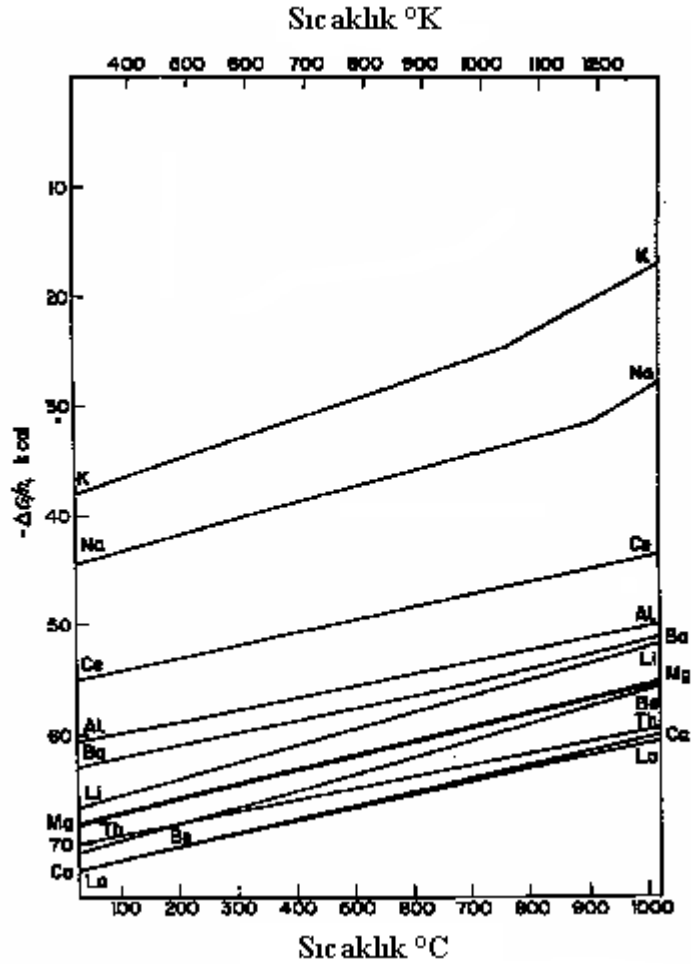
Nadir toprak elementleri ise magnezyum tarafından çok açık bir şekilde redüklenebilmektedir. Toryumun ise büyük ölçüde redüklenebildiği söylenebilir. Zirkonyum, alüminyum, berilyum ve diğer nadir toprak elementleri ise magnezyum tarafından tamamen redüklenir [29].



Şekil 6.1: Klorür elektropotansiyel serisi

Oksit Elektropotansiyel Serisi :

Oksit serisi için güvenilir kaynak olarak hesaplamalar kullanılmaktadır. Önemsiz sayılabilecek olsa da metal oksitlerin magnezyum tarafından redüksiyonu mümkündür. Kalsiyum, lantanyum ve toryum en stabil oksitlerdir. Alüminyum, düşük basınç ve yüksek sıcaklıkta MgO 'i redükleyecektir.



Şekil 6.3: Oksit elektropotansiyel serisi

Flaks kullanarak saflaştırma yapmanın temeli bütün oksit varlıklarını toplayacak ve uygun kararlılıkta tortuyu üretecek yeterli ölçüde flaks kullanmaktır. Bu yöntem uygulandığı ve eriyik flaksla örtüldüğü, tuz (oksitli) ve metal ayrımı mümkün olduğu zaman eriyikten alınan metal otomatik olarak saflaşmış olacaktır [29].

Tuz, taneciklerden oksit filmlerini sıyrıp alabilmelidir. Aynı zamanda tuzun, tanecikleri ıslatacak ve oksitleri birarada tutacak kadar florür içermesi gerekir. Bu iki faktör saflaştırma yapabilmek için çok önemlidir. Saflaştırma işlemi için önerilen sıcaklık $704 \pm 10^\circ\text{C}$ 'dir. Yüksek sıcaklık oksidasyonların artmasına ve pota ömrünün

azalmasına sebep olmaktadır. Endüstriyel olarak, eriyik içerisinde yaklaşık %1 oranında flaks eklenmektedir ve 15-20 dakika kadar eriyik metalin ve flaksın karışması için beklenmektedir [29].

Flaks Bileşimi ve Roller:

MgCl ₂ :	Mg içerisinde homojen dağılma
CaF ₂ :	MgO'ün eriyikten rafinasyonu & ıslatma
KCl:	Tuz katmanını ergimiş magnezyumdan ayırabilme özelliği
BaCl ₂ :	Mg rafinasyonu için flaksın yoğunluğunu artırır, ancak ısıtıldığı zaman zehirli duman salar.
CaCl ₂ :	Flaksın yoğunluğunu artırmak için BaCl ₂ yerine kullanılır.
MgO:	Eriyik yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturur.
NaCl ₂ + CaCl ₂ :	Opsiyonel

Tablo 6.2 Flaks kullanmanın avantajları ve dezavantajları [4]

Avantajları	Dezavantajları
Eriyik etrafında ince film oluşumu	Ekipman korozyonu (HCl)
Eriyik rafinasyonu (oksitleri uzaklaştırma)	Metal kaybına sebep olma
	Klorür inklüzyolarının kirliliği

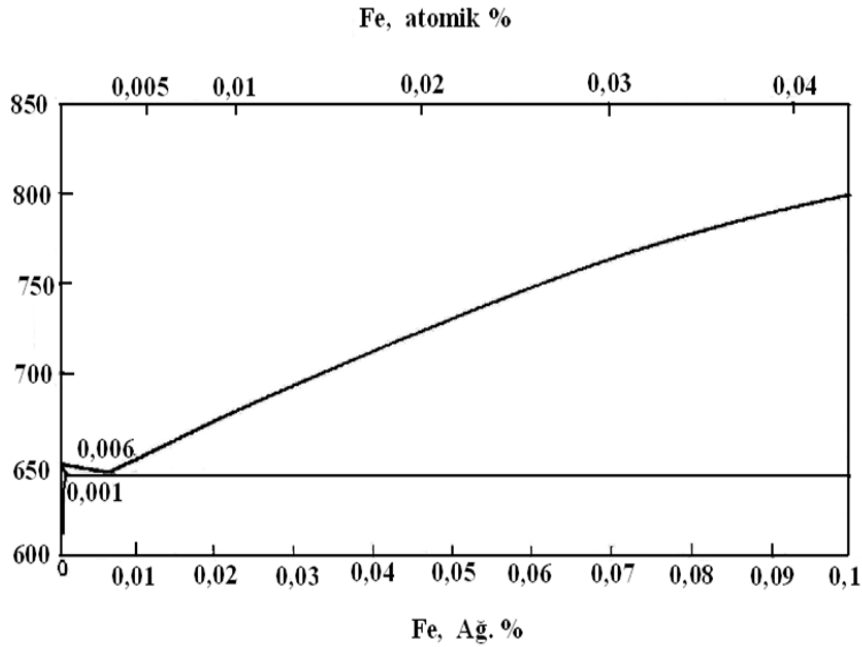
6.3. Magnezyumdan Demir Gidermek İçin Yapılmış Çalışmalar

Demirin, saf magnezyumdaki çözünürlüğü sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Demir konsantrasyonu % 0,1 olduğu durumlarda saf magnezyumun ergime sıcaklığı 800°C civarına çıkmaktadır (şekil 7.34). 700°C'de, saf magnezyumdaki çözünürlüğü % 0,03 kadardır. Ancak AM 503 alaşımı elde etmek için katılan normal miktarda manganezin, bir miktar demirin giderilmesine ve yüzde ağırlık oranının % 0,01 seviyesine inmesine sebep olduğu gözlenmiştir. Hatta MnCl₂ ilavesiyle, bu oran 0,005 seviyelerine kadar inmiştir. Fox, Bushrod, Mayer ve Doyle, A8 (% 8 Al - % 0,4 Zn - % 0,25 Mn kalan Mg) gibi magnezyum alüminyum alaşımlarında, yeterli çöktürme zamanı beklenirse, alaşımdaki demirin, % 0,002 seviyesine indirilmesinin mümkün olduğunu ispatlamışlardır.

Hanawalt, Nelson ve Holdeman, bu konuda üç genel prensip belirlemişlerdir. Bunlar;

- (a) Eriyiği doyuracak miktarda $MnCl_2$ ilave edilmelidir.
- (b) Demiri curufa çekme aşaması, alaşımlama sıcaklığının altında sabit bir sıcaklıkta, gerçekleşmelidir. Bu aşamada eriyik $MnCl_2$ ile doyurulmuş olmalıdır.
- (c) Demirin curufa çekilme aşaması ne kadar düşük sıcaklıkta gerçekleşirse, curuf manganerze zenginleşir ve eriyiğin dibine çöker. Bu durum verim açısından olumsuzdur.

Bu prensiplere uyulduğu sürece, A8, AZ31 ve hatta AM503 alaşımlarını, demir konsantrasyonu % 0,002'nin altında olacak şekilde üretmenin mümkün olduğunu belirtmişlerdir [29].



Şekil 6.4: Magnezyum- demir ikili denge diyagramı [29].

Yapılan bir diğer çalışmada, $MgCl_2$ ve KCl tuzlarının demir giderme işemindeki etkileri araştırılmış ve elde edilen daha temiz magnezyumun, AZ91 üretmek için gerekli saflığı sağlayıp sağlamadığı incelenmiştir. Tablo 5.3'te kimyasal analizi verilen tuzlar, % 20 M130, % 1-5 CaF_2 , % 0,01 KCl oranlarında karıştırılarak kullanılmıştır. M130 tuzunun, demiri magnezyumdan uzaklaştırmakta etkisiz olduğu düşünülmektedir. Ancak demir, oksit halde bulunuyorsa M130 tuzunun demiri uzaklaştırmasının mümkün olduğu belirtilmiştir. Çünkü M130 tuzu, metaldeki Mg,

Al, Si, ve Ca elementlerinin oksitlerinin toplandığı ağır bir oksiklorür yapısı oluşturmaktadır [34].

Tablo 6.3: MgCl₂ ve KCl ile Demir Giderme çalışmasında kullanılan flaksların kimyasal analizleri [34].

Element	M130	CaF ₂	KCl
Mg	9,69	NA	NA
Al	0,08	0,44	0,15
Si	0,37	0,215	0,94
Ca	2,13	48,45	0,019
Fe	0,20	0,236	0,03
Cl	56,15	0,0144	47,55
Na	NA*	0,01	0,01
K	27,10	0,011	50,90
F	1,95	51,29	NA

*NA: ölçülmedi

Çalışmanın sonunda, saflaştırılan magnezyumdaki demir yüzdesi % 0,047 olarak bulunmuştur. Ancak bu oran AZ91 alaşımı üretmek için gerekli olan % 0,004 oranının üzerindedir [34].

Manganezin, magnezyumdan demir gidermede etkili bir element olduğu ve kullanıldığı bilinmektedir. Ancak demir ve manganezin oranlarını kontrol etmek çok zordur. Manganez, magnezyum alaşımları içerisinde segregasyona uğrar. Ayrıca Haitani ve Tamura manganezin, magnezyum alaşımlarında, tane inceltmesinde olumsuz etkileri olduğunu belirtmektedirler. Magnezyumdaki demir içeriğini azaltmak için yapılan bir diğer çalışmada, manganez kullanımının olumsuz etkilerine alternatif olarak, demir redüksiyonunu gerçekleştirmek için, bor içeren saflaştırma flaksları kullanılmıştır. Eşitlik (6.1) ve (6.2) de gösterilen reaksiyonlar gereği, magnezyum içerisindeki demir, eriyikten uzaklaştırılabilmektedir.



Tablo 6.4'de bileşimleri verilen JDMJ-1 ve JDMJ-2 flakslarıyla yapılan deneyler sonucunda saflaştırılan magnezyumdaki demir oranları % 0,024'den, sırasıyla %

0,004 ve % 0,001 seviyelerine düşürülebilmektedir. JDMJ-2 flaksı, eriyik içerisinde JDMJ-1 flaksından daha iyi yayılma özelliği gösterdiği için, demir uzaklaştırmada daha etkili olmuştur [35].

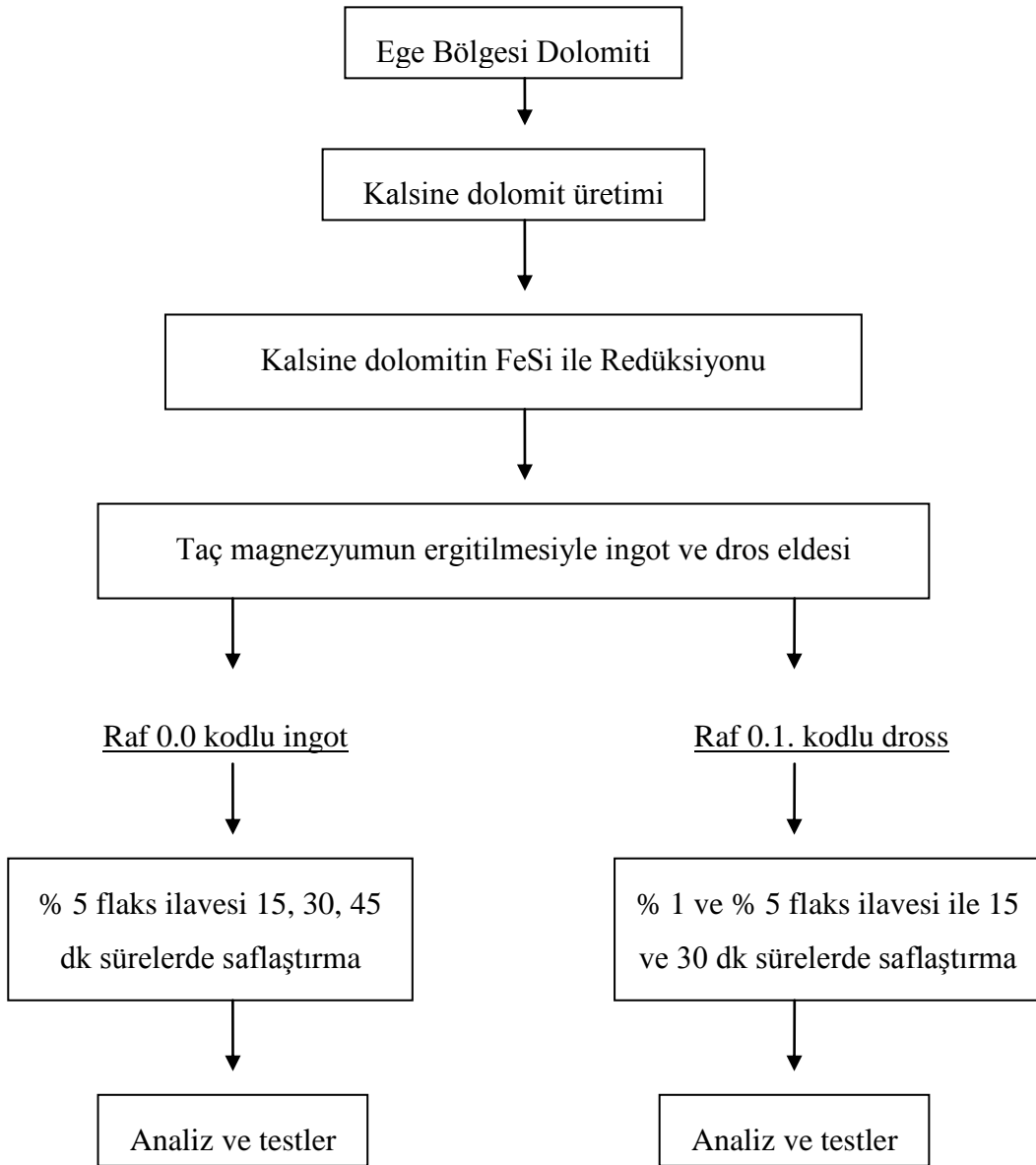
Tablo 6.4 : B₂O₃ ile Demir Giderme çalışmasında kullanılan flaksların kimyasal bileşimleri (% ağı.) [35].

	MgCl	KCl	NaCl	B ₂ O ₃	Na ₂ B ₄ O ₇	X**
JDMJ*	47	22	19	-	-	12
JDMJ-1	42	19	17	10	-	12
JDMJ-2	42	19	17	-	10	12

*JDMJ, magnezyum alaşımları ticari olarak kullanılan saflaştırma flaksı
**X bazı kimyasal maddeler

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma iki ayrı deney grubundan oluşmaktadır. İlk grup, kalsine dolomitten metalotermik redüksiyon yöntemiyle üretilen birincil magnezyumun, saflaştırılma parametrelerinin incelenmesi çalışmalarını kapsamaktadır. Deneysel çalışmaların akış şeması Şekil 7.1’de ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 7.1: İlk Grup Deneysel Çalışmaların Ayrıntılı Akış Şeması

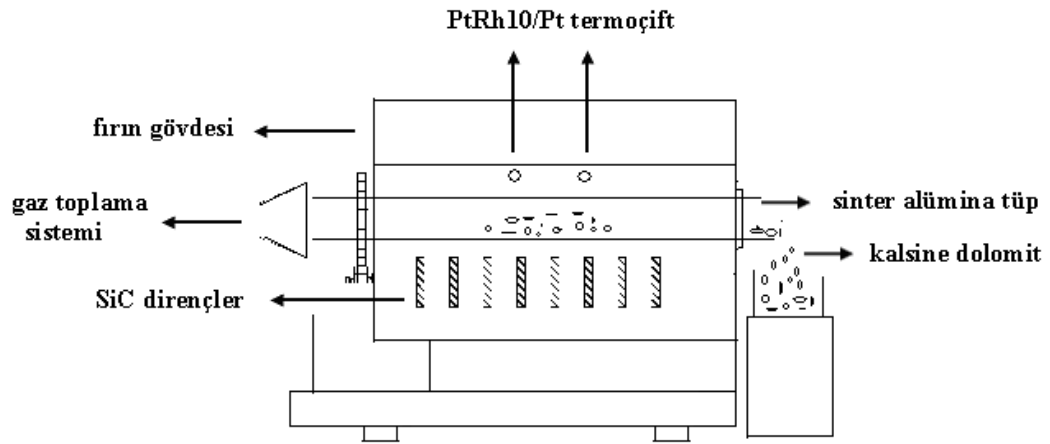
İkinci grup çalışmalar da ise endüstriden temin edilen saf magnezyum ve alüminyum metalleri, SF₆ gazı altında, belirli oranlarda ergitilip döküm alınarak, alaşım geliştirme deneyleri yapılmıştır. Deneylerin ardından da gerekli kimyasal analizler ve karakterizasyon analizleri tamamlanmıştır.

7.1. Kullanılan Hammaddeler

Magnezyum metal üretim çalışmalarını oluşturan ilk grup deneylerde, hammadde olarak dolomit kullanılmıştır. Bu dolomit cevherinin kimyasal bileşimi, kalsinasyon ve redüksiyon koşulları aşağıda detaylarıyla verilmiştir.

7.1.1 Kalsine Dolomit Üretimi

Tablo 7.1’de kimyasal bileşimi verilen Ege Bölgesi, Kütahya Yöresi dolomit cevheri kullanılmıştır. Pilot ölçekli kalsine dolomit üretim çalışmaları Ruhstrat marka döner fırında (1400 °C maksimum) yerleştirilen ve 165 cm uzunluğunda ve 110 mm çapında reaksiyon haznesine sahip iki ucu açık sinter alümina tüp içerisinde gerçekleştirilmiştir. Tüpün dönüş hızı 0.033 rad/s olarak seçilmiştir. Reaksiyon haznesinin sıcaklığı PtRh10/Pt termociftiyle ölçülmüş ve elektronik olarak kontrol edilerek sıcaklık istenen değerde sabit tutulmuştur (± 5 °C). Dolomit kalsinasyonu sonucu açığa çıkacak CO₂ in ortamdaki uzaklaştırılması amacıyla çekiş hızı 19 m³ s⁻¹ olan bir gaz kolektörü alümina tüpün açık ucunun 100 mm uzağına yerleştirilmiştir. Kalsinasyon işlemi, daha önce yapılmış olan ve kalsinasyon verimini inceleyen çalışmalarda belirtilen, en yüksek verimi sağlayan şartlarda, 1250°C’de ve 23 g/dk hızında yapılmıştır [36]. Kalsinasyon fırın şeması Şekil 7.2’de gösterilmiştir.



Şekil 7.2: Kalsinasyon fırını şematik gösterimi

Yapılan kalsinasyon sonucunda cevherdeki Mg konsantrasyonu % 12,13'den % 23,17'e yükseltilmiştir. Bu kalsine dolomitin kimyasal analizi Tablo 7.2'de gösterilmiştir.

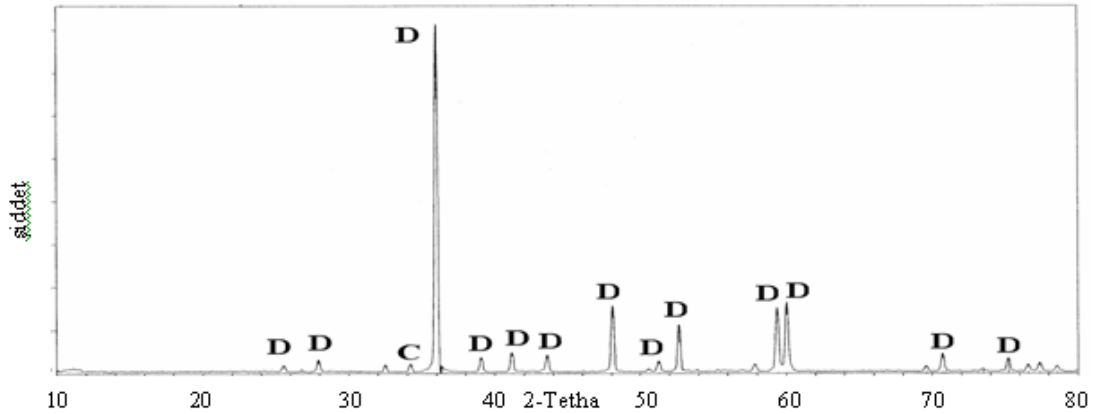
Tablo 7.1 : Kütahya Yöresi Dolomiti Kimyasal Bileşimi

% MgO	% CaO	% Fe	% Si	% Al	Kızdırma Kaybı (%)
21,13	32,26	0,041	eser	0,025	46,35

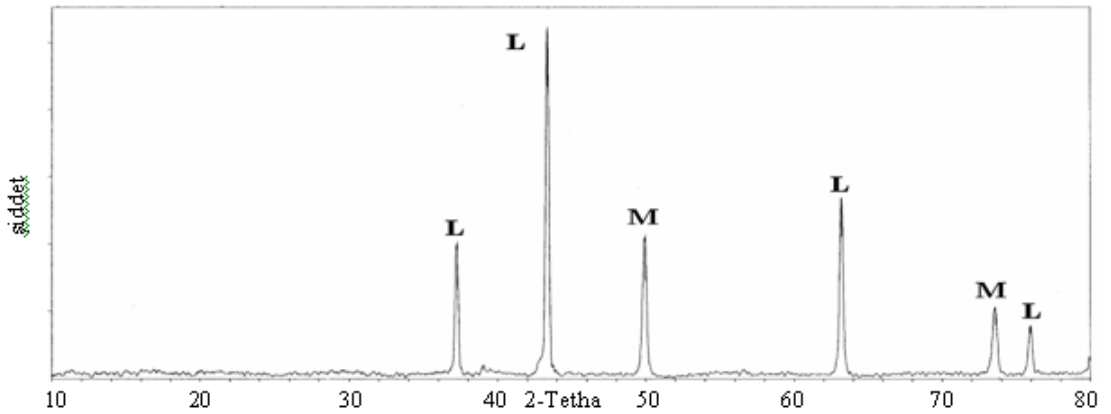
Tablo 7.2 : Kalsine dolomitin kimyasal bileşimi

% MgO	% CaO	% Fe	% Si	% Al	Kızdırma Kaybı (%)
38,62	60,48	0,087	eser	0,048	46,35

Dolomit ve kalsine dolomitin X-ışınları difraksiyon paterni ise sırasıyla Şekil 7.3'de verilmiştir.



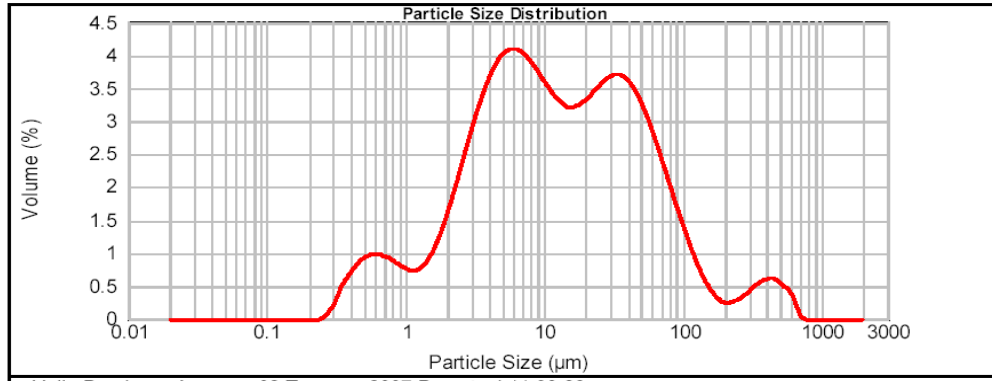
Şekil 7.3 : (a) Dolomit cevherinin XRD grafiği (D: Dolomit, C: CaCO₃)



Şekil 7.3 : (b) Kalsine dolomitin XRD grafiği (L: CaO, M: MgO)

7.1.2. Kalsine Dolomitten Silikotermik Yöntemle Magnezyum Üretimi

Elde edilen kalsine dolomit, silikotermik yöntemle magnezyumun üretilmesi amacıyla kullanılmıştır. Kalsine dolomit, Siebtechnik marka laboratuvar ölçekli halkalı öğütücüde öğütülmüş, tane boyutu, Malvern Instruments Mastersizer 2000 marka partikül boyut ölçüm cihazı ile ölçülmüş ve tanelerin 1.855 μm 74.715 μm arasında değişen boyutlarda olduğu saptanmıştır. Tane boyut dağılımı Şekil 7.4'te gösterilmiştir. Redüksiyon aşamasında, sıcaklık kontrollü, maksimum 1300°C'ye çıkabilen SiC dirençli Heraeus marka yatay tüp fırın, reaksiyonun gerçekleştiği retort olarak da H 304 paslanmaz çelik tüp kullanılmıştır. Tüp içerisindeki toplam basıncı düşürmek amacıyla 2×10^{-4} mbar vakum değerine inebilen ILMVAC marka PK8D iki kademeli yağlı tip vakum pompası kullanılmıştır. Uygulanan vakum miktarı ise ILMVAC marka PIA 100 tipi piezoelektrik sensörle ölçülmüştür.



Şekil 7.4 : Öğütülmüş kalsine dolomit tane boyut dağılım grafiği

Daha önce yapılmış olan, metalik magnezyum üretim koşullarının optimizasyonunun araştırıldığı çalışmalardan yola çıkarak, verimin en yüksek olduğu şartlar olan, 1250°C sıcaklık ve 240 dk redüksiyon süresi seçilmiştir. Metalotermik redüksiyonda redükleyici olarak Eti Elektrometalurji Antalya Ferrokrom Tesisinden sağlanan FeSi, kullanılmıştır. Ayrıca curuflaştırıcı olarak CaF_2 kullanılmıştır. Redükleyici madde ve curuflaştırıcı miktarları sırasıyla, kalsine dolomitin ağırlığının % 25 ve % 5'i oranında kullanılmıştır [37, 38]. Deneylerde kullanılan FeSi ve CaF_2 'nin kimyasal analizleri sırasıyla Tablo 7.3-7.4' de gösterilmiştir.

Tablo 7.3 : Redüksiyon deneyinde kullanılan FeSi'un kimyasal bileşimi

% Si	% Fe	% Ca	% Al
75.00	24.00	0.10	0.90

Tablo 7.4: Redüksiyon deneyinde kullanılan CaF_2 'nin kimyasal bileşimi

% CaF_2	% SiO_2	% S
97.00	1.00	0.10

Redüksiyon için 5250 g. kalsine dolomit, 1050 g. FeSi ve 262,5 g. CaF_2 , hazırlandıktan sonra hammaddeler homojen olarak karıştırılmış ve H 304 paslanmaz çelik retorta şarj edilmiştir. Retort ise sıcaklık kontrollü, maksimum 1300°C 'ye çıkabilen SiC dirençli Heraeus marka yatay tüp fırın içerisine yerleştirilmiştir. Sistem vakuma alınmadan önce sızdırmazlığın tam olarak sağlanması için retortun kapak kısmına ISI-SİL marka yüksek sıcaklığa dayanıklı silikon sürülmüştür. Kapak kapatıldıktan sonra retort içerisindeki toplam basınç 1-2 mbar'a indirilmiştir. Daha sonra redüksiyon süresince oluşan magnezyum buharını kondanse etmek amacıyla kapak kısmında mevcut olan su soğutma sistemi devreye alınmış ve retort fırınla birlikte ısıtılmıştır. Deney süresi sonunda retort fırın içerisinde bırakılarak aynı vakum değerlerinde su soğutma sistemi açık olarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. (Redüksiyon fırını Şekil 7.5'te gösterilmiştir.) analizi Tablo 6.5'de verilmiştir.



Şekil 7.5 : Redüksiyon fırını

Daha sonra kapak açılmış ve su soğutmalı bölgede biriken magnezyum metali ve retorttaki kalıntı toz tartılmıştır. Tartım sonunda taç (crown) magnezyum ve kalıntı toz ağırlıkları sırasıyla 940 gram ve 5503 gram olarak ölçülmüştür. Elde edilen taç magnezyumun kimyasal bileşimi Tablo 7.5'de gösterilmiştir.

Tablo 7.5 : K.D.Redüksiyonu sonucu elde edilen ta magnezyumun kimyasal analizi

% Fe	% Al	% Ca	% Si	% Na	% K	% Mn
0,18	0,1	0.857	0.061	0.092	0.02	0.008

7.1.3 Saflaştırma Deneylerinde Kullanılan Örtü Tuzları (flakslar)

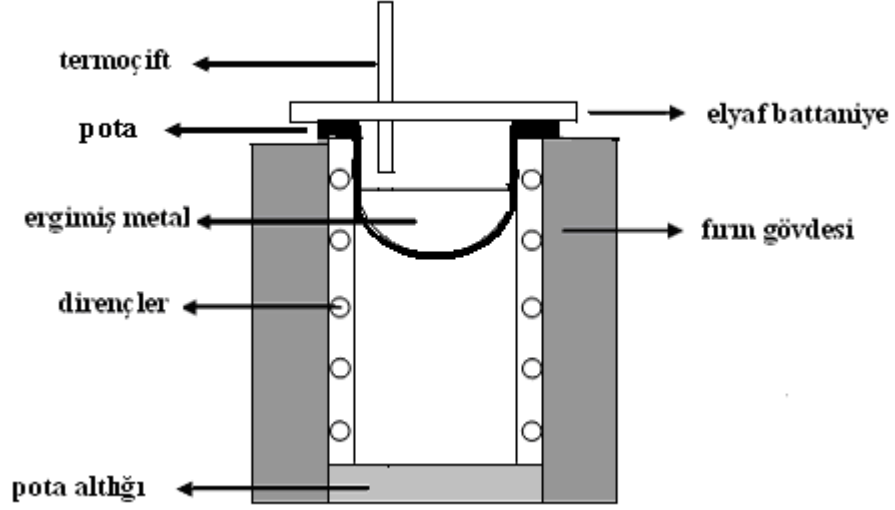
Saflaştırma deneyleri için 4 farklı tip örtü tuzu kullanılmıştır. Magnezyum saflaştırma sistemlerinin incelenmesi ve literatürden derlenen çalışmaların sonuçları göz önüne alınarak, Tablo 7.6'da ayrıntılı şekilde bileşimleri gösterilen tuzların kullanılmasına karar verilmiştir.

Tablo 7.6 : Kullanılan Farklı Flaksların Ağırlıkça % Bileşenleri

Flaks No	MgCl ₂	KCl	CaCl ₂	CaF ₂	MgO	NaCl	B ₂ O ₃	SiO ₂
01	30	5	19	10	35	-	-	1
02	27	4	17	9	32	-	10	1
18	34	19	-	18	4	24	-	1
18-II	31	17	-	16	3	22	10	1

7.1.4 Üretilen Magnezyumdan Deney Numunelerinin Hazırlanması

Kalsine dolomitin redüksiyonu ile üretilen 940 gram ta (crown) magnezyumun, homojen hale getirilmesine ve deneylerde kullanılmak üzere 35 cm³ hacminde parçalara ayrılmasına gerek duyulmuştur. Bu amaçla, magnezyum ilk önce, şekil 7.6'da gösterilen fırının ağızına tam olarak oturan dökme demir pota içerisinde, 700°C'de, Tablo 7.6'da kimyasal bileşenleri verilen magnezyum ergitme örtü tuzlarından, 01 no'lu örtü tuzu ile ergitildikten sonra 35 cm³ hacimli kalıplara dökülmüştür. Ergitme ve döküm aşamaları şekil 7.7'de, ingot magnezyum numuneler şekil 7.8'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Ta magnezyumun ergitilip dökülmesiyle elde edilen bu homojen magnezyum külçeler, Raf 0.0 olarak kodlanmıştır. Raf 0.0 kodlu metalin kimyasal analizi tablo 7.7'de verilmiştir.



Şekil 7.6 : Taç magnezyumların homojen hale getirildiği pota ve fırın sisteminin şematik gösterimi.



Şekil 7.7 (a) : Taç (crown) magnezyumun ergitildiği dökme demir potalar



(b) : Taç magnezyumun ergitilmesi



(c): Ergitilen magnezyumun dökümü



Şekil 7.8 : Taç magnezyumdan elde edilen Raf 0.0 kodlu ingotlar

Tablo 7.7 : Taç (crown) Magnezyumun Ergitilmesiyle Elde Edilen Raf 0.0 Kodlu Homojen Magnezyum Külçelerin Kimyasal Kompozisyonu

% Fe	% Al	% Ca	% Si	% Na	% K	% Mn
0.080	o.l.a.	0.0056	0.0254	0.0094	0.0031	0.013

Ergitme süresince fırının dibinde kalan ve dökümü yapılamayan bir miktar magnezyum (dros), pota soğuduktan sonra ters çevrilerek alınmış ve Raf 0.1 olarak kodlanmıştır. Tablo 7.8’de dros olarak adlandırılan Raf. 0.1 kodlu metalin kimyasal analizi verilmiştir.

Tablo 7.8 : Raf.0.1 Kodlu Metalin Kimyasal Kompozisyonu

% Fe	% Ca	% Al	% Si	% Mn	% K
0.1	0.0061	o.l.a.	0.0579	0.026	0.006

7.1.5 Alaşım Geliştirme Deneyleri için Kullanılan Hammaddeler

İkinci grup deney çalışması olan alaşım geliştirme çalışmalarında ise endüstriden temin edilen magnezyum ve alüminyum metalleri kullanılmıştır. Tablo 7.9’da kullanılan alaşımların kimyasal kompozisyonları gösterilmiştir.

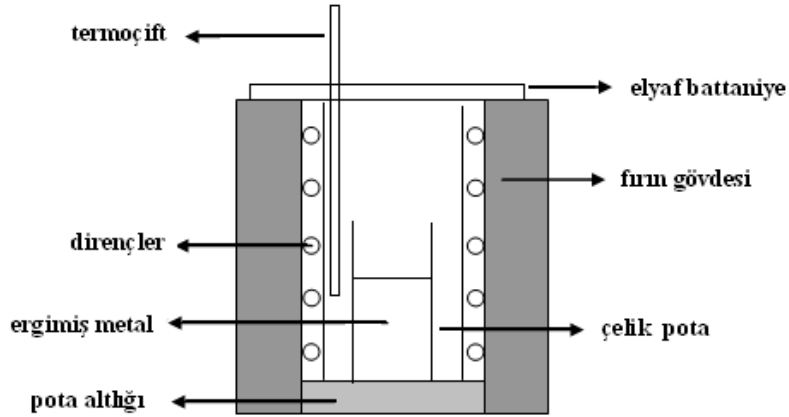
Tablo 7.9 : Alaşım Geliştirme Deneylerinde Kullanılan Mg ve Al içerikleri, (% ağı.)

Malzeme	Mg	Al	Si	Mn	Ca	Fe
Mg	99.9	0.0022	Eser	0.045	0.0024	0.008
Al	0.29	99,08	0.0503	0.038	0.002	0.53

7.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

7.2.1 Saflaştırma Deneyleri için Kullanılan Alet ve Cihazlar

Numune ve ürünlerin tartımları ± 0.001 g. hassasiyetli Sartorius marka otomatik terazi ile yapılmıştır. Tüm ergitme işlemleri elektrik dirençli düşey fırında, $690^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ sıcaklık değerleri arasında gerçekleştirilmiştir. Ergitme potası olarak, 60 mm çapında, 150 mm yüksekliğinde çelik potalar kullanılmıştır. Kalıp olarak, 35 cm^3 'lük silindir çelik kalıp kullanılmıştır. Sıcaklık, KM 450 S marka termoçift ile ölçülmüştür. Numuneler, korozyon testi için ISOMET 2000 marka elmas diskli kesicide kesilmiştir. Deneylerin yapıldığı fırın şematik olarak Şekil 7.9'da gösterilmiştir.

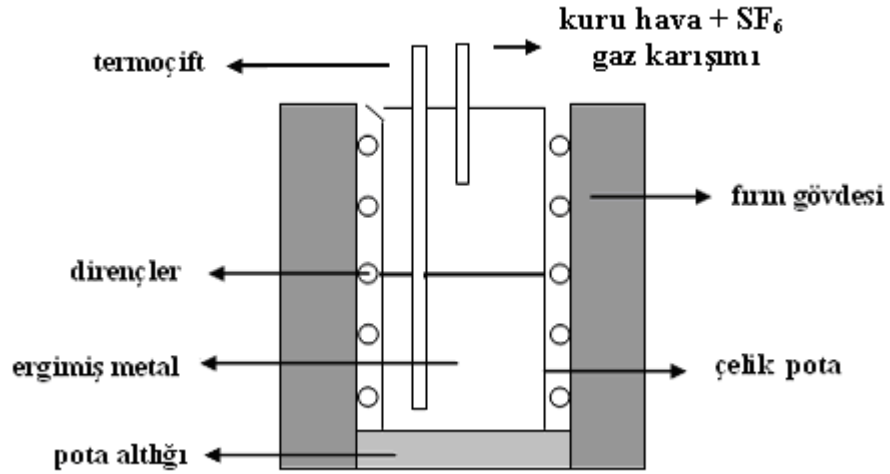


Şekil 7.9 : Saflaştırma Deneyleri için Kullanılan Fırının Şematik Gösterimi

7.2.2. Alaşım Geliştirme Deneyleri için Kullanılan Alet ve Cihazlar

Ergitme işlemleri 1200°C 'ye çıkabilen elektrik dirençli düşey fırında, $680-750^{\circ}\text{C}$ sıcaklık değerleri arasında gerçekleştirilmiştir. Ergitme potası olarak, 60mm çapında, 150 mm yüksekliğinde çelik potalar kullanılmıştır. Kalıp olarak, 20 mm x 5 mm x 200 mm ölçülerinde çelik kalıp kullanılmıştır. Sıcaklık, KM 450 S marka termoçift ile ölçülmüştür. Ergitme esnasında hava ile temasın önlenmesi amacıyla koruyucu gaz olarak; kuru hava - % 0.5 SF_6 gaz karışımı, 0.3-0.5 l/dk hızla üflenmiştir. Sistem Şekil 7.10'de gösterilmiştir. Numuneler, korozyon testi için ISOMET 2000 marka

elmas diskli kesicide kesilmiştir. EDS analizleri, JEOL-6335 FEG SEM, Oxford Instrument Inca Software marka cihazla yapılmıştır.



Şekil 7.10 : Alaşım Geliştirme Deneyleri İçin Kullanılan Fırının Şematik Gösterimi

7.3. Deneylerin Yapılışı

7.3.1 Safılaştırma Deneylerinin Yapılışı

Ön ergitme deneyleri, flaksın, demir ile etkileşmesini daha iyi görebilmek amacıyla, demir içeriği yüksek olan dros magnezyumun ergitilmesiyle başlamıştır. Taç magnezyum metalinin safılaştırılmasıyla oluşan, Raf 0.1. kodlu, % 0.1 oranında demir içeren, 56.5 g. ağırlığındaki magnezyum külçenin demir içeriğinin azaltılması amaçlanmıştır. Örtü tuzunun (flaks) ağırlığı, ergitilecek magnezyum ağırlığının % 1 ve % 5'i olacak şekilde seçilmiş ve kullanılan flaks miktarının, drosdaki demir yüzdesine etkisi araştırılmıştır.

Raf. 01 nolu Mg drosundaki demiri gidermek amacıyla gerekli parametrelerin araştırılması için metale, kimyasal bileşimi Tablo 7.10'da verilen 01 nolu flakstan ağırlıkça % 1 oranında ilave edilerek ergitilmiş ve dökümle elde edilen metal Raf. 02 olarak kodlanmış, kimyasal analizi incelenmiştir. Raf. 02 metali, daha sonra iki parçaya kesilmiş, bu iki metal, 01 nolu flaksın ağırlıkça % 5 oranında ilave edilmesiyle ergitilmiş, 15 ve 30 dk. sürelerinde rafinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Raf. 03 ve Raf. 04 olarak kodlanan metallerin kimyasal analizleri yapılmıştır. Tablo 7.11'de dros magnezyum ile yapılan deneylerin genel koşulları gösterilmiştir.

Tablo 7.10 : Kullanılan Farklı Flaksların Ağırlıkça % Bileşenleri

Flaks No	MgCl ₂	KCl	CaCl ₂	CaF ₂	MgO	NaCl	B ₂ O ₃	SiO ₂
01	30	5	19	10	35	-	-	1
02	27	4	17	9	32	-	10	1
18	34	19	-	18	4	24	-	1
18-II	31	17	-	16	3	22	10	1

Tablo 7.11 : Dros Magnezyum ile Yapılan Deneylerin Genel Koşulları

Deney no	Kullanılan Flaks	Kütlece Flaks oranı	Süre (dk)
Raf 0.2	01	%1	15
Raf 0.3	01	%5	30
Raf 0.4	01	%5	15

Demir içeriği % 0,080 olan 35 cm³'lük Raf 0.0 kodlu magnezyum külçeler de, Tablo 7.10'da kimyasal bileşimleri verilen dört tip örtü tuzunun herbiri ile 15, 30 ve 45 dakikalık sürelerde, 690°C (±5) sıcaklıkta ergitilerek çelik kalıba dökülmüş ve demir içeriklerinin süre ve flaks cinsine göre değişimleri araştırılmıştır. İlk grup deneyden elde edilen sonuçlar doğrultusunda flaks miktarının % 5 olarak seçilmesi uygun görülmüştür. Tablo 7.12 'de Raf 0.0 kodlu numuneler ile yapılan saflaştırma deneylerinin genel şartları verilmiştir.

Tablo 7.12 : Raf 0.0 Kodlu numuneler ile yapılan saflaştırma deneylerinin genel şartları.

Deney no	Kullanılan Flaks	Kütlece Flaks oranı	Süre (dk)
Raf 1.1	01	%5	15
Raf 1.2	01	%5	30
Raf 1.3	01	%5	45
Raf 2.1	02	%5	15
Raf 2.2	02	%5	30
Raf 2.3	02	%5	45
Raf 3.1	18	%5	15
Raf 3.2	18	%5	30
Raf 3.3	18	%5	45
Raf 4.1	18-II	%5	15
Raf 4.2	18-II	%5	30
Raf 4.3	18-II	%5	45

7.3.2. Alaşım Geliştirme Deneylerinin Yapılışı

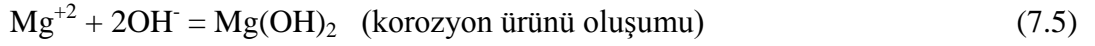
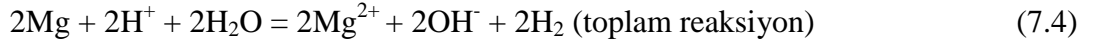
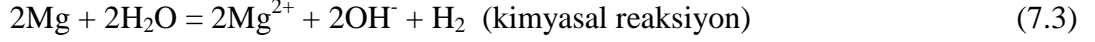
Deneylerde başlangıç oranları yüzde ağırlık cinsinden 100 Mg, 95Mg-5Al, 90Mg-10Al, 80Mg-20Al, olacak şekilde ergitmeler gerçekleştirilmiş ve ergitme sonrası ağırlıkları 250 ile 1000 g. arasında değişen sıvı alaşımlar 500 cm³ hacminde dörtgen külelere dökülmüştür. Ergitme süreleri 70-150 dk arasında değişiklik göstermiştir. Koruyucu gaz karışımı, deneylerin başlangıç anından itibaren 0.3 l/dk hızında üflenmeye başlanmış ancak oksitlenmenin gözleendiği durumlarda 0.5 l/dk hızına kadar çıkılmıştır. Külçeler gerekli boyutlara kesilerek EDS ve kimyasal analizler için hazırlanmıştır. Ayrıntılı deney programı Tablo 7.13'de verilmiştir.

Tablo 7.13 : Koruyucu ortam olarak % 0.5 SF₆ – kuru hava karışımı (0.3-0.5 l/dk), altında gerçekleştirilen alaşım deneyleri

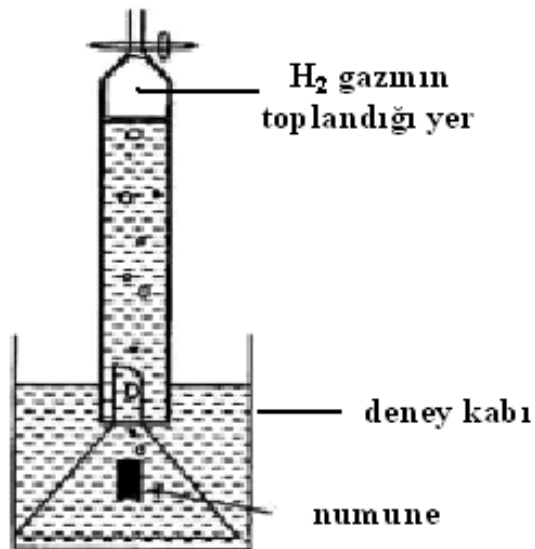
Deney No	Ergitilen Alaşım Aę.	Sıcaklık	Toplam Deney süresi	Başlangıç Metal Oranları, % aę.
Mg-01	251.1 g.	680-700°C	100 dk	100 Mg
Mg-02	250.4 g.	680-700°C	100 dk	80 Mg-20 Al
Mg-03	251.5 g.	680-700°C	150 dk	80 Mg-20 Al
Mg-03	249,8 g.	680-700°C	100dk	90 Mg-10 Al
Mg-05	250 g.	680-700°C	100 dk	100 Mg
Mg-06	203 g.	700°C	70 dk	90 Mg-10 Al
Mg-07	336 g.	700°C	90 dk	95 Mg-5 Al
Mg-08	1000 g.	700°C	90 dk	90 Mg-10 Al
Mg-09	700 g.	700°C	90 dk	90 Mg-10 Al

7.3.4 Korozyon Testlerinin Yapılışı

Eşitlik 3 ve 4 de verilen reaksiyonlar gereği, açığa çıkan H₂ mol sayısı, magnezyum numunenin korozyona uğrayan miktarının mol sayısına eşittir.



Deneyle 1 atm sabit açık hava basında gerçekleştirildiği için, açığa çıkan H₂ gazının hacmi, numunede meydana gelen kütle kaybını hesaplamak için yeterli olmaktadır. Düzenek Şekil 6.20 de gösterilmiştir. Bir beher içerisinde % 5 NaCl çözeltisi hazırlanmış ve numune beherin içine yerleştirilmiştir. Çıkan H₂ gazını toplamak için bir huni ters bir şekilde numunenin üzerine kapatılmıştır. Huninin ucu 25 ml'lik bir büretin içerisine geçirilmiştir. Çözelti, büretin üst kısmından puar yardımıyla büretin içerisine doldurulmuştur. Deney sonunda H₂ gazının hacmi büret yardımı ile belirlenmiş ve ideal gaz kanuna göre gerekli hesaplamalar yapılarak önce oluşan H₂ gazının mol sayısı sonra da numunelerin korozyon hızı hesaplanmıştır.



Şekil 7.11: Korozyon testlerinin yapıldığı düzeneğin şematik gösterimi [39].

8. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

Birincil magnezyumun saflaştırılmasında flaks cinsi, miktarı ve süre değişimlerinin saflaştırma üzerindeki etkileri incelenmiş ve sonuçlar aşağıda belirtilmiştir.

8.1. Flaks Miktarının Dros Magnezyumdan Demir Uzaklaştırmadaki Etkisi

İlk grup saflaştırma deneylerinde, flaks miktarının drosdan demir uzaklaştırma üzerindeki etkisi incelenmiştir. Raf 0.1 kodlu numune ile yapılan deneylerde, ergitilen magnezyumun ağırlıkça % 1 ve % 5 oranlarında flaks kullanılmıştır. 15 ve 30 dk olarak değişen sürelerde elde edilen sonuçlar Tablo 8.1’de gösterilmiştir.

Tablo 8.1 : Raf 0.1 kodlu başlangıç numunesi ile yapılan deneylerin kimyasal analizleri.

Numune	% Fe	% Ca	% Al	% Si	% Mn	% K
raf. 0.2	0,1	0,009	eser	eser	0,026	eser
raf. 0.3	0,05	0,009	eser	0,054	0,027	eser
raf. 0.4	0,07	0,012	eser	0,048	0,027	0,003

Raf 0.1 kodlu metalin (magnezyum drossu) içeriğindeki demir yüzdesi % 0,1 iken, ağırlıkça % 1 oranında, 01 nolu flaks ile 15 dakika yapılan saflaştırma deneyi sonrası elde edilen Raf 0.2 kodlu metalin demir yüzdesi de yine 0,1 olarak analiz edilmiştir. Ağırlıkça % 1 oranında kullanılan flaksın, demir gidermek için yeterli olmadığı görülmüştür. Raf. 0.2 kodlu metal iki parçaya ayrılarak, ağırlıkça % 5 oranında 01 nolu flaks ile 15 ve 30 dakika sürelerinde ergitilmesiyle elde edilen Raf 0.3 ve Raf 0.4 nolu metallerin demir içerikleri sırasıyla % 0,05 ve % 0,07 oranlarına düşmüştür. Metal içerisindeki diğer safsızlıklardan Al ve Mn miktarları sabit kalmıştır. Si, Ca ve K değerleri ise başlangıç malzemesinin değerlerine göre artmıştır. Kullanılan flaks miktarının % 1’den % 5 oranına artırılmasıyla, metalden uzaklaştırılan demir miktarı artmaktadır. Aynı zamanda eriyiğin flaks ile bekleme süresi uzadıkça da metalden uzaklaştırılan demir miktarı artmaktadır. Sürenin etkisi diğer deneylerde daha ayrıntılı incelenmiştir.

8.2 Flaks Çeşidinin Magnezyum Rafinasyonuna Etkisi

Metal saflaştırma deneylerinde, bir önceki deney grubunun sonuçlarına dayanarak flaks oranları % 5 olarak belirlenmiştir. 690 (± 5) °C sabit sıcaklıkta, içerikleri belli dört farklı tip flaks ile 15, 30, 45 dakikalık deneyler yapılmıştır. 01 nolu tuzla yapılan deneylerin % Fe oranları; 0,053 (15dk.), 0,021 (30dk.), 0,015 (45 dk.), 02 nolu tuzla yapılan deneylerin % Fe oranları ise; 0,033 (15 dk.), 0,017 (30 dk.) ve 0,0099 (45 dk) olarak ölçülmüştür. Tablo 8.2’de deneylerinin kimyasal analiz sonuçları gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre; 02 nolu flaksın kullanıldığı deneylerde, 01 nolu flaks ile yapılan deneylere göre daha fazla Fe uzaklaştırıldığı saptanmıştır. 02 nolu flaksta bulunan B₂O₃ bileşiğinin demiri bağlama özelliğinin etkili olduğu anlaşılmıştır.

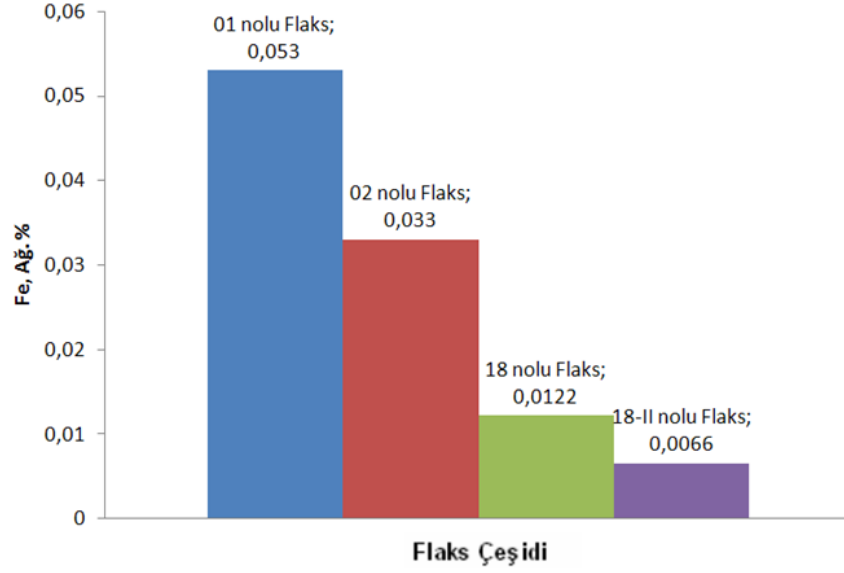
Tablo 8.2 : Dört Farklı Tip Flaksla Yapılan Saflaştırma Deneylerinin Kimyasal Analiz Sonuçları

Deney No	Kullanılan Flaks	Süre (dk)	% Fe	% Ca	% Al	% Si	% Mn	% K
Raf 1.1	01	15	0.053	0.006	o.l.a.	0,0257	0,013	0,0022
Raf 1.2	01	30	0.021	0.015	o.l.a.	0,025	0,012	0,0022
Raf 1.3	01	45	0.015	0.038	o.l.a.	0,0242	0,012	0,0021
Raf 2.1	02	15	0.033	0.004	o.l.a.	0,0253	0,013	0,003
Raf 2.2	02	30	0.017	0.0304	o.l.a.	0,0243	0,012	0,0021
Raf 2.3	02	45	0.0099	0.007	o.l.a.	0,0252	0,012	0,0026
Raf 3.1	18	15	0,0122	0,014	0,036	0,018	0,0023	o.l.a
Raf 3.2	18	30	0,0027	0,017	0,094	0,017	0,024	o.l.a
Raf 3.3	18	45	0,0089	0,026	0,0029	o.l.a.	0,0122	0,002
Raf 4.1	18-II	15	0,0066	0,0006	0,09	0,019	0,002	0,001
Raf 4.2	18-II	30	0,0051	0,018	0,08	0,022	0,024	o.l.a.
Raf 4.3	18-II	45	0,010	0,006	0,006	0,053	0,0133	o.l.a.

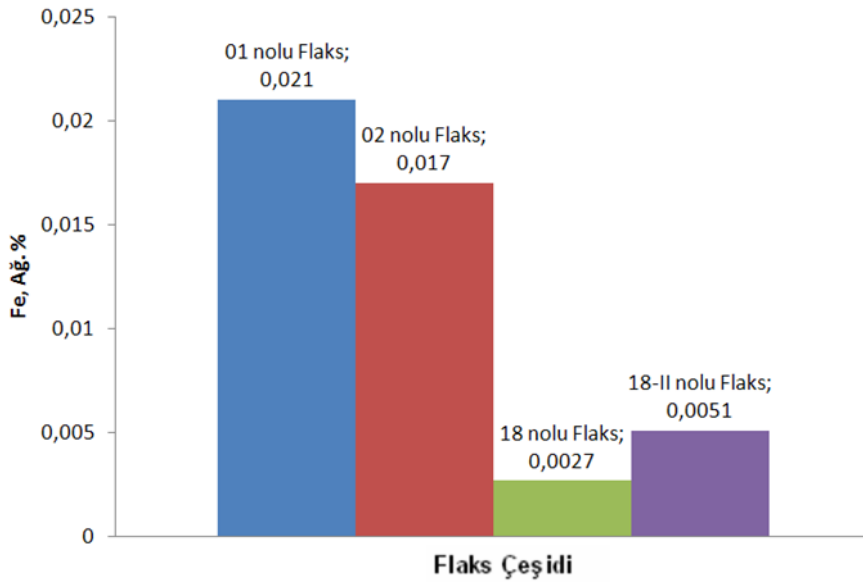
18 nolu flaksla yapılan 15 ve 30 dakikalık deneyler sonunda metaldeki Fe miktarları sırasıyla % 0,0122 ve % 0,0027 ‘dir. % 10 B₂O₃ içeren 18-II nolu flaks ile yapılan 15 ve 30 dakikalık deneyler sonunda ise metaldeki Fe miktarları sırasıyla, % 0,0066

ve % 0,0027 olarak ölçülmüştür. Raf 3 ve Raf 4 serisi deneylerde de B_2O_3 bileşiğinin demir uzaklaştırmadaki etkisi daha belirgin olarak görülmüştür.

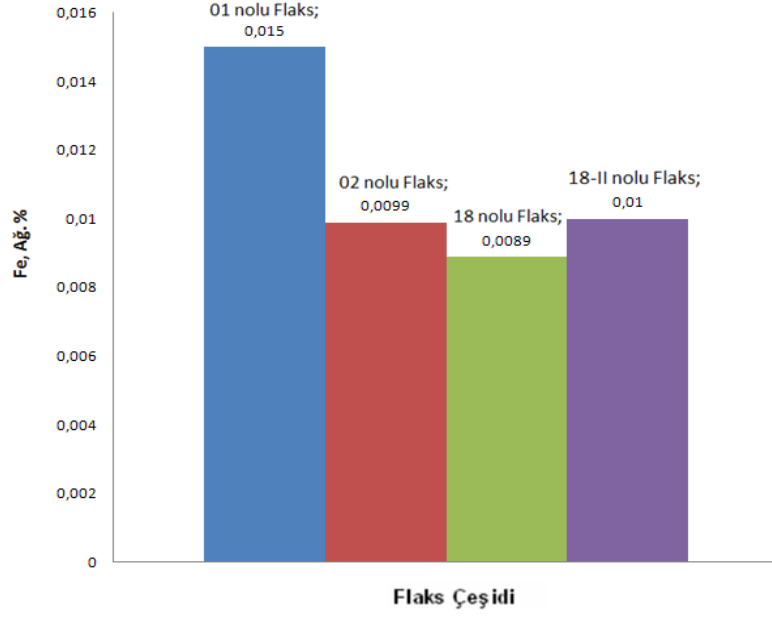
Şekil 8.1, Şekil 8.2 ‘ ve Şekil 8.3‘de kullanılan flaks çeşitleri ve deneylerin sonunda metaldeki demir içeriğinin miktarları kıyaslanmıştır.



Şekil 8.1: 15 dakikalık ergitme deneyleri ile saflaştırılan magnezyumdaki, demir içeriği değişimi.



Şekil 8.2: 30 dakikalık ergitme deneyleri ile saflaştırılan magnezyumdaki, demir içeriği değişimi.



Şekil 8.3: 45 dakikalık ergitme deneyleri ile saflaştırılan magnezyumdaki, demir içeriği değişimi.

15, 30, 45 dakikalık sürelerde, sabit sıcaklıkta ($690\pm 5^{\circ}\text{C}$), MgO miktarı yüksek olan 01 ve 02 numaralı flakslarla deneyler yapılmış ve metale geçen MgO miktarı, daha az MgO içeren 18 ve 18-II nolu flakslarla yapılan deneylerin sonuçları ile kıyaslanmıştır.

Tablo 8.3: 01 ve 02 nolu flakslarla saflaştırılan magnezyumların MgO oranları

Deney no	Kullanılan Flaks	Metaldeki % MgO
Raf 1.1	01	0,33
Raf 1.2	01	0,53
Raf 1.3	01	0,31
Raf 2.1	02	0,36
Raf 2.2	02	0,70
Raf 2.3	02	0,24

01 ve 02 nolu tuzlar kullanıldığı zaman, metaldeki MgO miktarı, % 0,24 – % 0,7 arasında değerler vermiştir. 18 ve 18-II nolu tuzlarının kullanıldığı deneylerde ise

metaldeki MgO miktarı % 0,084 – % 0,26 değerleri arasında kalmıştır. Magnezyumun, ergitme sırasında oksitlenmemesi için flaks içerisinde kullanılan MgO bileşiminin, metlali daha fazla kirlettiği görülmüştür. Tablo 8.3 ve Tablo 8.4’de kullanılan flakslar ve metaldeki MgO miktarları gösterilmiştir.

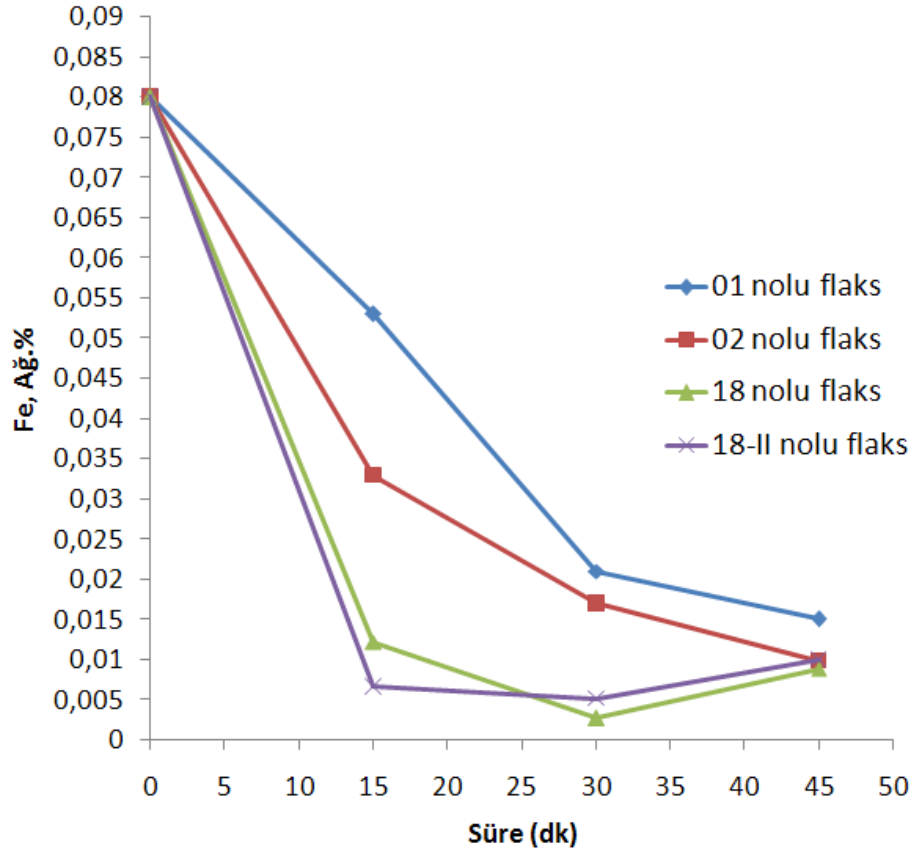
Tablo 8.4 : 18 ve 18-II nolu flakslarla saflaştırılan magnezyumların MgO oranları.

Deney no	Kullanılan Flaks	Metaldeki % MgO
Raf 3.1	18	0,16
Raf 3.2	18	0,12
Raf 3.3	18	0,08
Raf 4.1	18-II	0,26
Raf 4.2	18-II	0,12
Raf 4.3	18-II	0,12

8.3 Rafinasyon Süresinin Magnezyumdaki Demir İçeriğine Etkisi

01 ve 02 nolu flakslarla yapılan Raf 1 ve Raf 2 serisi deney sonuçları Şekil 8.4’de verilmiştir. Görüldüğü gibi rafinasyon süresinin artması ile magnezyum metalindeki demir miktarı azalmaktadır.

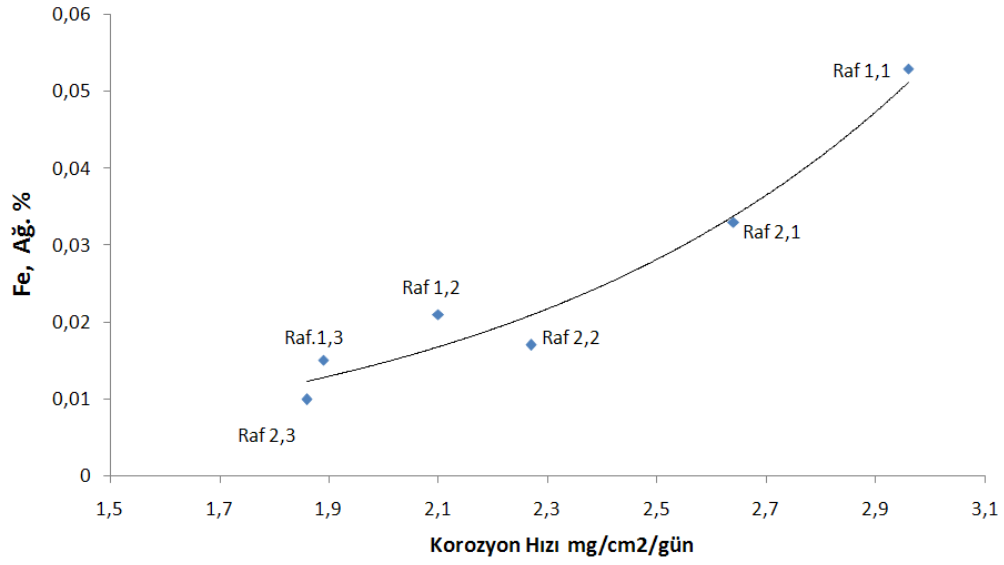
18 ve 18-II nolu flakslarla yapılan, Raf 3 ve Raf 4 serisi deneylerde de metalde kalan demir miktarı azalmıştır. Ancak Raf 3.3 ve Raf 4.3 nolu deneylerde 45 dakika olan bekleme süresi sonunda çelik potadan metale bir miktar demir geçmiştir.



Şekil 8.4: Süreye bağlı olarak magnezyumdaki demir içeriğinin değişimi

8.4 İçerikteki Demir Miktarının, Magnezyumun Korozyon Hızına Etkisi

Magnezyum metalindeki demir içeriği, magnezyum alaşımlarının korozyona uğranma hızına etki eden önemli bir etkidir. Bu sebepten saflaştırılmış magnezyum metallerinin korozyon hızları ölçülmüştür. Şekil 7.4'deki grafikte gösterildiği gibi Raf 1 ve Raf 2 serilerinde demir oranının azalmasıyla korozyon hızı da azalmıştır. Tablo 8.5'de numunelerin demir içeriklerine bağlı olarak korozyon hızları verilmiştir.

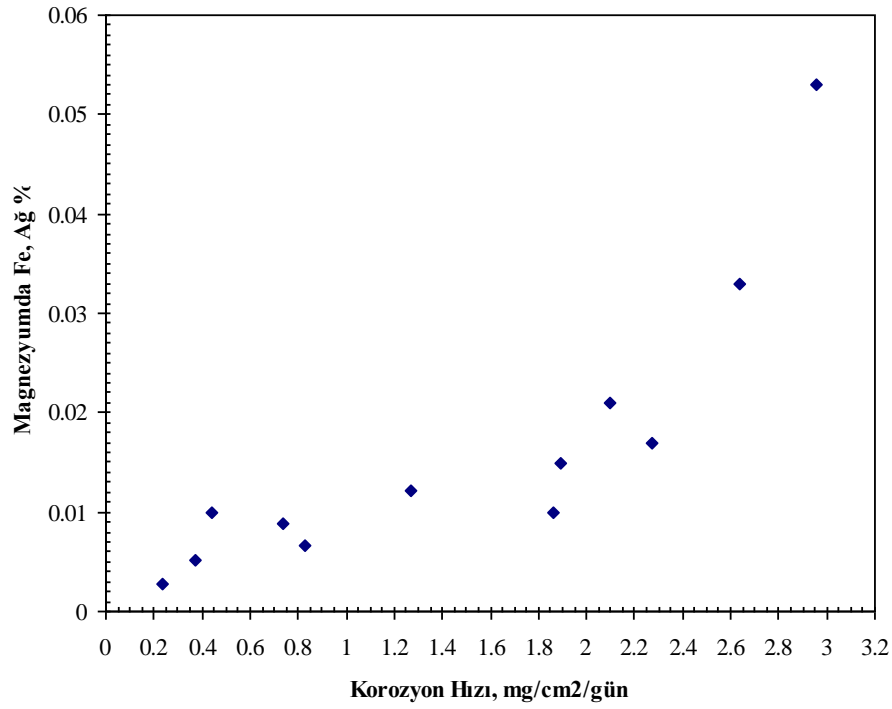


Şekil 8.5 : Raf 1 ve Raf 2 serisi numunelerinin % Fe oranı ve korozyon hızları arasındaki ilişki

Tablo 8.5 : Saflaştırma deneyleri sonunda numunelerin demir içeriklerine bağlı olarak korozyon hızları.

Deney No	Kullanılan Flaks	Süre (dk)	% Fe	Kor. Hızı (mg/cm2/gün)
Raf 1.1	01	15	0.053	2,96
Raf 1.2	01	30	0.021	2,10
Raf 1.3	01	45	0.015	1,89
Raf 2.1	02	15	0.033	2,64
Raf 2.2	02	30	0.017	2,27
Raf 2.3	02	45	0.0099	1,86
Raf 3.1	18	15	0,0122	1,27
Raf 3.2	18	30	0,0027	0,235
Raf 3.3	18	45	0,0089	0,735
Raf 4.1	18-II	15	0,0066	0,828
Raf 4.2	18-II	30	0,0051	0,372
Raf 4.3	18-II	45	0,010	0,44

Raf. 3 ve Raf. 4 serilerinin korozyon deneylerinde de demir oranının artmasıyla, numunelerin korozyon hızlarının arttığı görülmüştür.



Şekil 8.6: Raf 1, 2, 3 ve 4 serisi numunelerinin demir içeriğine bağlı olarak değişen korozyon hızları

8.5 Korozyon Test Ürünlerinin Elektron Mikroskobu İncelemesi

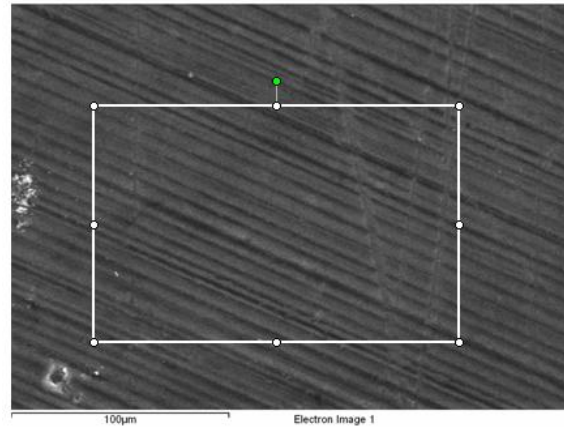
Raf 3.1 nolu numune, korozyon testi ve sonrasında elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Şekil 8.7’de yüzeyde ağırlıkça % 0,76 oranında oksijen mevcutken, şekil 8.8’de korozyon ürünü olan Mg(OH)₂ sebebiyle oksijen miktarının ağırlıkça % 53.75 oranına çıktığı görülmüştür.

Spectrum processing :
Peaks possibly omitted : 0.819, 2.517 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	0.76	1.15
Mg K	99.06	98.69
Si K	0.18	0.16
Totals	100.00	



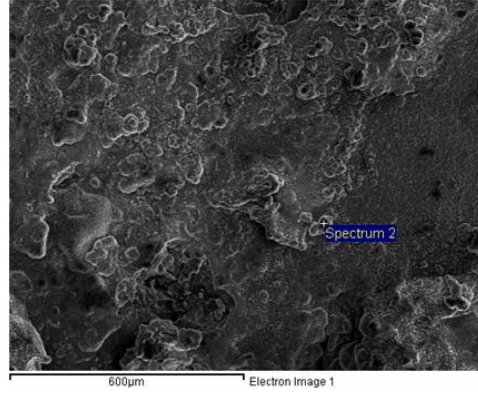
Şekil 8.7: Raf 3.1 nolu numunenin korozyon testinden önceki EDS mikrografı

Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 2

Standard :
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM

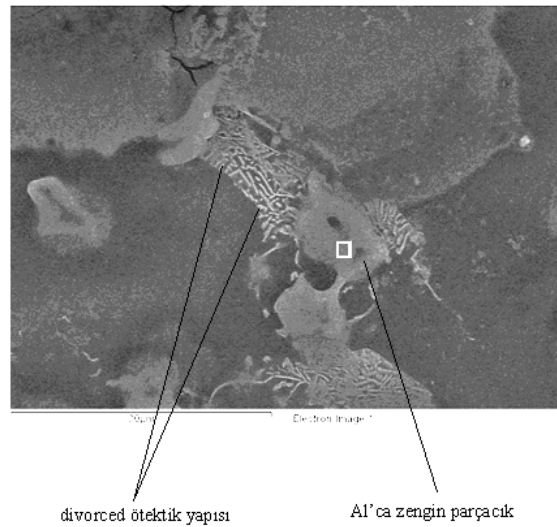
Element	Weight%	Atomic%
O K	53.75	63.84
Mg K	46.25	36.16
Totals	100.00	



Şekil 8.8 : Raf 3.1 nolu numunenin korozyon testinden sonraki EDS mikrografigi

8.6 Alaşım Geliştirme Deneyleri Sonuçları

Tablo 7.13’de belirtilen deneylerden üretilen numunelerin farklı bölgelerinden kimyasal analiz yapılarak, standartlara uygun Mg-Al alaşım üretim koşulları araştırılmıştır. Çıkan sonuçlara göre Mg 06-09 no’lu deneylerde homojen alaşım üretildiği belirlenmiştir. Mg 08 no’lu numunenin EDS analizinde, süreksiz çökeltme morfolojisi açıkça görülmektedir (Şekil 7.8). Şekil 8.9’da gösterilen ve açık gri faz içerisindeki bir noktadan alınan EDS analizinde Al oranı % 27.12 ölçülerek fazın alüminyumca zengin $Mg_{17}Al_{12}$ intermetalik bileşiği olduğu tespit edilmiştir. Bu analiz sonucunda laboratuvar şartlarında Mg-Al alaşımının homojen olarak elde edildiği ispatlanmıştır.



Şekil 8.9: Alüminyumca zengin parçacığı ($Mg_{17}Al_{12}$) ve süreksiz çökeltme morfolojisini gösteren EDS mikrografigi (Deney no: Mg-08)

9. GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmada Ege Bölgesi dolomiti (% 21,13 MgO, % 32,26 CaO, %0,041), 1250°C sıcaklıkta 23 g/dk hızda kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonucunda, magnezyum konsantrasyonu, % 23,17'e oranına yükseltilmiştir. Kalsine dolomitin kimyasal bileşimi, % 38,62 MgO, % 60,48 CaO ve % 0,087 Fe olarak ölçülmüştür.
2. Elde edilen kalsine dolomit, FeSi ile 1-2 mbar basınç altında, 1250°C sıcaklıkta, 240 dakika süresince redüksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Redüksiyon sonucunda kimyasal bileşimi; % 0,18 Fe, % 0,10 Al, %0,85 Ca, %0,06 Si, % 0,02 K, % 0,01 Mn olan taç (crown) magnezyum elde edilmiştir.
3. Taç magnezyum, içeriği % 30 MgCl₂, % 5 KCl, % 19 CaCl₂, % 10 CaF₂, % 35 MgO olan örtü tuzu (flaks) ilavesiyle ergitilerek çelik kalıba dökülmüş ve homojen ingotlar haline getirilmiştir. Homojen ingotların bileşimleri, % 0,080 Fe, % 0,006 Ca, % 0,025 Si, %0,009 Na, % 0,003 K ve % 0,130 Mn olarak ölçülmüştür. Döküm olarak alınamayan ve daha kirli olan dross magnezyum, pota soğuduktan sonra alınmış ve kimyasal bileşimi % 0,100 Fe, % 0,006 Ca, % 0,050 Si, % 0,006 K ve % 0,026 Mn olarak ölçülmüştür. Dross, magnezyumdaki demir nedeniyle tam sıvılaştırılamamış, bu durumun literatürle uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.
4. Dross magnezyum metali, içeriği % 30 MgCl₂, % 5 KCl, % 19 CaCl₂, % 10 CaF₂, % 35 MgO olan flaksın, % 1 ve % 5 oranlarında ilavesiyle 690 ±5°C'de ergitilmiş ve flaks miktarının, saflaştırma üzerindeki etkisi incelenmiştir. % 1 flaks ilavesinin saflaştırma için yetersiz kaldığı, flaksın % 5 oranında ilave edilmesinin gerekli olduğu görülmüştür.
5. İngot magnezyumlar, MgO içeriği açısından zengin ve fakir flakslarla 690 ±5°C'de 15, 30, 45 dakika sürelerinde ergitilmiş ve kimyasal analiz sonuçlarına göre, MgO bakımından fakir olan flaks ile yapılan ergitmelerde MgO bakımından daha temiz magnezyum metali elde edilmiştir.

6. İngot magnezyumlar, B_2O_3 içeren ve içermeyen flakslarla, $690 \pm 5^\circ C$ 'de 15, 30, 45 dakika sürelerinde ergitilmiş ve B_2O_3 'in magnezyumdan demir uzaklaştırmadaki etkisi araştırılmıştır. B_2O_3 içeren flakslarla yapılan ergitmelerin kimyasal analiz sonuçlarına göre, magnezyumdaki demir miktarının % 0,080 oranından % 0,0027 oranına azaldığı görülmüştür.
7. Metaldeki demir oranının korozyon hızına etkisinin araştırıldığı testlerde, korozyon hızının, demir oranındaki azalışa bağlı olarak azaldığı gözlenmiştir. En düşük korozyon hızı $0,235 \text{ mg/cm}^2/\text{gün}$ olarak ölçülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] **Magnesium Technology**, Proceedings of London Conference, Institute of Metals, November 1986, sf. 7-17.
- [2] **Ricketts, N.**, 2000. Mg Information, The Magnesium Home Page, <http://members.tripod.com>
- [3] **Hort, N.**, 2005, Mit Leichtigkeit in die Zukunft, Helmholtz Gemeinschaft Jahresheft.
- [4] **Aghion, E.ve Elizer, D.**, 2004. Magnesium Alloys, Science and Technology and Applicaitons, Avi Moshe Bregaman, Israel.
- [5] **Robert E., Brown, B.**, A Million Tons of Magnesium Usage Per year-Is it Possible?, *Second International Conference and Exhibition, Magnesium- Broad Horizons*, St.Petersburg,-Russia, (2007).
- [6] <http://magnesium.com>.
- [7] **Buchanan, S.**, 2000. "Magnesium geared up for growth", MBM, pp. 48-53.
- [8] **Kramer, D. A.**, 2003. "Magnesium in the fourth quarter 2003", <http://minerals.usgs.gov/minerals>
- [9] **Robert, E., Brown, B.**, Review of the World Magnesium Industry for 2007, *Magnesium Monthly Review*, Jan 14 2008.
- [10] **Shukun, M., Xiuming, W.**, New Progresses for Magnesium Alloy Research & Development and Applications in China, *The First in Russia International Conference and Exhibition , Magnesium Broad Horizons*, Moscow-Russia (2005).
- [11] **Kramer, D. A.**, Magnesium, Its Alloys and Compounds, US Geological Survey Open-file Report, (2001) pp: 01-341.
- [12] <http://www.metalprices.com>

- [13] **TC Başbakanlık, Devlet İstatistik Enstitüsü**, Magnezyum İthalat İhracat Rakamları 2000-2005
- [14] **Robert, E., Brown, B.**, History of Magnesium Production by The Silicothermic Process, *The First in Russia International Conference and Exhibition , Magnesium Broad Horizons*, Moscow-Russia (2005).
- [15] **Simandl, G.J.**, 2007, Primary magnesium industry at the crossroads?, *Light Metal Age*, **65**, 2, pp: 32
- [16] **Manyezit, Dolomit, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu**, 2001, Toprak Sanayi Hammaddeleri II, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001. **DPT: 2612-ÖİK:623**, (<http://www.mta.gov.tr>)
- [17] **Tekneci Z.**, 1974, Dolomitin endüstriyel tatbikatı, *Bitirme Ödevi*, İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.
- [18] **Gediklioğlu, A.E.**, 1994, Kireçtaşı ve dolomitlerin termal bozunma kinetiğinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [19] **Friedman, H.**, 1999. Dolomite, *The Mineral and Gemstone Kingdom*, <http://www.minerals.net>
- [20] **Avedisian, M., ve Baker, H.**, 1999. Magnesium and Magnesium Alloys, ASM Washington.
- [21] **Elizer, D.**, New Magnesium Alloys for Automobile Applications, Department of Materials Engineering, Ben Gurion University of the Negev, Beer - Sheva, Israel, 2003, Prof Dr. Onuralp Yücel, Kişisel görüşme.
- [22] **Dieringa, H., Maier, P., Fechner, D., Bohlen, J., Kainer, K.U.**, 2005, present and future of magnesium in our civilizaiton, *The First in Russia International Conference and Exhibition, Magnesium Broad Horizons*, Moscow-Russia, November 29 - December 21.
- [23] **Dieringa, H., Bohlen, J, Hort, N., Letzig, D., Kainer, K.U.**, 2007. Advances in manufacturing processes for magnesium alloys, *Light Metals Proceedings, Magnesium Technology 2007, TMS 136th Annual Meeting & Exhibition*, Fl- USA .

- [24] **Schumann, S.**, 2004, The Paths and strategies for increased magnesium applications in vehicles, *Magnesium-Science, Technology and Applications, International Conference on Magnesium*, Beijing- China.
- [25] **Carpenter, J.A., Jackman, J., Li N., Osborne, R J., Sklad P.**, 2006 Automotive Mg research and development in north america, *63rd Annual World Magnesium Conference Proceedings*, Beijing-China,
- [26] **Klien, F.**, Zukünftige Potentiale von magnesiumwerkstoffen in der automobilindustrie, EFM (European Research Association for Magnesium), *15th Magnesium Automotive and User Seminar*, Aalen-Germany, September 27-28.
- [27] **Hillis, J. E., 2002.** The International program to Identify Alternatives to SF₆ for Magnesium Melt Protection, *International Conferences on SF₆ and The Environment: Emission Reduction Strategies*, San. Diego, USA, November 21-22.
- [28] **Bartos, S., Laush, C., Scharfenberg, J., ve Kantamaneni, R.** 2007. Reducing greenhouse gas emission from magnesium die casting, *Journal of Cleaner Production*, **15**, 979-987.
- [29] **Emley, E. F.**, 1966. Principles of Magnesium Technologies, Pergamon Press, Oxford.
- [30] **Zeng, X., Wang Q., Lü, Y., Ding, W., Zhu Y., Zhai C., Lu C., ve Xu X.**, 2007. Behavior of surface oxidation on molten Mg-9Al-0.5Zn-0.3Be alloy, *Materials Science and Engineering*, **15**, 979-987.
- [31] **Hauska C.**, 1988. Beryllium in aluminium and magnesium alloys, *Metals and Materials Bury St Edmunds*, **4**, 100.
- [32] **Foester, G.**, 1998. A new approach to magnesium die casting, *Advanced Materials and Process*, **154**, 79-81.
- [33] **ASTM – B94/94M**, Standart specification for magnesium alloy die casting.
- [34] **Abdellatif, M.**, 2006. Mintek termal magnesium process (MTMP): teoratical and operational aspects, *Southern African Pyrometallurgy 2006*, Johannesburg, Southern Africa, Marc5-8.

- [35] **Gao H. T., Wu H., Fan Y., Ding W.J, Zhu Y.P.**, 2005. Effects of purification fluxes containing boride on AZ91 alloy, *Materials Science Forum*, **488-489**, 24-30
- [36] **Derin B, Demircan U, Uzunoglu T, Yücel O**, 2006. Decomposition of Turkish dolomite using semi-pilot scale rotary furnace, *13th Proceedings of the International Metallurgy and Materials Congress*, Istanbul, Türkiye. 9-11 November
- [37] **Yiğit, S.**, 2004. Kalsine dolomitin silikotermik redüksiyonu ile magnezyum metal üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [38] **Çetin, A.**, 2005. Vakumda metalotermik redüksiyonla magnezyum metal üretimine redükleyici madde cinsinin etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [39] **Song, G., Atrens A.**, *Advanced Engineering Materials*, 5, 12, pp: 837-858 (2003).

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Konya’da dünyaya gelmiştir. Orta öğrenimini 1999 yılında Bursa Anadolu Lisesi’nde tamamlamıştır. 2000 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Malzeme Mühendisliği bölümünden 2005 yılında mezun olmuştur. Halen 2005 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri programında Araştırma Görevliliği görevini ve yüksek lisans eğitimini sürdürmektedir. Yüksek lisans eğitimini 2008 yılında bitirme durumundadır.