

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Mg-Sr ALAŞIMLARI ÜRETİMİ AMACIYLA MgO, SrO SİSTEMİNİN
REDÜKSİYON KOŞULLARININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Mehmet BUĞDAYCI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

ARALIK 2017

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Mg-Sr ALAŞIMLARI ÜRETİMİ AMACIYLA MgO, SrO SİSTEMİNİN
REDÜKSİYON KOŞULLARININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Mehmet BUĞDAYCI
(506132413)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

ARALIK 2017

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506132413 numaralı Doktora Öğrencisi Mehmet BUĞDAYCI, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Mg-Sr Alaşımları Üretimi Amacıyla MgO, SrO Sisteminin Redüksiyon Koşullarının İncelenmesi” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Onuralp YÜCEL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yard.Doç. Dr. Ahmet TURAN
Yalova Üniversitesi

Prof. Dr. Cahit ENSARİ
Yalova Üniversitesi

Yard.Doç. Dr. M. Şeref SÖNMEZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 20 Kasım 2017
Savunma Tarihi : 11 Aralık 2017





Fulya ve Tuna'ya,



ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmam boyunca tez yönetimimi üstlenen, yaşadığım bütün problemlerde çözüm sunan, değerli hocam Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerdeki yardımları ve tezin oluşturulmasındaki önerileri için, Prof. Dr. Filiz ŞAHİN'e, Doç. Dr. C. Bora DERİN'e, Yrd. Doç. Dr. M. Şeref SÖNMEZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Destekleri, yardımları ve yol göstermeleri olmaksızın bu tezi asla son haline getiremeyeceğim dönem arkadaşlarım, Yard. Doç. Dr. Ahmet TURAN'a, Yard. Doç. Dr. Murat ALKAN'a, Yük. Met. Müh. Kağan BENZEŞİK'e, Yük. Met. Müh. Kerem Can TAŞYÜREK'e, Yük. Met. Müh. Selçuk KAN'a ve Yük. Met. Müh. Ömür Can ODABAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi bir kez daha sunmak isterim.

Karakterizasyon çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen, Yard. Doç. Dr. Hakan MORCALI'ya, Uzm. Z. İnci KOL'a, Dr. Bihter ZEYTUNCU'ya, Yük. Met. Müh. Meltem İPEKÇİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Doktora öğrenimimde verdikleri bilgilerle beni tezime hazırlayan ve yardımlarını esirgemeyen kıymetli hocalarım Prof. Dr. M. Ercan AÇMA'ya, Prof. Dr. İsmail DUMAN'a, Prof. Dr. M. Kelami ŞEŞEN'e ve Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e teşekkür ederim.

Tezim esnasında oluşan problemlerin çözümündeki katkılarından dolayı Günalsan Pompaya, Find Table'a ve Yük. Müh. Aslan ÜNAL'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana destek olan, herşeyden çok ben ve kardeşimi düşünen, hayatlarındaki en büyük amaç bizi mutlu ve başarılı görmek olan annem Mukadder BUĞDAYCI'ya ve babam Muammer BUĞDAYCI'ya teşekkür ederim. Her sıkıntıda yanımda olan kardeşim Osman Mert BUĞDAYCI'ya da özel teşekkürlerimi göndermek isterim.

Hep yanımda olan sıkıntılara çözüm arayan sevgili eşim Fulya BUĞDAYCI'ya, oğlum Tuna BUĞDAYCI'ya hayatımda oldukları ve elimi hiç bırakmadıkları, ayrıca doktoramı bitirmem konusunda beni sürekli teşvik ettikleri için teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2017

Mehmet BUĞDAYCI
Yüksek Metalurji Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1.GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
2. MAGNEZYUM METALİ ÖZELLİKLERİ.....	3
2.1 Magnezyum Genel Özellikleri	3
2.2 Magnezyum Üretiminin Tarihçesi	5
2.3 Magnezyum Oluşumu Hammadde ve Rezervleri	8
2.3.1 Türkiye'deki magnezyum hammadde ve rezervleri.....	9
2.4 Magnezyum Üretim Yöntemleri	11
2.4.1 Elektrolitik yöntemlerle magnezyum üretimi	11
2.4.1.1 Magnezyum elektrolizi hakkında genel bilgiler.....	11
2.4.1.2 Elektroliz hücrelerinde kullanılan elektrot tipleri	13
2.4.1.3 I.G. Farben hücresi	13
2.4.1.4 Dow hücresi	14
2.4.1.5 Diyaframsız hücreler.....	15
2.4.1.6 Alcan hücresi.....	15
2.4.1.7 Norsk-Hydro hücresi.....	16
2.4.1.8 Elektrolitin hazırlanması	17
2.4.1.9 Karnalitin dehidrasyonu (Dead sea Prosesi)	19
2.4.1.10 Dow prosesi.....	22
2.4.1.11 Magnola prosesi	22
2.4.1.12 Australian magnezyum prosesi	25
2.4.2 Termik Yöntemlerle Magnezyum Üretimi	27
2.4.2.1 Karbotermik yöntemle magnezyum üretimi	27
2.4.2.2 Karpit ile redüksiyon.....	29
2.4.2.3 Alüminotermik yöntem	29
2.4.2.4 Silikotermik redüksiyon	29
2.4.2.5 Pidgeon prosesi	31
2.4.2.6 Magnatherm prosesi	33
2.4.2.7 Bolzano prosesi	35
2.4.3 Elektrolitik yöntemler ile termal yöntemlerin karşılaştırılması	36
2.4.3.1 Termal yöntemlerin karşılaştırılması	37
2.4.4 Rafinasyon ve döküm.....	38

2.4.4.1 Rafinasyon.....	39
2.4.4.2 Magnezyum rafinasyon işlemlerinin kimyasal temeli	40
2.4.4.3 Döküm	41
2.5 Magnezyum Üretim Miktarları ve Fiyatları	42
2.6 Magnezyum Kullanım Alanları	45
2.6.1 Magnezyum metalinin otomotiv endüstrisinde kullanımı.....	46
2.6.2 Magnezyum metalinin havacılık endüstrisinde kullanımı	47
2.6.3 Magnezyum metalinin medikal sektöründe kullanımı	48
2.6.4 Magnezyum metalinin elektronik uygulamalarda kullanımı	48
2.6.5 Magnezyum metalinin spor aletleri uygulamalarında kullanımı.....	49
2.6.6 Magnezyum metalinin diğer alanlarda kullanımı.....	49
2.7 Kritik Malzeme Olarak Magnezyum	49
3. STRONSIYUM METAL ÖZELLİKLERİ	53
3.1 Stronsiyum Genel Özellikleri	53
3.2 Stronsiyum Tarihçesi.....	55
3.3 Stronsiyum Oluşumu Hammadde ve Rezervleri	55
3.4 Stronsiyum Üretim Yöntemleri	58
3.5 Stronsiyum Üretim Miktarları	59
3.6 Stronsiyum Kullanım Alanları	61
4. MAGNEZYUM ALAŞIMLARI	63
4.1 Magnezyum Döküm Alaşımları	66
4.2 Magnezyum Dövme Alaşımları	69
4.3 Magnezyum Stronsiyum Alaşımları.....	71
4.3.1 Magnezyum stronsiyum alaşımlarının mekanik özellikleri	72
4.3.2 Magnezyum stronsiyum alaşımlarının termodinamik modellenmesi	75
5. REDÜKSİYON SİSTEMLERİNİN TERMODİNAMİK MODELLENMESİ.....	79
5.1 Magnezyum Redüksiyon Şartlarının Termodinamik İncelenmesi	80
5.2 Stronsiyum Redüksiyon Şartlarının Termodinamik İncelenmesi.....	84
5.3 Magnezyum-Stronsiyum Redüksiyon Sisteminin Termodinamik İncelemesi	90
5.4 Magnezyum ve Stronsiyumun Buhar Basınçları Simülasyonu	92
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	93
6.1 Redüksiyon Deneyleri Hammaddeleri, Teçhizatları ve Deneylerin Yapılışı ...	93
7. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	101
7.1 Farklı Redüktan İlaveleriyle Yapılan Mg Deney Sonuçları	102
7.2 Farklı Stokiyometriklerde CaC_2 İlavesiyle Yapılan Mg Deney Sonuçları.....	104
7.3 Farklı Stokiyometrilere BaO İlavesiyle Yapılan Sr Deney Sonuçları.....	106
7.4 Farklı Stokiyometrilere CaO İlavesiyle Yapılan Sr Deney Sonuçları.....	109
7.5 Farklı Stokiyometrilere CaC_2 İlavesiyle Yapılan Sr Deney Sonuçları.....	113
7.6 Mg ve Sr'un birlikte redüksiyon koşullarına redükleyicinin etkisi	118
7.7 Farklı Ağırlıklarda %Sr ve Al İlavesiyle Yapılan Mg-Sr Deney Sonuçları	122
7.8 Pilot Çapta Redüksiyon Çalışmaları.....	129
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	135
KAYNAKLAR.....	141
EKLER.....	149
ÖZGEÇMİŞ	153

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi
XRD	: X Işınları Difraktometresi
KD	: Kalsine Dolomit
USGS	: United States Geological Survey
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
KHM	: Kübik Hacim Merkez
KYM	: Kübik Yüzey Merkez
SPH	: Sıkı Paket Hekzagonal



SEMBOLLER

°C	: Celcius
K	:Kelvin
GPA	: Giga Paskal
MPA	: Mega Paskal
kg	: Kilogram
g	: Gram
kj	: Kilo Joule
Mg	: Magnezyum
Sr	: Stronsiyum
Al	: Aluminyum
Si	: Silisyum
FeSi	: Ferrosilisyum
Ti	: Titanyum
€	: Avro
\$	: Dolar



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Page</u>
Çizelge 2.1 : Magnezyumun genel özellikleri	4
Çizelge 2.2 : Magnezyum üretim tarihçesi	7
Çizelge 2.3 : Dünyadaki başlıca dolomit ve manyezit özellikleri	8
Çizelge 2.4 : Magnezyum üretiminde kullanılan başlıca cevherler	9
Çizelge 2.5 : Türkiye maden rezervleri	10
Çizelge 2.6 : I.G. Farben Hücresi çalışma parametreleri	14
Çizelge 2.7 : Dow Hücresi ile ilgili çalışma verileri	15
Çizelge 2.8 : Elektroliz hücrelerinin enerji değerlerinin karşılaştırılması	17
Çizelge 2.9 : Teknik safiyetteki $MgCl_2$ bileşimi	18
Çizelge 2.10 : Australian Magnezyum Prosesinin İşlem Kademeleri	25
Çizelge 2.11 : Mg Üretiminde Elektrolitik ve Termal Proseslerin Karşılaştırılması	37
Çizelge 2.12 : Mg Üretiminde Termal Proseslerin Karşılaştırılması	38
Çizelge 2.13 : Ergitme ve rafinasyon için kullanılan flaks kompozisyonları (%)	39
Çizelge 2.14 : Dünya birincil magnezyum üretim miktarları	43
Çizelge 2.15 : 2013 yılı Avrupa Birliğince güncellenmiş kritik hammadde listesi ...	51
Çizelge 2.16 : 2020 yılı için kritik hammaddelere olan talep tahmin (yıllık, %)	51
Çizelge 3.1 : Stronsiyum fiziksel özellikleri	53
Çizelge 3.2 : Stronsiyum kristal yapı özellikleri	54
Çizelge 3.3 : Stronsiyum Karakterizasyon Değerleri	54
Çizelge 3.4 : Ticari kalite stronsiyum kimyasal bileşimi	58
Çizelge 3.5 : Stronsiyum yıllık üretim miktarları ve rezervleri	61
Çizelge 4.1 : Magnezyum alaşım elementleri için kullanılan ASTM kodları	65
Çizelge 4.2 : Alaşım elementlerinin magnezyum üzerindeki etkileri	67
Çizelge 4.3 : Magnezyum alaşımlarının kimyasal kompozisyonları (*:Maksimum, ^:Minimum)	69
Çizelge 4.4 : Magnezyum alaşımlarının mekanik özellikleri	70
Çizelge 4.5 : Stronsiyum içeren magnezyum alaşımlarının sürünme davranışları ...	75
Çizelge 5.1 : Farklı redüktanlar için MgO ve kalsine dolomitin 1 bar ve 1 mbar'da minimum indirgeme sıcaklıkları	81
Çizelge 5.2 : Farklı redüktanlar için SrO 'ın 1 bar ve 1 mbar'da minimum indirgenme sıcaklıkları	85
Çizelge 5.3 : Mg-Sr birlikte redüksiyon sisteminin, farklı redüktanlarla oluşan minimum indirgeme sıcaklıkları	92
Çizelge 6.1 : Kalsine Dolomit kimyasal analiz sonucu (% ağı.).	94
Çizelge 6.2 : Deneylerde kullanılan redüktanların kimyasal analiz sonucu (% ağı.).	94
Çizelge 6.3 : Redüksiyon deneyinde kullanılan CaF_2 'nin kimyasal bileşimi (%)....	94
Çizelge 6.4 : Deneylerde kullanılan SrO , BaO ve CaO 'ın genel özellikleri.	98
Çizelge 7.1 : Farklı redüktan ilaveleriyle yapılan kalsine dolomit redüksiyon deneyler sonucu elde edilen kalıntıların ağırlık değerleri ve kimyasal analiz sonuçları (1200°C, 1 mbar).....	103

Çizelge 7.2 : Değişen sıcaklıklarda FeSi ve CaC ₂ ilavesiyle yapılan deney kalıntılarının kimyasal analiz sonuçları (1200°C - 1250°C, 1 mbar, %2.5 CaF ₂ ilavesi ve 6 saat).....	105
Çizelge 7.3 : BaO ilaveli SrO redüksiyon deney kalıntıları kimyasal analiz sonuçları (1 litre retort, 1250 °C, 1 mbar).....	108
Çizelge 7.4 : CaO ilaveli SrO redüksiyon deney kalıntıları kimyasal analiz sonuçları (1 litre retort, 120 dk., 1 mbar).....	111
Çizelge 7.5 : Zamanın etkisinin incelendiği CaO ilaveli SrO redüksiyon deney kalıntıları kimyasal analiz sonuçları (1 litre retort, 120 dk., 1 mbar).	113
Çizelge 7.6 : CaC ₂ ilaveli SrO redüksiyon deney kalıntıları kimyasal analiz sonuçları (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).....	115
Çizelge 7.7 : % 100 Al, %50 CaC ₂ ilaveli SrO redüksiyon deney kalıntıları kimyasal analiz sonuçları (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar).	118
Çizelge 7.8 : Mg ve Sr'un birlikte redüksiyonunda elde edilen redüksiyon artışı kalıntının kimyasal analiz sonucu (redüktan FeSi+Al, 1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).	121
Çizelge 7.9 : Mg ve Sr oksitten, Al ile redüksiyonun yapıldığı deneylerde kalıntıların kimyasal analiz sonuçları (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).	126
Çizelge 7.10 : Kalsine dolomit ve % 5 SrO ilaveli karışımın FeSi ve Al ile redüksiyonunun süreye bağlı olarak kalıntı bileşimi değişimi (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar).	128
Çizelge 7.11 : Mg ve Sr birlikte, %5 Sr ilavesiyle, Al ile redüksiyonunun yapıldığı deneylerde kalıntı kimyasal analiz sonuçları (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar).	129
Çizelge 7.12 : Deneyler sonucu elde edilen kalıntıların kimyasal analiz sonuçları(1250°C, 6 saat).....	130
Çizelge 7.13 : FeSi yanı sıra CaC ₂ ilavesiyle yapılan redüksiyon deneylerinde değişen sarj ağırlıklarında ki kalıntıların kimyasal analiz sonuçları (10 litre retort, 1250°C, 1 mbar ve 6 saat).....	132

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Magnezyum kristal yapısı.	3
Şekil 2.2 : Nemli koşullardaki magnezyumun oksidasyon değişim grafiği.	5
Şekil 2.3 : Elektrot teknolojisi şematik gösterimi	13
Şekil 2.4 : I.G. Farben Elektroliz Hücresi, 1) Refrakter katmanı, 2) Çelik katot, 3) Grafit anot, 4) Alt ve üst elektrolit seviyeleri, 5) Anot kutusu, 6) Diyafram (refrakter).	14
Şekil 2.5 : Dow hücresi, 1) Silindirik grafit anot, 2) Konik çelik katod, 3) Çelik kabuk, 4) Dış kabuk, 5) Magnezyum toplama yeri.	15
Şekil 2.6 : Alcan Hücresi, 1) Refrakter ayırım duvarları, 2) Elektroliz (A) ve metal ayırma bölümlerine (B) yöneltici kapılar, 3) Katot, 4) Anot, 5) Magnezyum biriktirme kutucuğu, 6) Katot kulakları 7) Gaz çıkışı (A) Elektroliz zonu, (B) Metal ayırma zonu	16
Şekil 2.7 : Norsk-Hydro Hücresi, 1) Anot blokları, 2) Çelik Katot, 3) Elektrolit akış yönü.	17
Şekil 2.8 : Dead Sea Mg Üretim Akım Şeması	21
Şekil 2.9 : Dow prosesi magnezyum üretimi akış şeması	23
Şekil 2.10 : Magnola prosesi magnezyum üretimi akış şeması	24
Şekil 2.11 : Australian Magnezyum Prosesinin Akım Şeması	26
Şekil 2.12 : Hansgirk prosesi akım şeması	28
Şekil 2.13 : Kalsine dolomit ve kalsine manyezitin redüksiyonunda denge buhar basıncı	30
Şekil 2.14 : Pidgeon Prosesinde kullanılan retort A) Vakum pompası bağlantısı, B) Su giriş-çıkışı, C) Retort kapağı, D) Taç Mg, E) Radyasyon kalkanı, F) Fırın duvarı	32
Şekil 2.15 : Pidgeon prosesinin şematik görünümü	32
Şekil 2.16 : Pidgeon Prosesi Akım Şeması.	33
Şekil 2.17 : Magnatherm Prosesi	34
Şekil 2.18 : Magnatherm Prosesi Akım Şeması	35
Şekil 2.19 : Bolzano prosesi reaktörü a) Çelik Zarf, b) Refrakter Tabaka, c) Sarj Değişim Ünitesi, d) Peletler, e) Sarj Desteği, f) Elektrik Isıtma Ünitesi, g) Kondansatör, h) Magnezyum	36
Şekil 2.20 : Norks Hydro rafinasyon fırını a) Ergimiş Tuz, b) Magnezyum Metal, c) Elektrot, d) Refrakter, e) Dross, f) Mg Çıkış Borusu, g) Ayırıcı Duvar, h) Metal Toplama Haznaesi, i) Refrakter Çember	40
Şekil 2.21 : 2016-2017 yılı magnezyum fiyat değişimi	44
Şekil 3.1 : Stronsiyum kristal yapıları a) YMK, b) SPH, c) KHM	54
Şekil 3.2 : Stronsiyum mineralleri a) Selestit b) strontianit	56
Şekil 3.3 : Stronsiyum üretim prosesinin akış şeması	59
Şekil 3.4 : Stronsiyum dünya rezerv dağılımı.	60

Şekil 4.1 : Mg, Al, Ti ve çelik gibi metallerin ağırlık – mukavemet ilişkisinin kıyaslanması .	64
Şekil 4.2 : Sıcaklık değişimi ile magnezyum alaşımlarının çekme mukavemeti değişimi .	68
Şekil 4.3 : MLE tekniğinin şematik gösterimi 1) Erimiş Magnezyum, 2) Reaksiyon Bölgesi, 3) Argon Desteği, 4) Lans, 5) Basıncılı Oda, 6) Toz Deposu, 7) Başlık, 8) Motor, 9)Vidalı Besleyici, 10) Kontrol Paneli .	72
Şekil 4.4 : Değişik soğuma hızlarında Sr'un Mg tane boyutu üzerine etkisi .	73
Şekil 4.5 : Mg alaşımlarına Sr ilavesinin mekanik özellikler üzerine etkisi .	74
Şekil 4.6 : Literatürde hesaplanmış magnezyum stronsiyum faz diyagramları karşılaştırması (∇) Vosskhuler [110], (O)Klemm ve Dinkelacker [107], (■)Ray [108], ve (Δ)Brown [109] ($\sigma = 11.10$ K).....	76
Şekil 4.7 : Mg-Sr sisteminde Sr konsantrasyonunun 298 K'de hesaplanan entalpisi .	77
Şekil 4.8 : Mg-Sr sisteminde Sr konsantrasyonunun sıvı fazda (1080 K) hesaplanan entalpisi .	77
Şekil 4.9 : Mg-Sr sisteminde sıvı fazda 1054 K'de Sommer tarafından hesaplanan Mg aktivitesi .	78
Şekil 5.1 : MgO'in Si-CaC ₂ ve Al arasındaki tepkimeler için 1 mbar'lık ve 1 bar'lık reaksiyon basıncında Gibbs-Serbest enerjilerinin değişimi.	82
Şekil 5.2 : Değişik redüktant tipleri için artan proses sıcaklığı ile reaksiyon ürünlerinin değişimi: (a) FeSi, (b) CaC ₂ ve (c) Al (% 100 stok., 1 mbar).	83
Şekil 5.3 : Mg-O-C sistemindeki kararlı fazlar .	84
Şekil 5.4 : Alüminyum ve Silisyum redüktanları için SrO'nun minimum indirgeme sıcaklıkları (1 bar, 1 mbar).	85
Şekil 5.5 : Silikotermik stronsiyum redüksiyonu simülasyonu.	86
Şekil 5.6 : Alüminotermik stronsiyum redüksiyonu simülasyonu.	87
Şekil 5.7 : Alüminotermik stronsiyum redüksiyonunda BaO ilavesinin etkisi.....	88
Şekil 5.8 : Alüminotermik stronsiyum redüksiyonunda CaO ilavesinin etkisi.....	89
Şekil 5.9 : Alüminotermik stronsiyum redüksiyonunda CaC ₂ ilavesiyle SrAl ₂ O ₄ fazındaki değişim.	89
Şekil 5.10 : Kalsine dolomit ve stronsiyum-oksitten, ferrosilisyumla magnezyum-stronsiyum alaşım eldesi için yapılan redüksiyon deneylerinin simülasyonu....	90
Şekil 5.11 : Kalsine dolomit ve stronsiyum-oksitten, alüminyumla magnezyum-stronsiyum alaşım eldesi için yapılan redüksiyon deneylerinin simülasyonu....	91
Şekil 5.12 : 1 mbar basınç altında Mg ve Sr buhar basıncı diyagramı.	92
Şekil 6.1 : Ögütülmüş kalsine dolomit tane boyut dağılım grafiği.	93
Şekil 6.2 : Ögütülmüş kalsine dolomit cevherinin XRD paterni.	95
Şekil 6.3 : Deney sistemi şematik gösterimi (a) Laboratuvar Ölçekli Fırın, (b) Pilot Ölçekli Fırın, 1) Fırın, 2) Paslanmaz Çelik Retort, 3) Sarj Karışımı, 4) Mg&Sr Yoğunlaşma Ünitesi, 5) Soğutma Suyu, 6) Vakum Bağlantısı, 7) Vakum Pompası, 8) Vakum Ölçme Ünitesi, 9) Direnç.....	96
Şekil 6.4 : a) Retort kapak dizaynı b) Retort su soğutma sistemi dizaynı.	97
Şekil 6.5 : Deneyler sonrasında elde edilen taç magnezyum.	97
Şekil 7.1 : Kalıntıdaki magnezyum miktarı, değişen zaman ve indirgeyicilerle (Si, FeSi, Al) magnezyum verimi, redüktanlar FeSi (□, ■), Al (Δ, ▲) ve Si (○, ●), (%2.5 CaF ₂ İlavesi, 1200°C 50 g, 1 litre, 1 mbar).....	102
Şekil 7.2 : Kalıntı XRD analiz sonucu ((a) FeSi, (b) Al 1200°C, 1mbar, 120-180-240-300 dk.).	104

Şekil 7.3 : Değişen sıcaklıklarda CaC_2 ilavesinin Mg verimi üzerine etkisi (1200°C - 1250°C, % 2,5 CaF_2 , 1 mbar ve 6 saat).....	105
Şekil 7.4 : Değişen sıcaklıklarda CaC_2 ilavesinin redüksiyon sonucu oluşan kalıntındaki Mg miktarı üzerine etkisi (1200°C - 1250°C, 1 mbar ve 6 saat)....	106
Şekil 7.5 : BaO ilavesinin Sr verimine etkisi (1 litre retort, 1250 °C, 1 mbar).....	107
Şekil 7.6 : BaO ilavesiyle yapılan deneylerde kalıntındaki Sr miktarı (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar).	107
Şekil 7.7 : BaO ilavesiyle yapılan deneylerdeki kalıntının XRD analizi (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar, (A) 4 saat, (B) 6 saat, (C) 8 saat).	109
Şekil 7.8 : CaO ilavesinin Sr verimine etkisi (1 litre retort, 120 dk., 1 mbar).....	110
Şekil 7.9 : CaO ilavesiyle yapılan deneylerde kalıntındaki Sr miktarı (1 litre retort, 120 dk., 1 mbar).	110
Şekil 7.10 : %100 CaO ilavesiyle yapılan deneylerdeki kalıntıdanın XRD grafiği (1 litre retort, 120 dk., 1 mbar).....	111
Şekil 7.11 : Zamanın etkisinin incelendiği, CaO ilavesiyle yapılan deneylerde Sr verimi (1 litre retort, 1250°C., 1 mbar.).	112
Şekil 7.12 : Zamanın etkisinin incelendiği, CaO ilavesiyle yapılan deneylerde kalıntındaki Sr miktarı (1 litre retort, 1250°C., 1 mbar.).....	112
Şekil 7.13 : Redükleyici olarak Al ve CaC_2 ilavesiyle yapılan deneylerde elde edilen Sr verimi (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).....	114
Şekil 7.14 : Redükleyici olarak Al ve CaC_2 ilavesiyle yapılan deneylerde kalıntındaki Sr miktarı (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).....	114
Şekil 7.15 : CaC_2 ilavesiyle yapılan deneylerdeki kalıntının XRD grafiği (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).	116
Şekil 7.16 : Al+ CaC_2 ilaveli deneylerde sürenin stronsiyum kazanım verimine etkisi (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar).	117
Şekil 7.17 : Al+ CaC_2 ilaveli deneylerde redüksiyon süresinin redüksiyon kalıntısındaki stronsiyum konsantrasyonuna etkisi (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar).	117
Şekil 7.18 : Mg-Sr'un birlikte redüksiyonunda, Mg kazanım verimine SrO ilavesinin ve sıcaklığın etkisi (Redükleyici FeSi+Al, 1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).....	119
Şekil 7.19 : Mg-Sr birlikte redüksiyonunda Sr kazanım verimine sarıdaki SrO ilavesinin ve sıcaklığın etkisi, (FeSi+Al, 1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).....	119
Şekil 7.20 : Mg ve Sr'un birlikte, redüksiyonunda redüksiyon artığı kalıntındaki Mg konsantrasyonuna sıcaklık ve SrO ilave miktarının etkisi (redüktan FeSi+Al, 1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).	120
Şekil 7.21 : Mg ve Sr'un birlikte redüksiyonunda redüksiyon artığı kalıntındaki Sr konsantrasyonuna sıcaklık ve SrO ilave miktarının etkisi (redüktan FeSi+Al, 1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).	120
Şekil 7.22 : Mg-Sr birlikte redüklendiği deneylerdeki kalıntıların farklı sıcaklıklar için XRD sonuçları (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar, %10 stok. Sr ilave).	122
Şekil 7.23 : Mg-Sr'un birlikte, Al ile redüksiyonunun yapıldığı deneylerde Mg verimi (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).	123
Şekil 7.24 : Mg-Sr'un birlikte, Al ile redüksiyonunun yapıldığı deneylerde Sr verimi (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).....	123
Şekil 7.25 : Mg-Sr birlikte, Al ile redüksiyonunun yapıldığı deneylerde kalıntındaki Mg oranı (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).	124
Şekil 7.26 : Mg-Sr birlikte, Al ile redüksiyonunun yapıldığı deneylerde kalıntındaki Sr oranı (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).	124

Şekil 7.27 : Mg ve Sr oksitlerin birlikte, Al ile redüksiyonunun yapıldığı deneylerdeki kalıntının XRD grafikleri (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar, %10 stok. Sr İlave).	125
Şekil 7.28 : Kalsine dolomit ve % 5 Sr ilaveli karışımın, FeSi ve Al ile redüksiyonunun yapıldığı deneylerdeki Mg ve Sr kazanım verimine sürenin etkisi (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar).	127
Şekil 7.29 : Kalsine dolomit ve % 5 Sr ilaveli karışımın, FeSi ve Al ile redüksiyonunun yapıldığı deneylerde kalıntıdaki Mg ve Sr miktarına sürenin etkisi (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar).	127
Şekil 7.30 : Kalsine dolomit ve % 5 Sr ilaveli SrO karışımının Al ile redüksiyonunda Mg ve Sr kazanım verimlerinin süre ile değişimi (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar).	128
Şekil 7.31 : Kalsine dolomit ve % 5 Sr ilaveli SrO karışımının Al ile redüksiyonunda Mg ve Sr redüksiyon kalıntılarının süre ile değişimi (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar).	129
Şekil 7.32 : Ağırlık artışı ile kalıntıdan ve taç Mg'dan hesaplanan mg verim değerleri, (50 g 1 lt. retort, diğerleri 10 lt retort), (1250 °C, 1 mbar ve 6 saat).	130
Şekil 7.33 : FeSi yanı sıra CaC ₂ İlave miktarının ve sarj ağırlığının değişiminin Mg kazanımı üzerine etkisi (1 litre ve 10 litre retort, 1250°C, 1 mbar ve 6 saat)... ..	132
Şekil 7.34 : % 5 Sr-Al İlavesiyle Yapılan Kalsine Dolomit - SrO Deneyi Sonucu Elde Edilen Taç Kristalleri (10 litre retort, 1250 °C, 4 saat).	133
Şekil 7.35 : % 5 Sr-Al İlavesiyle Yapılan Kalsine Dolomit - SrO Deneyinde Elde Edilen Taç'ın Optik Mikroskop Görüntüleri (A) 200 büyütme, (B) 500 Büyütme.	133
Şekil 7.36 : % 5 Sr-Al İlavesiyle Yapılan Kalsine Dolomit - SrO Deneyinde Elde Edilen Taç'ın SEM Görüntüleri ve EDS Analizi.	134
Şekil A1 : Retort Kapak Dizaynı	150
Şekil A2 : Retort Su Soğutma Sistemi Dizaynı	150
Şekil B.1 : FeSi redüktanıyla yapılan Mg üretim deneylerinde elde edilen kalıntıların XRD grafikleri(1200°C, 1 mbar, 120-180-240-300 dk.).....	151
Şekil B.2 : Al redüktanıyla yapılan Mg üretim deneylerinde elde edilen kalıntıların XRD grafikleri(1200°C, 1 mbar, 120-180-240-300 dk.).....	152

Mg-Sr ALAŞIMLARI ÜRETİMİ AMACIYLA MgO, SrO SİSTEMİNİN REDÜKSİYON KOŞULLARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Mg sıkı paket hekzagonal kristal yapısına ve iki valans elektronuna sahip olan gümüşü gri bir metaldir. Magnezyumun erime noktası ve kaynama sıcaklığı sırasıyla $650 \pm 2^\circ\text{C}$ ve $1107 \pm 10^\circ\text{C}$ 'dir.

Magnezyum metal üretiminde dolomit, manyezit, karnalit ya da deniz suyu gibi hammaddeler kullanılmaktadır. Üretim elektrolitik veya metalotermik yöntemlerle yapılmaktadır. Elektrolitik yöntemle kitle halinde üretim yapılabilir 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 (Magnetterm Prosesi) gerçekleştirilebilmektedir.

Magnezyum yapısal metaller arasında en hafif olanıdır, bu nedenle ağırlığın kritik bir tasarım unsuru olduğu mühendislik uygulamaları için mükemmel bir seçimdir. Magnezyum, iyi bir ısıl dağılıma, darbe sönümlemesine ve kolaylıkla temin edilebilirliğe sahiptir. Magnezyumun özellikleri; kaynak, dövme, dökme veya makine yapmayı kolaylaştırır. Saf magnezyumun kullanımı, yüksek sıcaklıktaki mekanik özelliklerinde oluşan dalgalanmalar nedeniyle nadirdir ve nemli ortamlarda aşırı koroziftir. Bu nedenle, havacılık ve otomotiv parçaları tasarlarırken magnezyum alaşımlarının kullanılması kritik öneme sahiptir.

Bu çalışmada vakum metalotermik yöntemle magnezyum üretimi yapılmıştır. Çalışma esnasında ilk olarak farklı indirgeyici ilavelerinin etkileri araştırılmış, kalsine dolomiti redüklemek için stokiyometrik FeSi, Si, Al ve CaC_2 ilaveleri yapılmıştır. 1200°C 'de gerçekleştirilen deney sonuçları incelendiğinde en yüksek verim 300 dk. Sonunda, % 96 ile ferrosilisyum ilaveli deneylerde belirlenmiştir. Artan proses süresinin ve Al'un, Si yerine indirgeyici olarak kullanılmasının, Mg verimi üzerinde pozitif bir etkisinin olduğunu deneyler sonucunda açıkça görülmüştür. En yüksek Mg verimi, Al kullanımı ile gerçekleştirilen deneyde % 88 ile gerçekleşmiştir. Proses süresi incelendiğinde en yüksek verimlerin 300 dakikalık deneylerde olduğu belirlenmiştir.

Stronsiyum allotropik dönüşüm gösteren bir elementtir ve üç değişik kristal yapı gösterir; 215°C 'nin altındaki sıcaklıklarda yüzey merkezli kübik (YMK) yapı gösteren stronsiyum, $215-605^\circ\text{C}$ aralığında sıkı paket hekzagonal (SPH) yapısına dönüşüm gösterir, 615°C 'nin üzerindeki sıcaklıkta kafes yapısı kübik hacim merkezlidir (KHM). Stronsiyumun erime noktası ve kaynama sıcaklığı sırasıyla $768 \pm 2^\circ\text{C}$ ve $1377 \pm 10^\circ\text{C}$ 'dir.

Kalsine dolomitteki magnezyumoksit redüksiyon şartlarının farklı redükleyiciler için araştırılmasından sonra SrO redüksiyon şartları incelenmiştir. Bu deneylerde SrO alüminyum ile indirgenmiş, verim değerlerini arttırabilmek için karışımlara (BaO, CaO, CaC₂) gibi bazı fonksiyonel ilaveler yapılmıştır. Deneysel çalışmaların ilk kısmında değişen zamanla, stokiometrik SrO-Al karışımına % 100, % 200, % 300 stokiometrik BaO ilaveleri yapılmış, % 300 stokiometrik karışım 1250°C’de, 4 saat sonunda % 96,89’luk bir Sr kazanım oranıyla en yüksek değeri vermiştir. CaO ilaveli deneylerde % 200 ve %300 stokiometrik karışımlar hazırlanmış sıcaklık değişiminin etkileri incelenmiştir. Artan sıcaklık ile, Sr verim değerleri yükseliş göstermiştir. En yüksek Sr kazanım değeri % 76,43 ile % 300 stokiometrik deneyde tespit edilmiştir. CaC₂ ilaveli deneylerde sarja % 0,25 molden, 2 mole kadar % 0,25’lik artan değerlerle karpit ilavesinin etkisi incelenmiştir. Deneylerde sıcaklığın etkisi incelendiğinde Sr kazanım miktarının % 50 stokiometrik deneyler için, 1100°C’de elde edilen % 44’den, 1250°C’de % 74’e yükseldiği görülmüştür.

Daha sonra pilot ölçekli deneylere geçilmiş, kalsine dolomitten Mg üretiminde ağırlık değişiminin etkisi araştırılmıştır. Çalışmada 50 g.’dan, 5000g’a kadar değişen stokiometrik karışımlar hazırlanmış, kalıntı ve elde edilen Taç Mg üzerinden geri kazanım değerleri belirlenmiştir. Kalıntıdan hesaplanan en yüksek Mg geri kazanım miktarı, 50 g’lık sarj için % 98 olarak tespit edilmiştir. Diğer taraftan, taçdan hesaplanan en yüksek Mg geri kazanım değeri 3000 g sarj miktarı ile yapılan deneyde elde edilmiş ve % 90 olarak belirlenmiştir.

Deneylerin son aşamasında MgO ve SrO’ın birlikte redüksiyon koşulları incelenmiştir. Deneylerin ilk aşamasında MgO, SrO karışımı FeSi, Al karışımı ile redüklenmiştir. Deney düzenekleri belirlenirken sarja ağırlıkça % 2,5, % 5, % 7,5 ve %10 stokiometrik Sr ilaveleri yapılmıştır. İkinci aşamada her iki reaktan Al ile redüklenmiş, SrO sarj ilavesi ilk settekiyle aynı miktarda yapılmıştır. Kalsine dolomiti redüklemek için FeSi’in kullanıldığı deneylerde en yüksek Mg verimi, 1250 °C’de, % 5’lik Sr ilavesinin olduğu deneyde, % 79,3’lük değerle belirlenirken, en yüksek Sr verimi % 2,5 ilavenin yapıldığı 1250 °C’lik deneyde, % 63,5 olarak belirlenmiştir. Kalsine dolomiti redüklemek için Al’un kullanıldığı deneylerde en yüksek Mg verimi 1250 °C’de, % 2,5’lik Sr ilavesinin olduğu deneyde, % 89,8’lik değerle belirlenirken, en yüksek Sr verimi % 7,5 ilavenin yapıldığı 1250 °C’lik deneyde, % 78,6 olarak belirlenmiştir.

INVESTIGATION OF THE REDUCTION CONDITIONS OF MgO, SrO SYSTEM FOR THE PRODUCTION OF Mg-Sr ALLOYS

SUMMARY

Mg is a silver grey metal which has a dense hexagonal crystal structure and it has two valence electrons. Melting point and boiling point of magnesium are $650^{\pm 20}\text{°C}$ ($923\text{K} = 650^{\circ}\text{C}$) and $1107^{\pm 10}\text{°C}$ respectively.

The consumption of magnesium in many fields, such as aircrafts, rockets and automobile industry, is expected to increase rapidly for the next decade, because magnesium has the lowest density as 1.738 g/cm^3 in all structural metals and its strength/density ratio is very high. It was reported by the USGS in 2015 that the World's total magnesium production was approximately 878,000 t in 2013 and 907,000 t in 2014, thus the annual supply change is about 3%. On the other hand, the World's demand for magnesium increases nearly 10% per year.

Dolomite ore is the most important source to produce metallic magnesium. It is a compound of magnesium carbonate and calcium carbonate with a chemical formula as $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$. It theoretically consists of 45.3% MgCO_3 and 54.7% CaCO_3 by weight. Additionally dolomite is used in various industries such as metallurgy, glass, chemical and paper.

The major part of magnesium production is conducted via the Pidgeon Process which is a metallothermic (silicothermic) method. Metallothermic reduction reactions are normally highly exothermic. Thus, the propagation of reactions and the yield of reaction products continue in a self-sustaining mode without requiring any additional heat. On the other hand, the Pidgeon Process is highly endothermic ($\sim\Delta H_{298}$ is about 209 kJ mole of Mg), and heat supply is a critical consideration in industrial retorts (reactors). Magnesium is in gaseous phase at the temperature which is reduced, and it is collected in the form of crown at the cooling part of the retort. The Pidgeon Process is conducted through the reduction of magnesium from calcined dolomite via silicothermic reduction under vacuum atmosphere. Powdered calcined dolomite, ferrosilicon (as reductant) and a slight amount of fluorspar (CaF_2 as catalyst) are mixed prior to the reduction process as raw materials.

Although Turkey has 19 billion tones (detected and probable) of World's dolomite reserves, Turkey had not produced magnesium metal until 2015. The new Turkish magnesium plant using the silicothermic process has been started with 15000 t / year production capacity.

In silicothermic Mg production processes, silicon or silicon based materials are used as the reductant of MgO based raw materials such as calcined magnesite and dolomite. Reduction of Mg is generally carried out via Pidgeon process. Mg is in the gas phase at reduction temperatures. This method is inefficient when the Mg source is MgO due to the reaction product which is in the form of $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$. The formation of that compound stops the reduction. To avoid $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ formation, SiO_2 activity

must be decreased with some additives. In this case CaO is the most suitable additive which is provided by using calcined dolomite as reactant. The reduction of Mg from MgO becomes easier and the reduction efficiency of Mg increases in accordance with the formation of $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ structure in reaction products. Because of that reason, in industrial silicothermic process calcined dolomite is used as a raw material instead of MgO.

If ferrosilicon (FeSi) contains higher than 65 mass % Si, activity of Si in ferrosilicon is close to the activity of pure silicon (0.97) at 1200 °C. Because of the lower price of ferrosilicon, the use of FeSi is more preferable than silicon in commercial applications. Al can be also used as a reductant in the Pidgeon Process, because it has thermodynamically several advantages. In the aluminothermic reduction process, reduction occurs at lower temperatures than the condition which is FeSi used as a reductant. Aluminothermic reduction is not preferable for industrial application due to economic reasons. On the other hand some solutions, such as the use of FeAl, can be suggested to make the use of aluminum feasible.

Although the use of FeSi is more economical than Si, in the common silicothermic process, it is still needed to reduce the cost of reductant. This work aims to evaluate the possibility of reducing the cost of magnesium production by using CaC_2 with ferrosilicon as much as possible. According to Suchy and Seliger, MgO reduction with CaC_2 is possible, but the residue of this process is highly entrained with Mg vapor. Mg vapor has the adverse effect on the reduction when it conjugate with residue, so Mg and lime must be separated from each other in order to obtain high recovery ratios. In addition, there is another disadvantage, the residue caused agglomeration of charge and the reaction mixture substrates are adapted to this agglomeration during reduction. To avoid the agglomeration silica and alumina preferably are added to mixture. With the addition of SiO_2 or Al_2O_3 at the reaction temperature, lime converts into calcium silicate or calcium aluminate. Thus, residue of mixture does not include Mg. In the experiments, increasing proportion of CaC_2 was used with ferrosilicon. Process duration and temperature were carried out as variables in order to obtain high Mg recovery ratios.

In the present study, experimental sets were developed to understand the effects of reductants type on the Pidgeon Process of calcined dolomite. In the first set, the change of Mg recovery was investigated with the increase in charge (reactant) weights in the case FeSi (100% stoichiometric) was used as reductant. Two different retorts were used in this experimental set. The experiment with 50 g charge weight was carried out in 1 liter (l) retort, others (2000 g, 3000 g and 5000 g charges) were executed in 10 liter retort at 1250 °C under 1 mbar. In all experiments process durations were 6 hours. In the second experimental set, effects of Si, FeSi and Al reductants were examined. The experiments were conducted in 1 liter retort. Effect of process duration on Mg recovery was investigated for 60, 120, 180, 240 and 300 minutes. In the third experimental set, 100% stoichiometric 50 g mixtures were prepared. Stoichiometric amount of the reducing agent was calculated through sum of the reducible oxides ($\text{MgO} + \text{FeO} + \text{SiO}_2$) contents in the calcined dolomite. The mixture stoichiometric ratios were changed from 100% FeSi - 0% CaC_2 to 50% FeSi - 50% CaC_2 with 10% intervals. The change of Mg recovery with increasing CaC_2 addition ratio in FeSi was carried out at 1200 °C and 1250 °C under 1 mbar vacuum atmosphere for 6 hours. In the last experimental set, the experiments were conducted with increasing CaC_2 addition and in different volumes of retorts as 1 l and 10 l. In the first group experimental set, effect of charge amount was investigated on

magnesium recovery. 2000 g and 3000 g charge amounts respectively presented the highest recovery rates which were calculated from residue. The highest Mg recovery was detected from the charge amount of 50 g as 98%. In this experiment, crown Mg efficiency cannot be calculated, because crown Mg amount was not enough to carry out analyses. On the other hand, the highest Mg recovery calculated from crown was determined as 90% for the experiment which was conducted with 3000 g charge amount. When the difference is evaluated between the Mg recovery rates calculated from residue and crown for the same conditions (such as reactant weight of 50 g) show that Mg was highly reduced, but the conditions were not enough to collect in the form of crown in a high recovery ratio. It was understood that increasing charge weight firstly affected Mg recovery negatively it reduced from 98% to 90% which calculated from residue. Mg recovery increased from 90% to 92%. According to the results, reduction duration must be extended with increasing amount of charge.

In the second experimental set, the effects of Si, FeSi and Al addition and process duration were investigated. In these experiments, the effects of stoichiometric Si, FeSi and Al addition on Mg recovery were examined, and the results were compared to each other. All experiments were conducted under vacuum atmosphere at 1200 °C and in 1 l retort. From the results, the highest recovery was detected at silicon experiments 96%. It is clear to see that increasing process duration and the use of Al as a reductant instead of FeSi have a positive effect on the recovery of Mg. The highest Mg recovery ratio was determined as 88% at the experiment conducted with the use of Al and for the process duration of 300 minutes.

In the third experimental set, the effect of CaC_2 addition and the change of reaction temperature were investigated. In these experiments, CaC_2 was added to charge mixtures in specific proportions. Stoichiometric FeSi/ CaC_2 ratio changed from 100% FeSi - 0% CaC_2 to 50% FeSi - 50% CaC_2 . All experiments were conducted under vacuum atmosphere at two different reaction temperatures as 1200°C and 1250°C. The experiments show that increasing of CaC_2 addition in the charge decreases the Mg recovery to 82.0% for CaC_2 addition of 50% at 1250°C. The decrease in terms of Mg recovery with the use of CaC_2 reductant was previously explained.

In the last stage of the experiments, effects of CaC_2 addition on different retort volumes were investigated. The highest Mg recovery was determined for 1 l retort 100% FeSi added experiment as 98.2%. On the other hand, the experiments conducted in the 10 l retort, the highest recovery was calculated at 10% CaC_2 added experiment as 95.2% from residue and 94.7% from crown. The highest MgO amount in residue was obtained in the experiment conducted with 50% FeSi - 50% CaC_2 addition ratio as 6.81%. According to chemical analysis of residues, CaC_2 addition affected amount of MgO in residue, minimum amount of MgO detected in stoichiometric 90% FeSi-10% CaC_2 experiment with 1.73%.

Strontium belongs to the group 2 of the periodic table and, it is one of the alkali earth metals. Strontium, with atomic number 38, lies between calcium and barium in that group. It was founded by Crawford in 1790 and, metallic strontium was isolated by Davy in 1808 from a strontium carbonate compound obtained from Strontian Deposit. It is allotropic and displays three crystal structures; at temperature below 215°C (488K) it is face centered cubic, between 215-605°C hexagonal close packing, above 605°C base centered cubic. Strontium is more reactive than magnesium and calcium and less reactive than barium, so it is hard to keep stable in metallic form.

Strontium reacts with H_2O , O_2 , N_2 , F_2 and S to produce compounds which correspond to its valence of two.

According to USGS 2016 data, mine production of strontium was 10,000 tonne in 2015 all around the world. It has many technological application areas. For instance, barium strontium titanate, strontium bismuth titanate and strontium bismuth tantalate thin films are promising materials in ferroelectric and Schottky-based microelectronics technologies especially for memory applications. Physical vapor deposition (PVD) techniques as magnetron sputtering, thermal evaporation and molecular beam epitaxy (MBE) are the most widely used methods for growth of these thin films. Strontium is principally used in the form of compounds. Other important uses of strontium compounds and strontium metal are in metallurgical industry. Strontium metal and alloys are used as getters to remove traces of gases from electronic tubes and as a scavenger in metallurgy to purify other metals. It has been also used in very small quantities to improve the hardness and durability of lead and copper. The use of strontium-silicon as inoculant has been developed in the production of high quality iron casting. Strontium metal is also used as a modifier. Strontium modifies the eutectic silicon in hypo and hyper eutectic aluminum/silicon casting alloys from coarse platelet to fine fiber form. It is known that the grain refinement is an important method of elevating properties and improving formability for magnesium alloys.

Strontium oxide with Al, BaO, CaO and CaC_2 subjected to reduction process under an average process pressure of 2 mbar, at 1050 °C, 1100°C, 1150°C and 1200 °C temperatures for 60, 120, 180 and 240 minutes (in 1 liter retort). Addition BaO is essential for high efficiency of strontium reduction. Temperature must be above of 1150 °C, 1250 °C is enough. The maximum recoveries was observed as 96,89 % with addition of 300 % stoichiometric Al and BaO for 240 min. and 96,87 % with addition of 300 % stoichiometric Al and BaO for 240 min. Sr Recovery increases with increasing experiment time. Sr recovery increases with increasing stoichiometric ratio of Al and BaO.

Recent results indicated that Sr which has been widely used in industrial practice especially for the modification of Al-Si alloys, was potential effective additions of grain refinement for magnesium alloys. Since adding pure Sr to magnesium alloys would produce serious burning loss thus the amount of Sr is difficult to control, Sr is frequently used in master alloy form, such as Al-Sr and Mg-Sr master alloys. Recent investigations indicated that, although adding Al-Sr or Mg-Sr master alloys to magnesium alloys such as AZ31 could effectively refine the grains of magnesium alloys, the refining efficiency of the latter is higher than that of the former.

However adding pure Sr to Mg alloys causes burning loss. Thus, using Mg-Sr master alloys is effective way to alloying Mg. Xiang-guo et al. applied melt-leaching-reduction process alloying Mg with Sr in order to avoid burning loss and they produced Mg-Sr alloys. Magnesium main production method is Pidgeon process. In this process reduction is highly exothermic and it needs vacuum atmosphere. Also Strontium reduction is possible by this method from Strontium-oxide (SrO). In the present study, combine metallothermic reduction of calcined dolomite and SrO production conditions alter to melt-leaching-reduction process were investigated.

In experiments % 100 stoichiometric mixtures prepared for Mg reduction from calcined dolomite, than (weight %2.5, %5, %7.5, %10) stoichiometric SrO mixtures

were added to charge. In the first group of Mg&Sr experiments, FeSi used as a reductant in order to reduce calcined dolomite. In the second experimental set Al used as a main reductant to reduce calcine dolomite. For SrO reduction Al used as reductant for all experiments.

In the experimental set using the FeSi reductant to reduce magnesium, the highest Mg recovery was determined at 1250 ° C, with the 5% Sr addition with 79.3%, the highest Sr recovery was in the 2.5% Sr mixture addition experiment, at 1250 ° C, with 63.5%.

In the experimental set using the Al reductant to reduce magnesium, the highest Mg recovery was determined at 1250 ° C, with the 2.5% Sr addition with 89.8%, the highest Sr recovery was in the 7.5% Sr mixture addition experiment, at 1250 ° C, with 78.6%.



1.GİRİŞ

Magnezyum metali, ağır sanayi 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-Sr 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. Magnezyum ve alaşımlarının kullanımının gelecek on yılda uçak, roket, otomotiv gibi sektörlerde düşük kütle ağırlığı gereksiniminden dolayı artması beklenmektedir. USGS verilerine göre 2015 yılı Mg üretimi 878000 ton olurken, bu rakam 2016'te 1010000 tona çıkmıştır. Aynı veriler uyarınca dünyanın Mg ihtiyacında her yıl % 10 'luk bir artış yaşandığı görülmektedir. Önemli üretici ülkeler; Çin, Kanada, ABD, Ukrayna, İsrail 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 Dow, Magnola, Dead Sea, AM, IG Farben üretim proseslerinde hammadde olarak MgO, deniz suyu, karnalit gibi hammaddeler klorlanarak elektroliz hücrelerinde magnezyum üretilmiş veya üretilmektedir. Bu yöntemlerin en büyük dezavantajları yüksek enerji tüketimi ve redüksiyon sonucu açığa çıkan yüksek miktardaki klor gazıdır. Kalsine dolomitin hammadde, ferrosilisyumun redükleyici olarak kullanıldığı metalotermik yöntemler, sabit retortlarda (Pidgeon Prosesi) ve elektrik ark fırını destekli olarak (Magnetterm Prosesi) gerçekleştirilebilmiştir. Ülkemizde 19.817.124.196 ton dolomit, 110 milyon ton da manyezit rezervi bulunduğu bilinmesine rağmen Mg metali 2015 yılına kadar endüstriyel olarak üretilmemiştir. Bununla birlikte ülkemizin son yıllardaki yıllık Mg ithalatı 4000-

6000 ton arasında değişmektedir. Çoğunlukla ithal edilen külçeler toz haline getirildikten sonra ya demir-elik sektörünün kullanımına sunulmakta ya da ihraç edilmektedir. 1970'lere kadar herhangi bir kullanımı olmayan ve en az üretilen malzemelerden birisi olan stronsiyum, magnezyum ile alaşımlandırılarak, otomotiv ve havacılık sanayinde giderek popüler bir malzeme haline gelmiştir. Stronsiyumun ana cevheri olan selestit (SrSO_4) dünyada Meksika, Türkiye, İspanya, İran'ı takiben İngiltere ve Kıbrıs'ta bulunmaktadır. Türkiye bu sıralamada yıllık 40000 ton ile Meksikadan sonra ikinci sırada bulunmaktadır ve ciddi bir üretim kapasitesi bulunmaktadır. Ülkemizde Barit madencilik selestit konsantresi üretimi yapabilmektedir, ancak stronsiyum üretiminde ya da alaşımlandırılmasında yerli bir firma bulunmamaktadır [1-58].

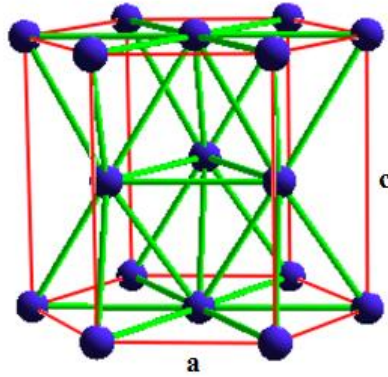
1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmada vakumda metalotermik yöntem ile magnezyum, stronsiyum ve ikisinin birarada üretilbildiği optimum indirgenme koşullarının araştırılması ve belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. MAGNEZYUM METALİ ÖZELLİKLERİ

2.1 Magnezyum Genel Özellikleri

Magnezyum (Mg), 1 s2, 2 s2, 2 p6, 3 s2 konfigürasyonunda, 2 valans elektrona sahip gümüşümsü gri bir metaldir. Boşta kalan 3 s2 valans elektron yapısı magnezyumu (Mg) kovalent bağ yapısı dışına çıkarmakta, bu durum sonucunda da Mg en düşük ortalama valans bağ enerjisine ve en düşük atomlar arası uyuma sahip yapısal malzeme haline gelmektedir. Bu elektron dizilimine göre magnezyumun elastisite modülü (EMg) 45GPa olarak belirlenmekte ve bu değer 3 p1 konfigürasyonuna sahip kovalent bağlı alüminyum ile kıyaslandığında daha düşük kalmaktadır (EAl=71 GPa). Atom numarası 12 olan Mg, periyodik tabloda II A toprak alkali grubunda yer almaktadır. Magnezyum sıkı paket hekzagonal kristal yapısındadır. Oda sıcaklığındaki latis parametreleri $a = 0.32$ nm, $c = 0.52$ nm olarak belirlenmiştir. Bu kristal yapısından dolayı soğuk şekillendirmeye uygun değildir. 225°C'nin altındaki sıcaklıklarda sadece $\{0001\}\langle 1120 \rangle$ doğrultularında bazal düzlem kayması mümkündür, bu da $\{1012\}\langle 1011 \rangle$ piramit doğrultuları boyunca ikizlenmeye sebep olmaktadır. Saf ve geleneksel magnezyum döküm alaşımları bu kristaller arası hatalardan dolayı kırılganlık eğilimi gösterirler. 225°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yeni $\{1011\}$ bazal düzlemi oluşur ve magnezyum iyi bir deformasyon davranışı sergilemeye başlar. Magnezyumun kristal kafesi Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Magnezyum kristal yapısı.

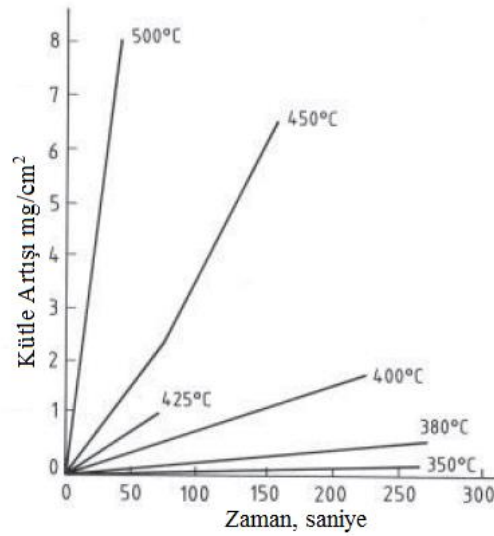
Magnezyumun kristal yapısından doğan bu davranışları uyarınca magnezyumun önemli özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir [1-7].

Çizelge 2.1 : Magnezyumun genel özellikleri [7].

Aranan Özellikler	Değerler
Kristal Yapısı	Sıkı Paket Hekzagonal
Yoğunluk	1,738 (katı), 1,590 (sıvı) g/cm ³
Young Modülü	45 GPa
Çekme Dayanımı	80-180 Mpa
Uzama Değeri	1-12 %
Ergime Noktası	650 +/- 0,5 °C
Kaynama Noktası	1090 °C
Spesifik Isı Kapasitesi	1,05 kj/(kg K)
Kaynama Isısı	195 kj/(kg K)
Isı İletkenliği	156 W/(mK)
Lineer Uzama Sabiti	26*10 ⁻⁶ K ⁻¹
Büzülme	4,2 %
Brinell Sertlik	30

Saf magnezyumun ticari uygulamalarda kullanımı, yüksek sönümlleme kabiliyetinin yanı sıra talaşlı ya da haddelenerek şekillendirme kabiliyetinin yeterli olmamasından dolayı sınırlıdır. Bu sebepten magnezyum, döküm ve sıcak hadde yapılarak şekil alabilmektedir. Kimyasal özellikleri incelendiğinde saf magnezyumun galvanik aktivitesinin oldukça düşük olduğu görülür, bunun neticesinde yüksek bir korozyon direnci oluşur. Yapı içerisindeki kirliliklerin (genellikle bakır, demir ve nikel) klorür, oksit ve nitrat inklüzyonları ile bileşimi, klor içeren karışımlar meydana getirir ve yüzey bu karışıma maruz kalarak yükselen galvanik aktiviteyle korozyona uğrar. Magnezyum metali çoğu inorganik ve organik asitte kolayca çözünür. Koruyucu magnezyumhidroksit tabakası ancak oda sıcaklığında, metal saf su ile temas ettiğinde meydana gelir. Magnezyum, alkali metal hidroksit çözeltilerine (hidroflorik asit, flor, amonyum hidrojenidiflorür) karşı dayanıklıdır [8].

Magnezyum atmosferik koşullarda 645°C ve üzerindeki sıcaklıklarda yoğun beyaz bir alev yayarak yanar, ancak ortamın nem oranı arttıkça yanma sıcaklığı düşer. Değişik sıcaklıklarda nemli ortamda oksitlenme diyagramı Şekil 2.2’de verilmiştir [9].



Şekil 2.2 : Nemli koşullardaki magnezyumun oksidasyon değişim grafiği [9].

2.2 Magnezyum Üretiminin Tarihçesi

Henry Wicker adında bir çiftçi 1618 yılında İskoçyanın Epsom kasabasında ineklerine kuyudan su içirmek istemiş, ancak inekler tadından dolayı suyu içmemişler, bunun üzerine Wicker suda acı bir tat olduğunu tespit etmiştir. Sonrasında, çiftçi suyu medikal uygulamalarda kullanmış, çizik ve kızarıklıklara iyi geldiğini fark etmiş, sonrasında Epsom tuzlarının şöhreti her yere yayılmış ve sonunda bu tuzun magnezyum sülfat ($MgSO_4$) olduğu anlaşılmıştır. Magnezyum, sülfat halinde ilk olarak 1695 yılında bulunmuştur. Epsomda bir maden suyunun kaynatılması sonucu bulunan bu tuz, ilaç olarak uzun yıllar kullanılmıştır [10].

Magnezyum 1754 yılında, İngilterede Joseph Black tarafından keşfedilmiştir. Onaltıncı yüzyılın sonlarında magnezyum ve alüminyum metallerinin oksitlerinin birer metalik bileşik taşıyan yapılar oldukları tahmin ediliyordu. Bu yıllarda Lavosier, Al_2O_3 'ün oksijen ile çok kuvvetli bağlar oluşturmuş bir yapı olduğunu tahmin ettiğini, hatta karbon ve diğer redüktanlar ile üretiminin mümkün olmadığını belirtmiştir [11].

Sir Humphry Davy'de benzer teorileri manyezit için ortaya koymuştur. Sir Davy, 1808 yılında magnezyum ve civa oksit pastasından yüksek safiyette olmayan Mg üreterek savını kanıtlamıştır. 1809 yılında da benzer proses ile Alüminyum üretimini gerçekleştirmiştir [12].

Sir Davy'nin çalışmalarından sonra, 1820'lerde Wohler laboratuvarında su içermeyen alüminyum klorürü potasyum ile redükleyerek alüminyum üretmiştir. 1828'de Bussy

benzer proses ile magnezyum klorürü gaz fazda potasyum ile redükleyerek ergitmiş ve metalik magnezyum üretmiştir [13].

Michael Faraday, 1833 yılında erimiş susuz magnezyum klorürden elektroliz yoluyla magnezyumu metal olarak üretmiştir. Elektroliz ile ticari olarak magnezyum üretimi için 1852 yılında yapılan çalışmada, erimiş magnezyum klorür elektrolizi, Robert Bunsen'in modifiye edilmiş hücresiyle üretilmiş, erimiş karnalit dehidrasyonu ve elektrolizi için yeni bir tesis tasarlanmış ve inşa edilmiştir. Ticari kalitede magnezyum üreten ilk fabrika 1886 yılında kurulmuştur (Griesheim Elektron-Almanya). Bu prosesin sürekliliği, I.G. Farbenindustrie tarafından sağlanarak üretime devam edilmiştir [12].

Elektrolitik yöntemlerle magnezyum üretiminden sonra, termik yöntemlerle üretime yönelimler olmuş ancak İkinci Dünya Savaşı'na kadar bir gelişme sağlanamamıştır. Savaş yıllarında Amati-Ravelli prosesi geliştirilmiştir. Amati-Ravelli, vakumlu fırınlarda ferrosilisyumu redükleyici olarak kullanarak magnezyum oksitten magnezyum redüksiyonunu gerçekleştirmiştir. Savaş sırasında Avusturya'da manyezit karbotermik olarak redüklenmiş ve Hansgirg prosesi bulunmuştur. 1930'lu yıllar boyunca Fransa'da redüksiyon için ferrosilisyuma alternatif olarak silisyum kullanımının etkileri araştırılmış, ancak önemli bir gelişme olmamıştır. Termik yöntem ile ilk ciddi magnezyum üretimi 1940 yılında, günlük 250 kilogramlık üretim kapasitesiyle L.M. Pidgeon tarafından Kanada'da yapılmıştır. Amati-Ravelli prosesinde içten yanmalı vakum fırını kullanılırken, Dr. Pidgeon dıştan ısıtılmalı vakum retortları tasarlamış ve dolomit ferrosilisyum ile redüklenmesini sağlamıştır [13].

1940'larda İtalya'da 2000 ton/yıl kapasiteyle Mg üretimi yapılmıştır. Kanada'da Hansgirg prosesi ile karbotermik magnezyum redüksiyonu ve Fransa'daki çalışmalara benzer biçimde silikotermik magnezyum redüksiyonu denenmiştir. Japonya'daki çalışmalar ise daha çok elektrolitik yöntemlerle ve deniz suyundan magnezyum kazanımına yönelmiştir. 1955 yılına kadar A.B.D.'de ve Rusya'da konu ile ilgili araştırma görülmemiştir [13].

Brooks ve Perkins, Amerika'nın magnezyum üretim kapasitesini farkedip 1956 yılında, Kanada'da ortaya çıkmış olan dıştan ısıtılmalı vakum retortları kullanarak (Pidgeon Prosesi) magnezyum üretimine başlamıştır. Brooks ve Perkins'in 7500

ton/yıl olan üretim kapasitesi Detroit/A.B.D.'de, daha sonra yıllık 45000 tona kadar ulaşmıştır. Fransa'da bu yıllarda 3500 ton/yıl olan kapasite, 1990'larda 20000 ton/yıl'a yükselmiştir. Bu yıllarda Japonya'da (2000 ton/yıl) ve İngiltere'de de (5000 ton/yıl) Pidgeon prosesi ile magnezyum üretimi gerçekleştirilmiştir [13].

Ek olarak, elektrik ark fırınında sıvı curuf oluşturularak, FeSi ile Mg redüksiyonunun yapıldığı Magnatherm prosesi Kuhlman tarafından 1963 yılında bulunmuştur. Mg üretim tarihçesi Çizelge 2.2'de verilmiştir [26].

Çizelge 2.2 : Magnezyum üretim tarihçesi [26].

Yıl	İsim	Ülke	Kilometre Taşı
1618	Henry Wicker	İskoçya	Magnezyumsülfatın ($MgSO_4$) keşfi
1754	Joseph Black	İngiltere	Kalsiyum ve magnezyum karbonatların parçalanması esnasında manyezitin keşfi
1808	Humphrey Davy	İngiltere	Manyezitin yeni metal magnezyumun oksitini gösterdiğinin tespit edilmesi
1828	Alexander Bussy	Fransa	Metalik potasyum ile susuz magnezyum klorürün füzyonuyla magnezyum metalinin izolasyonu
1833	Michael Faraday	İngiltere	Klorürün elektrolitik redüksiyonu ile Mg metalinin üretimi
1852	Robert Bunsen	Almanya	Susuz magnezyum klorürden magnezyum metalinin üretimi
1853	Clair Daville	Fransa	Susuz magnezyum klorürden magnezyum metalinin redüksiyon yöntemi ile üretilmesi
1860	Johnson Matthey	İngiltere	Daville prosesiyle ilk ticari magnezyum üretimi
1886	IG Farbenindustrie	Almanya	Sıvı karnalit elektrolizi ile ticari magnezyum üretimi (Bunsen Hücresi)
1896	Chemische Fabrik Griesheim	Almanya	Bunsen hücresi temel alınarak seri magnezyum üretimi
1930	Amati-Ravelli	Avusturya	Dolomitin ilk kez termik yöntemle redüksiyonu
1935	Hansgirg	Fransa	Termik yöntemle Mg üretiminde FeSi yerine Si kullanımının etkisi
1940	Pidgeon	Kanada	Dolomitin dıştan ısıtmalı fırınla redüksiyonu gerçekleştirilmesi
1956	Brooks&Perkins	Amerika	Yüksek üretim kapasitesiyle Pidgeon prosesi kullanılarak ilk ticari Mg üretimi
1963	Kuhlman	Almanya	Elektrik ark fırınında sıvı cüruf oluşturarak FeSi ile Mg redüksiyonu (Magnatherm)

2.3 Magnezyum Oluşumu Hammadde ve Rezervleri

Magnezyum doğada en çok bulunan 8. elementtir (% 2,1). Magnezyum doğada saf element olarak bulunmamakta, deniz suyunda, minerallerde ve kayalarda bileşik olarak bulunmaktadır. Magnezyum elementi ultrabazik kayalarda zenginleşebilmektedir. Magnezyum ekstraksiyonu için birincil kaynak dolomittir ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), sonrasında sırasıyla magnezyum içeriği en yüksek olan manyezit (MgCO_3) ve brüsit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) gelmektedir. Bunların yanı sıra karnalit ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve kiserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) gibi magnezyumca zengin tuzlar bulunmaktadır. Magnezyum deniz ve okyanus sularında da zenginleşmiştir [7]. Magnezyum klorür (MgCl_2), doğal tuz yataklarında % 3-10 oranında, deniz suyunda ise %0,5 (%0.13-0.15 Mg) oranında bulunmaktadır. Dünya denizlerindeki toplam magnezyum rezervi $2,1 \times 10^{15}$ tondur [14].

Dünyadaki başlıca Dolomit ve Manyezit rezervlerinin özellikleri Çizelge 2.3’de verilmiştir [15].

Çizelge 2.3 : Dünyadaki başlıca dolomit ve manyezit özellikleri [15].

Mineral	MgO	CaO	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	Asitlik Derecesi*
Dolomit				
Sorfold, Norveç	21,2	30,4	0,1	1,3
Addy, Washington	20-21,8	30-31,5		1,5
Marignac, Fransa	19-20	32-34	0.3-0.5	0,2-0,4
Haley, Kanada	21,3	30,7	0,1	0,15
Manyezit				
Liaoning, Çin	45-47	0,5-1,0	0,23-0,48	1,5-2,5
B.Colombia, Kanada	44-46	1,1-1,7	0,22-0,35	0,3-3,5
Queensland, Avustralya	44-47	0,7-1,7	0,06-0,19	0,5-1,0

* SiO_2 için

Yerkürede magnezyum içeren dolomit, manyezit, brüsit, karnalit ve kiserit gibi bileşiklerin yanı sıra, serpantin ($(\text{Mg}, \text{Fe})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), olivin ($\text{MgFe}(\text{SiO}_4)_2$) ve forsterit (Mg_2SiO_4) gibi magnezyum silikatlı yapılarda bulunmaktadır, ancak bu yapılar magnezyum üretiminde hammadde olarak henüz kullanılmamaktadır [16].

Doğal olarak oluşmuş magnezyum bileşiklerinde magnezyum içeriği açısından en zengin olanları periklas (MgO) ve brüsittir ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Brüsit doğada toplu bir biçimde bulunmamaktadır, bu yüzden madenciliği ekonomik değildir. Periklas,

dolomit içeren kireç taşının başkalaşımıyla, brüsit ise periklasın hidrotasyonu ile oluşur. Yoğun bulunan bu bileşikler, magnezyum üretimi için uygun birer kaynak değildirler [17].

Manyezit dünyanın birçok yerinde kalsine edilebilecek bir yapıda, yüksek safiyette bulunmaktadır. Manyezit rezervleri doğu ve Güney Asya’da (Çin, Rusya, Hindistan), güney Amerika’da (Brezilya) ve Avrupa’da (Avusturya, Yunanistan) bulunmaktadır. Karnalit, Almanya’da ve Rusya’da yoğun olarak bulunmaktadır [17, 18].

Dolomit de aynı manyezit gibi kolaylıkla kalsine edilebilmekte ve dünyanın birçok yerinde bol miktarda bulunmaktadır. Ayrıca bu bileşikler, magnezyum redüksiyonunda kullanıma uygun hammaddelerdir. Magnezyum üretimi için en uygun hammaddeler oksit içeren Mg formu olan manyezit, dolomit ve klorürlü karnalit. Bu cevherlerin magnezyum içerikleri Çizelge 2.4’de verilmiştir [17].

Çizelge 2.4 : Magnezyum üretiminde kullanılan başlıca cevherler [17].

Cevher	Bileşim	Mg içeriği (%)
Dolomit	$Mg(CO)_3 \cdot Ca(CO)_3$	13
Manyezit	$Mg(CO)_3$	29
Karnalit	$Mg(Cl)_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$	9

2.3.1 Türkiye’deki magnezyum hammadde ve rezervleri

Ülkemizde bol miktarda, magnezyum içerikleri yüksek, birincil magnezyum üretimi için yeterli miktarda magnezyum içeren dolomit ve manyezit cevherleri bulunmaktadır [14].

Türkiye, bünyesinde yüksek kalitede, çok ince kristalli, yerine göre amorf ve yok denecek kadar az miktarda demir içeren amorf manyezit cevherlerine sahiptir. Manyezit başta Konya ve Eskişehir olmak üzere Orta Anadolu’nun birçok bölgesinde, Erzurum, Mersin ve Bursa’da görülmektedir. Eskişehir ve Konya’da bulunan manyezit cevherleri ortalama % 45 MgO içermektedir. Kaliteli amorf manyezitler Türkiye’den başka Yunanistan, Yugoslavya ve Brezilya’da bulunmaktadır [13,14].

Dolomit ise Türkiye’de neredeyse her yörede bulunabilmekte, mevcut dolomit yatakları Türkiye’nin uzun yıllar Mg ihtiyacını karşılayabilecek yeterlidir. Ülkemizde muhtemel ve görünür olmak üzere yaklaşık 19 milyar tonluk dolomit rezervi bulunmaktadır. Manyezit cevherlerinde olduğu gibi dolomit cevherlerinin de

demir içerikleri oldukça düşüktür. Türkiye maden rezervleri Çizelge 2.5'te verilmiştir. Ülkemizdeki dolomit cevherleri ortalama % 20 MgO içermektedir. Bu verilere göre ülkemizde en çok bulunan rezerv 19.817.124.196 tonluk değerle dolomite aittir [19].

Çizelge 2.5 : Türkiye maden rezervleri [19].

Maden Cinsi	Rezerv (Ton)	Açıklamalar
Alçıtaşı	46.297.000	1. ve 2. sınıf kalite
Altın	700	%7.54 K ₂ O
Antimuan	3.974.860	Sb içeriği
Asfaltit	99.306	AID.2896-5536 Kcal/kg
Asbest	82.000.000	Lif miktarı %4'ün üzeri
Bakır	29.646.379	Metal Cu
Barit	34.222.792	%71-99 BaSO ₄ içeriği
Bitümlü şist	1.641.381.000	AID.541-1390Kcal/kg
Bentonit	241.519.504	Sondaj+Döküm+Ağırtma
Boksit	68.910.000	%55 Al ₂ O ₃
Bor	3.066.300.000	%24.4-35B ₂ O ₃ içeriği
Civa	3.820	Metal Hg
Çinko	1.962.235	Metal Zn
Demir	124.686.080	%55 Fe
Diatomit	44.001.040	İyi Kalite
Disten	3.840.000	%21-52 Al ₂ O ₃
<u>Dolomit</u>	<u>19.817.124.196</u>	<u>%15 MgO (min.)</u>
Feldspat	428.981.991	Albit ve Ortoklaz
Fosfat	70.500.000	%19 P ₂ O ₅
Fluorit	2.530.694	%40-80 CaF ₂
Grafit	86.736	%2-17 Sabit Karbon
Gümüş	5.740	Metal Ag
Kaya Tuzu	5.157.036.177	%88.5 üzeri NaCl
Kil	420.647.806	Seramik+Refrakter
Kireçtaşı	1.006.275.743	%90-95 CaCO ₃
Krom	26.637.873	%20 üzeri Cr ₂ O ₃
Kurşun	995.079	Pb içeriği
Kuvars Kumu	1.884.208.585	%90 üzerinde SiO ₂
Kuvarsit	7.673.726.934	%90 üzerinde SiO ₂
Kükürt	625.700	%32 S içeriği
Linyit	13.300.000.000	AID.868-5000 Kcal/kg
Lüle Taşı	1.483.670	İyi ve orta kalite
Manganez	3.200.000	%34.54 Mn
Manyezit	106.673.833	%41-48 MgO içeriği
Mermer	5.137.342.751	Toplam Potansiyel Rezerv
Nikel-kobalt	39.500.000	%1.34 Ni, %4.2 Co
NTE	30.360.000	%39.23 CaF ₂ , %28.9 BaSO ₄
Olivin	190.000.000	İyi Kalite
Perlit	5.688.021.716	Değişik genleşme oranlarında
Pomza	1.397.786.725	İyi Kalite
Profillit	6.644.000	Seramik+Refrakter+Çimento
Selestit	347.101	%72 üzeri SrSO ₄
Sepiolit	13.535.374	% 50 üzeri Sepiolit
Sodyum Sülfat	11.050.467	% 81 NaSO ₄
Stronsiyum	347.101	%72 üzeri SrSO ₄
Talk	427.574	İyi Kalite
Taşkömürü	1.126.548.000	İyi Kalite
Titan	161.348.413	% 0.87-0.98 TiO ₂
Toryum	380.000	%0.24 ThO ₂
Trona	836.283.891	Min % 56 Trona
Tungsten	36.719	Metal W
Uranyum	9.129	% 0.05-0.1 U ₃ O ₈
Wolfram	36.719	Kliopitilolit-Höylandit
Zeolit	344.217.073	İyi Kalite

Türkiye’de dolomit en çok demir-çelik sanayinde olmak üzere şişe-cam, azot ve boya sanayiinde yardımcı hammadde olarak kullanılmaktadır [13,14]. Dolomitin içinde silika bazlı safsızlıklar mevcuttur. Bu silikalar yapıya kireç taşı evresinde katılırlar. Ancak bunlar, kararlı yapılar olmadıkları için dolomite dönüşüm esnasında yapı içerisinde kalmazlar.

Dolomit içerisindeki Mg-Ca dengesi çok az bir oranda değişim gösterir, bu minerale bu özelliğinden ötürü çifttuz da denilir. Dolomitin yapısında teorik olarak % 54.3 CaCO_3 ve % 45.7 MgCO_3 bulunmaktadır. Dolomit kirli beyaz bir renktedir ve cam parlaklığındadır. İçindeki organik madde çeşitliliğine göre yarı saydam ya da saydam özellik gösterebilmektedir [20-22].

2.4 Magnezyum Üretim Yöntemleri

Magnezyum ticari olarak magnezyumklorürün, klor eriyiğinde elektrolizi ile ya da magnezyum oksitin Al ve Si esaslı redükthanlar ile vakum altında metalotermik redüksiyonuyla üretilir. Her iki üretim yöntemi sonrasında da, rafinasyon ve döküm prosesleri uygulanır [23]. Elektrolitik üretim tipleri; Dow prosesi, Magnola prosesi, Dead Sea prosesi, Australian Magnesium prosesi olarak isimlendirilmişlerdir. Metalotermik üretim prosesleri ise; hammadde olarak kalsine dolomit ve manyezitin, karbon, karpit, silisyum ve ferrosilisyum gibi redükleyici maddeler kullanılarak gerçekleştirilmektedir [7, 23].

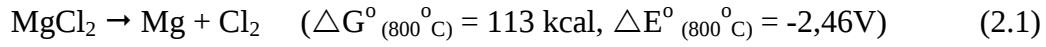
2.4.1 Elektrolitik yöntemlerle magnezyum üretimi

Elektroliz kademesi, elektrolitik proseslerin ortak işlem kademesidir. Magnezyum elektrolizini daha iyi anlaşılabilmesi, elektrolitik proseslerin kavranmasına bağlıdır.

2.4.1.1 Magnezyum elektrolizi hakkında genel bilgiler

Magnezyumun elektrolitik üretiminde, ergimiş tuz elektrolizi yöntemi kullanılmaktadır. MgCl_2 - CaCl_2 - KCl - NaCl gibi klor içeren tuzlardan oluşan bir elektrolit, proses sıcaklığını düşürmek ve bu sıcaklıklarda yeterli elektrolit iletkenliğini elde etmek için kullanılır. Bu proseste elektroliz 750°C ’de gerçekleşir. Hücre tasarımı yapılırken çelik katot ve karbon anot kullanılır. Elektroliz yöntemiyle magnezyum üretiminde çelik malzemeden imal edilmiş elektroliz kabı kullanılır. Bunun nedeni magnezyumun demir ile alaşım oluşturmamasıdır. MgCl_2 ’ün elektroliz

reaksiyonu, reaktanın ürünler yönünde magnezyum ve klor gazına ayrışması şeklindedir. Reaksiyon Eşitlik 2.1 uyarınca ilerlemektedir.



Elektrolitik magnezyum üretiminde, parçalanma voltajı teorik olarak 2.46 V olsa da, voltajdaki ve üretim hızındaki değişimler bu değeri 7 V'a kadar yükseltebilmektedir. Akım verimi %75 ila %90 aralığında değişim göstermektedir. Bu akım altındaki enerji tüketimi, 12 kWh/kg'lık bir değer ile 20 kWh/kg'lık bir değer arasında değişmektedir. Bu proseste enerji verimi (%30-35) düşüktür [24].

Elektroliz işleminde elektrolit MgO içeriyorsa Eşitlik 2.2'de görülen reaksiyon nedeniyle az miktarda anot harcanır.



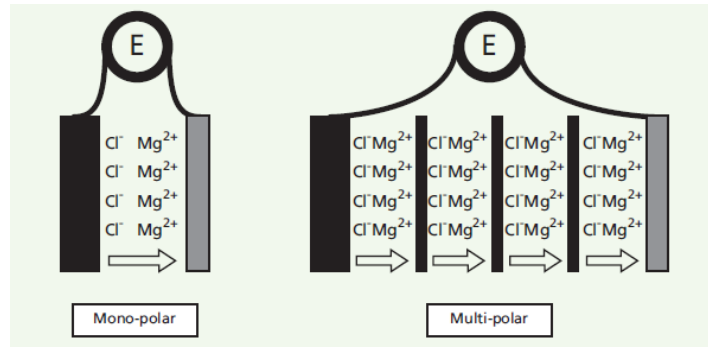
Elektrolit-sıvı magnezyum faz ayrımı elektrolizin gerçekleşmesi için gereklidir. Bu faz ayrımının sağlanması için, karışıma CaCl_2 ve BaCl_2 eklenerek elektrolitin yoğunluğu arttırılır. Bu hücrede elde edilen sıvı magnezyumun yoğunluğu, elektrolitten daha düşüktür, Magnezyum, elektroliz banyosunda yoğunluk farkına bağlı olarak yüzeye çıkar [24].

Elektroliz esnasında anotta oluşan klor gazı ile katottaki magnezyum bileşik yapıp tekrar MgCl_2 'e dönüşmeye eğilimlidir. bunu engellemek için iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan ilki, seramik diyaframlar ile anot-katot ayrımının yapılmasıdır. Diğerinde, elektrolit yoğunluğu magnezyumdan daha düşük bir seviyeye çekilerek, magnezyum hücrenin dibinde biriktirilmektedir. Elektrolit sıvının, magnezyumun yüzeyinde bulunması koruyucu bir tabaka sağlamaktadır. LiCl , burada klorlu katkı maddesi olarak kullanılır. Ancak LiCl 'ün pahalı olması yöntemi sınırlandırmaktadır. Elektrotlar arası uzaklığın az olmasıyla ya da MgCl_2 'ün aktivitesini yükseltilmesiyle, elektrolitin enerji sarfiyatını düşürülmektedir [18, 25].

Elektroliz hücreleri I.G. Farben Hücresi, Dow Hücresi ve Diyaframsız Hücreler olarak adlandırılan üç temel hücre türünden oluşmaktadır.

2.4.1.2 Elektroliz hücrelerinde kullanılan elektrot tipleri

Elektroliz hücrelerinde mono-polar ve multi-polar olarak iki tip elektrot vardır.



Şekil 2.3 : Elektrot teknolojisi şematik gösterimi [26].

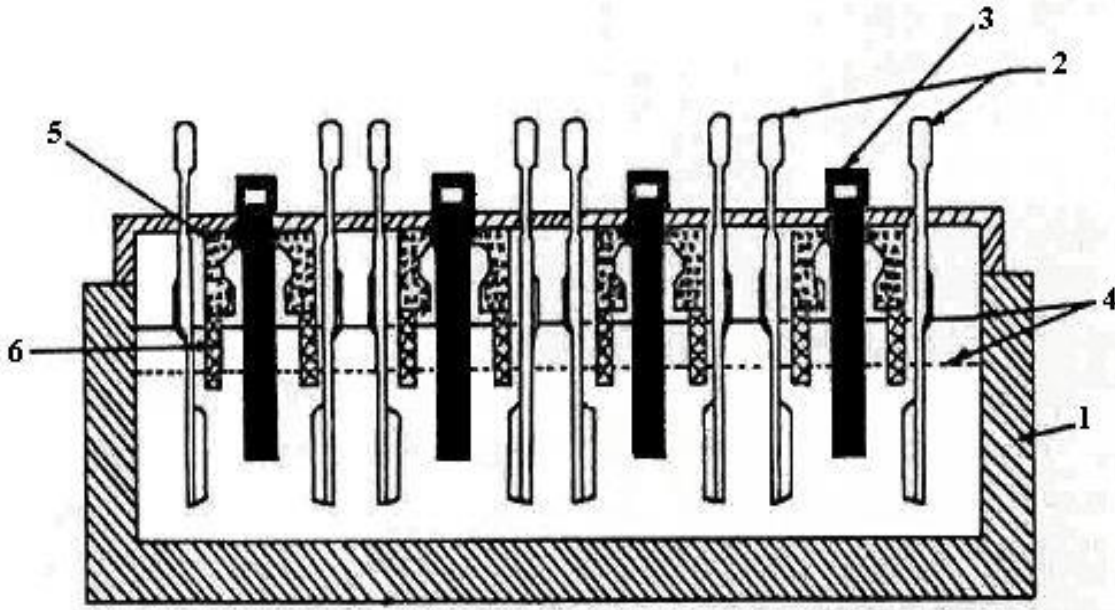
Hücrelerde kullanılan mono-polar elektrotlarda grafit anot, metal katot kullanılır ve elektron akışı anottan katoda doğru oluşur. Multi-polar elektrotların kullanıldığı hücrelerde aynı şekilde grafitten imal edilmiş sayıları 3 ile 5 arasında değişen anotlar kullanılır. Multi-polar elektrotlarda her bir elektron birçok kez kullanılarak yüksek voltajda çalışma avantajı elde edilir, bu sayede her bölümde daha fazla üretim yapılabilir ve maliyeti yüksek olan elektrik konnektörleri korunur. Multi-polar elektrotların en önemli dezavantajı ise, oluşabilecek sızıntılardan ötürü meydana gelen düşük akım verimidir [26].

2.4.1.3 I.G. Farben hücresi

Endüstriyel olarak, magnezyumu klorürlenmek için kullanılan temel proses, 2002 yılına kadar Norveç'teki Norsk Hydro's Porsgrunn tesisinde işletilen IG Farben prosesidir. Hücreler, 4-5 anottan oluşmaktadır. Hücre tasarımında anotlar, 2 katodun arasına yerleştirilir. Hücrenin ısıtılması, elektrolitteki dirençlerden faydalanılarak meydana getirilir. Elektroliz sırasında oluşabilecek MgCl_2 'nin oluşumunu engellemek için refrakter diyaframlar kullanılır. Elektrolit sıvının yoğunluğu magnezyumdan daha yüksektir, böylece sıvı magnezyum hücrenin tabanından değil, katot bölümlerinde biriktirilir. Burada kullanılmakta olan seramik diyaframların, fazla voltaj yaratması, hücredeki akım yoğunluğunu kısıtlandırır. Genellikle refrakter diyaframların korozif ortamdaki yetersiz davranışları ve elektrolit seviyelerindeki değişimler sebebi ile I.G hücrelerinin ömürleri sınırlıdır. Bu tip hücrelerin çalışma koşulları Çizelge 2.6'da gösterilmektedir. Şekil 2.4'te IG Farben elektroliz hücresinin tasarımı verilmiştir [25].

Çizelge 2.6 : I.G. Farben Hücresi çalışma parametreleri [25].

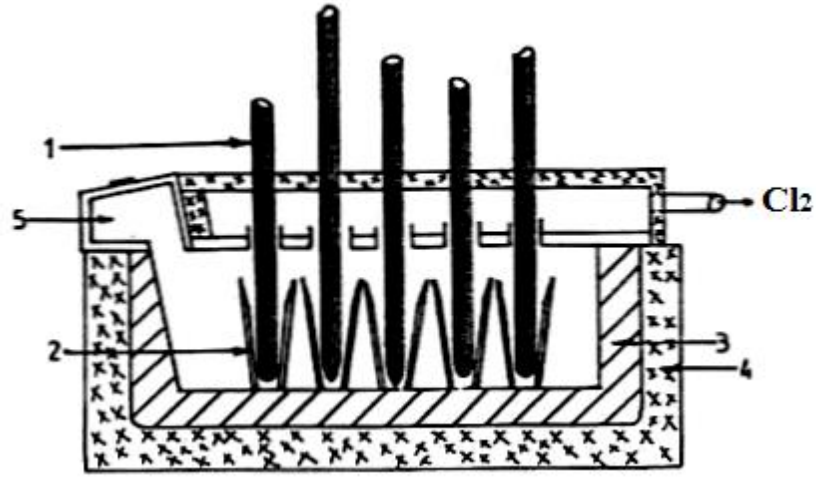
Çalışma sıcaklığı	740°C
Hücre voltajı	5-7 V
Akım	18-150 kA
Akım randımanı	% 80-90
Enerji randımanı	% 30-35
Enerji tüketimi	15-18 kWh/kg Mg
Anod (grafit) tüketimi	0,02 kg/kg Mg
Üretim hızı	Yaklaşık 200 kg Mg/gün



Şekil 2.4 : I.G. Farben Elektroliz Hücresi, 1) Refrakter katmanı, 2) Çelik katot, 3) Grafit anot, 4) Alt ve üst elektrolit seviyeleri, 5) Anot kutusu, 6) Diyafram (refrakter) [25].

2.4.1.4 Dow hücresi

Dow hücreleri, konik yapılı tabana kaynaklanmış çelik kasalı refrakter tuğlaların dışarıdan gaz ile ısıtılarak konumlandırılması sonucu oluşur. Çelik katotların ortalarında grafit anotlar bulunur. Dow hücresinde, katot-anot arası mesafenin az olması, yüksek akımlarla çalışmaya olanak verir, ancak anotta fazla voltaj, bunu kısıtlamaktadır. Şekil 2.5’de Dow hücresi şematik olarak verilmiştir ve Çizelge 2.7’de Dow elektroliz hücresinin tasarımı verilmiştir [25].



Şekil 2.5 : Dow hücresi, 1) Silindirik grafit anot, 2) Konik çelik katod, 3) Çelik kabuk, 4) Dış kabuk, 5) Magnezyum toplama yeri [25].

Çizelge 2.7 : Dow Hücresi ile ilgili çalışma verileri [25].

Çalışma sıcaklığı	700°C
Hücre voltajı	6,0 V
Akım	90 kA
Akım randımanı	%75-80
Enerji randımanı	%30-35
Enerji tüketimi	18,5 kWh/kg Mg
Anod (grafit) tüketimi	0,1 kg/kg Mg
Üretim hızı	yaklaşık 500 kg Mg/gün

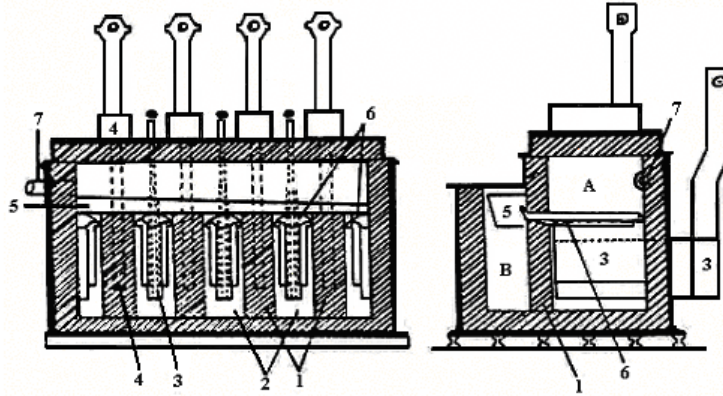
2.4.1.5 Diyaframsız hücreler

Diyaframsız hücrelerde üretim, magnezyum ve klor gazının ayrışması prensibine dayanır. Hücrede bulunan sıvıların dolaşımının sağlanması sayesinde ürünlerin ayrımı gerçekleştirilir. Diyaframsız hücreler gaz ayırma (elektroliz) ve metal ayırma zonuna sahiptir. Elektroliz zonunda anotta oluşan klor gazı hücreden dışarı alınır. Bu proseste Alcan ve Norsk Hydro hücreleri kullanılmaktadır [25, 27].

2.4.1.6 Alcan hücresi

Alcan hücresi Kanada'da geliştirilmiştir ve 1961 yılından itibaren Amerika ve Japonya'da kullanılmaktadır. Alcan Hücresi 670-700°C gibi düşük sıcaklıklarda çalışır. Bu sıcaklıklarda elektrolit viskozdur. Alcan hücresiyle magnezyum üretiminde, $MgCl_2$ parçalanır ve oluşan sıvı magnezyum elektroliz banyosunun

yüzeyinden çekilir. Yüzeydeki sıvı magnezyum taşarak, hücrenin metal toplama zonuna yönlendirilir [25, 27].

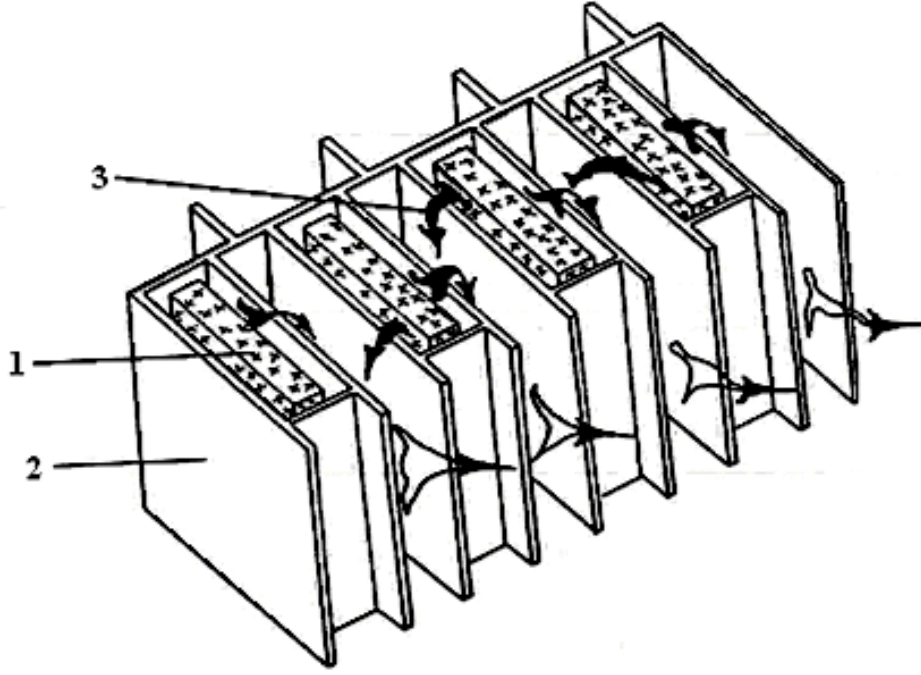


Şekil 2.6 : Alcan Hücresi, 1) Refrakter ayrım duvarları, 2) Elektroliz (A) ve metal ayırma bölümlerine (B) yöneltici kapılar, 3) Katot, 4) Anot, 5) Magnezyum biriktirme kutucuğu, 6) Katot kulakları 7) Gaz çıkışı (A) Elektroliz zonu, (B) Metal ayırma zonu [27].

2.4.1.7 Norsk-Hydro hücresi

Norsk Hydro hücresi, 1978'den beri kullanılmaktadır. Hücre, elektroliz ve metal toplama için iki ayrı bölüme ayrılmış sızdırmaz, tuğla kaplı bir gövdeden oluşur. Yoğun paketlenmiş soğutmalı grafit anot plakaları, çatı ve çift etkili çelik plaka katotları aracılığıyla arka duvar boyunca monte edilir. Norsk-Hydro Hücresinde, elektroliz sonrası anotta oluşan klor gazı, elektrolit ve sıvı magnezyumu içi boş çelik katotlardan geçmeye ve katotlara yakın olan metal ayırma odasına doğru ilerlemeye zorlar. Norsk Hydro hücresinde oluşan klor gazı ve sıvı magnezyumun temasının kısa olması, Mg-Cl ayrımının en iyi seviyede gerçekleşmesini sağlar [25, 27].

Diyafram kullanılmayan Norsk Hydro hücrelerinde elektrotlar arası mesafe kısadır, bu yüzden yüksek akım yoğunluklarına ulaşmak mümkündür. Alcan ve Norsk Hydro hücrelerinde, akım randımanı Dow ve I.G. hücrelerine göre daha iyidir enerji tüketimleri (13-15 kWh/kg Mg) de daha düşüktür. Hücrelerin güç verileri karşılaştırılması Çizelge 2.8'de verilmiştir [25, 27].



Şekil 2.7 : Norsk-Hydro Hücresi, 1) Anot blokları, 2) Çelik Katot, 3) Elektrolit akış yönü [25, 27].

Çizelge 2.8 : Elektroliz hücrelerinin enerji değerlerinin karşılaştırılması [25, 27].

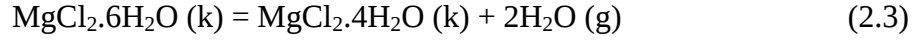
Hücre tipi	Hücre Akımı (kA)	Akım Randımanı, %	Voltaj (V)	Enerji Tüketimi (kWh/kg Mg)
Alcan	80	90 – 93	5.7 – 6	14
Dow	90	75 – 80	6 – 7	18 – 19
I.G.	150	80	5.5 – 7	15 – 18
Norsk Hydro	250 - 350	92 – 93	4.9	12 – 13

2.4.1.8 Elektrolitin hazırlanması

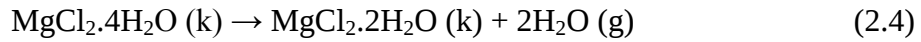
Elektrolitik magnezyum üretimi için magnezyum klorür kullanımı gerekmektedir. Magnezyum klorür, bir tanesi sulu diğeri susuz olmak üzere iki değişik biçimde elde edilebilmektedir. Elektrolitik magnezyum üretimi toplam maliyetinin, %20'sini enerji, %47'sini dehidrate magnezyum klorür üretimi oluşturmaktadır. Dow hücrelerinde kısmi susuzlaştırılmış magnezyum klorür kullanımı, maliyetin %47'lik kısmını oluşturmakla birlikte, anotta oluşan aşınmalar ve oluşan klor gazının tasviyesi gibi zorluklarda mevcuttur [25].

Susuz magnezyum klorür üretimi için iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan ilki, sulu çözeltilerden elde edilen $MgCl_2 \cdot xH_2O$ 'nun dehidratasyonu, diğeri de MgO 'in klorlanmasıdır.

MgCl₂.xH₂O'nun dehidratasyonu, çözeltinin güneşe açık bir yerde bırakılması kademesi ile başlar. Bu işlemten sonra yapıda kalan bor ve sülfatlar ayrıştırılır ve MgCl₂.6H₂O yapısı elde edilir, sonrasında 6 mol kristal suyun uçurulması için işlemler yapılır. Elde edilen yapı ilk olarak açık potalarda 150 °C'ye kadar ısıtılır ve



reaksiyonuna göre 6 mol su oranı, 4 mole düşürülür, sonrasında dışardan ısıtmalı retortlarda ya da çok katlı endüstriyel fırınlarda 350 °C'ye kadar ısıtılarak;



reaksiyonuna göre 4 mol olan su oranı 2 mole düşürülür. Bu aşamadan sonra (2.4) reaksiyonu nedeniyle yapıda kalan su molekülleri ısıtma ile uzaklaştırılmaz;



(2.5) reaksiyonunda oluşan burada oluşan MgO dehidratasyonu engeller. Bu problemi giderebilmek için sisteme klor ve hidrojen gaz ilaveleri yapılır. Reaksiyon;



şeklinde ilerler. Dıştan ısıtmalı retortların kullanıldığı proseslerde çalışma sıcaklığı 400 °C'dir ve Eşitlik 2.6'da gösterilen reaksiyona göre yapılan klor ve hidrojen gaz ilaveleri sonucu oluşan HCl reaksiyonu ekzotermiktir. Sistem oluşan bu sıcaklıktan da faydalanır. Retort ile susuzlaştırma kademesinden sonra elde edilen MgCl₂ teknik safiyettedir. Teknik safiyetteki MgCl₂ bileşimi Çizelge 2.9'da verilmiştir.

Çizelge 2.9 : Teknik safiyetteki MgCl₂ bileşimi [25].

MgCl ₂ (%)	MgO (%)	H ₂ O (%)
98-99	1	1-2

Tüm bu işlemler sonucu, büyük hacimlerde çözeltinin susuzlaştırılması gereklidir ve su kaybının yanısıra Mg kayıpları da görülür [25, 28, 29].

Susuz magnezyum klorür üretimi Norsk Hydro ve Magcorp tesislerinde yapılmaktadır. Norsk Hydro'da elektroliz için yapılan susuz MgCl₂ üretimi, konsantre magnezyum klorür ile başlar, rafinasyon yapılır ve dehidratasyon

$MgCl_2 \cdot 2H_2O$ oluşumuna kadar devam eder. Sonrasında Eşitlik 2.6 reaksiyonu uyarınca işlem yapılarak susuz $MgCl_2$ elde edilir. Magcorp'da büyük tuz gölünden elde edilen tuzlu çamur, güneşe açık bir yerde bırakılarak magnezyum klorür konsantresi üretilir. Konsantredeki sülfatlı yapılar $CaCl_2$ ilavesi ile çöktürülür ve solvent ekstraksiyon işlemi uygulanarak bor içeren safsızlıklar uzaklaştırılır. Elde edilen ürüne sprey kurutucularla dehidratasyon işlemi yapılır. İşlem sonrası oluşan toz konsantresi $MgCl_2$ eldesi için saflaştırılır [25].

2.4.1.9 Karnalit dehidrasyonu (Dead sea Prosesi)

Magnezyum üretimi için Karnalit, eski Sovyetler Birliği'nde (Rusya, Ukrayna ve Lut Gölü Kazakistan) ve (Dead Sea) İsrail'de kullanılmaktadır. Karnalit ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$), ölü denizde suların güneş yardımıyla buharlaştırılması veya kompleks tuz birikimlerinden oluşan, potasyum klorür üretiminden gelen bir yan ürün olarak doğal bir mineral olarak elde edilir.

Karnalit, %0.06 $CaSO_4$, % 0.001 B, % 0.01 Fe ve %0.01 SiO_2 gibi impüriteler içerir. Karnalit içerisindeki NaCl miktarının % 5-7 değerlerini aşmaması istenir. Karnalit dehidrasyonu iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada akışkan yatakta 160-200 °C'de su içeriği % 3.7 - 4.8 aralığına azaltılır. Kurutulmuş karnalit veren ikinci aşama 700-750°C'de bir klorlayıcıda gerçekleştirilir. Bu ikinci aşamada safsızlıkların çoğu giderilmeye çalışılır. Safsızlıkların giderilmesinden sonra $MgCl_2$ -KCl karışımı sıvı halde üretilir ve elektroliz hücrelerine verilir, (burada $MgCl_2$ -KCl karışımı katılaştırıldıktan sonra da hücreye beslenebilir) . Deadsea prosesinde diyaframsız elektroliz hücreleri kullanılır. Elektrotlar monopolar, bipolar veya herikisinin bir kombinasyonu olabilir; interpolar boşluklar 3 ila 12 cm arasında değişir ve akım yoğunluğu boşluk miktarına göre, 2000 ila 8000 A/m² arasında değişir. Bu proseste elektrolit yoğunluğu 1.6-1.7 g/cm³ iken elde edilen sıvı Mg 1.55 g/cm³ yoğunluğundadır, bu yüzden magnezyum elektrolitin yüzeyinde toplanır, proses çalışma sıcaklığı 700°C'dir ve bu esnadaki hücre voltajı 5 V'dur. Deadsea prosesiyle üretilen sıvı Mg miktarı hücre başına 2 tondur.

Deadsea prosesiyle magnezyum üretiminde hücreler arasında yükseklik farkı oluşturularak, yüzeyde oluşan sıvı magnezyum, bir sonraki hücreye aktarılır ve en sondaki hücreye ulaşır. Burada biriken ürün vakum yoluyla büyük fırınlara aktarılır. Elde edilen Mg fırında bekletilerek, MgO-Mg ayrımının fiziksel olarak

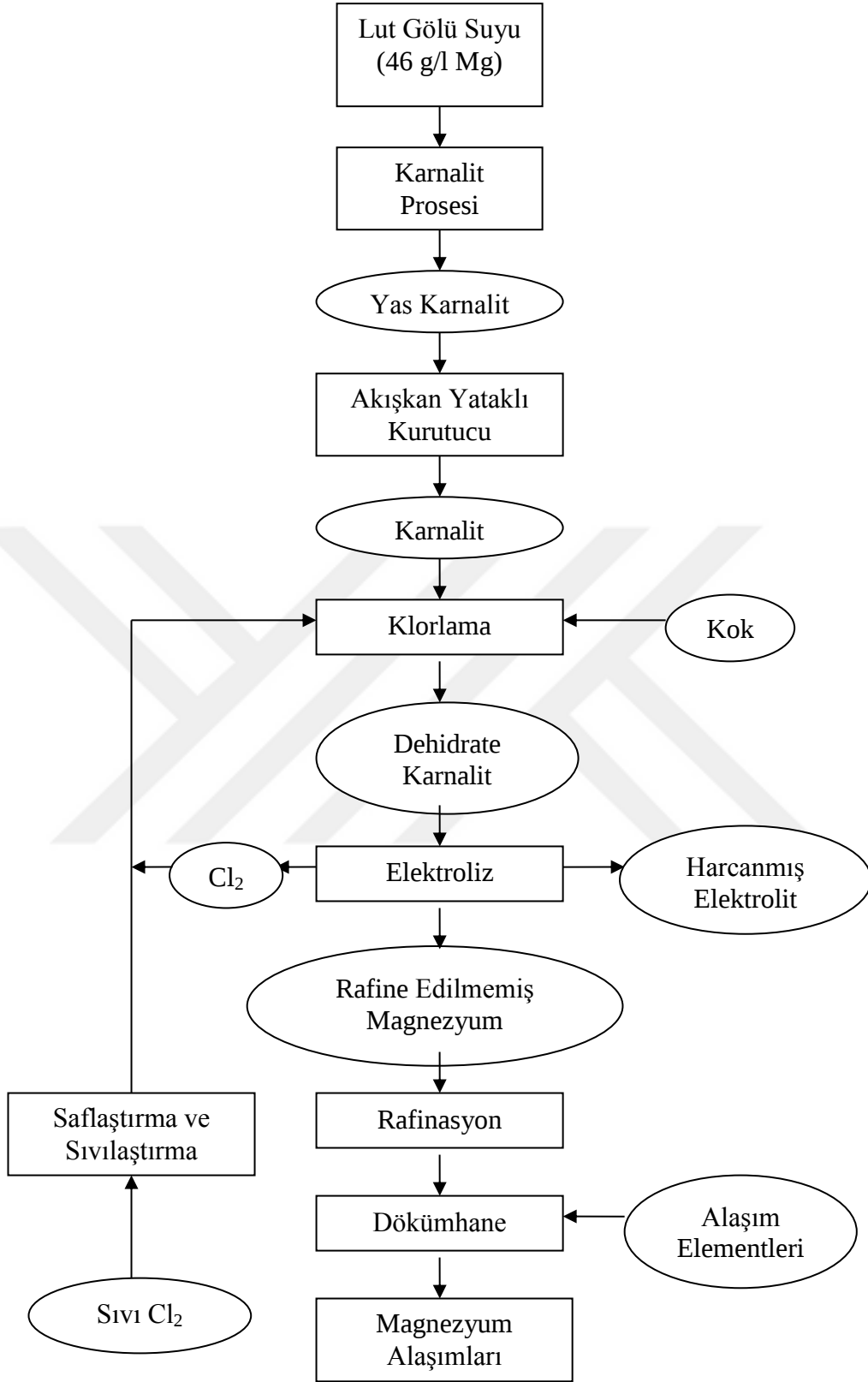
gerçekleşmesi beklenir. Bu işlemten sonra alaşımlandırma yapılarak döküm prosesi gerçekleştirilir. Döküm sonrası T ingot şeklinde ürünler elde edilir, burada (CO₂, SF₆) içeren koruyucu gaz atmosferi kullanılır. Kalıplarda ayırıcı olarak CaO kullanılır.

Döküm koruyucu gaz atmosferi (CO₂, SF₆) altında gerçekleştirilmektedir ve ingotların kalıplara yapışmasını engellemek amacıyla kalıplara CaO sürülmektedir. Elektroliz sonrası açığa çıkan klor gazının değerlendirilmesi bu proses için en önemli problemi oluşturmaktadır. Deadsea magnezyum üretim akım şeması Şekil 2.8’de verilmiştir [29,30].

Kimyasalcılar tarafından birçok sektöre sunulan magnezyum klorür, farklı alanlarda farklı kullanım amaçları ile hizmet vermektedir. Magnezyum klorür, başlıca olarak deniz suyundan elde edilir. Örneğin, akdenizde bir metreküp deniz suyunda yaklaşık 3,3 kg magnezyum klorür tuzu bulunur. Magnezyum klorürün çeşitli kullanım alanları vardır. Örneğin, Mg metalinin eldesi için kullanılır. Ergimiş magnezyum klorürün , elektroliz işleminde katot tarafında magnezyum iyonlarının indirgenmesi ile magnezyum elde edilir.

Katot uç tarafında ; $Mg^{+2} + 2e^{-} \longrightarrow Mg$ elde edilmiş olur.

Buzlanma giderici; Son zamanlarda ağır kış şartlarının yaşandığı ülkeler ve şehirlerde, yollardaki buzlanmayı önlemek amacıyla sulu magnezyum klorür çözeltisi kullanılmaya başlanmıştır. Kompozit paneller; son zamanlardaki, inşaat ve yapı malzemelerindeki araştırmalara göre ısı , ses ,su yalıtımı gerektiren yerlerde bu kompozit panellerin kullanılmasına başlanmıştır. Cam elyaf- magnezyum oksit – magnezyum klorür esaslı kompozit levha, gemi sanayinde, yangın kapısı imalatında ,tavan-zemin kaplamalarında kısaca iç ve dış cephe uygulamalarında kullanılmaktadır.



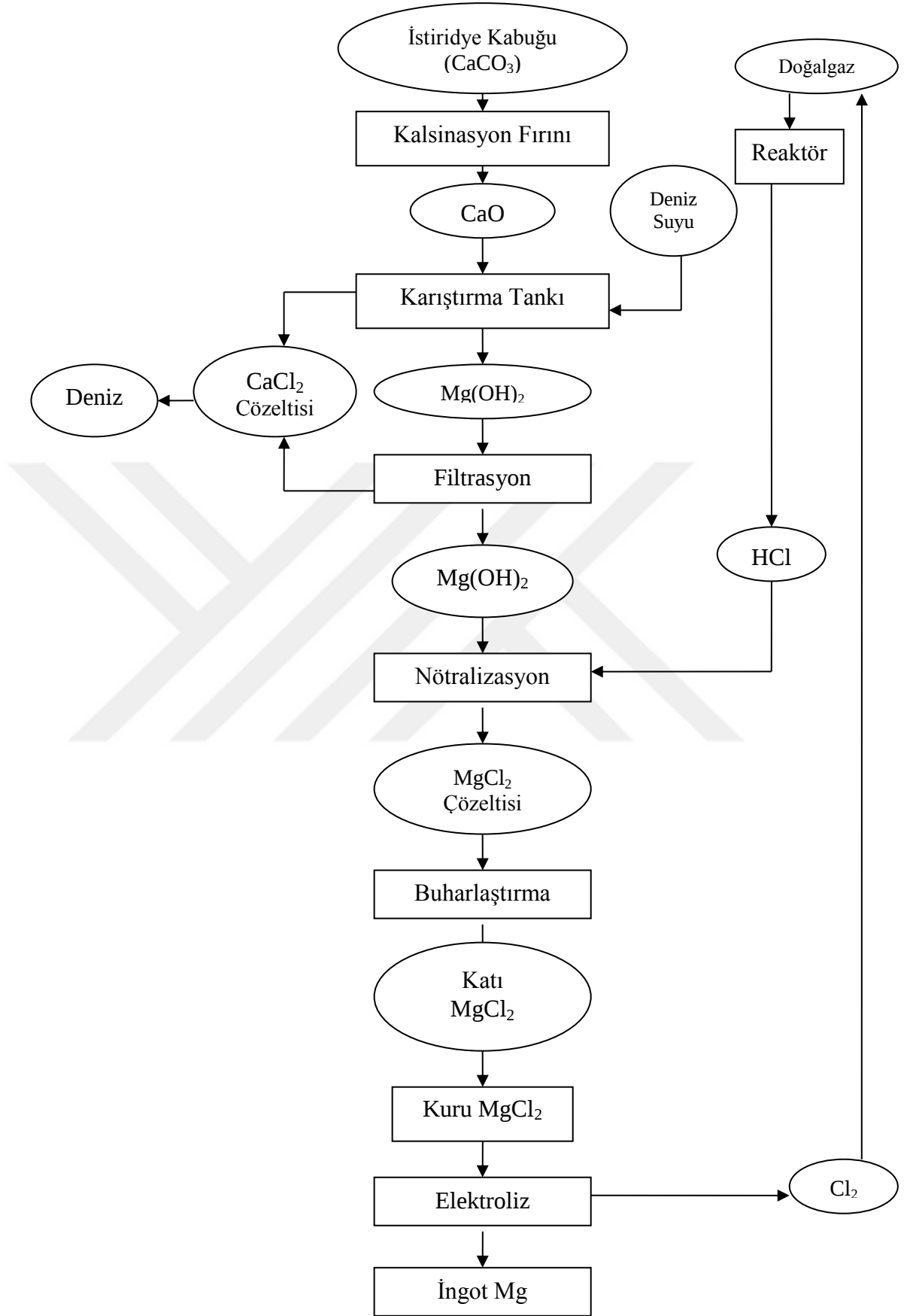
Şekil 2.8 : Dead Sea Mg Üretim Akım Şeması [29].

2.4.1.10 Dow prosesi

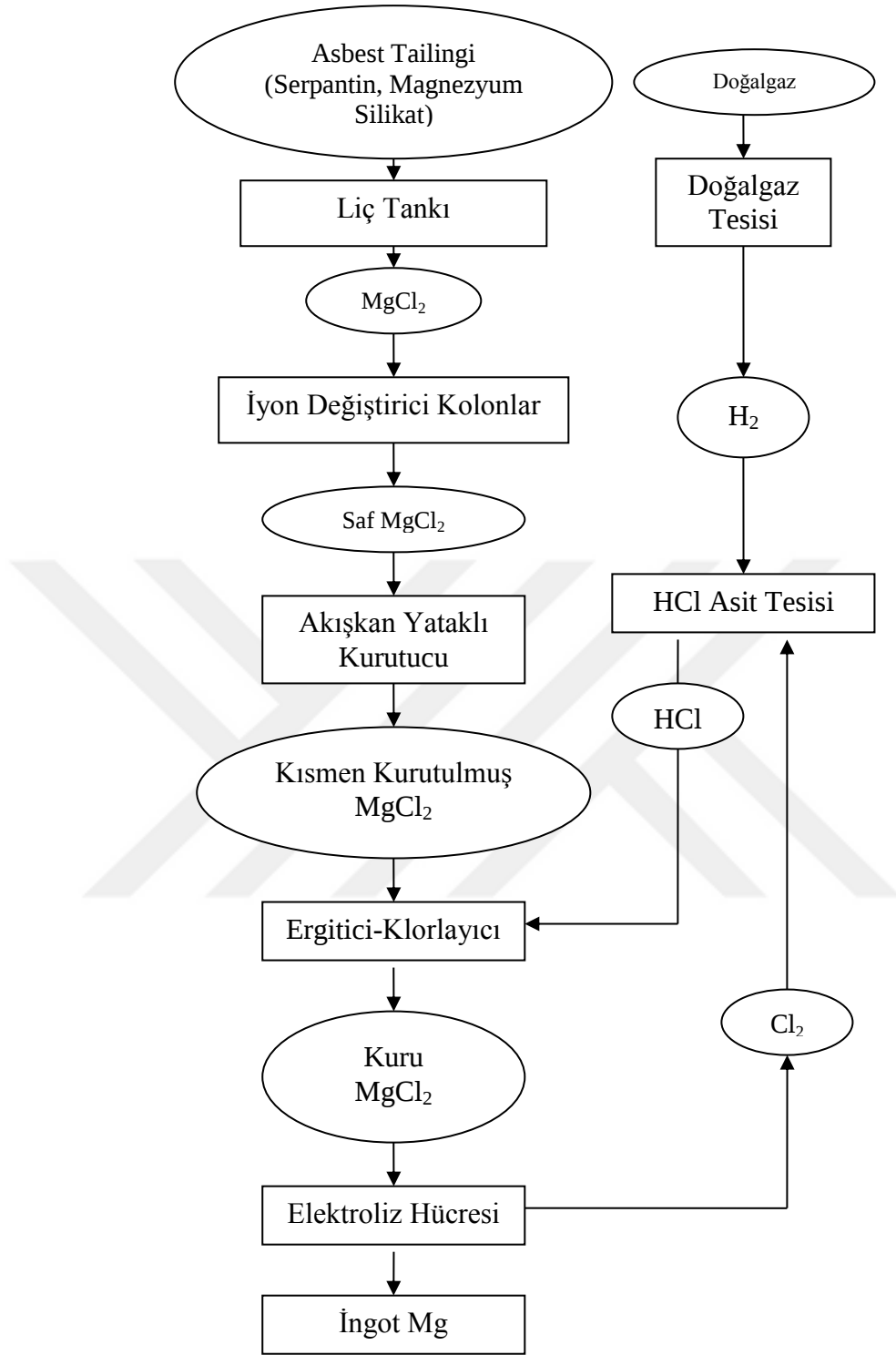
Dow Kimyasal Prosesi (Şekil 2.9), 1941'de Teksas, Freeport'da magnezyum üretimi için kullanılmıştır. Dow, uzun bir süre için dünyanın en büyük magnezyum üreticisi olmuştur. Bununla birlikte, Freeport magnezyum üretim tesisi 1998'de kapatılmıştır. Proses, Avustralya'da potansiyel bir magnezyum üreticisine devredilmiştir. Dow prosesinde, deniz suyundan çökelmiş magnezyum hidroksit bulamacı, döner filtreleri üzerindeki filtre suyuna alınır, magnezyum klorür çözeltisi içinde dağılmış magnezyum (% 12), HCl ile nötralize edilir. Fazla kalsiyumu çöktürmek için yeterli sülfürik asit eklenir ve daha sonra kalsiyumlu bileşik filtreleme ile uzaklaştırılır [31]. Hücrelerden yan ürün olarak çıkan klordan hidroklorikasit üretilir. Sistem klorizasyon aşamasından dolayı bir klor tüketicisidir. Dow hücresi çelik bir kasadan oluşan fırının, dışarıdan gaz ile ısıtılması prensibine dayanır. Bu proseste kullanılan çelik katotlar konik yapıdadır ve hücre tabanına kaynaklanır. Katotların merkezinde grafit anotlar bulunur. Dow prosesinde kullanılan $MgCl_2 \cdot 1.7H_2O$ elektroliti sebebi ile anotlarda yüksek oranda aşınmalar görülür. Bu proseste kullanılan elektrolitin kısmi susuzlaştırılmış olması, klor gazının sıvılaştırılması konusunda problem yaratır. Dow prosesinde kullanılan hücrelerin, I.G. hücrelerine kıyasla avantajı, dışardan ısıtmaya dayalı bir sistem ile çalışıyor olmasıdır. Bunun neticesinde de elektrolitin düşük direnç ve düşük yoğunlukla ayrıştırılması mümkündür. Dow prosesinin akım şeması Şekil 2.9'da verilmiştir [12].

2.4.1.11 Magnola prosesi

Magnola prosesi (Şekil 2.10), 2000-2001 yılları arasında Danville, Quebec, Kanada'da üretime başlayan magnezyum fabrikasında yeni bir proses olarak geliştirilmiştir. Magnezyum üretiminde hammadde olarak kullanılan asbest atıkları tipik olarak % 40 MgO, % 38 SiO₂ ve % 5 demir bileşiği içerir. Atıklar, ilk önce manyetik ayırma işlemine tabi tutularak demir uzaklaştırılır. HCl çözeltisi ile çözülür, kontrollü bir pH ile iki aşamada nötralize edilerek silis jel oluşumu önlenir ve diğer safsızlıklar çöktürülür. Bu aşamadan sonra solvent ekstraksiyonu yapılarak kalan safsızlıklar sistemden uzaklaştırılır. Temizlenmiş tuzlu su, kurutucu yatağa beslenir ve $MgCl_2 \cdot xH_2O$ ($x \approx 2$) olan ve % 2'lik bir MgO içeriğine sahip serbest akışlı granüller üretilir. Kurutucuda oluşabilecek MgO'in, susuz $MgCl_2$ 'ün elektroliz hücresine beslenmeden önce giderilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.9 : Dow prosesi magnezyum üretimi akış şeması [12, 28].



Şekil 2.10 : Magnola prosesi magnezyum üretimi akış şeması [27].

MgO'in, susuz MgCl₂'ün elektroliz hücresine beslenmeden önce, dehidratasyona uğramış MgCl₂ ergitilir ve HCl gazı ile temas ettirilir. Elde edilen MgCl₂, Alcan Multi-Polar hücresinde elektroliz edilir ve oluşan sıvı magnezyum ingot olarak dökülür.

2.4.1.12 Australian magnezyum prosesi

Australian Magnezyum prosesi, susuz magnezyum klorür elde edebilmek için yapılan, kimyasal bir dehidratasyon işlemidir. Elde edilen $MgCl_2$ magnezyum metali üretiminde kullanılabilecek niteliktedir. Bu proseste kullanılan kimyasallar çeşitli işlemlere tabi tutularak geri dönüştürülebilir niteliktedirler, bu sayede üretim maliyetlerinde düşüş sağlanırken, çevresel kaygılarında önüne geçilir. Proses kademeleri Çizelge 2.10 ve Şekil 2.11’de ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Bu proses finansal problemler nedeniyle pilot çapta denemelerle sınırlı kalmış, üretim tesisi kurulamamıştır [27].

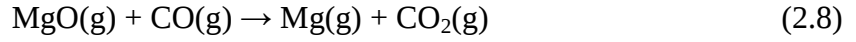
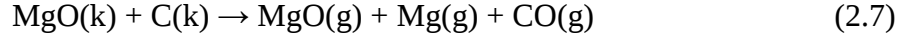
Çizelge 2.10 : Australian Magnezyum Prosesinin İşlem Kademeleri [27].

İŞLEM	KİMYASAL	SICAKLIK	AÇIKLAMA
1. Cevher Hazırlama	$MgCO_3$	25°C	Öğütme, elek analizi, sınıflandırma.
2.1. Liç	$HCl + MgCO_3$	60°C	$MgCO_3$ ’ın, HCl ile liç edilmesi.
2.2. Saflaştırma	$Cl_2 + MgO$	60°C	Ni, Fe, Mn eliminasyonu için MgO ve Cl_2 ilavesi.
2.3. Filtrasyon	$CaCl_2 + MgCl_2$	60°C	Reaksiyona girmemiş malzemeler ve empüriteler filtrelendir.
3.1. Susuzlaştırma	Glikol + N_2	<150°C	Tuz karışımı, glikol ile karıştırılıp, suyu uçurulduktan sonra $MgCl_2$ olarak elde edilir.
3.2. Kristalizasyon	NH_3	<50°C	Glikol $MgCl_2$ karışımı amonyak ile reaksiyona sokulup beyaz $MgCl_2 \cdot 6NH_3$ kristalleri oluşur.
3.3. Santrifüj	Glikol + metanol	<50°C	$MgCl_2 \cdot 6NH_3$ kristalleri santrifüj ile glikolden ayrıştırıldıktan sonra metanol ile yıkanır.
3.4. Kalsinasyon	$MgCl_2$	<480°C	Akışkan yataklı fırında kalsine edilen $MgCl_2 \cdot 6NH_3$ ’den susuz ve beyaz $MgCl_2$ tozu elde edilir.
3.5. Solvent geri dönüşümü	Glikol + metanol + NH_3	<150°C	Glikol, metanol ve amonyakın birbirlerinden ayrıştırılarak geri dönüşümleri sağlanır.
4.1. Elektroliz	$Ar + Cl_2 + Mg$	650°C	Üretilen $MgCl_2$ hücreye beslenir ve elektroliz sonrası sıvı Mg ve Cl_2 gazı oluşur.
4.2. Döküm alma	Mg	650°C	Sıvı Mg elektroliz hücresinden tahliye edilir.
4.3. HCl Üretimi	$Cl_2 + H_2$	1500-2000°C	Cl_2 gaz doğalgazdan elde edilen H_2 ile yakılır.
5.1. Alaşımlama	Koruyucu gaz	650-690°C	Sıvı Mg inert gaz altında alaşımlandırılır.
5.2. Döküm	Al, Zn, Kor. Gaz	660°C	Alaşım ingot kalıplara dökülür.

2.4.2 Termik Yöntemlerle Magnezyum Üretimi

2.4.2.1 Karbotermik yöntemle magnezyum üretimi

Endüstriyel olarak magnezyum oksitin karbotermik redüksiyonu Eşitlik 2.7’de ve Eşitlik 2.8’de gösterilen reaksiyonlara göre gerçekleşir.

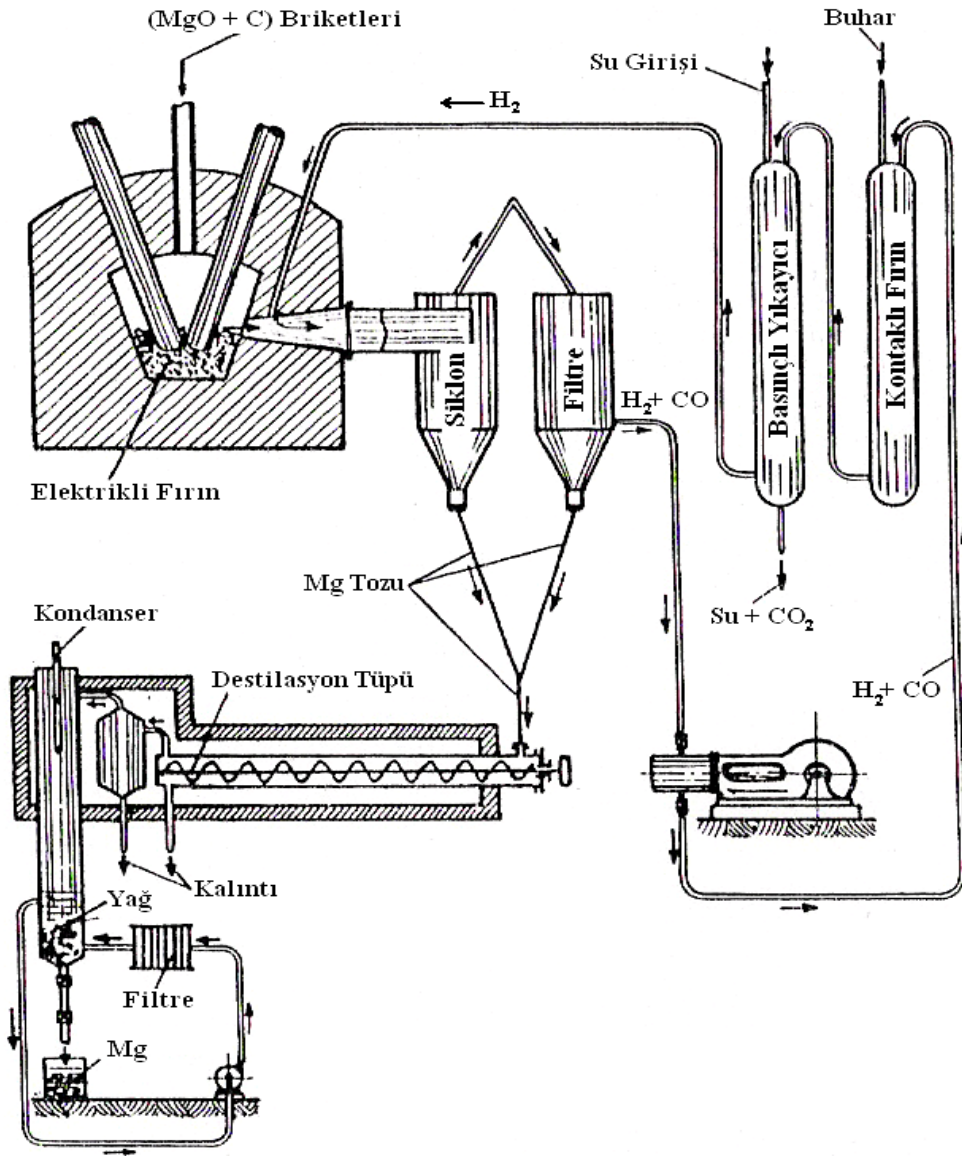


Karbotermik yöntemle magnezyum üretiminde çalışma sıcaklığı 1800-2000°C’ye kadar yükselbilmektedir. Sıcaklık 2000 °C’yi aştığında reaksiyon sağdan sola doğru ilerlemeye başlar. Magnezyumun buharlaşma sıcaklığı ($T_{\text{buharlaşma,Mg}}$) 1107°C’dir. MgO(g) Boduard reaksiyonuna göre (Eşitlik 2.8) gaz fazda yeniden karbonmonoksit ile redüklenir. Gaz fazda elde edilen reaksiyon ürününün, CO₂ tarafından geri oksitlemesini önlemek için, Mg(g) reaksiyon bölgesinin dışında soğutularak Mg(s) olarak elde edilir. Soğutma bölgesinde, hidrojen gazı kullanılarak soğutma işlemi gerçekleştirilir. Magnezyum ve magnezyumoksit içerdiği empüriteler ile birlikte soğutma bölgesinde yoğunlaştırılır. Toz halde elde edilen ürün, %50-60 Mg, %20-30 MgO, geri kalan C olarak elde edilir [14, 32].

Karbotermik prosesin en önemli problemi, redüksiyon sonucu oluşan ürünlerin tekrar tepkime verme riskidir, bunu engellemek için soğuma hızı en önemli parametredir. Bunu çözmek için Hansgirk prosesinde soğuk hidrojen akımıyla şok soğutmaya dayalı bir donanım geliştirilmiş ve ticari uygulamalarda kullanılmıştır [33].

Karbotermik redüksiyona dayalı bir sanayi tesisi, 2. Dünya Savaşı sırasında doğal gazın soğutmayı sağlayıcı madde olarak kullanıldığı ABD’de uygulanmıştır. Reaksiyon ürünü sadece % 50 Mg metali içermektedir ve saf Mg metali elde etmek için bir süblimasyon adımına ihtiyaç duyulmaktadır [34-36].

Bu veriler ışığında geliştirilen, Hansgirk prosesi akım şeması Şekil 2.12’de verilmiştir. Hansgirk prosesi ark fırınında gerçekleşir ve karbon elektrot kullanılır. Kalsine manyezit, C ile karıştırılıp briketlendikten sonra fırına beslenir. Reaksiyon sonucunda buhar fazında oluşan magnezyum ve karbonmonoksit fırının yan tarafındaki bir delikten dışarı alınır. Burada hidrojen gazı ve su ilavesiyle soğutma sağlanır [37].

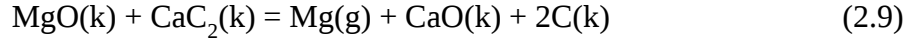


Şekil 2.12 : Hansgirg prosesi akım şeması [32].

Bu işlem sonrasında magnezyum toz olarak oluşur ve toz ürün vakum altında ya da inert gaz atmosferinde saflaştırılır. Saflaştırılan magnezyum filtrelerden ve toz toplama ünitelerinden geçirilerek empüriteler elemine edilir ve önceden ısıtılmış kondansatöre iletilerek sıvı fazda toplanır. İlk aşamada deniz suyundan elde edilen manyezit ile petrol kokunun karışımından oluşan bileşim öğütülür, sonrasında briketlenir ve ark redüksiyon fırınına şarj beslenir. Fırın 1950-2050°C civarındaki bir sıcaklığı kadar ısıtılır. Fırından çıkan reaksiyon buharları doğal gazla soğutulur ve gaz yatağı gibi iş gören büyük bir tambura gönderilir [11, 37].

2.4.2.2 Karpit ile redüksiyon

Magnezyumun karpit ile redüksiyonunda hammadde olarak MgO, MgSO₄ ve MgCl kullanılır. Redüksiyon, 1200-1600°C’lerde vakum altında 2.9 eşitliğine göre, gerçekleştirilir.



Reaksiyon sonucu Mg gaz fazda elde edilirken, C ve CaO katı fazda curufta kalır. Karışıma katalizör olarak fluspat ilave edilerek, reaksiyon hızı artırılır. Hammadde olarak magnezyum sülfatın kullanıldığı durumlarda, alüminyum florür ve kalsiyum florürden oluşan flakslar kullanılmaktadır [32].

2.4.2.3 Alüminotermik yöntem

Magnezyumoksiti redüklemek için alüminyumun kullanıldığı yöntemde, Mg buhar basıncının 900°C’ de 10 mm Hg’ ya, 1150°C’ de de 200 mm Hg’ ya ulaştığı görülmüştür. Redüktan olarak alüminyum kullanımı termodinamik olarak avantajlı görünse de, ekonomik açıdan avantajlı değildir. Bu dezavantajlı durumun üstesinden gelmek için iki aşamalı bir üretim yapılmıştır. Birinci aşamada elektrik fırınında alüminyum demir ile alaşımlandırılarak FeAl elde edilmiştir. İkinci aşamada elde edilen FeAl redüktan olarak kullanılarak, dolomit redüklenmiştir. Redüksiyon ürünü olarak Mg elde edilir ve curufta kalsiyum alüminat yapısı oluşur. Elde edilen kalsiyum alüminat yapısı Fe-Al yapımında tekrar kullanılır [23].

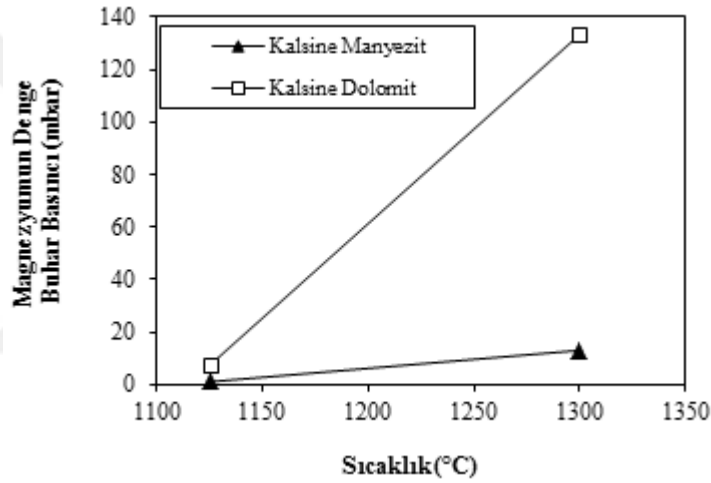
2.4.2.4 Silikotermik redüksiyon

Manezit veya dolomitin Si ile redüksiyonunda genel olarak üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar; retortun dahili olarak ısıtıldığı Bolzano prosesi, elektriksel dirençlerle ısıtmanın yapıldığı Magnetherm prosesi ve harici ısıtmanın yapıldığı Pidgeon prosesidir [14,23,29].

Silikotermik yöntemde dolomit ve manyezitin redüksiyonu yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Reaksiyon ürünü olarak magnezyum gaz fazda elde edilir. İndirgeme, Eşitlik 2.10’da gösterilen reaksiyona göre gerçekleşir.

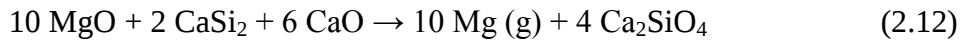
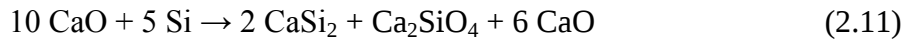


Bu yöntemin verimi, reaksiyon sonucu oluşan SiO_2 'in asidik, MgO 'in bazik olması sebebiyle düşüktür. Oluşan bu yapılar tepkime vererek reaksiyonun ilerlemesini engeller. Hammadde olarak dolomit kullanılırsa ya da şarja CaO ilave edilirse, mevcut SiO_2 ile birleşerek kalsiyum silikat yapısı oluşur. Bu durumda da MgO magnezyuma redüklenabilir. Bununla birlikte Şekil 2.13'te görülebileceği gibi, hammadde olarak dolomitin kullanıldığı şartlardaki magnezyum buhar basıncı, yapıda CaO bulunmasından dolayı manyezitten daha yüksektir. Bu yüzden silikotermik magnezyum üretiminde kalsine dolomit kullanımı kalsine manyezit kullanımından daha avantajlıdır. Aluminotermik yöntemde olduğu gibi, silikotermik yöntemde de Ferro-alaşım kullanımı ekonomik olarak daha avantajlıdır ve silisyum yerine FeSi kullanılabilir [23].

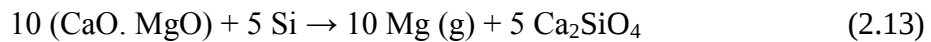


Şekil 2.13 : Kalsine dolomit ve kalsine manyezitin redüksiyonunda denge buhar basıncı [23].

Dolomitin FeSi ile redüksiyonunda oluşan CaSi_2 bileşiğinin Eşitlik 2.11 ve Eşitlik 2.12'de görülen reaksiyonları hızlandıran bir etkisi olmaktadır; Bu reaksiyonlarının toplamı ise (1000 mbar, 2100 °C'de şeklinde ifade edilebilmektedir.



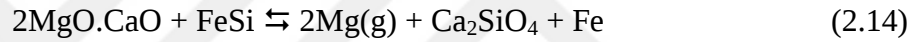
Genel silikotermik reaksiyonu Eşitlik 2.13'teki gibi yazılabilmektedir[38].



2.4.2.5 Pidgeon prosesi

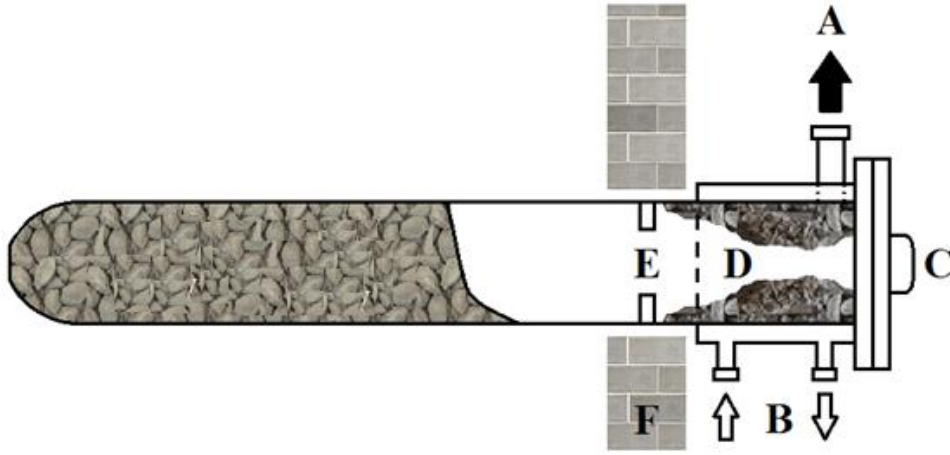
Dr.L.M. Pidgeon tarafından 1940'ların başında geliştirilen proses şu anda Timminco tarafından Kanada'da, iki Hint reaktöründe ve Çin'de çok sayıda fabrikada kullanılmaktadır ve toplam kapasitesi 1999 verilerine göre yaklaşık olarak 170.000 tondur. Pidgeon prosesinde MgO'li yapıları redüklemek için Al, Si ve CaC₂ redükтан olarak kullanılmıştır. Bu indirgeyiciler arasında ticari olarak en uygun şartların FeSi kullanımıyla elde edildiği görülmüştür.

Pidgeon prosesinde ilk olarak dolomit kalsine edilmekte ve oluşan kalsine dolomit, FeSi ile karıştırılıp peletlenmektedir. Peletler paslanmaz çelik retortlara sarj edilmekte ve retort 0.13 mbar basınç altında vakuma alınmaktadır. Retort, dıştan ısıtılmalı fırında 1150°C sıcaklığa kadar ısıtılmakta, bu sıcaklıkta Mg gaz faza geçerek retortun soğutma zonuna ilerleyerek, burada yoğunlaşıp kristal Mg olarak elde edilmektedir. Reaksiyon Eşitlik 2.14'te verilmiştir.



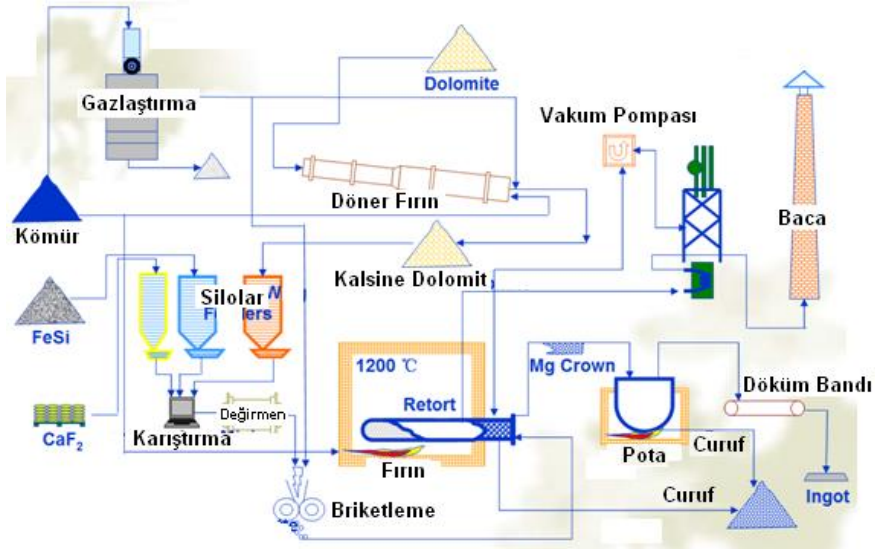
Hammadde, potasyum ve sodyum oksitleri gibi alkali yapılar içeriyorsa soğutma zonunda magnezyumun yanı sıra bu metallerde toplanır. Retort açıldığında bu alkali metallerin varlığı neticesinde ürün yanmaktadır. Bu sorunun giderilmesi için alkali metallerin toplandığı ikinci bir soğutma bölgesi oluşturulmuş ve bu metallerin orada toplanması sağlanmıştır. Hammadede, %0.05'e kadar olan miktarlardaki alkali metaller, reaksiyon retorlarındaki alkali tutucular vasıtasıyla ve %0.15'e kadar olan miktarlardakiler ise yüksek vakum ve yüksek kondansör sıcaklıklarıyla sistemden uzaklaştırılmaktadır [23].

Pidgeon prosesinde yüksek sıcaklıklarda FeSi'nin retorta teması sonucu oluşabilecek bölgesel ergimeler duvarların delinmesine sebep olabilir. Bu durumdan kaçınmak için %90 Si içeren FeSi kullanımı kısmen düşük sıcaklıklarda iyi sonuç vermektedir, ancak ticari uygulamalarda %75 Si içeren alaşımın kullanımı daha uygun görülmektedir. Ortam sıcaklığının 1200°C olduğu durumda %65 Si içeren FeSi'nin aktivitesi saf silisyuma çok yakındır. Ferrosilisyum içerisindeki silisyum miktarının artışı redüksiyon verimini yükseltmektedir. Proses sıcaklığı ve süresindeki artış Si aktivitesini ve reaksiyon verimini yükseltmektedir [14,38-39]. Pidgeon prosesinde kullanılan retort Şekil 2.14'de gösterilmiştir.

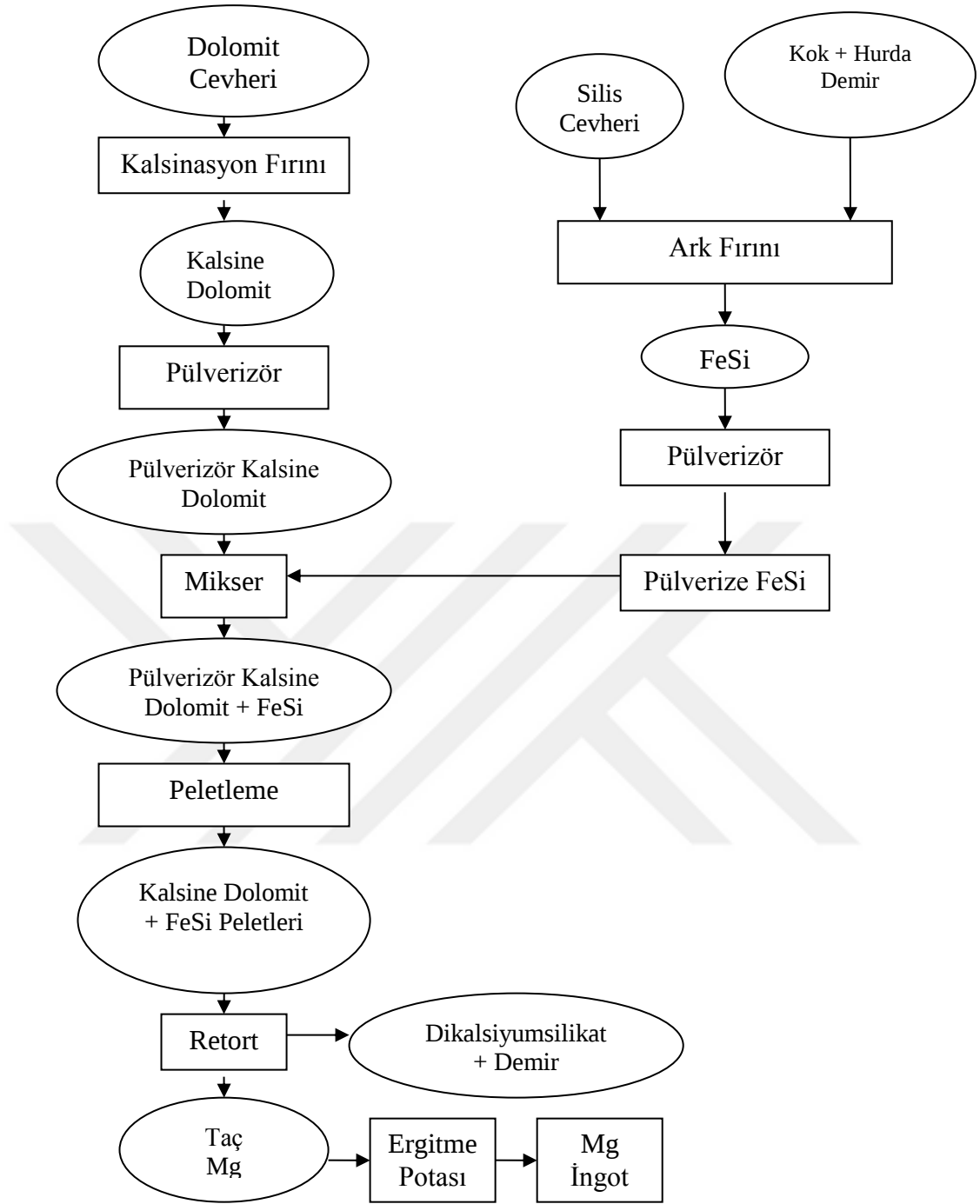


Şekil 2.14 : Pidgeon Prosesinde kullanılan retort A) Vakum pompası bağlantısı, B) Su giriş-çıkışı, C) Retort kapağı, D) Taç Mg, E) Radyasyon kalkanı, F) Fırın duvarı [23].

Pidgeon prosesiyle Mg üretimi için yapılan uygulamalarda vakum önemli bir parametredir, yüksek vakum değerleri altında elde edilen Mg kristalleri toz halindedir ve boşaltma esnasında yanma eğilimindedir. Bunu engellemek için düşük vakum değerlerinde çalışarak iri kristaller elde etmek önemlidir. Pidgeon prosesinde kullanılan retortların çeperlerinde sürünmeden dolayı çökelmeler olur, retort ömrü ortalama 1 yıldır. Pidgeon prosesinin şematik görünümü Şekil 2.15'te verilirken, akış şeması Şekil 2.16'daki gibidir [14,39-40].



Şekil 2.15 : Pidgeon prosesinin şematik görünümü [41].



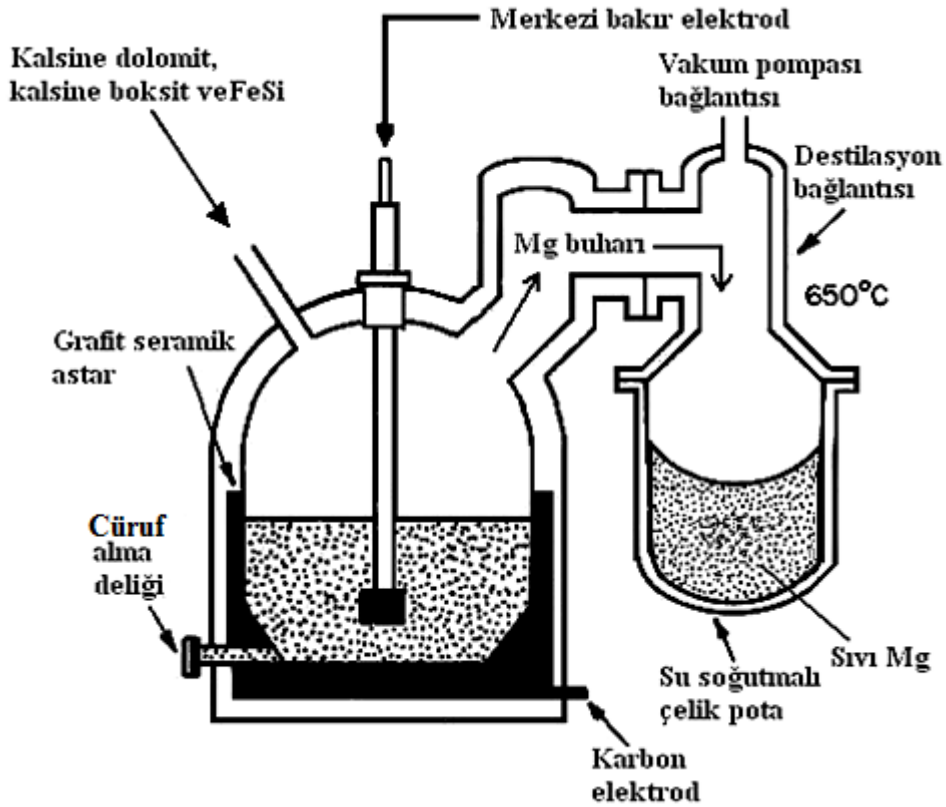
Şekil 2.16 : Pidgeon Prosesi Akım Şeması [28].

2.4.2.6 Magnatherm prosesi

Magnetherm prosesi, 1960'ların başında Pechiney Elektrometalurji tarafından geliştirilmiş ve 2001 yılına kadar Fransa'nın Marignac kentindeki şirkette kullanılmıştır. Burada Pidgeon prosesinden farklı olarak kalsine dolomit-ferrosilisyum karışımına, kalsine boksit ilave edilir, bunun sonucunda curufun ergime sıcaklığı düşürülerek 1600°C'de karışım sıvı fazda kalması sağlanır.

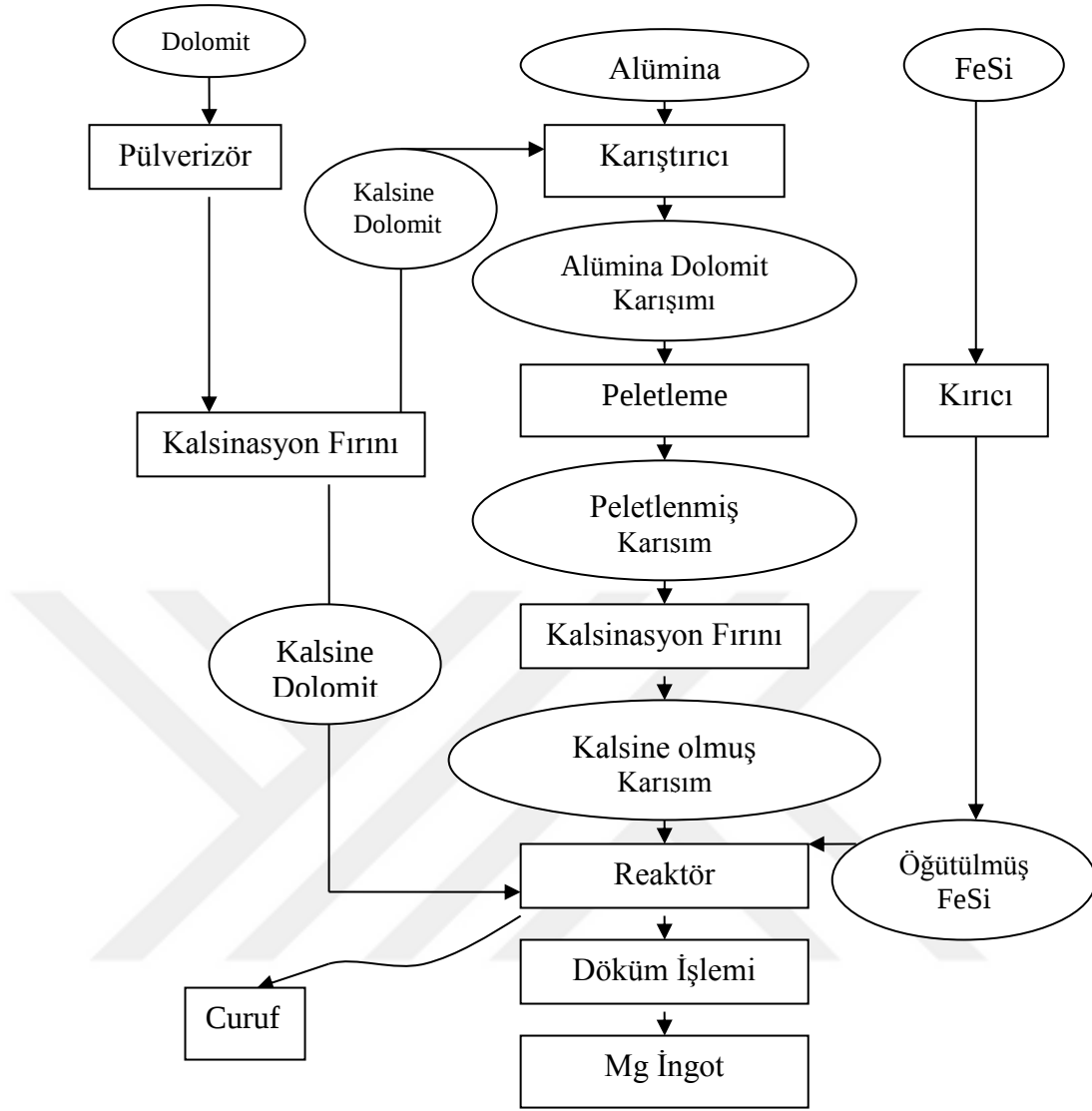
Magnatherm prosesinin diğerk bir farkı ise ısıtmanın elektrik ark fırınıyla yapılmasıdır, burada dıştan ısıtmaya göre daha etkili bir yöntemden faydalanılır [23].

Magnatherm prosesinde kullanılan elektrik ark fırınının çapı 4.3 metre, yüksekliği ise 5.7 metredir. Reaktörün tabanında grafit elektrot kullanılırken, üst elektrot ise tavan merkezine yerleştirilmiştir. Üst elektrot su soğutmalı bakır bir tüpün içerisine yerleştirilir, proses uygulanırken bu tüpün üzerinde donmuş curuf tabakası oluşur. Bu tabaka elektrotu koruyarak akımın elektrotlar arasında iletilmesini sağlar. Magnatherm Prosesinde kullanılan sistem Şekil 2.17’de verilmiştir [23].



Şekil 2.17 : Magnatherm Prosesi [23].

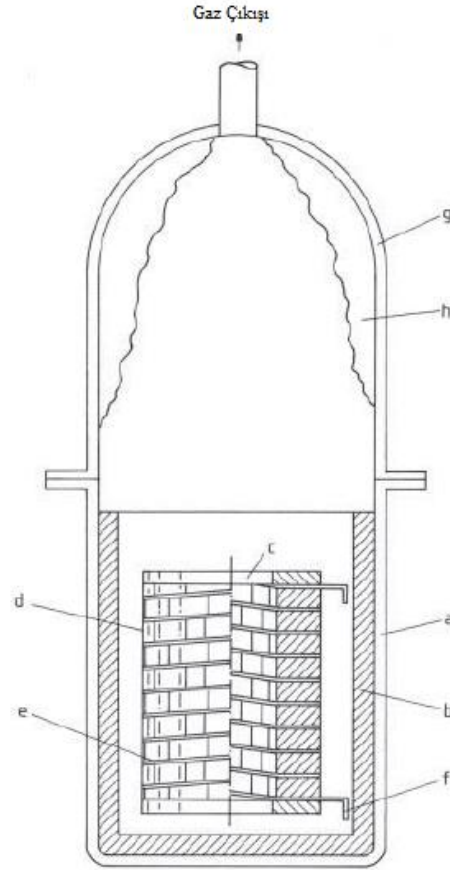
Hammadde reaktöre beslenmeden önce sistem vakuma alınır ve bir önceki üretimden kalan curufla temas ettirilir, fırın reaksiyon sıcaklığına ısıtılır ve gaz fazda Mg elde edilir, ürün 650°C’de sıvı olarak toplanacağı 7 ton kapasiteli su soğutmalı çelik potaya alınır. Proses esnasında curuf iki kez fırından tahliye edilir, sonrasında sistem Ar atmosferi altında vakumdan çıkarılır, curuf tahliyesi sonunda elektrodun curuf içerisinde kalması önemlidir, bu sebepten reaktörün curuf miktarı elektrotla temas için yeterli olacak bir seviyede tutulur. Magnatherm prosesi akım şeması Şekil 2.18’de gösterilmiştir [23].



Şekil 2.18 : Magnatherm Prosesi Akım Şeması [28].

2.4.2.7 Bolzano prosesi

Bolzano prosesi ilk olarak İtalya'da, daha sonra Brezilya'da Brasmag şirketi tarafından kullanılmıştır. Bolzano prosesinde içten ısıtmalı tuğla kaplı bir silindirik reaktör kullanılır. Kalsine edilmiş dolomit, FeSi redüktanı ile karıştırıldıktan sonra peletlenir. Peletler reaktöre beslenir, 1200°C'de 400 Pa basınç altında reaksiyon gerçekleştirilir. Reaksiyon sonucu oluşan magnezyum buharı, 400-500°C'ye kadar su soğutmalı kondansatör içerisinde yoğunlaştırılır. Burada kullanılan her reaktör, 20-24 saat reaksiyon devri başına, 2 ton magnezyum üretim kapasitesine sahiptir. 1 ton magnezyum üretimi için, proses 7-7.3MW.s enerji, 5-5.2 ton kalsine dolomit ve % 78 Si içeren FeSi'dan 0.7 t silisyum tüketir; proses sonunda 5.2 ton cüruf elde edilir [42].



Şekil 2.19 : Bolzano prosesi reaktörü a) Çelik Zarf, b) Refrakter Tabaka, c) Sarj Değişim Ünitesi, d) Peletler, e) Sarj Desteği, f) Elektrik Isıtma Ünitesi, g) Kondansatör, h) Magnezyum [42].

Bolzano prosesine benzer, ilk olarak Bettanini, Zanier ve Enrici tarafından uygulanmış olan termal redüksiyon yönteminde, retort Pidgeon prosesinden farklı olarak fırına dikey olarak yerleştirilmektedir. Posco Kore ve Brezilya Brassmag şirketlerinde uygulanan bu yöntemde retortun ısıtması elektrik dirençleriyle yapılmaktadır [43-45].

2.4.3 Elektrolitik yöntemler ile termal yöntemlerin karşılaştırılması

Magnezyum üretim tesisleri cevher ve enerji kaynaklarının rahatlıkla temin edildiği yerlere inşa edilmektedir. Tesislerin fizibilite aşamasında, enerji maliyeti, personel, finansal, kaynak, çevre düzeni, ulaşımın kolaylığı ve üretim teknolojisine dikkat edilir. Magnezyum üretimindeki son gelişmelere baktığımızda, Çin'de yapılmakta olan üretimin pazardaki ana değişimi yarattığı görülmektedir. Bu değişim kurulum maliyeti en düşük olan Pidgeon prosesinin kullanımına dayanmaktadır. 1940'lı yıllarda geliştirilen bu proses son yıllara kadar neredeyse hiç kullanılmamaktaydı. Çinde magnezyum üretimi için reaktörlerin ısıtılmasında için kömür kullanılmaktadır

ve buradaki enerji tüketimi elektrokimyasal proseslerin tükettiği enerjinin yaklaşık 2 katıdır. Enerji tüketiminin yanı sıra yüksek miktarlarda kok kullanımı, atmosfere çok fazla kükürtlü gaz salınımına neden olup, çevreyi kirletmektedir [46].

Çizelge 2.11 : Mg Üretiminde Elektrolitik ve Termal Proseslerin Karşılaştırılması
[46].

Özellik	Elektrolitik Proses	Termal Proses
Cevher	Manyezit $MgCO_3$ Dolomit $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ Bişofit $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ Karnalit $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ Serpantin $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ Deniz Suyu	Manyezit $MgCO_3$
Enerji Kaynağı	Su gücü, gaz yakıt	Kok, gaz
Enerji Tüketimi (1 ton Mg için MW. s)	18-28	45-80
İşlem Durumu	Sürekli Üretim	Parti Üretim
İlk Yatırım (1 ton Mg için \$)	10.000-18.000	2000
İş Gücü	1 insan	5 insan
Genel Avantajlar	-İşletme masrafları düşük -Daha saf ürün	-İlk yatırım maliyeti düşük -Hammaddelerin bulunması kolay
Genel Dezavantajlar	-İlk yatırım maliyeti yüksek - $MgCl_2$ eldesi zahmetli	-Ürün Mg saf değil -İşletme maliyeti yüksek -Vakum gereksinimi -Mg kayıpları

Çizelge 2.11’de sunulan verilere göre elektrolitik proseslerin ilk yatırım maliyeti Pidgeon prosesine göre 10 kat fazla olurken, pidgeon prosesinin iş gücü gereksinimi elektrolitik proseslerden 5 kat daha fazladır. Pidgeon prosesinde yıllık 500 ila 3000 tonluk küçük miktarlarda ekonomik Mg üretimi yapmak mümkündür. Buna göre yüksek miktarlarda üretim yapmak için elektro termal proseslerin, düşük miktarlarda üretim yapmak için termik proseslerin kullanımı daha ekonomiktir.

2.4.3.1 Termal yöntemlerin karşılaştırılması

Türkiye magnezyum üretimi için uygun tenörde, yüksek miktarda dolomit cevherine sahiptir. Bu cevherlerin değerlendirilmesi için farklı indirgeyicilerin, dolomitten Mg

üretimi üzerine etkisi karşılaştırılmıştır. Magnezyumun oksijen afinitesinin yüksek olması termik yöntemler ile üretiminde vakum atmosferini gerekli kılmaktadır. Çizelge 2.12’de silikotermik, aluminotermik, karbotermik ve karpit ile redüksiyon yöntemleri kıyaslanmıştır [26].

Çizelge 2.12 : Mg Üretiminde Termal Proseslerin Karşılaştırılması [26].

Üretim Yöntemi	Özellikler	Avantajlar	Dezavantajlar
Silikotermik Yöntem	-Retort kapasitesi 120 kg -Kalsinasyon+Retortu ısıtmak için 14-20 t kok -Elde edilen Mg, 15-20 kg -Hammadde; Dolomit, FeSi, yakıt, flaks	-İlk yatırım maliyeti düşük -Tesis inşası basit -Mg üretimi için en temel teknoloji	-Retort ömrü 1 yıl -Yüksek sıcaklık gereksinimi -Ürün Mg saf değil -Personel istihdamı yüksek -Vakum gerekli
Aluminotermik Yöntem	-3-8 t/gün üretim kapasitesi -1 ton Mg üretimi için 7 t hammadde kullanımı -Hammadde; Dolomit, FeSi, Al, hurda boksit	-Termal yöntemler içerisinde en düşük sıcaklık (900 °C) -Elektrik ark ile direk ısıtma	-Kesikli üretim -Al hammaddesi pahalı
Karbotermik Yöntem	-Hammadde; kömür, CO	-Karbon en ucuz redüktan	-Pratikte ekonomik değil -Hızlı soğutma gerekiyor, aksi halde tersine reaksiyon başlıyor. -Hızlı soğutma sonra iri kristal değil ince toz oluşur. -Bu tozların işlenmesi çok zordur.
CaC ₂ Redüksiyonu	-1120-1140°C sıcaklığında çalışılır		-Vakum gereksinimi.

2.4.4 Rafinasyon ve döküm

Tüm magnezyum üretim işlemlerinden sonra elde edilen ürünler, safsızlıkları uzaklaştırmak için rafinasyon işlemine tabi tutulur ve külçe, kütük, levha ya da granül metallere dönüştürmek için döküm yöntemiyle tamamlanır [47].

2.4.4.1 Rafinasyon

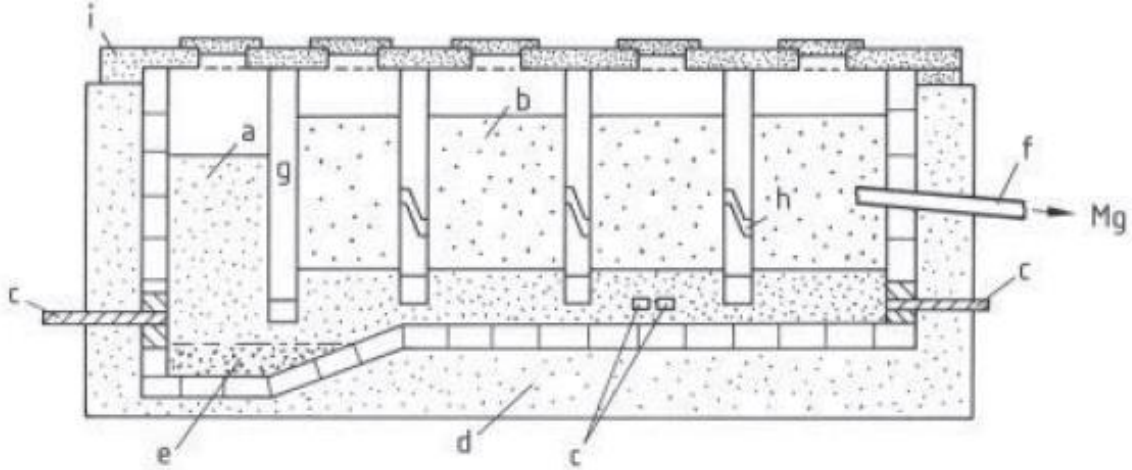
Magnezyum yapısındaki metalik olmayan empüriteler (oksitler, nitrürler, karbürler ve klorürler), korozyon direncini, mekanik özellikleri ve yüzey özelliklerini olumsuz etkilerler. Yapı içerisindeki bu kalıntıların belirli bir seviyenin altında tutulması gerekir. Çoğu alkali metal klorür ve magnezyum klorür, parçacıkların yüzeyini kaplar, klorürlerin yoğunluğu arttıkça eriyiğin dibinde dross formunda kirleticilerden oluşan bir tabaka oluşur. Bunları gidermek için flakslar kullanılır. Flakslar, metale göre 0,15-0,20 g/cm³ kadar daha az yoğunluğa sahiptir ve bir yoğunluk farkı oluşturur. Magnezyum oksit ve kalsiyum florür gibi yoğunluğu artırıcı maddeler, çöktükten sonra metalin kirlenmesini önlemek için drossun akışkanlığını azaltılır. İnceltici maddeler, viskozite ve kararlılıklarından dolayı, döküm sırasında metal yüzeyini korumak için de kullanılır. Kullanılan flakslar Çizelge 2.13'te verilmiştir.

Çizelge 2.13 : Ergitme ve rafinasyon için kullanılan flaks kompozisyonları (%) [47].

Amaç	CaCl ₂	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaF ₂	MgO
Ergitme	40	30	20	10		
Ergitme ve Rafinasyon	20	10	10	35	15	10
Rafinasyon	15	10	10	35	20	10

Metalik kirlilikler normalde, hammadde seçimi ve proses parametreleri tarafından kontrol edilir. Saf magnezyumdaki en yaygın metal safsızlıkları demir, bakır, nikel, manganez, çinko, alüminyum, silisyum, kalsiyum ve sodyumdur. Alüminyum, manganez, demir ve silikat yapılarının intermetalikleri de yapı içerisinde bulunabilir. Ağır metaller magnezyumun korozyon direncini azaltırken, metalde oluşan galvanik hücrelerdeki katotlar gibi davranırlar. Metalik kirlilikler, magnezyumun indirgeyici (Ti, Zr, U) olarak veya metalin nötron absorpsiyon özelliklerinin önemli olduğu nükleer reaktörlerde yakıt elementleri için zarf maddesi olarak kullanılan bazı uygulamalar için de istenmemektedir. Saf magnezyumdaki demirin çözünürlüğü, 650°C'de % 0.018 olurken, 750°C'de % 0.04'a kadar artmaktadır. Ticari Mg 'un demir oranı yaklaşık 200-400 ppm'dir. Demirin, manganez ve alüminyumdan ayırıştırma işlemleri 100 yılı aşkın süre önce keşfedilmiştir, ancak bunun endüstriyel önemi 1980'lere kadar anlaşılmamıştır. Yapısında alüminyum bulunmayan Mg alaşımlarında zirkonyum, demiri arındırmak için kullanılır. Magnezyum yapısındaki hidrojen, havadaki nemden, gaz ve yağ brülörlerinden çıkan baca gazından

kaynaklanmaktadır. $MgCl_2$ ve diğer tuz bileşenleri hidrofiliktir, bu nedenle kolayca su çeker. Magnezyumun hidrojen çözünürlüğü alüminyumdan daha yüksektir. İnert gaz tasfiyesi, erimiş Al veya Al-Mg alaşımlarında hidrojeni oldukça kolay bir şekilde uzaklaştırırken, elverişsiz termodinamik şartlar nedeniyle erimiş Mg içinde bu durum söz konusu değildir. Mg'nin yüksek buhar basıncından dolayı, vakum uygulamaları ile hidrojeni ayırmak pek mümkün değildir, bu durum hidrojen gözenekliliğine neden olur. Magnezyum rafinasyonundaki standart ekipman 10-25 ton ergimiş magnezyum içeren, büyük, sabit, tuğla kaplı fırınlardan veya harici olarak ısıtılmış çelik potadan oluşur. Sabit ocaklar, brülörler ile yandan veya tavandan, elektrikle tabandan ısıtılabilir. Ergimiş durumda işlenen elektrolitik magnezyum % 99,5'ten daha fazla metal verimli fırınlarda rafine edilebilir (Şekil 2.20). Metallotermik üretiminde magnezyum taşlar katı halde elde edilir. Standart uygulama, çelik potada, eritme, rafine etme ve ardından döküm fırınlarına aktarımıyla gerçekleşir. Metal kazanım verimleri % 95-98 aralığındadır [7, 47].



Şekil 2.20 : Norks Hydro rafinasyon fırını a) Ergimiş Tuz, b) Magnezyum Metal, c) Elektrot, d) Refrakter, e) Dross, f) Mg Çıkış Borusu, g) Ayırıcı Duvar, h) Metal Toplama Haznaesi, i) Refrakter Çember [7].

2.4.4.2 Magnezyum rafinasyon işlemlerinin kimyasal temeli

Termodinamik olarak belirlenebilen minimum serbest enerji değerleri ile, magnezyum metalini, bileşiklerinden ayırmak mümkündür. Magnezyumun halojenürlü bileşiklerinin oluşum serbest enerji değişiklikleri özellikle önem arz etmektedir. Bu bileşikler 3'e ayrılırlar;

1. Magnezyumca redüklenemeyen klorürler; bunlar flaks olarak kullanılırlar.
2. Magnezyumca redüklenebilir bileşikler; alaşım yapmak için kullanılırlar.

3. Magnezyum içerisinde flakslar yardımıyla uzaklaştırılabilen metaller.

Klorürler: Alkali metal klorürler, magnezyum klorürden daha karardır, bu metaller flaks olarak kullanılırlar. Nadir toprak elementleri, Zr, Al ve Be magnezyum tarafından rahatlıkla redüklenmektedir, toryumun ise büyük ölçüde redüklenabilir [18].

Florürler: Sodyum ve potasyum klorürlerin elektropotansiyelleri magnezyumca redüklenmeye elverişli değilken, bunun aksine florürleri redüklenmeye uygundur. Florür serisinde lityum ve alkali toprak metallerinin eğrileri, magnezyum eğrisine, klorür serisinden daha yakın durumdadır. Bu metallerin florürlerinin redüksiyonu mümkündür. Klorür serisinde olduğu gibi florür serisinde de toprak metalleri kısmen redüklenabilir. ThF₄'ün redüksiyonu büyük ölçüde gerçekleşirken, berilyum, alüminyum, mangan, çinko ve diğer metal florürler magnezyum ile redüklenebilirler.

Oksitler: Metal oksitlerin Mg ile redüksiyonu mümkündür. Flaks kullanımının temel amacı yapı içerisindeki tüm oksitli bileşikler toplamaktır [18].

2.4.4.3 Döküm

Basıncı döküm tekniği, statik basınç ile uygulanan bir yöntemdir. Magnezyum, katılaşma sırasında % 4, soğutma sırasında (20°C'de) % 5 oranında büzölmeye uğrar, bu nedenle yüzey çatlaklarına karşı hassastır. Döküm esnasında meydana gelen çalkantılı akış, metalik olmayan inklüzyonların oluşumunu destekler. Sonuç olarak, katılaşma sürecini kontrol altına almak ve türbölansı azaltmak için özen gösterilmelidir. Yüksek sıcaklıkta veya türbölanslı metal akışı durumunda, SO₂ içeren bir atmosfer yaratılarak oksidasyonu önlemek için metal yüzeyine kükürt tozu püskürtölür.

Sıvı magnezyumun oksitlenme potansiyeli yüksektir, bu yüzden ergitme işleminin koruyucu gaz atmosferinde yapılması gerekir. Endüstride bu proseste koruyucu gaz olarak SF₆ kullanılmaktadır. Kükürt hekzaflorüre alternatif olarak SO₂ ve BF₃'de kullanılabilir, ancak bu gazların zehirli olmasından dolayı magnezyum üretiminde tercih edilmezler [48, 49].

Magnezyum ergitme prosesinde, havada düşük konsantrasyonda bulunan sülfür hekzaflorür veya kükürt dioksit metal yüzeyi üzerinde koruyucu tabakalar oluşturur. Kükürt hekzaflorür son yirmi yılda yaygın olarak kullanılmaktadır, ancak SF₆'nın

yüksek küresel ısınma potansiyeli (GWP faktörü: 23.900) nedeniyle SO₂ kademeli olarak sisteme eklenir. Saf magnezyum külçe, T ingot, alaşım külçeler, çok istasyonlu veya yarı-sürekli doğrudan chill döküm makinelerinde dökülür [50, 51].

Magnezyum ergitme prosesinde eriyiğin oksitlenmesini engellemek için koruyucu flakslarda kullanılmaktadır. Koruyucu flaks olarak kullanılan yapılar alkali metal klorürlerden oluşur. Ergitme işleminde kullanılan flaks yapısı ergimiş Mg'dan ağırdır, flaks sıvı içerisindeki safsızlıkları toplayarak bir tortu oluşturur ve oluşan tortu yoğunluk farkından ötürü dibe çöker. Bu işlemin gerçekleşmesi için ergiyiğin 20-30 dakika kadar dinlendirilmesi gerekir. Bundan sonra döküm işlemi gerçekleştirilir, ancak bu aşamada HCl ve MgCl₂ gazları ortaya çıkar ve bu gazlar metalin korozyon direncini düşürür. Bu yüzden fırında koruyucu gaz atmosferinin kullanımı gereklidir [18, 91].

2.5 Magnezyum Üretim Miktarları ve Fiyatları

Magnezyumun yapısal metaller arasındaki en düşük yoğunluğa sahip olmasından ötürü (1.738 g/cm³), bu metale olan talep 2014-2016 yılları arasında her yıl için % 10'luk bir artış göstermiştir. Magnezyum tüketicileri bu arzın karşılanabilirliği konusunda şüpheye düşmüşlerdir, bu yüzden dünya çapında birincil magnezyum metal kapasitesini artırmak için projeler geliştirilmiştir. Sadece ABD birincil magnezyum üreticisi kapasitesini %20 arttırmıştır. Bu kapsamda Nevada'da bulunan dolomitten, magnezyum üretmek için finansman talep edilmiş ve pilot ölçekli bir fabrikanın çalıştırılması için izin istenmiştir. Ayrıca Quebec, Kanada'da, asbestli atıklardan magnezyum ve magnezyum bileşikleri üretmek için test işlemleri yapılmaktadır. Burada, pilot fabrika testlerinin ekonomik açıdan mümkün olduğu kanıtlanırsa yıllık 50.000 ton/yıl kapasiteli bir fabrika inşa edilecektir. Avustralya'da da, yıllık 5.000 ton/yıl kapasiteli bir tesis için kömür uçucu külü vasıtası ile magnezyumu geri kazanmak için bir fizibilite çalışması yürütülmektedir [52,53].

Otomobil üreticilerinin, yakıt verimliliği standartlarına uymak ve araç ağırlığını azaltmak için otomobil parçalarında magnezyum kullanımı artmaya devam etmektedir. Bununla birlikte, bazı dökümhaneler, magnezyumdan alüminyuma geçmiştir. 2016 yılında alüminyum fiyatlarının düşük olması, maliyet avantajı sağlamıştır. Otomobil sac üretiminde, alüminyum ve çelik alüminyum alaşımının yerini magnezyum levhaların alması beklenmektedir. Bazı magnezyum levha

uygulamaları otomobiller için geliştirilmiş olsa da, bunlar genellikle pahalı, magnezyum fiyatının caydırıcı olmadığı lüks araçlarda kullanılmaktadır.

Kroll prosesi ile üretim yapan Utah'daki bir titanyum fabrikası, üretimi miktarını artırdığı için 2016 yılının ilk yarısında magnezyum tüketimi artmıştır. Bununla birlikte, Ağustos ayında, titanyum tesisi sahibi, tüketicilerin yıl sonuna kadar ABD dışındaki tedarikçilerden düşük fiyatlarla titanyum bulunduğunu gerekçe göstererek reaktörü kapatacağını açıklamıştır. Ekim ayında Utah'daki magnezyum fabrikasının sahibi, bitişik titanyum reaktörünün kapanması nedeniyle 2017'den 2018'e kadar genişleme projesinin tamamlanmasını erteleyeceğini açıklamıştır. Güncel Birincil Magnezyum üretim miktarları Çizelge 2.14'te verilmiştir [52].

Çizelge 2.14 : Dünya birincil magnezyum üretim miktarları [52].

Ülkeler	2015 (Ton)	2016 (Ton)
Amerika Birleşik Devletleri	80.000	91.000
Brezilya	15.000	15.000
Çin	852.000	880.000
İsrail	19.000	25.000
Kazakistan	8.000	10.000
Kore	10.000	10.000
Rusya	60.000	60.000
Türkiye	0	6.000
Ukrayna	8.000	8.000
Genel Toplam	972.000	1.010.000

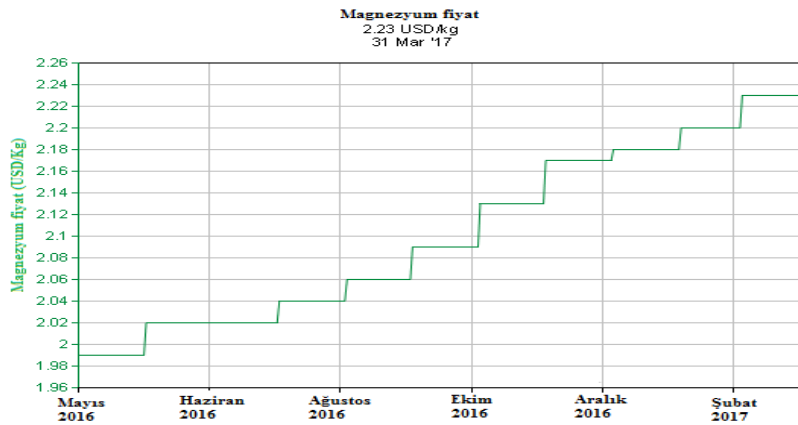
Magnezyumun üretilebileceği kaynaklar neredeyse sınırsızdır ve dünya çapında yaygındır. Dolomit ve magnezyum içeren mineral kaynakları çok fazladır. Magnezyum içeren tuzlu suyun milyarlarca tonun üzerinde bir kaynak oluşturduğu tahmin edilmektedir ve magnezyum deniz suyundan dünya sahil şeridi boyunca geri kazanılabilir. Alüminyum ve çinko, döküm ve dövme ürünlerde magnezyumun yerini alabilir. Magnezyumun nispeten hafif olması çoğu uygulamada döküm ve dövülmüş ürünlerdeki alüminyum ve çinkoya kıyasla avantajlıdır. Bununla birlikte, yüksek maliyeti, bu ikame maddelere göre bir dezavantajdır. Demir-çelik endüstrisinde kükürt giderme işlemlerinde magnezyumun yerine kalsiyum karbür kullanılabilir. Kükürt giderme işlemleri esnasında kalsiyum karbür kullanımı durumunda sulu ortamda asetilen meydana gelmesinden dolayı, karpit yerine magnezyum tercih

edilir. Otomotiv endüstrisi için döküm magnezyum parçaları üreten Meksika'daki bir fabrika %30 oranında üretim kapasitesini arttırmıştır ve yıllık hedefini 2016 yılının başında tamamlamıştır. Ekim ayında, talaşlı imalatçıların ve ikincil alüminyum ergitme tesislerinin artan talebini gerekçe göstererek, ikincil bir magnezyum fabrikası Andersonville, IN, kapasitesini yılda 25.000 ton arttırarak aktif kapasitesini iki katına çıkarmıştır.

Çin'de üretim, 2015 yılında 2009 yılından bu yana ilk defa düşüşün ardından yıl boyunca artmıştır. İlk defa Qinghai eyaletinde göl tuzlu suyundan magnezyum üretecek olan yeni bir tesisin 2017 yılında yıllık 100.000 ton/yıl kapasitesine ulaşması beklenmektedir, Pidgeon (silikotermik redüksiyon) işlemini kullanarak magnezyum üreten bazı fabrikaların, enerji maliyeti artışı ve çevre düzenlemelerine uymakta güçlük yaşaması nedeniyle kapanması beklenmektedir.

Türkiye gerek dolomit, gerekse manyezit cevheri açısından zengin bir ülke olmasına rağmen 2016 yılına kadar Magnezyum üretimi gerçekleştirememiştir. Bu yüksek miktarda ki Mg üretmeye uygun tenörde olan rezerve rağmen Mg üretim tesisi için ilk girişim 2015 yılında 15.000 ton/yıllık kapasiteyle yapılmıştır. Bunun neticesinde Türkiye 2016 yılı itibariyle 6.000 ton magnezyum üretmiştir [53].

Magnezyumun güncel satış fiyatı kilo başına 2.23 \$'dır. Magnezyum fiyatları incelendiğinde 2012 yılında 3.2 \$/kg seviyesine çıktığı, bundan sonra 2015 temmuz ayında 1.8 \$/kg seviyesine kadar düştüğü belirlenmiştir. Bunun sebebi alüminyumda gerçekleşen fiyat düşüşüyle magnezyum yerine bu metalin tercih edilmesidir. Bu tarihten itibaren, magnezyum arzının artmasıyla birlikte fiyatlar yükselişe geçmiş ve 1.8 \$/kg seviyesinden 2.23 \$/kg seviyesine kadar yükselmiştir. Son altı aylık magnezyum fiyat değişimi Şekil 2.21'de verilmiştir [54].



Şekil 2.21 : 2016-2017 yılı magnezyum fiyat değişimi [54].

2.6 Magnezyum Kullanım Alanları

Magnezyum yapısal metaller arasında en hafif olanıdır, bu nedenle ağırlığın kritik bir tasarım unsuru olduğu mühendislik uygulamaları için mükemmel bir seçimdir. Magnezyum, iyi bir darbe sönümlemesine ve kolaylıkla temin edilebilirliğe sahiptir. Diğer metallerle alaşım haline getirilebilir, böylece çelik ve alüminyumdan daha düşük olan mekanik özellikleri geliştirilerek, endüstride bu malzemelerin yerine kullanılabilir [55].

Saf magnezyum, yanma esnasında beyaz ışık üretir, bu nedenle, havai fişekler, parlama ve flaşlı fotoğrafçılık uygulamalarında kullanılır. Elementin iyonları her organizma için gereklidir, tuzu gübrelere ve gıdalara eklenir. Brom içeren magnezyum bileşikleri yatıştırıcı olarak kullanılmaktadır.

Magnezyum çok sayıda bileşiğe sahiptir. Ticari olarak en hayati olan bileşikler, sülfatlar, karbonatlar, klorürler, hidroksitler ve oksitlerdir. Bunlar tekstil işleme, deri tabaklama, yalıtım, gübre, kozmetik ve seramik sektörlerinde kullanılır. İlaç üretimlerinde magnezyum hidroksit ve magnezyum sitratları kullanılır.

Magnezyum alaşımları, çeşitli uygulamalarla dünyada kullanımdadır, alaşımların mukavemetini düşürmeden ağırlığını azaltmak için tercih edilen bir materyaldir. Malzemenin titreşim sönümleme kapasitesi, yüksek hızlı ortamda çalışan parçaların iç gerilmelerinin azaltılması gereken uygulamalarda da yararlıdır.

Bu alaşımların en yaygın kullanım alanları şunlardır:Uçak ve füze parçaları, uçak motoru montajları, kontrol menteşeleri, yakıt tankları, kanatlar, otomotiv jantları, gövdeler, şanzıman kutuları, motor blokları, bisiklet ve diğer spor malzemeleri, malzeme taşıma araçları, merdivenler, dizüstü bilgisayarlar, televizyonlar, cep telefonları, bagaj, taşınabilir aletler, elektrikli testere, çalı makası, yabancı ot toplucusu, basım ve tekstil makineleri, direksiyon simidi ve kolonları, koltuk çerçeveleridir.

Magnezyum alaşımları, daha yüksek sertlik, yüksek geri dönüşüm kabiliyeti ve daha düşük üretim maliyeti nedeniyle bazı mühendislik plastiklerinde de yerini almıştır [55-59].

2.6.1 Magnezyum metalinin otomotiv endüstrisinde kullanımı

Günümüzün otomotiv uygulamalarında magnezyum alaşımlarına olan ilgi, yüksek dayanım ve düşük yoğunluk özelliklerinden dolayı artmaktadır. Otomotiv uygulamalarında ağırlığın azaltılmasıyla, aracın hızlanması kolaylaşacak, performansı artacak, yakıt tüketimini azalacak ve sera gazı CO₂ miktarında da bir azalma sağlanabilecektir.

Magnezyum otomotiv endüstrisinde ilk olarak 1920'li yıllarda kullanılmıştır. Bu yıllarda magnezyum parçalar yarı otomobillerinde kendisine yer bulmuş ve rekabet avantajı sağlamıştır. Yaklaşık on yıl sonra 20 kg (44.09lbs) magnezyum içeren Volkswagen Beetle gibi bir ticari araçta da kullanılmaya başlanmıştır. Otomotiv uygulamalarında magnezyum kullanımına olan ilgi, artan çevresel ve yasal etkilere tepki olarak son on yılda artmıştır. Yakıt verimliliği, artan performans ve sürdürülebilirlik bu süreçteki en önemli faktörlerdir.

Taşıtlarda magnezyum kullanılması, aracın toplam ağırlığını azaltır ve bu enerji verimliliği, çevreye daha az CO₂ salınmasına neden olur. Birçok büyük otomotiv firması, araçlarında kullandıkları çeşitli çelik ve alüminyum esaslı malzemeyi magnezyum ile değiştirmiştir. Audi, Daimler-Chrysler (Mercedes-Benz), Ford, Jaguar, Fiat ve Kia Motors Corporation bu şirketlerden sadece birkaçıdır. Magnezyum halihazırda şanzıman, direksiyon sütunları ve sürücü hava yastığı muhafazaları ile direksiyon, koltuk çerçeveleri ve yakıt deposu kapakları gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Otomotiv endüstrisi için, her 100 kg'lık ağırlık azalması 100 km'de 0,5 litre daha az yakıt tüketimi ve % 5 daha az CO₂ salınımı anlamına gelmektedir. Küresel ölçekte otomotiv endüstrisinin öncelikleri arasında, yakıt pillerinin kullanımı ve hibrid teknolojiye geçiş ile birlikte magnezyum ve alaşımlarının daha fazla miktarlarda kullanımı ve böylece daha hafif ve daha ekonomik taşıt üretimi de yer almaktadır.

Birleşik Devletler Otomotiv Malzemeleri Ortaklığı'na (USAMP) göre, 2020 yılına kadar, araç başına 227 kg çelik ve 59 kg alüminyumun yerini 159 kilogram magnezyumun alacağı ve toplam ağırlığın % 15 azalacağı tahmin edilmektedir. Buna karşılık, bu ağırlık tasarrufu, tasarımda herhangi bir değişiklik yapılmadan % 9 ila % 12 arasında yakıt tasarrufu sağlayacaktır. Dünya çapında üretilen çok sayıda araç göz önüne alındığında, bu ağırlık tasarrufu, atmosfere salınan karbondioksitin önemli

ölçüde düşmesine ve küresel ısınma üzerindeki zararlı etkisinin azalmasına neden olacaktır. Bundan dolayı magnezyum, 21. yüzyılın yeşil metali olarak adlandırılmaktadır. Günümüzde, motor bloğu, jant, direksiyon gövdeleri, koltuklar ve ön konsollar gibi otomobil parçalarında, magnezyum alaşımlarının kullanımı bulunmaktadır [55-59].

2.6.2 Magnezyum metalinin havacılık endüstrisinde kullanımı

Otomotiv sanayii, tasarımlarında magnezyum kullanan tek endüstri değildir. Havacılık endüstrisinde, hem sivil, hem de askeri birçok uygulamada magnezyum kullanımı uzun bir geçmişe sahiptir. Magnezyum metali, emisyonlarda azalma ve daha yüksek yakıt verimliliği sağlamak için, hava ve uzay araçlarının ağırlığını düşürmek kritik önem taşır. Bu değişiklikler operasyonel maliyetlerin de düşmesine neden olacaktır. Magnezyum esaslı malzemeler, aşırı sıcaklığa maruz kaldıklarında zayıf dayanım özellikleri gösteren plastik malzemelere ve kendisinden daha ağır olan metalik alüminyum malzemelere göre kullanım açısından daha avantajlı durumdadır. Magnezyum, Boeing firmasınca üretilen uçakların yanı sıra, motorlar, uçak ve helikopter transmisyon muhafazalarında kullanılmaktadır. Havacılık sektöründe, toplam maliyetin yaklaşık olarak % 30-40'ını yakıt maliyeti oluşturmaktadır. Hava taşımacılığında ağırlıkta yapılacak % 20'lik bir azaltma, % 10'luk bir yakıt tasarrufu sağlamaktadır. Bu ağırlık düşüşünün % 30 olması durumunda operasyon maliyetleri yaklaşık olarak % 30 oranında düşmektedir. Havacılık sektöründe alüminyum kullanımı artık neredeyse sınıra gelmiştir ve yeni, hafif malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Polimer esaslı malzemelerin mekanik stabiliteleri düşüktür, fiber malzemeler ise hem pahalıdır, hem de darbe sönümleme toleransları düşüktür. Bütün bu seçeneklerin yanında magnezyum hem diğer malzemelere göre maliyet avantajı hem de fiziksel ve kimyasal özellikleri ile büyük potansiyel taşımaktadır. Magnezyum ve alaşımlarının diğer bir kullanım alanı da uzay araçları ve füzelerdir. Kalkış esnasında ağırlığın azaltılması, bu uygulamaların tasarımlarında büyük önem taşımaktadır ve operasyon sırasında karşılaşılan aşırı koşullara dayanabilecek bir malzeme gereksinimi bulunmaktadır. Magnezyum aşırı yüksek sıcaklıklara, ozona maruz kalmaya ve yüksek enerjili parçacıkların ve birlikte çalıştığı malzemelerin etkisine dayanabilmektedir. Ayrıca, Titan, Atlas ve Agena gibi kıtalararası balistik füzelerde yüksek miktarda magnezyum kullanılmaktadır.

2.6.3 Magnezyum metalinin medikal sektöründe kullanımı

Geçen yüzyılın ilk yarısında magnezyum ilk olarak sağlık endüstrisinde, ortopedik biyomalzeme olarak kullanılmıştır. İmplantlar ve benzeri uygulamalarda magnezyumu çok cazip bir seçenek haline getiren çeşitli özellik vardır. İmplant olarak kullanılmakta olan malzemeler 3.1-9.2 g/cm³ arasında değişen yoğunluklara sahipken, doğal kemik yoğunluğu 1.8-2.1 g/cm³ 'dür. Magnezyum alaşımları 1,74-2,0 g/cm³ yoğunluğundadır ve alternatiflerine kıyasla kemiğe en yakın değerleri vermektedir. Magnezyum, kırılma tokluğu, elastik modül ve basma dayanımı açısından, diğer implant malzemelere göre, doğal kemiğe çok daha yakın değerler taşımaktadır. Magnezyum doğal olarak insan vücudundaki bir iyon olarak bulunur ve yarısı kemik dokusunda depolanan (70 kg) bir kişiye eşittir. Vücuttaki magnezyum metabolik reaksiyonlara yardımcı olur, iyi bir biyouyumluluk gösterir ve zehirleyici değildir.

Bu özelliklere ek olarak, kaplanmamış magnezyum implantları vücut sıvıları içinde korozyon ile biyolojik olarak parçalanabilir, bu da implantları çıkarmak için daha fazla ameliyat gerekliliğini ortadan kaldırır. Koruyucu kaplamaların uygulanması, daha kalıcı bir çözümün gerekli olduğu durumlarda kullanılmaktadır. Farklı vücut içi uygulamalarında korozyon direncini sağlamak için yapılan koruyucu kaplamalarda çeşitli alaşımların, formüllerin araştırılması ve test edilmesi halen üzerinde çalışılmakta olan bir konudur. Magnezyumun tıbbi uygulamalarda kullanılabileceği çeşitli yolları artırmak bu çalışmanın amaçları arasındadır, özellikle alüminyum içeren magnezyum alaşımları medikal kaplama uygulamalarının ilgi alanındadır.

2.6.4 Magnezyum metalinin elektronik uygulamalarda kullanımı

Mevcut elektrik elektronik endüstrisinde, küçük ve taşınabilir elektronik cihazlara ilgi, yükseliş eğilimi göstermektedir. Kolayca taşınabilen kompakt cihazlara olan talep hızla artmaktadır ve magnezyum bu talebi karşılamakta genellikle önemli bir bileşendir. Plastiklerin yerini almak için kullanılan birçok magnezyum alaşımları aynı derecede hafiftir, ancak çok daha güçlü ve dayanıklıdır. Magnezyum, ısı transferi ve dağılımının yanı sıra, elektromanyetik ve radyo frekanslarını koruma yeteneği açısından da plastik alternatiflerine göre daha iyi özellikler göstermektedir. Birçok elektronik cihaz, magnezyum ile üretimi mümkün olan karmaşık şekillere sahip parçaları gerektirir. Kameralar, cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, taşınabilir

medya cihazı muhafazaları ve sabit disklerin kolları magnezyum metalinin elektronik uygulamalarda en yaygın kullanımının olduğu alanlardır.

2.6.5 Magnezyum metalinin spor aletleri uygulamalarında kullanımı

Diğer endüstrilerdeki uygulamalarına benzer şekilde, magnezyum, hafifliği ve darbe direnci nedeniyle spor ekipmanlarında da kendisine kullanım alanı bulmuştur. Magnezyum, golf sopaları, tenis racketleri ve okçu yaylarının kolları için ideal olan karmaşık şekillerde üretilebilmektedir. Alüminyumun sönümleme kabiliyetinin magnezyuma kıyasla daha düşük olması, bisiklet çerçeveleri ve sıralı paten şaseleri gibi uygulamalar için magnezyumun alternatif bir malzeme olmasını sağlar. Magnezyumun şok ve titreşim sönümleme kabiliyeti, bisiklet kullanıcılarına daha az enerji harcatır, pürüzsüz ve daha konforlu bir sürüş keyfi sağlar.

2.6.6 Magnezyum metalinin diğer alanlarda kullanımı

Magnezyum, optik ve el tipi alet tasarımında da kendisine kullanım alanı bulur. Optik sektörü, günlük kullanımda hissedilmeyen, ancak estetik ve hoş çerçeve tasarımları yapmak için çabalamaktadır. Tüfek kullanıcıları, dürbünlerin etkili olabilmesi için dengeli olmasını ve hafif olması istemektedirler. Magnezyum, bu tasarım kriterlerinin karşılanmasına izin veren bir malzemedir. El testereleri, el matkapları, pnömatik çivi tabancaları ve yabancı ot toplama makineleri gibi el tipi aletler, magnezyumun kullanım alanlarından bir başkasıdır. Düşük yoğunluğu, karşılaştırmalı güç ve titreşim sönümleme yeteneği, bu tarzdaki el aletlerinin kullanımında arzu edilen özelliklerdir. Magnezyum, elektrik süpürgesi gibi küçük ev aletlerinde de kullanılmaya başlanmıştır. Elektrikli süpürge ucu için magnezyumdan yararlanılarak yapılan bir imalat, mobilya ve diğer engeller ile temas edildiğinde sorun çıkarmayan, normal kullanımı sırasında kolayca hareket edebilen ve darbelere karşı dayanıklı bir kullanım sunulmaktadır [60].

2.7 Kritik Malzeme Olarak Magnezyum

Hammaddeler, günümüz endüstriyel üretiminin ana girdisi ve ekonomik gelişimin sürdürülebilir olmasının temel nedenidir. Günlük hayatımızda kullandığımız bütün teknolojik ya da daha düşük teknolojik ürünler ile hem stratejik hem de geleneksel endüstriler üretkenliğine devam edebilmektedir. Avrupa Birliği ülkeleri otomotiv,

havacılık ve yenilenebilir enerji sektörlerini stratejik endüstriler olarak tanımlamıştır. Özellikle 2000 yılı ve sonrası Çin'in dünya pazarlarına açılması ile hammadde temini ve güvenliğinde yeni bir döneme girilmiştir. Bir hammaddenin kritik olarak sayılabilmesi ekonomik önemi ile birlikte, güvenilir olarak temin edilebilmesi ana kriterlerdir. Avrupa Birliği Ülkeleri kritik hammaddeleri tanımlarken aynı zamanda kaynak bulunabilirliği ve miktarı, kaynakların olduğu coğrafyanın jeopolitik konumu ve bu hammaddelerin prosesi ve kullanımı sırasındaki ekonomik, çevresel ve sosyal etkilerini ve geri-dönüştürülebilirlik oranı da dikkate alınmaktadır [61].

2010 yılında Avrupa Komisyonu Kritik Hammaddeler Çalışma Grubu bazı mineralleri çok kritik hammadde grubunda kabul etmiştir, bunlar: berilyum, kobalt, florspar, galyum, germanyum, grafit, indiyum, magnezyum, niobyum, platin grubu metaller, nadir toprak elementleri, tantal ve tungstendir. Bu seçim 41 mineral üzerinden ekonomik önemi ve malzeme temin riski dikkate alınarak yapılmıştır. Malzeme temin riski hem üretici ya da kaynak sahibi ülkenin politik ve ekonomik stabilitesini hem de üretim yeteneği ve kritik hammaddelerin geri-dönüşüm oranı ve başka bir malzeme ile ikame edilemeyeceği kriterleri üzerinden irdelenmiştir. Malzemelerin kritiklik düzeyleri Çizelge 2.15'te verilmiştir [61, 62].

Hammaddeler konusunun Dünya endüstrisinde giderek artan önemi karşısında başta AB ülkeleri olmak üzere birçok ülke, kritik hammaddeleri belirlemek, geleceğe dair stratejiler oluşturmak ve yapılacakları planlamak amacıyla çalışmalar yürütmüştür. Özellikle son dönemde Japonya ve Çin arasında “nadir toprak metalleri” konusunda yaşanan sorun, hammaddeler üzerinde yapılan çalışmalara dikkati çekmiştir. Bu çalışmalardan en önemlisi Avrupa Birliği'nin hazırlamış olduğu “AB için Kritik Hammaddeler” ve Britanya Jeolojik Araştırmalar Konseyi'nin (British Geological Survey – BGS) hazırladığı “Risk Listeleri”dir. Bu listelere göre 2020 yılı için magnezyum, güçlü talep tahmin edilen hammaddeler arasında sayılmaktadır, bu talepler Çizelge 2.16'da görülmektedir [62].

Çizelge 2.15 : 2013 yılı Avrupa Birliğince güncellenmiş kritik hammadde listesi [62].

Çok Kritik	Orta Derecede Kritik	Kritiğe Yakın	Kritik Olmayan
Berilyum	Antimuan	Bizmut	Aluminyum
Galyum	Kobalt	Krom	Bor
İndiyum	Germanyum	Florspar	Kadmiyum
Magnezyum	Manganez	Kurşun	Bakır
Nadir Toprak	Nikel	Lityum	Molibden
Kalay	Niyobyum	Silisyum	Selenyum
Tungsten	Renyum	Gümüş	Vanadyum
	Tantal	Titanyum	
	Tellür	Zirkonyum	

Çizelge 2.16 : 2020 yılı için kritik hammaddelere olan talep tahmin (yıllık, %) [62].

Çok Güçlü Min. % 8	Güçlü % 4,5-8	Orta Düzey % 3-4,5	Orta Altı Maks. %3
Niyobyum	Kobalt	Tungsten	Manyezit
Galyum	Hafif Nadir Toprak	Krom	Silisyum
Ağır Nadir Toprak	İndiyum	Germanyum	Antimuan
	Magnezyum	Platin Grubu	Florspar
	Kok Kömürü	Boratlara	Fosfat
		Doğal Grafit	Berilyum



3. STRONSIYUM METAL ÖZELLİKLERİ

3.1 Stronsiyum Genel Özellikleri

Stronsiyum, periyodik Tablo'da II.A grubunun berilyum, magnezyum, kalsiyum, baryum ve radyum ile birlikte iki değerlikli bir elementtir. Bu gruba dahil olan malzemeler, alkali metaller, sodyum ve potasyum hidroksitler, toprak metalleri, magnezyum, alüminyum ve demir oksitler arasındaki kimyasal özelliklere sahip oldukları için alkali toprak metalleri olarak adlandırılırlar. Stronsiyumun fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de özetlenmiştir [63, 64].

Çizelge 3.1 : Stronsiyum fiziksel özellikleri [63].

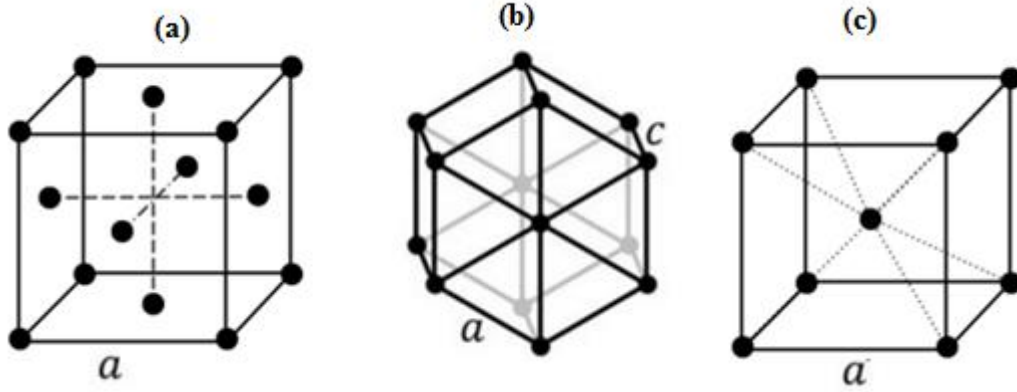
Özellik	Değer
Atom Ağırlığı	87,62
Atom Numarası	38
Oksidasyon Dercesi	2
Elektron Konfigürasyonu	[Kr]5s ²
Ergime Sıcaklığı (°C)	768
Buharlaşma Sıcaklığı (°C)	1377
Yoğunluk(g/cm ³)	2,6
Atomik Çap(A°)	2,45
İyonlaşma Potansiyeli (eV)	5,69
Atom Hacmi (cm ³ /mol)	33,7
Spesifik Isı (joule/g)	0,30
Ergime Isısı (kJ/mol)	8,30
Buharlaşma Isısı (kJ/mol)	144
Elektrik Direnci (μΩ/cm)	22,76

Stronsiyum allotropik dönüşüm gösteren bir elementtir ve üç değişik kristal yapı gösterir; 215°C'nin altındaki sıcaklıklarda yüzey merkezli kübik (YMK) yapı gösteren stronsiyum, 215-605 °C aralığında sıkı paket hegzagonal (SPH) yapısına dönüşüm gösterir, 615°C'nin üzerindeki sıcaklıkta kafes yapısı kübik hacim

merkezlidir (KHM). Stronsiyumun kristal yapı özellikleri Çizelge 3.2’de, kristal yapıları Şekil 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : Stronsiyum kristal yapı özellikleri [63].

Sıcaklık(°C)	Kristal Yapı	Atom Çapı(nm)	Latis Parametreleri(nm)	
			a	c
<215	YMK.	213	607	
215-605	SPH	202	431	705
>605	KHM.	195	484	



Şekil 3.1 : Stronsiyum kristal yapıları a) YMK, b) SPH, c) KHM [64].

Stronsiyum, magnezyum ve kalsiyumdan daha reaktiftir, ancak reaktivitesi baryumundan düşüktür. Stronsiyumun 2 valans elektronu H₂O, O₂, N₂, F₂ ve S ile tepkime vermesine neden olur. Nicel karakterizasyon yapıldığı durumlarda ortaya çıkan dalga boyları Çizelge 3.3’de verilmiştir. Stronsiyum karakterizasyonunda spektral emisyon analiz yöntemi kullanılır. Stronsiyum ve alaşımları yakıldığında karakteristik olarak parlak kırmızı bir alev verirler.

Çizelge 3.3 : Stronsiyum Karakterizasyon Değerleri [63].

Analiz Tipi	Dalga Boyu (nm)
Ark Spektrometresi	460.7, 421.6
Spark Spektrometresi	407.8, 421.6
Alev Fotometrisi	460.7, 407.8
Atomik Absorbsiyon Spektrometresi	460.7, 407.8

Stronsiyum çoğu alkali metalden daha az reaktif olmasına rağmen, kuvvetli bir indirgeyicidir, bu yüzden korunaklı olarak muhafaza edilmelidir. Metalin suya karşı yoğun bir ilgisi bulunmaktadır ve teması halinde SrOH yapısına dönüşmeye eğilimindedir [64].

Doğal stronsiyum dört kararlı izotopun karışımıdır. Bunun dışında varolduğu bilinen 16 kararsız izotop daha vardır. Stronsiyum-90 (^{90}Sr) en önemli izotoptur, yarı ömrü 29 yıldır, nükleer serpinti ürünüdür ve varlığı sağlık sorunlarına neden olabilir. Bu izotop, bilinen en iyi uzun ömürlü yüksek enerjili beta yayıcılarından biridir ve SNAP (Nükleer Yardımcı Güçler için Sistemler) cihazlarında kullanılır [65].

3.2 Stronsiyum Tarihçesi

1787'de, İskoçya'nın Strontian kentindeki bir kurşun madeninde bulunan alışılmadık bir kaya Edinburgh'lu Dr. Adair Crawford tarafından araştırılmıştır. Crawford, Strontianitin daha önce bilinmeyen yeni bir mineral olduğunu fark etmiştir. 1791'de başka bir Edinburgh'lu Dr. Thomas Charles Hope daha kapsamlı bir araştırma yapmış ve bunun yeni bir mineral olduğunu kanıtlamıştır. Thomas Hope çalışmasında yeni mineralin, mum alevinin kırmızı yanmasına neden olduğunu belirlemiştir.

Bu buluştan sonra Alman Dr. Martin Heinrich Klaproth, aynı mineralle çalışmıştır ve hem stronsiyum oksit hem de stronsiyum hidroksit üretmiştir.

1808'de Londra'daki Royal Institution'da Humphry Davy tarafından sodyum ve potasyumu daha önce izole etmek için kullandığı yöntemi ile yani elektroliz yoluyla stronsiyum metali ilk kez üretilmiştir [63, 64, 66].

3.3 Stronsiyum Oluşumu Hammadde ve Rezervleri

Stronsiyum, yerkabuğunun % 0.02-0.03'ünü oluşturmaktadır, Na, Mg, Ca ve K'den sonra deniz suyunda en çok bulunan beşinci metalik iyondur ve onuncu en çok bulunan elementtir (% 0.0008). Saf stronsiyum metali gümüşümsü beyazdır ve alkalidir. Alkali toprak elementleri güçlü elektropozitif yapılardır, artı iki değerlilik, her nötr atomun dış kabuklarında iki elektron olduğu için meydana gelmektedir [67].

Ekonomik değeri olan iki adet minerali bulunmaktadır bunlar; Strontianit (SrCO_3) ve Selestit (SrSO_4). Selestit deniz tuz yataklarının bir dizi doğrudan çökeltisi olarak

oluşmaktadır, hidrotermal oluşumu da mümkündür. Buna ek olarak, stronsiyum sülfatın, birincil stronsiyum taşıyan minerallerin modifikasyonu ile oluşturulduğu ve bu şekilde kristal kafes içine dahil edilen stronsiyumun bir kısmının serbest kaldığı ve sülfat içeren çözeltilerle selestit olarak çökeldiği de belirlenmiştir [68].

Strontianit ise hem hidrotermal oluşumda birincil mineral olarak, hem de Selestit mineralinin içinde ikincil faz olarak ortaya çıkmaktadır [69].

Selestit (stronsiyum sülfat, SrSO_4), stronsiyumun ana cevheridir (Şekil 3.2 a). Selestit kristalleri genelde tabülerdir ve barit kristallerine çok benzerdir. Stronsiyumun diğer doğal kaynağı strontianit (stronsiyum karbonat, SrCO_3), (Şekil 3.2 b). Hem selestit hem de strontenit için lifli ve granüler formların yayılımı görülür.



Şekil 3.2 : Stronsiyum mineralleri a) Selestit b) strontianit [63].

Doğal karbonat yaygın olarak bulunan bir mineral değildir ve madenciliği de ekonomik değildir. SrCO_3 , genel olarak kalsit ve kurşun sülfür ile beraber bulunmaktadır ve birçok kullanım alanı için içerdiği empüriteler zararlıdır.

Selestit esas olarak karbonatlar, alçılar, killer ve tuz taşlarında oluşan tortul kayaların yarıklarında dolgu malzemesi olarak oluşur. Selestitin ekonomik değeri Strontianitten daha yüksektir.

Selestit'in teorik stronsiyum oksit içeriği % 56,4'tür. Mohs sertlik skalasına göre 3-3,5'lik bir sertliğe ve yaklaşık 3.96'lık yüksek bir özgül ağırlığına sahiptir. Mineral genellikle beyazdır, ancak mavi, kırmızı, yeşil ve kahverengi gibi diğer renkler de gözlemlenmiştir. Selestitin ve strontianitin kristalografik formu ortorombiktir.

Strontianit'in teorik stronsiyum oksit içeriği % 70,1'dir. 3.5-4 (Mohs) sertlik derecesine ve 3.7 özgül ağırlık değreine sahiptir [67].

Yüksek miktarda stronsiyum minerallerine sahip olan ülkeler İspanya, Meksika, Türkiye, Çin ve İran'dır. Bu ülkeler dışında daha düşük rezervlere sahip ülkeler Cezayir, Kıbrıs, Arjantin ve Fas'tır.

İspanya'daki selestit üreticisi Bruno SA şirketi, Montevive'deki Aurora Madeni'ni işletmektedir. Selestit, barit jipsifer ana kayalarından çıkarılmıştır. Aurora Madeni'ndeki son genişlemelerle birlikte üretim kapasitesi 40.000 ton/yıl'a yükselmiştir ve çıkarılan cevher % 93 ile % 94 arasında bir SrSO_4 miktarı içermektedir. İspanya Hükümeti tarafından Murcia Fortuna yakınlarındaki Nuestra Senora adı verilen cevher,% 98'lik bir SrSO_4 miktarıyla cazip bir cevher çıkarma potansiyeli içermektedir.

Meksika, 1976'dan 1980'e kadar Amerika Birleşik Devletleri selestit ithalatının % 99'unu sağlamıştır. Meksika'da bulunan ana üretici firma Minera Valenciana'dır. Bu bölgede selestit, tebeşirimsi kireçtaşı tabakasıyla uyumlu lens şeklinde gövdeler olarak bulunmaktadır. Lenslerin kalınlık ortalaması iki metre olmak kaydıyla çeşitlilik gösterir. Cartersville, GA'nın Kimyasal Ürünler Corp. (CPC), selestit cevherinden elde edilen stronsiyum bileşiklerinin Meksikada'ki en büyük üreticisidir. Toplamda yaklaşık olarak 2000 tonu bulan Sr ürünleri, Kanada ve Amerika Birleşik Devletlerinde ki, elektrolitik çinko üreticileri tarafından tüketilmektedir [67].

Barit Madencilik Türkiye'nin en büyük selestit üreticisidir. Türkiye'nin ilk stronsiyum madeni 1972 yılında Sivas, Akkaya'da açılmıştır. Sivas'a dünyanın ilk stronsiyum zenginleştirme tesisi 1980 yılında kurulmuştur. Burada uygulanan proses ile, mevcut üretim kapasitesi yıllık 20.000 ton'dan, 40.000 ton'a kadar genişletilmiştir, 2017 yılı USGS verilerine göre Türkiye'de selestit üretimi devam etmemektedir [70].

Kaiser Chemical şirketi, Lock Lommond Kanada'da açık olan maden ocağını inşa ederek faaliyete geçirmiştir. Buradaki cevher, ortalama %50 ila 60 SrSO_4 içermektedir, köpük flotasyonu ile SrSO_4 içeriği %88'e yükseltilmiştir. Mineralizasyon, 350 milyon yıl önce var olan kayalarda, kireçtaşı ve alçıtaşı ana kayalarının yavaş bir biçimde katmanlaşmasıyla gerçekleşmiştir. Ocak işletmeye, Eylül 1969'da başlamış ve Mart 1971'de selestit konsantrelerinin ilk üretimi ile tam

olarak faaliyete geçmiştir. Üretim, selestit cevherinin yeterli kalitede olmaması ve proses problemleri nedeniyle Ağustos 1976'da sonlandırılmıştır [67].

3.4 Stronsiyum Üretim Yöntemleri

Metalik stronsiyum ilk olarak stronsiyum klorürden ergimiş tuz elektrolizi yapılarak üretilmiştir. Ergimiş tuz elektrolizi ile stronsiyum üretebilmek için birçok araştırma yapılmıştır, ancak çöktürülen metalin, elektrolit içine geçme eğiliminde olması büyük problemlere yol açmış ve verimi düşürmüştür. Stronsiyum üretimi için en etkili yöntem oksitin metalotermik indirgenmesidir. Stronsiyum oksit aşağıdaki reaksiyona göre alüminyum ile termal olarak indirgenir [71].



Bu prosesteki reaksiyon endotermiktir ve dengeler yüksek vakum kullanılarak ürünler yönünde eğilim gösterir. Bu işlem, alkalin toprak metallerinin yüksek buhar basıncı nedeniyle mümkündür, gaz fazdaki metal, retortun soğutulmuş alanında yoğunlaşır [72].

Stronsiyum küçük miktarlarda karşılık gelen azidlerin ayrışması ile de elde edilebilir. Reaksiyon vakum altında gerçekleştirilir, ancak yöntem, azotla kirlenmiş (% 10) ince bölünmüş bir siyah metal tozu verir ve havayla temasında hemen tutuşur [71, 72].



Saf stronsiyum metali ticari olarak bulunabilmektedir. Ticari kalitedeki Sr metalinin kimyasal içeriği Çizelge 3.4'de verilmiştir.

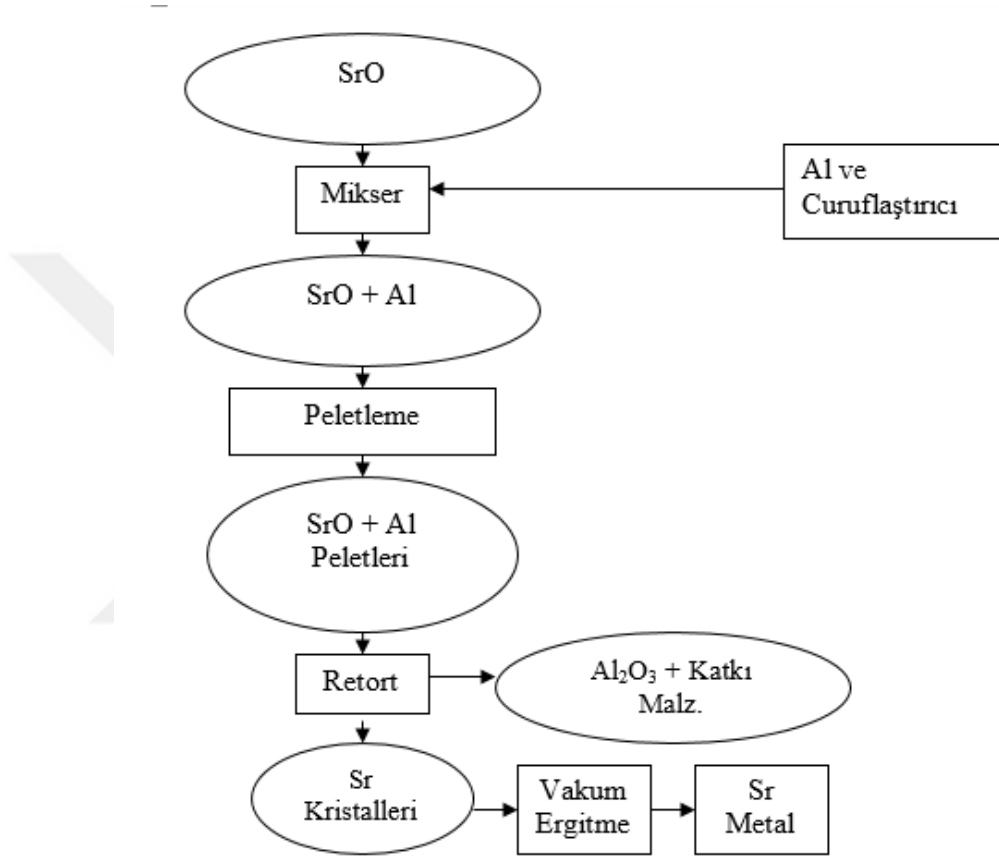
Çizelge 3.4 : Ticari kalite stronsiyum kimyasal bileşimi [72].

Element	Sr	Mg	Ca	Ba	Na	N	Al	Fe
Miktar (%)	99.0	0.20	0.10	0.50	0.07	0.03	0.01	0.01

Endüstriyel ölçekte, stronsiyum yalnızca vakum altında termal yöntemle üretilmektedir. İlk olarak Guntz ve Benoit tarafından geliştirilen bu proses, stronsiyum oksitinin alüminyum tozu ile redüklenmesi sonucu stronsiyumun metal eldesi işlemidir. Alkali metallerin indirgenmesi için termal prosesin en sistematik

araştırması Gvalesian ve Pazukhin tarafından yapılmıştır. Özellikle şarjın kompozisyonu, işlem sıcaklığı, briketleme basıncının ve redüktanın Sr üretim parametreleri üzerindeki etkisini incelenmiştir [72].

Magnatherm prosesi, Kanada Ontario'daki Timminco Metals tarafından stronsiyum üretiminde kullanılmaktadır. Stronsiyum üretim prosesi şematik olarak aşağıdaki Şekil 3.3'de verilmiştir [67].



Şekil 3.3 : Stronsiyum üretim prosesinin akış şeması [67].

Stronsiyum üretim yöntemi, dıştan ısıtılmalı vakumlu bir retortta oksitlerin kendisinden daha reaktif indirgeyicilerle tepkime vermesi sürecine dayanır. Redüksiyon işleminin, vakum atmosferinde retortun yavaş şekilde ısıtılması ve soğutulması gibi dezavantajları vardır. Bu yüzden proses, yüksek iş gücü gereksinimi ve düşük üretim hızlarını içerir [67].

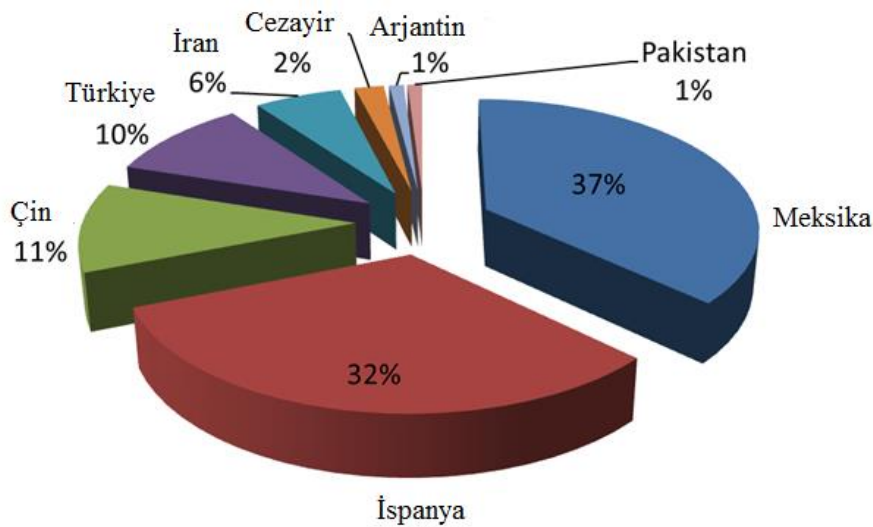
3.5 Stronsiyum Üretim Miktarları

Selestitin, sadece petrol doğal gaz arama ve üretimi için kullanılan sondaj sıvılarında bir katkı maddesi olduğu düşünülmektedir. En çok kullanılan stronsiyum minerali

olan selestit talebi, 6 yıl üst üste artışı takiben, 2016 yılında yaklaşık %87 oranında azalmıştır. Bunun nedeni, doğal gaz ve petrol fiyatlarının düşük olması sebebiyle, düşük doğal gaz ve petrol sondaj faaliyetinin bir sonucudur.

Stronsiyum karbonat kalıcı seramik ferrit mıknatısları üretmek için demir oksit ile sinterlenmektedir. Stronsiyum nitrat havai fişeklere ve işaret fişeklerine parlak kırmızı bir renk katar. Bu 2016 yılına gelene kadar kullanılmakta olan Sr miktarının düşmemesine neden olmuştur. Kullanım alanı sınırlı olan stronsiyum bileşikler, cam üretimi, elektrolitik çinko üretimi, pigmentler ve dolgu maddeleri dahil birçok başka uygulamalarda kullanılmaktadır. Stronsiyum, insanlar tarafından besin ilavesi olarak, diş macunlarında aktif madde olarak ve bazı kanser türlerinde ağrı kesici olarak kullanılmaktadır. 2000'li yıllara gelmeden önce stronsiyumun birincil kullanım alanını tüplü televizyonlar oluşturmaktaydı. Ancak televizyon endüstrisinde meydana gelen değişim ile tüplü televizyonlar yerini plazma, LCD ve led televizyonlara bırakmış ve bu sektördeki stronsiyum kullanımı sonlanmıştır [73].

Küresel ekonomik koşulların iyileştirilmesiyle birlikte, stronsiyum bileşiklerinin ve dolayısıyla selestitin tüketimi artacaktır. Petrol ve gaz sondajının artmasıyla, son kullanımdaki selestit tüketiminin de artacağı beklenmektedir. Bununla birlikte, mevcut uluslararası petrol fiyatlarının durumu, yakın gelecekte petrol ve gaz sondajının artmayacağına işaret etmektedir. Azalan üretim sırasına göre, Çin, İspanya ve Meksika dünyanın lider selestit üreticileridir. Çin ayrıca selestitin önemli bir ithalatçısıdır. Stronsiyum üretim miktarları Çizelge 3.5'de, rezervleri Şekil 3.4'de verilmiştir [73].



Şekil 3.4 : Stronsiyum dünya rezerv dağılımı [73].

Bu bilgilere ek olarak stronsiyumun dünya kaynaklarının 1 milyar tondan fazla olduğu düşünülmektedir. Ferrit seramik mıknatıslardaki stronsiyumun yerini baryumun alabileceği düşünülmektedir; bununla birlikte, oluşan baryum kompozitlerin, stronsiyum kompozitlere kıyasla daha düşük bir maksimum çalışma sıcaklığı olacaktır. Sondaj çamurunda barit, tercih edilen malzeme olmasına karşın, özellikle barit fiyatları yüksek olduğunda selestit bazı baritlerin yerini alabilecektir [73].

Çizelge 3.5 : Stronsiyum yıllık üretim miktarları ve rezervleri [73].

Ülkeler	Yıllık Üretim Miktarları (ton)		Toplam-Rezerv (ton)
	2015	2016	
Arjantin	5.000	5.000	
Çin	180.000	180.000	
Meksika	79.000	77.000	6.800.000
İspanya	90.000	90.000	
Toplam	354.000	350.000	6.800.000

3.6 Stronsiyum Kullanım Alanları

Stronsiyum esas olarak bileşik formunda kullanılmaktadır. Stronsiyum bileşikleri ağırlıklı olarak piroteknik, elektronik, cam, seramik ve boya endüstrilerinde kullanılır. [74].

Stronsiyum birçok teknolojik uygulamada kullanılan bir elementtir. Örneğin, baryum stronsiyum titanat, stronsiyum bizmut titanat ve stronsiyum bizmut tantalat ince filmler, özellikle bellek uygulamaları için ferroelektrik ve Schottky tabanlı mikroelettronik teknolojilerinde kullanılan ve gelecek vaad eden malzemelerdir. Manyetik püskürtme, termal buhar püskürtme ve moleküler iyon biriktirme (MBE) gibi fiziksel buhar çöktürme (PVD) teknikleri, bu ince filmlerin büyümesi için en yaygın kullanılan yöntemlerdir [75-77]. Stronsiyum bileşiklerinin ve stronsiyum metalinin diğer önemli kullanım alanları metalurji endüstrisinde bulunmaktadır. Stronsiyum metali ve alaşımları, elektronik tüplerden izlerin giderilmesi, diğer metallerin saflaştırılması uygulamalarında metalürjide bir tane inceltici olarak kullanılmaktadır. Kurşun ve bakırın sertliğini ve dayanıklılığını artırmak için çok küçük miktarlarda da kullanılır. Aşılavıcı olarak stronsiyum-silisyum kullanımı, yüksek kaliteli demir döküm üretiminde kullanılmaktadır. Stronsiyum metal ayrıca

modifiye amaçlı kullanılır. Stronsiyum hipo ve hiper ötektik alüminyum/silisyum döküm alaşımlarındaki ötektik silisyumukaba trombositten ince lif formuna dönüştürür [67]. Tane inceltici olarak, magnezyum alaşımlarının özelliklerini geliştirmek ve şekil alma kabiliyetini arttırmak için önemli bir element olduğu bilinmektedir. Literatürdeki yeni sonuçlar, özellikle Al-Si alaşımlarının modifikasyonu için endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan Sr'un, magnezyum alaşımları için potansiyel yüksek bir tane inceltici olduğunu göstermiştir [78-80]. Magnezyum alaşımlarına saf Sr eklenmesi, oksidasyon sonucu ciddi yanma kayıpları oluşturacağından, Sr miktarı kontrol edilmesi güçtür, stronsiyum, Al-Sr ve Mg-Sr master alaşımları formunda kullanılır. Son araştırmalar, AZ31 gibi magnezyum alaşımlarına Al-Sr veya Mg-Sr master alaşımları eklenmesinin, magnezyum alaşımlarının tanelerini etkili bir şekilde küçülttüğü, ve bu küçültme veriminin, öncekilere göre daha yüksek olduğunu göstermiştir [67].

Çinko-Alüminyum alaşımları, genel olarak çoğu alüminyum alaşımından daha güçlüdür. Bu avantajlarına rağmen, yüzey çatlaklarına ve çekme mukavemetinde düşme gibi kusurlarına uğrarlar [81]. Sahoo ve ark. [86] Sr % 0.06'nın altındaki stronsiyum ilavelerinin bu kusurları % 27 Zn içeren, Al alaşımlarında giderdiğini belirtmişlerdir [82].

4. MAGNEZYUM ALAŞIMLARI

Magnezyum alaşımları, yüksek işlenebilme kabiliyetleri ve geri dönüşümü kısmen mümkün, düşük ağırlıklı yapısal malzemeler olmalarına rağmen, alüminyum ve polimer malzemelerle kıyaslandıklarında kullanımları oldukça sınırlıdır. Bunun ilk sebebi ana malzeme olan magnezyumun fiyatının yüksek olması ve henüz geri dönüşüm teknolojilerinin uygulamaya koyulmamasıdır [83].

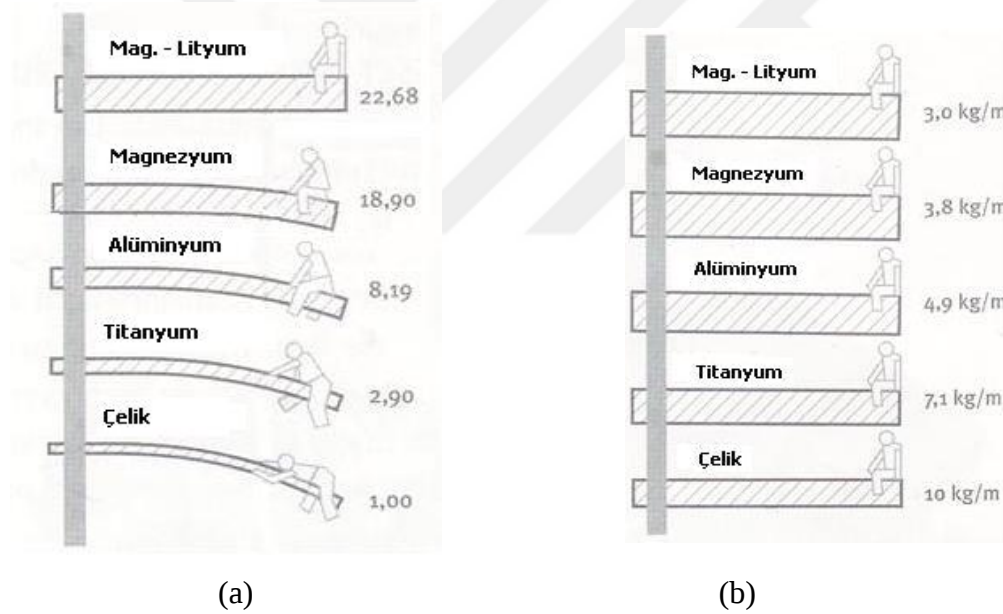
Çoğu magnezyum alaşımı, çok iyi işlenebilirlik gösterir ve hatta en karmaşık kalıp döküm parçaları, bu alaşımlardan kolayca üretilebilir. Döküm ve dövme magnezyum alaşımı parçalar, gaz altı kaynak ile kaynaklanabilir ve işlenebilir. Bununla birlikte bu alaşımların, makine ve teçhizatın ömrünü uzatan, darbe sönümleme davranışlarının iyileşmesini sağlayan özellikleri vardır. Saf magnezyum, dökme demirden daha yüksek sönümleme özelliklerine sahiptir, bu özellikler yapılan ısı işleme oldukça bağımlıdır [84].

Magnezyum alaşımları, sergiledikleri yüksek mekanik ve fiziksel özelliklerin yanı sıra, kullanımlarında bazı dezavantajlar vardır. Magnezyum alaşımlarının, soğuk işlem yetenekleri çok zayıftır ve korozyon dirençleri çok düşüktür, ayrıca magnezyum çok reaktiftir. Döküm yapıldığında magnezyum, katılaştıkça yaklaşık % 4, soğuma sırasında yaklaşık %5 oranında bir büzülme gösterir [84]. Bu yüksek çekme miktarı mikro gözenekliliğe, düşük tokluğa ve göz ardı edilemeyen yüksek çentik hassasiyetine yol açar. Bu davranışın yanı sıra yüksek termal genleşme katsayısı (alüminyuma karşılık gelen değerin yaklaşık % 10 üstünde) genellikle magnezyum alaşımlarının kullanımına karşı yine olumsuz bir özellik olarak karşıya çıkar [84].

Belirtilen bu olumsuz özellikler, inşaat mühendislerinin alüminyum ya da çelik için alternatif olarak magnezyum alaşımlarını tercih etmelerini engellemektedir. Bu nedenle, daha iyi mukavetlendirme ve katı-eriyik çökmesi elde etmek için farklı alaşım elementleri kullanarak magnezyum alaşımlarının karakteristik özelliklerini geliştirme çalışmaları yapılmaktadır.

Bu olumsuz etkilere karşın, magnezyum ve alaşımlarının uygulamalarda çeşitli avantajları vardır. Magnezyum 1.8 g/cm^3 ’lük yoğunluğuyla, tüm yapısal malzemeler arasında en hafif metaldir, yüksek özgül mukavemeti (mukavemet/yoğunluk oranı) vardır. Yüksek döküm kabiliyeti vardır ve iyi işlenme kabiliyeti (tornalama, kesme) vardır [86]. Yüksek saflıktaki (HP) alaşımlar ile ileri derecede aşınma direnci vardır [87]. Yüksek darbe sönümleme özellikleri vardır. İnert gazlar altında iyi kaynaklanabilirlik kabiliyeti vardır.

Magnezyumun elastisite modülü gibi mekanik özellikleri, kendisine alternatif olarak kullanılan alüminyuma kıyasla daha düşüktür. Bununla birlikte, magnezyum kullanımı ağırlık tasarrufunun diğer özelliklere göre öncelik taşıdığı uygulamalarda avantajlıdır, özgül mukavemeti, alüminyum ve çelik değerleriyle rekabetçidir, hatta daha iyidir. Bu bağlamda Mg ve alaşımlarının, Al, Ti, ve çelik gibi metallerle olan ağırlık mukavemet ilişkisi Şekil 4.1’de görülmektedir [88].



Şekil 4.1 : Mg, Al, Ti ve çelik gibi metallerin ağırlık – mukavemet ilişkisinin kıyaslanması [88].

Şekil 4.1(a)’da farklı malzemelerden imal edilmiş, ağırlık ve uzunlukları aynı olan kirişlerin aynı yük altındaki eğilme değerleri görülmektedir. Şekil 4.1(b) ise belirtilen malzemelerin aynı yük altında ve uzunlukta olduğu durumdaki geometrik şekillerini göstermektedir. Şekillerden elde edilen verilere göre Mg’un aynı miktardaki yüke dayanımı çelikten 18,9 kat daha yüksektir. Bu malzemelerin aynı boy için ağırlıkları kıyaslandığında 1 metre çelik, 10 kg ağırlığındayken, 1 metre Mg’un ağırlığı 3,8 kilogramdır [88].

Magnezyum alaşımları, ASTM normunda dünya çapında standartlaştırılmıştır; her alaşım, ana alaşım elementlerini belirten harflerle, ardından her biri (genellikle iki) ağırlık yüzdesi olarak yuvarlanmış rakamlarla gösterilir. Çizelge 4.6, mevcut tüm alaşım elementleri için anahtar harfleri göstermektedir. Her kimlik numarasındaki son harf, alaşımın saflık derecesini gösterir (A, B, C, ...). Çoğu durumda, bu harfler saflık derecesini gösterir. Örneğin AZ91D alaşımı, % 9 alüminyum (A) ve % 1 çinko (Z) içerir. Saflık derecesi 4 (D) 'dir. Bu alaşımın bağlantılı DIN spesifikasyonu MgAl9Zn1 olacaktır. ASTM aşağıdaki kompozisyonu belirtir (tüm değerler ağırlık-%): Al 8.3-9.7; Zn 0.35-1.0; Si max. 0.10; Mn max. 0.15; Cu max. 0.30; Fe max. 0.005; Ni max. 0.002; Diğerleri maks. 0.02. Demir, nikel ve bakır korozyon direnci üzerinde negatif etkilere sahiptir, bu yüzden bahsi geçen değerler kesinlikle belirlenen limite içerisinde olmalıdır [89].

Çizelge 4.1 : Magnezyum alaşım elementleri için kullanılan ASTM kodları [89].

Kısaltma Kodu	Alaşım Elementi	Kısaltma Kodu	Alaşım Elementi
A	Alüminyum	N	Nikel
B	Bizmut	P	Kurşun
C	Bakır	Q	Gümüş
D	Kadmiyum	R	Krom
E	Nadir Toprak	S	Silisyum
F	Demir	T	Kalay
H	Toryum	W	Yitriyum
K	Zirkonyum	Y	Antimon
L	Lityum	Z	Çinko
M	Manganez		

Magnezyum alaşımlarının ortaya çıkmasından bu yana, farklı alaşım elementleri ile saf magnezyumun özelliklerini geliştirmek için bir çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde ana mekanizma, çökeltme sertleştirilmesi veya katı eriyik mukavemetlendirilmesidir. Katı çözeltili sertleşmesi, alaşım yapılacak malzemelerin atom yarıçaplarındaki farklılıklarla belirlenirken, çökelti sertleşmesinin etkinliği, esasen düşük sıcaklıklarda çözünürlüğün azalması, intermetalik fazın magnezyum içeriği ve uygulama sıcaklığında stabilitesine bağlıdır. Magnezyum çoğu alaşım elementi ile intermetalik fazlar oluşturur, fazın stabilitesi diğer elementin elektronegatifliği ile artar.

1920'li yıllardan itibaren, magnezyum alaşımlandırma sürecinde alüminyum, özellikle intermetalik faz $Mg_{17}Al_{12}$ 'yi oluşturarak, çekme mukavemetini arttıran en önemli alaşım elementi haline gelmiştir. Benzer etkiler çinko ve manganez ile de elde edilebilirken, gümüş ilavesi yüksek sıcaklık mukavemetine yol açmaktadır. Alaşımın zirkonyum içermesi, oksit oluşumunu teşvik ederken, silisyum oranı yüksek olduğunda döküm kabiliyeti azalmakta ve bu durum kırılma eğilimine neden olmaktadır. Nadir toprak elementlerinin (örneğin Y, Nd, Ce) kullanımı, çökelme sertleştirilmesi yoluyla mukavemette belirgin bir artış kazandığından daha popüler hale gelmiştir. Bakır, nikel ve demir çok nadiren kullanılır. Bütün bu elementler katılaştıklarında katodik bileşiklerin çökeltilmesi ile oluşan korozyona duyarlılığını artırır. Doğru olarak oluşmuş bir magnezyum oksit veya hidrit katmanı metali korur ve korozyon hızını düşürürken bu elementler korozyon hızını artırır. Alaşım elementlerinin magnezyum üzerinde etkileri Çizelge 4.2'de verilmiştir; [89].

4.1 Magnezyum Döküm Alaşımları

Alüminyum, daha önce tarif edildiği gibi, magnezyum için en sık kullanılan alaşım elementidir ve içeriği ağırlıkça % 3 ila 9 arasında değişir. Bu alaşımların yüksek mekanik özellikleri ve mükemmel korozyon dirençleri vardır. Magnezyum döküm alaşımlarının en yaygın olarak kullanıldığı AZ91 alaşımı, en kompleks ve ince taneli parçalar için bile mükemmel döküm imkânı verir. Basınçlı döküm prosesi için mevcut alaşım sistemleri hakkında bilgiler aşağıdaki gibidir [89].

En önemli kalıp döküm alaşım grupları:

AZ alaşımları: Bu yapıdaki malzemeler, oda sıcaklığında iyi dirençler, düşük ısı direnci, sürünme direnci ve sınırlı süneklik özellikleri gösterir.

AM alaşımları: Al içeriğinin düşük olması ve çinkonun giderilmesi bu bileşenlerde sünekliği artırır. Oda sıcaklığında kullanımı sınırlıdır ve iyi dökülebilirlik özellikleri gösterir.

Magnezyum-nadir toprak elementlerinden oluşan alaşımlar; nadir toprak elementlerinde oluşan çökeltileri sayesinde ısı ve sürünme dirençleri yüksektir. Sadece döküm esnasında alaşımlandırmaya uğrayabilirler.

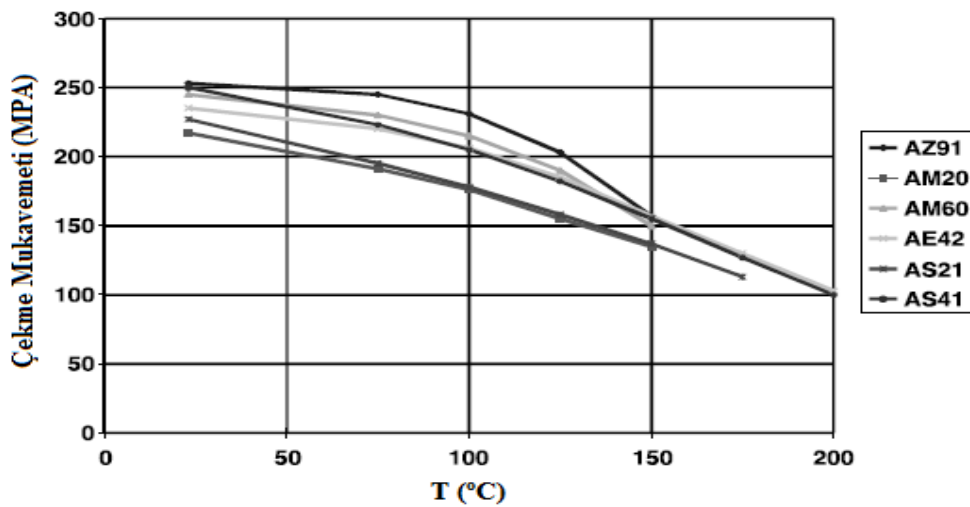
Çizelge 4.2 : Alaşım elementlerinin magnezyum üzerindeki etkileri [89].

Alaşım Elementi	Özellik
Aluminyum	Magnezyum alaşımlarının alüminyum ile fizik özelliklerin geliştirilmesi 1920'lerde ortaya çıkmıştır. Bu alaşımlarda alüminyum çekme mukavemetini arttırmaktadır, $Mg_{17}Al_{12}$ 'nin çökelti fazının neden olduğu sertlikteki yükseliş, 120°C sıcaklıkta ortaya çıkmaktadır. Bu alaşımlar, genellikle işlenirken T6 ısıtılmasına tabi tutulurlar. Mekanik özelliklerin geliştirilmesinin yanı sıra, daha iyi döküm kabiliyeti (ötektik sistem $T_e = 437^\circ C$) büyük avantaj sağlanmaktadır. Bu alaşımlarda oluşan en büyük problem, mikro gözenek oluşumuna olan eğilimdir.
Berilyum	Berilyum sadece eriyik içine az miktarlarda (<30 ppm) eklenir; eriyik oksidasyonunu yüksek oranda azaltır.
Kalsiyum	Kalsiyumun tane inceltme ve sürünme direnci üzerinde olumlu bir etkisi vardır. Diğer bir taraftan, kalsiyum döküm esnasında adhezyona ve sıcak parçalanmaya neden olabilir.
Lityum	Lityum, ortam sıcaklığındaki katı çözeltinin, yoğunluğun azalmasına ve sünekliğinin artmasına yol açar. Bununla birlikte, yanma kayıplarına ve buharlaşmaya neden olur. Alaşımın korozyon davranışları daha da kötüleşir, % 30'un üzerindeki Li içeriği, kafes yapısını kübik yüzey merkeze dönüştürür.
Manganez	Magnezyum-manganez alaşımlarında % 1,5'un üzerinde manganez ilavesi, çekme mukavemeti artırır. Manganez ile alaşımlama, daha iyi korozyon direnci, tanecik incilmesi ve kaynaklanabilirlik kabiliyetine neden olur.
Nadir Toprak	Bütün nadir toprak elementlerinin magnezyum ile ötektik sistemlerinde sınırlı çözünürlükleri vardır. Bu nedenle çökelti sertleştirme prosesi ile üretimleri mümkündür. Çöktirler kararlılırlar, sürünme direncini, korozyon direncini ve yüksek sıcaklık direncini artırırlar. Bu proseste kullanılan teknik alaşım elementleri; yitrium, neodmiyum ve seryumdur. Yüksek maliyet nedeniyle, bu elementler esas olarak yüksek teknoloji alaşımlarında kullanılır.
Silisyum	Silisyum döküm kabiliyetini azaltır, ancak sürünme direncini artırıcı bir etkisi vardır.
Gümüş	Gümüş nadir toprak elementleriyle beraber yüksek sıcaklık direncini ve sürünme direncini artırır, bununla birlikte korozyon direncini düşüren bir etkiye sahiptir.
Toryum	Magnezyum alaşım elementleri arasında toryum, sürünme direncini arttırmak ve yüksek sıcaklık direnci özelliklerini geliştirmek üzerinde en yüksek etkiye sahip malzemedir. Ancak radyoaktif bir malzeme olması kullanım oranını düşürmektedir.
Çinko	Magnezyuma çinko ilavesinin alüminyum ilavesiyle benzer etkileri vardır; çinko, döküm ve dayanım kabiliyetlerini geliştirir. %3'e kadar yapılan Zn ilaveleri büzülmeye neden olur bu durum çekme mukavemetini artırır. Alüminyum alaşımlarında olduğu gibi bu alaşımlarda da oluşan en büyük problem, mikro gözenek oluşumuna olan eğilimdir.
Zirkonyum	Zirkonyum ilavesi, yoğunluk kaybı olmadan çekme dayanımını artırır, çünkü zirkonyum oksijen afinitesi yüksek bir elementtir. Bu alaşımlarda oluşan oksit bazlı zirkonyum taneleri tane incelmeye neden olarak dayanımı artırırlar. Zirkonyum alüminyum ve silisyum içeren bileşenlerde kullanımı mümkün değildir.

Yüksek bir alüminyum içeriğine sahip magnezyum alaşımlarında oluşan interdentritik tane sınır fazı $Mg_{17}Al_{12}$, ince taneli kristal yapı içindeki kuvveti düşürür ve sünekliği düşürür.

Magnezyum alaşımlarının deformasyon davranışlarını iyileştirmek için Al içeriği azaltılır, bunun yerine manganez ilavesi yapılır. Magnezyum-alüminyum-manganez ailesinin bu alaşımlarının (örn AM20, AM50, AM60), Mn içeriği % 0,2 ile % 0,4 arasında değişmektedir. Bu alaşımların oda sıcaklığında mukavemeti AZ alaşımlarına göre daha düşüktür, ancak bunlar Al / Zn esaslı alaşımlara göre daha az gevrektiler. AMx alaşımları daha iyi deformasyon davranışı sergilerler, ancak düşük alüminyum içeriği döküm kabiliyetlerini düşürür.

Magnezyum alaşımlarından beklenen en önemli özellikler, yüksek sıcaklık ve sürünme davranışlarıdır. Bu nedenle, daha önceki yıllarda, eriyik içindeki alüminyum içeriğini azaltmak ve alaşımlama için farklı malzemeler kullanmak için girişimlerde bulunulmuştur. Volkswagen-Beetle üretimi sırasında, silisyum ilavesinin etkileri araştırılmıştır [90]. Ortaya çıkan alaşımlar, AS21 ve AS41, AZ91'den daha yüksek sıcaklık ve sürünme direncine sahip oldukları tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklık ve sürünme davranışının geliştirildiği mekanizma, yüksek sıcaklıklarda dahi iyi stabilite gösteren alüminyum içeriğinin azaltılması ve intermetalik faz Mg_2Si ($T_m = 1085\text{ }^{\circ}\text{C}$) oluşumuna dayanır. Bu alaşımlar, yavaş soğutmada çok kararlı çökelti oluşturumaktadırlar, bu yüzden basınçlı döküm ile üretilemezler. En sık kullanılan alaşım sistemleri için sıcaklık fonksiyonu olarak çekme mukavemetinin değişimi Şekil 4.2'de verilmiştir [89].



Şekil 4.2 : Sıcaklık değişimi ile magnezyum alaşımlarının çekme mukavemeti değişimi [89].

200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapılan uygulamalarda, sadece gümüş veya nadir toprak elementleri içeren alaşımlar kullanılabilir. Özellikle bu, yüksek sıcaklık özellikleri sergileyen QE alaşım grubu ve 300°C'ye kadar uygulamalarda kullanılabilen yüksek teknoloji WE-x alaşımları yüksek sıcaklık özelliği gösteren ortamlarda kullanılmaktadır. Her iki alaşım serisinin dezavantajı, düşük dökülebilirlik kapasiteleridir; Üretim yöntemleri kum kalıba döküm ile sınırlıdır. Buna ek olarak, yüksek maliyetleri kullanım alanlarını önemli miktarda düşürmektedir (örneğin QE22 için 13 € / kg, WE54 için 25 € / kg; AZ veya AM alaşımı için 2-3 € / kg ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir). Bu nedenle, bu alaşımlar, uçak ve uzay araçları endüstrisi gibi özel uygulamalarda ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. Uluslararası piyasalardaki nadir toprak elementleri için düşen fiyatlar, gelecekte bu eğilimin değişmesine neden olabilir [89].

4.2 Magnezyum Dövme Alaşımları

Sıkı paket hekzagonal kafes yapısının kötü soğuk işlem kabiliyeti ve ikizlenme problemi, bir dövme malzemesi olarak magnezyumun kullanılmasını sınırlandırır. Çizelge 4.3 ve 4.4, seçilen alaşımların kimyasal kompozisyonlarını ve mekanik özelliklerini göstermektedir [91].

Çizelge 4.3 : Magnezyum alaşımlarının kimyasal kompozisyonları (*:Maksimum, ^:Minimum) [91].

Alaşım	Al	Ca	Zn	Mn	Cu	Zr	Y	Nd	Th
AZ21X1	1,6-2,5	0,1-0,25	0,8-1,6	0,15*	0,05				
AZ31	3,0		1,0	0,3					
AZ31B	2,5-3,5	0,04*	0,7-1,3	0,2-1,0	0,05				
AZ61A	5,8-7,2		0,4-1,5	0,1-0,5	0,05				
AZ80	8,5		0,5	0,12					
AZCOM	2,0-3,6	0,04*	0,3-1,5	0,15^	0,01				
L									
AZM	6,0		1,0	0,3					
ZC71			6,5	0,7	1,2				
ZK40			3,5-4,5			0,45^			
ZK60A			4,8-6,2			0,45^			
ZM21			2,0	1,0					
ZW3			3,0			0,6			
HM21				0,8					
HM31						0,7			2,0
WE43						0,5	4,0	4,0	2,0
WE54						0,5	5,2	3,5	

Çizelge 4.4 : Magnezyum alaşımlarının mekanik özellikleri [89].

Alaşım/İşlem	Çekme Dayanımı [MPa]	Akma Dayanımı [MPa]	Uzama Miktarı [%]	Basma Dayanımı [MPa]
Katı Profil				
AZ31B-F	262	193	14	103
AZ61A-F	317	228	17	131
AZ80-T5	379	276	7	241
HM31A-T5	303	269	10	172
ZK60A-T5	365	303	11	248
Büyük Profiller				
AZ31B-F	248	165	16	83
AZ61A-F	283	165	14	110
ZK60A-T5	345	276	11	200
Şeritler				
AZ31B-H24	290	221	15	179
AZ31B-0	255	152	21	110
HK31A- H24	262	207	9	159
HK31A-0	228	200	23	97
HM21A-T8	248	193	11	145

Magnezyumun ZC71, ZW3 ve ZM21 gibi alaşımları da mevcuttur, ancak bunların kullanım miktarları oldukça düşüktür. Dövme alaşımlar haddeme, ekstrüzyon ve 350 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda işlenirler. Çatlak oluşumunu önlemek için daha düşük deformasyon oranları ile ek soğuk işlemler uygulanabilir. Magnezyum, yüksek emniyet kaygısı olan parçalarda kullanılmak üzere tasarlandığından, dövülmüş alaşımlara olan ilgide gözle görülür bir artış olmuştur. Çökelme mekanizması, bu prosesler için en önemli parametredir [90, 91].

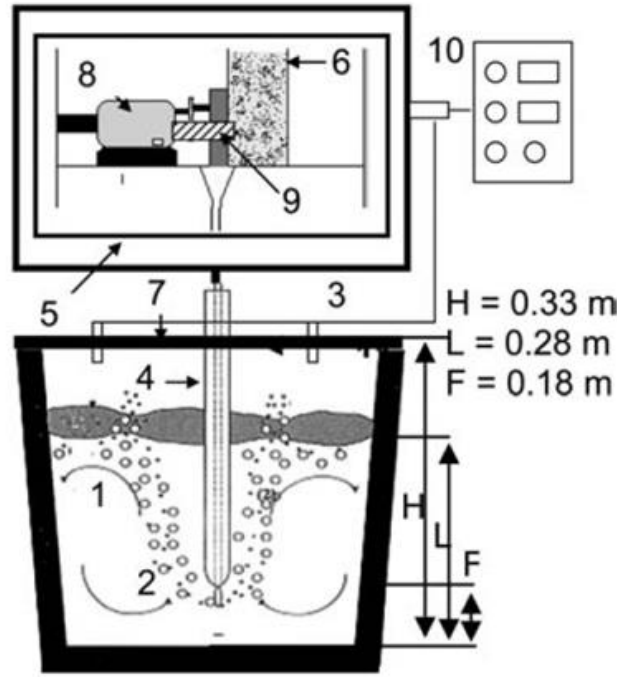
4.3 Magnezyum Stronsiyum Alaşımları

Magnezyum alaşımlarında kullanılan diğer bir önemli katkı maddesi stronsiyumdur. Mg-Al esaslı alaşımlar üzerindeki stronsiyumun etkisi üstün sürünme performansı ve mükemmel yüksek sıcaklık özellikleri göstermesi olarak literatüre girmiştir [92, 93].

Tüm yapısal malzemeler arasında en düşük yoğunluk özelliğinden dolayı dünyadaki magnezyum talebi yılda yaklaşık %10 oranında artmaktadır. Bununla birlikte, AZ serisi gibi ileri teknoloji magnezyum alaşımlarının mekanik özellikleri ve işleme performansları, otomotiv, havacılık ve uzay sanayiinde kullanılan bazı önemli parçalar için hala yeterli değildir [94]. Bu özellikleri geliştirmek için tane inceltme prosesi bu çalışmalarda kullanılan alternatif bir yöntemdir [95]. Sr 2.63 g/cm³'lük bir yoğunluğa sahiptir ve hafif malzemeler sıklığında yer almaktadır ve magnezyumun tane inceltme prosesi için uygun bir malzemedir. Son çalışmalar, Sr'un Al-Si alaşımları, tane inceltme prosesinde yaygın olarak kullanılmakta olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak Sr mikro-gözenekliliği azaltır, magnezyum alaşımlarının ısı direncini ve yüksek sıcaklık sürünme özelliklerini önemli ölçüde iyileştirir [93, 96].

Mg alaşımlarına saf Sr eklenmesi yanma kayıplarına neden olmaktadır. Bu nedenle, Mg-Sr'un master alaşım olarak kullanılması, Mg alaşımlama prosesi için etkili bir yoldur. Xiang-Guo ve arkadaşları yanma kayıplarını önlemek için Eritme Liç Buharlaştırma (MLE) yöntemini kullanmışlardır. MLE tekniği cevherin veya konsantrenin erimiş magnezyum metal içine karıştırılması olarak özetlenebilir. MLE tekniğinin şematik gösterimi Şekil 4.3'te verilmiştir. Deneyler 15 kg sıvı Mg kapasiteli yüksek frekans indüksiyon fırınında yapılmıştır. Şekil 4.3'te gösterilen toz enjeksiyon cihazı sayesinde taşıyıcı inert gaz yardımıyla kontrollü ve sürekli olarak katı malzeme beslemesi yapılır. Kullanılan reaktanlar Mg (99% saflık); SrO (-

70+140 meş) şeklindedir. İlk olarak Mg metali indüksiyon fırınında eritilir. Sonrasında enjeksiyon sistemi fırına bağlanıp hazır hale getirilir. Grafit lansı belli bir pozisyon ve derinliğe kadar daldırılır. Tıkanmayı önlemek için argon gazı(UHP 99.99%) 3 dakika boyunca sıvı metal içine verilir. Burada erimiş metal redükthan ve ayrıştırıcı olarak görev alır. Erimiş metal içerisinde oluşan stronsiyum vakum destilasyonu yoluyla buradan alınır. Bu proste kullanılan, sıvıya daldırılmış SrO tozları enjeksiyonu metalotermik redüksiyonla stronsiyum üretimini mümkün kılar [97].



Şekil 4.3 : MLE tekniğinin şematik gösterimi 1) Erimiş Magnezyum, 2) Reaksiyon Bölgesi, 3) Argon Desteği, 4) Lans, 5) Basınçlı Oda, 6) Toz Deposu, 7) Başlık, 8) Motor, 9) Vidalı Besleyici, 10) Kontrol Paneli [97].

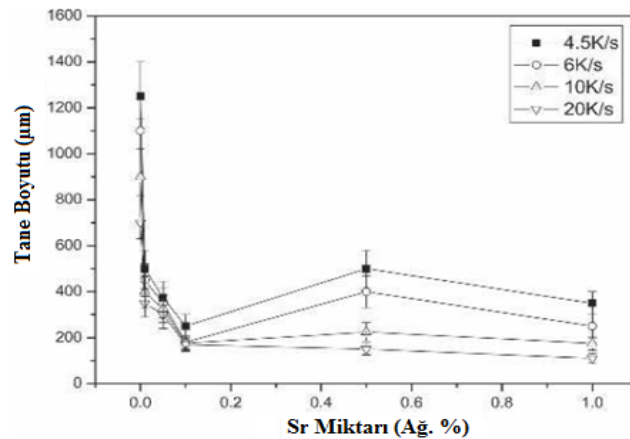
Magnezyum ana üretim yöntemlerinden biri Pidgeon prosesidir. Bu işlemde redüksiyon son derece endotermiktir ve vakum atmosferine ihtiyacı vardır [53]. Ayrıca bu yöntemle stronsiyum indirgemeside (Stronsiyum oksitten(SrO)) mümkündür [74]. Bu şekilde üretilen Mg-Sr alaşımları MLE prosesine alternatif olarak ortaya çıkmaktadır.

4.3.1 Magnezyum stronsiyum alaşımlarının mekanik özellikleri

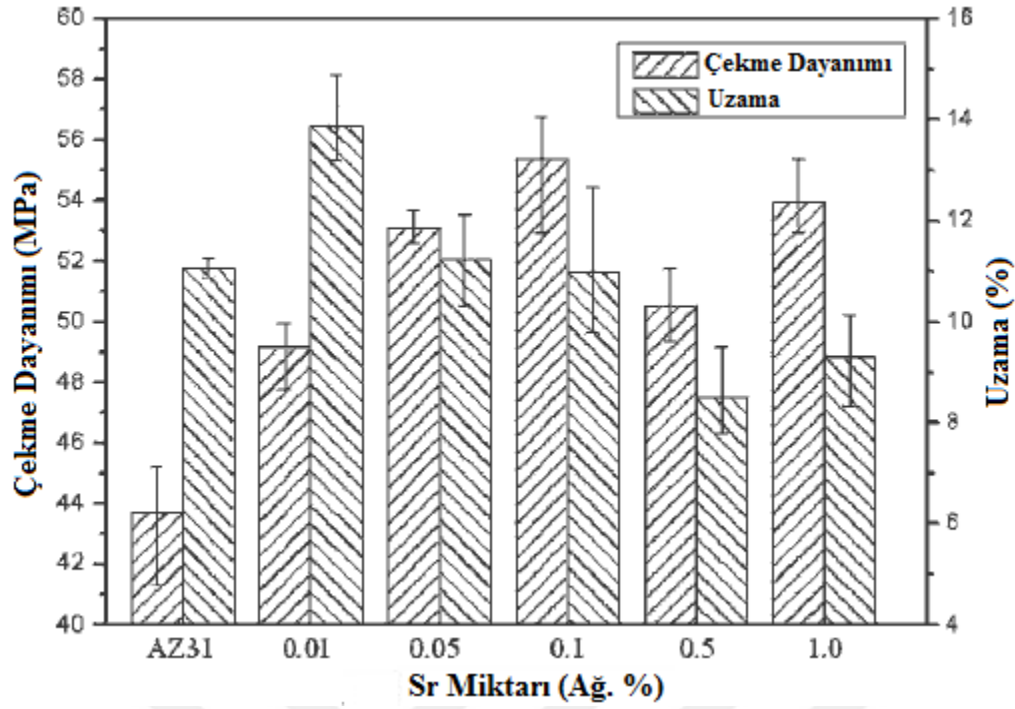
Otomotiv uygulamaları için magnezyum alaşımları, şu anda basınçlı döküm prosesi ile üretilmektedir. Bu proste döküm alaşımları, yüksek verimlilikte ve ekstra hiç işleme prosesi olmadan üretilbilmektedir [98]. Ticari kalitede magnezyum

alaşımları daha iyi mekanik özelliklerle üretilebilir, bunlardan yaygın olarak kullanılan AZ31 alaşımı, en çok kullanılan ticari magnezyum alaşımıdır ancak süneklik ve şekillenebilirlik özellikleri göreceli olarak düşüktür [99, 100].

Magnezyum alaşımlarının, oda sıcaklığında zayıf süneklik ve şekillenebilirlik özellikleri göstermektedirler, bu durum sıkı paket hekzagonal kristal yapısından ve dislokasyonların yüksek oranda anizotropik kayma davranışlarından kaynaklanmaktadır [101]. Genellikle daha ince ve daha homojen fazların dağılımıyla meydana gelen tane küçülmesi, magnezyum alaşımlarının mekanik, şekillendirilebilirlik ve işlenebilirlik özelliklerini artırır [102, 103]. Bu nedenle, magnezyum alaşımlarının, özellikle Mg-Al alaşım sisteminin tane küçültmesini sağlamak çok önemlidir. Magnezyum alaşım sistemlerinde tane inceltmek için aşırı ısıtma, Al_4C_3 , [105] AlN , [106] SiC , [107] TiC , [104] ve CaC_2 gibi çeşitli partikül ilaveleri, Sr, [100] B, [101] Ce, [102] ve C gibi çözünen elementlerin ilaveleri gibi yöntemler uygulanmaktadır [103]. Bu teknikler arasında, ergitmede karbon ihtiva eden ajanların eklenmesi, daha pratik avantajlar sunar. Bununla birlikte, C_2Cl_6 veya CCl_4 gibi karbon içeren maddelerin eklenmesi, klor emisyonu nedeniyle çevresel kaygılara neden olur. Gruzleski ve Aliravci [105] AZ91 alaşımına 0.005-0.03'lük stronsiyum ilavesinin, tane boyunu 225 μm 'den 75 - 150 μm 'ye düşürdüğünü ve mikro gözenekliliğini azalttığını belirlemişlerdir, diğer araştırmacılar da benzer sonuçlar ortaya koymuştur. Sr'nın ayrıca AZ31 magnezyum alaşımında da belirgin bir tane iyileştirme etkisi olduğunu belirtmişlerdir. Stronsiyum ilavesiyle tane boyutundaki değişim Zeng ve arkadaşları tarafından araştırılmış ve sonuçlar Şekil 4.4'de verilmiştir. Aynı araştırmada Sr ilavesinin çekme dayanımı ve uzama miktarı üzerindeki etkileride belirlenmiş sonuçlar Şekil 4.5'te sunulmuştur [105].



Şekil 4.4 : Değişik soğuma hızlarında Sr'un Mg tane boyutu üzerine etkisi [100].



Şekil 4.5 : Mg alaşımlarına Sr ilavesinin mekanik özellikler üzerine etkisi [100].

Sr ilavesinin akma mukavemeti üzerindeki etkisi, alaşımların farklı tane boyutları ile tutarlıdır, daha ince tanecik boyutu daha yüksek akma mukavemeti değerine karşılık gelir. Bununla birlikte, % 0.01 Sr ilavesi ile elde edilen en yüksek uzama % 0.1 Sr eklenmesiyle elde edilen en küçük tane boyuna ulaşamaz. % 0,5 ve daha yüksek Sr ilaveleri ile oluşturulan Mg₂₀Al₂₀Mn₅Sr ve Mg₁₆(AlZn)₂Sr intermetaliklerinin iğnesel ve açısız morfolojisi, AZ31 alaşımının uzama değerleri üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir ve kırılmalara sebep olur.

Stronsiyum içeren magnezyum alaşımlarının sürünme davranışları incelenmiş, 50 MPa gerilim altında 150°C ve 175°C'de Mg-Sr alaşımlarının sürünme deformasyonu diğer ticari alaşımlarla karşılaştırılması (Çizelge 4.5) ile verilmiştir. AJ, AE, AS ve alüminyum A380 alaşımlarının basınçlı döküm numuneleri için 200 saatlik gerilme sürünme deformasyonu değerleri oldukça benzerdir. Bu alaşım sistemleri AZ91D'den daha yüksek sürünme direnci gösterir. 175°C ve 50 MPa'da, AJ52x(% Sr, 1.6-2.3) ve AJ62x (% Sr, 2.46), A380'e benzer bir gerilme sürünme deformasyonu gösterir, ancak diğer alaşım sistemlerine göre belirgin olarak daha düşüktür. Bu durumda, AJ52x ve AJ62x diğer geleneksel alaşım sistemlerine göre daha iyi çekme sürünme direncine sahipken AJ62Lx(% Sr, 1.5-.1.9), AE42'ye benzer bir sürünme direnci sunar. Cıvatalı güç aktarma prosesi içeren takımlarında uygulanan, basınç koşullarında sürünme değeri, A380 alaşımı deformasyona karşı

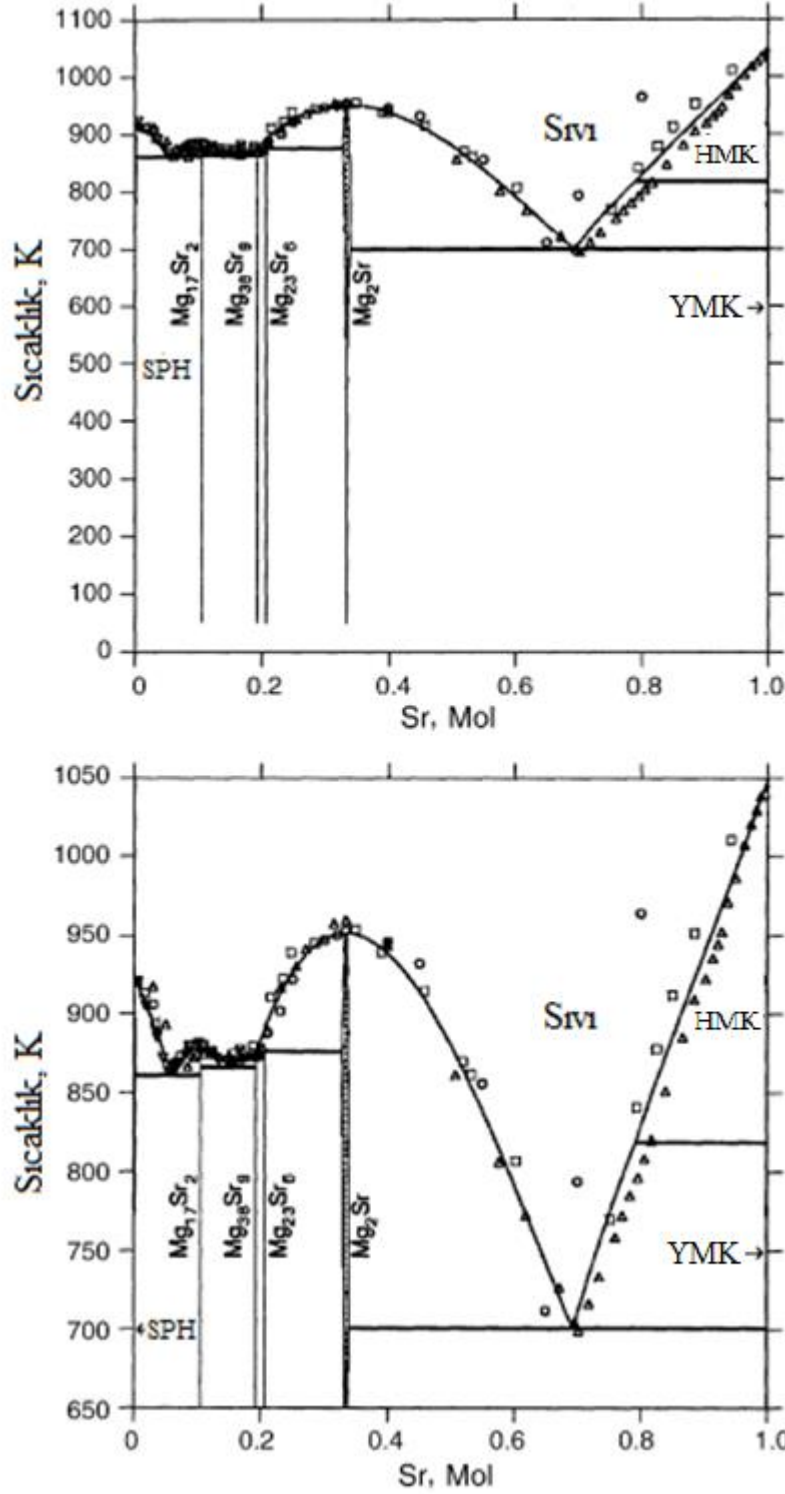
yalnızca % 0.03'lük en yüksek dirence sahiptir. AJ62x ve AJ52x, diğer tüm magnezyum basınçlı döküm elemanlarından daha iyi bir sürünme direnci gösterir. Mg-Al-Sr esaslı alaşımlar (AJ alaşımları), 70 MPa kadar gerilimlerle 175°C'ye kadar yüksek sıcaklıklarda üstün sürünme performansı ve gerilme mukavemeti göstermektedir. AJ62Lx (stronsiyum <2.1) kombinasyonu, diğer AJ formülasyonlarına göre daha iyi sünekliğe sahipken, Mg-6Al-2.4Sr (AJ62x) yapısının sürünme direnci ve dökülebilirlik kabiliyeti en iyi değerleri sergilemektedir [100].

Çizelge 4.5 : Stronsiyum içeren magnezyum alaşımlarının sürünme davranışları [100].

Basınçlı Döküm ile Üretilen Sr İçeren Mg Alaşımlarının Sürünme Değerleri				
Alaşım	% Sürünme (50MPa) 200 Saat		%Sürünme (50 Mpa) 500 Saat	
	150°C	175°C	150°C	175°C
AJ52x	0.04	0.05	0.03	0.09
AJ62x	0.05	0.05	—	—
AJ62Lx	0.08	0.29	—	—
AE42	0.06	0.33	0.08	0.44
AS41	0.05	2.48	0.07	—
AS21x	0.19	1.27	—	—
AZ91D	2.7	*	6.35	—
A380	0.08	0.04	0.10	0.05
* 80 Saat Sonunda Kırıldı				

4.3.2 Magnezyum stronsiyum alaşımlarının termodinamik modellenmesi

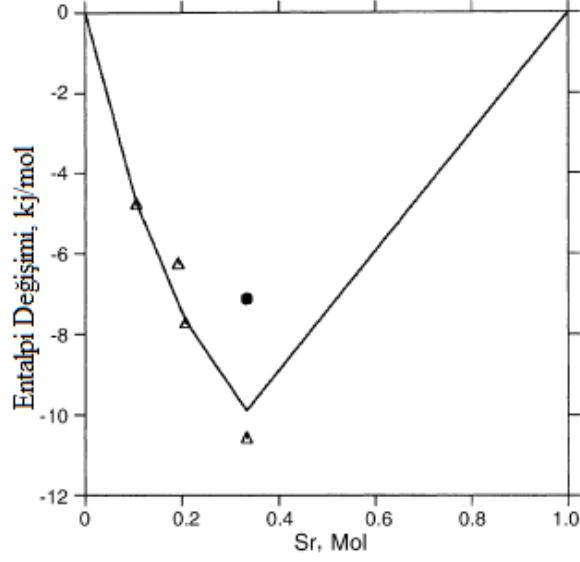
Mg-Sr faz diyagramı üzerine çeşitli çalışmalar bulunmaktadır [106-109]. Bu çalışmalara göre, sistemin kararlı fazları, Mg (SPH) katı çözeltisi, Sr (HMK) katı çözeltisi, Sr (YMK) katı çözeltisi ve dört metalik bileşiktir, bunlar Mg₁₇Sr₂, Mg₃₈Sr₉, Mg₂₃Sr₆ fazları ve ağırlıkça% 99,74 Mg, % 0.22 Fe ve % 0.04 içeren fazdır. Klemm ve Dinkelacker [107], Ray [108] ve Brown [104], tüm konsantrasyon aralıklarında sıvı sıcaklıklarını belirlemişlerdir, % 20 ve 70 Sr aralığındaki bölgede, Klemm ve Dinkelacker [107], Ray [108] ve Brown [109] deney verileri birbirleriyle tutarlı sonuçlar vermektedir. % 70'den daha fazla Sr içeren bölgede Brown'dan [109] alınan deneysel veriler, Sr bakımından zengin alaşımların yüksek hidrojen miktarından dolayı kullanılabilir görülmemiştir, Ray [108] 'in deneysel verileri bu bölgede en güvenilir olanı olarak belirlenmiştir. Deneysel faz denge verilerinin tamamı Şekil 4.6'da gösterilmektedir.



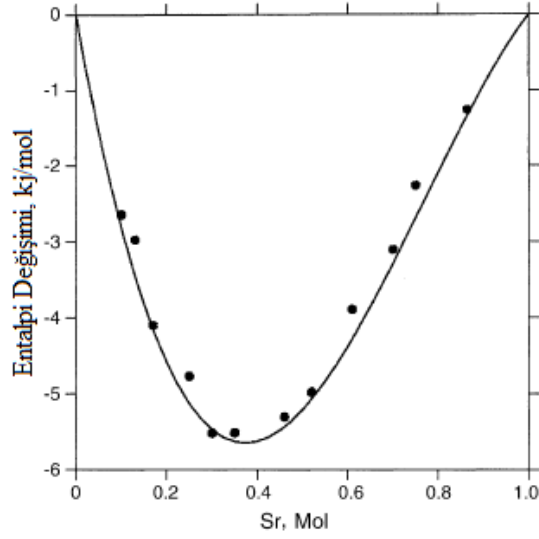
Şekil 4.6 : Literatürde hesaplanmış magnezyum stronsiyum faz diyagramları karşılaştırması (∇) Vosskhuler [110], (O)Klemm ve Dinkelacker [107], (■)Ray [108], ve (Δ)Brown [109] ($\sigma = 11.10$ K).

King ve Kleppa [112], Şekil 4.7'de gösterildiği gibi kalay çözeltisi kalorimetresi ile katı Mg ve Sr'dan Mg₂Sr fazının oluşum entalpisini belirlemişlerdir. Predel ve Sommer ise [106], sıvı Mg ve Sr'nın yüksek sıcaklık kalorimetresi ile entalpisini

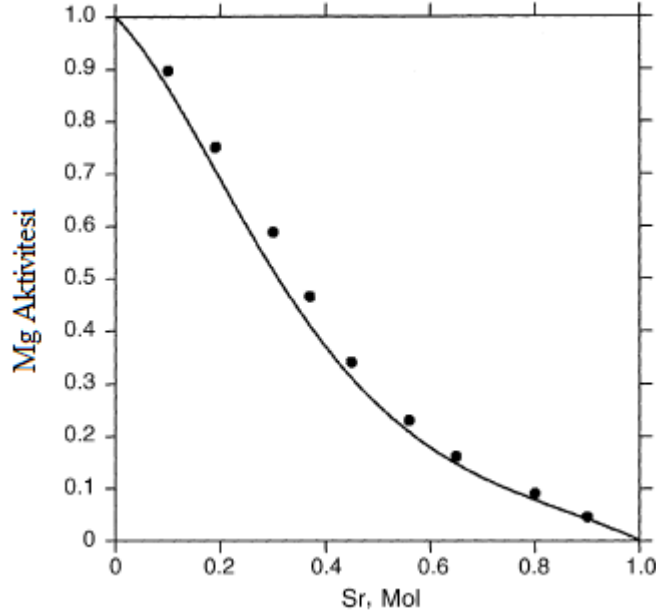
ölçmüşlerdir (Şekil 4.9). Sommer [106], sıvı Mg-Sr alaşımlarındaki Mg ve Sr'nın 1054 ± 2 K'de buhar basıncı ölçümüyle sistemin termodinamik aktivitesini belirlemiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.7 : Mg-Sr sisteminde Sr konsantrasyonunun 298 K'de hesaplanan entalpisi [112].



Şekil 4.8 : Mg-Sr sisteminde Sr konsantrasyonunun sıvı fazda (1080 K) hesaplanan entalpisi [112].



Şekil 4.9 : Mg-Sr sisteminde sıvı fazda 1054 K'de Sommer tarafından hesaplanan Mg aktivitesi [106].

Y.Zhong ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre Mg-Sr ikili sistemindeki intermetalik bileşikler, $Mg_{17}Sr_2$, $Mg_{38}Sr_9$ ve $Mg_{23}Sr_6$, iki alt-katmanlı model kullanılarak stoikometrik olarak modellenmiştir. $(Mg)_a(Sr)_b$, Gibbs enerji fonksiyonları eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$G_m^{(Mg)_a(Sr)_b} = a^0 G_{Mg}^{sph} + b^0 G_{Sr}^{kym} + \Delta H^{(Mg)_a(Sr)_b} - T \Delta S^{(Mg)_a(Sr)_b}$$

Bu eşitlikte $0G_{Mg}^{sph}$ ve $0G_{Sr}^{kym}$ ifadeleri sırasıyla sıkı paket hekzagonal yapısındaki magnezyumun ve kübik yüzey merkez kafes yapısındaki stronsiyumun gibbs serbest enerjisini göstermektedir. Neumann-Kopp kuralına göre, oluşumun ısı kapasitesinin sıfır olduğu varsayılarak değerlendirilen $\Delta H^{(Mg)_a(Sr)_b}$ ve $\Delta S^{(Mg)_a(Sr)_b}$ simgeleri $(Mg)_a(Sr)_b$ yapısının entalpi ve entropi değerlerini göstermektedir. Bu hesaplamalara göre $Mg_{38}Sr_9$ oluşum entalpisinin, 1.02 kJ / molden daha yüksek olduğu görülmektedir; bu durum $Mg_{38}Sr_9$ 'un 0 K'de kararsız bir faz olduğunu gösterir. $Mg_{38}Sr_9$ yapısı, entropik katkıyla yüksek ısıda kararlı hale gelmektedir. Oluşan bütün yapıların entalpi değerleri Y.Zhong ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada verilmiştir [92].

5. REDÜKSİYON SİSTEMLERİNİN TERMODİNAMİK MODELLENMESİ

Redüksiyon sisteminde, metallotermik yöntemle magnezyum metalinin, stronsiyum metalinin ve magnezyum-stronsiyum alaşımlarının birlikte üretimine ilişkin proseslerin teorisine ve niceliksel olarak anlaşılmasına katkıda bulunmak için termodinamik incelemeler yapılmıştır. Bu çalışmada indirgeyici malzemelerin etkisi araştırılmıştır. Sistemin termodinamik incelemesi Fact Sage 6.4 programı ile yapılmıştır. İlk olarak, kalsine manyezit ve kalsine dolomitten magnezyum metalinin üretim koşulları üzerine farklı indirgeyici (Si, FeSi, Al, CaC₂) etkileri incelenmiştir. Minimum indirgeme sıcaklıkları ve olası ürünlerin oluşum sıcaklıkları belirlenmiştir. Bunların dışında vakumun, redüksiyon şartları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Termodinamik incelemelerin sonraki aşamasında SrO'nun farklı indirgeyiciler (Si, Al) ve fonksiyonel ilaveler (BaO, CaO, CaC₂) ile verdiği tepkimeler sonucu oluşan muhtemel fazları modellenmiştir. Termodinamik incelemenin son aşamasında ise Mg-Sr alaşım sistemi simüle edilmiştir.

FactSage termokimyasal hesaplama programı, alanında iki iyi bilinen yazılım paketinin birleştirilmesidir. Bunlar; FACT-Win (eski adıyla F * A * C * T) ve ChemSage'dir (eski adıyla SOLGASMIX). Kimyasal Termodinamiğin analizi için araştırmalar, 1976'da McGill (W.T. Thompson) ve École Polytechnique de Montréal (C.W. Bale ve A.D. Pelton) üniversiteleri arasındaki ortak bir projeye başlamıştır. İlk programlar delikli kartlar üzerinde FORTRAN'da yazılmış ve saf maddeler ile ideal gazlar içeren kimyasal termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. 1979'da, programı esas olarak bir öğretim aracı olarak kullanılan McGill Üniversitesi, Datapac ve Telenet telefon bağlantılarıyla erişilen sistemler aracılığıyla etkileşimli bir program geliştirmiştir. İkili ve üçlü faz diyagramlarını optimize etmek, hesaplamak ve çizmek için POTCOMP ve TERNFIG algoritmaları ile birlikte çözüm programları ve veri tabanları sisteme eklenmiştir. 1990'larda sistem, yazılım ve veritabanlarına sınırsız erişim olanağı sağlayan PC tabanlı FACT-DOS programına dönüşmüştür. Windows® sürümü FACT-Win, 1999'da piyasaya çıkmış ve termodinamik verileri birleştiren tam entegre bir termokimyasal veri tabanı sistemi sunmuştur.

Bu süreçte FACT, kimyasal metalürjinin ötesine genişlemiş ve pirometalurji uzmanları, hidrometalurji uzmanları, kimya mühendisleri, korozyon mühendisleri, inorganik kimyagerler, jeokimyacılar, seramikçiler, elektrokimyacılar, çevreciler tarafından kullanılmıştır. 1979 yılında FACT, Gibbs Serbest Enerjisi minimizer'ı olarak SOLGASMIX'i kurmuştur. SOLGASMIX, G. Eriksson tarafından geliştirilmiştir. Programın ilk versiyonlarda çok bileşenli ideal olmayan çözelti fazlı sistemlerde denge hesaplamak mümkündür. O dönemde, ilk kodun sadece ideal olmayan Gibbs enerji modellerinin dahil edilmesi için gerekli alt programları sağlaması nedeniyle kullanıcının hem bir termokimyacı hem de bir programcı olması gerekmektedir. Seksenli yıllarda başlayan G. Eriksson ve K. Hack arasındaki işbirliği ideal olmayan Gibbs enerji modelleri ile etkileşimli bir programın ilk sürümlerini (SOLGASALLOY, 1984) meydana getirmiştir. Diğer geliştirmeler arasında, fazların termodinamik özelliklerinin hesaplanması için modüller ortak ve karşı akışlı reaktörlerin hesaplanmasına izin veren bir reaktör modülü eklenmiştir. Daha sonra bu hesaplama yeteneklerinin kombinasyonu ve SGTE'nin tam veritabanlarına erişim olan entegre bir termodinamik veri tabanı sistemi olan ChemSage'ye geçilmiştir. Programlar sürekli geliştirilmiş ve ChemSage, metalurjik süreçleri, malzeme sorunlarını, çevresel koşulları vb. analiz etmek, anlamak ve geliştirmek için üniversitelerde, hükümet ve sivil toplum kuruluşlarının araştırma laboratuvarlarında ve endüstride yüzlerce kurumda dünya çapında kullanılmaktadır. Halen, bir araştırma aracı ve eğitim yardımcısı olarak kullanılan dünyadaki 100'den fazla üniversitede kurulmuş olan program, kullanım kolaylığı, farklı veritabanlarına esnek erişim ve güçlü hesap modülleri nedeniyle birçok avantaj sağlamaktadır. Tabi ki, kimyasal termodinamiğin anlaşılması, programların yürütülmesi için gerekli olsa da, alanda uzman olmak esastır. FactSage güçlü bir öz-öğretim yardımcısıdır. Programı düzenli olarak kullananlar, özellikle termal kimyanın prensiplerini pratik olarak kavrayabilirler, çünkü bunlar karmaşık faz dengeleriyle ilişkilidir [113].

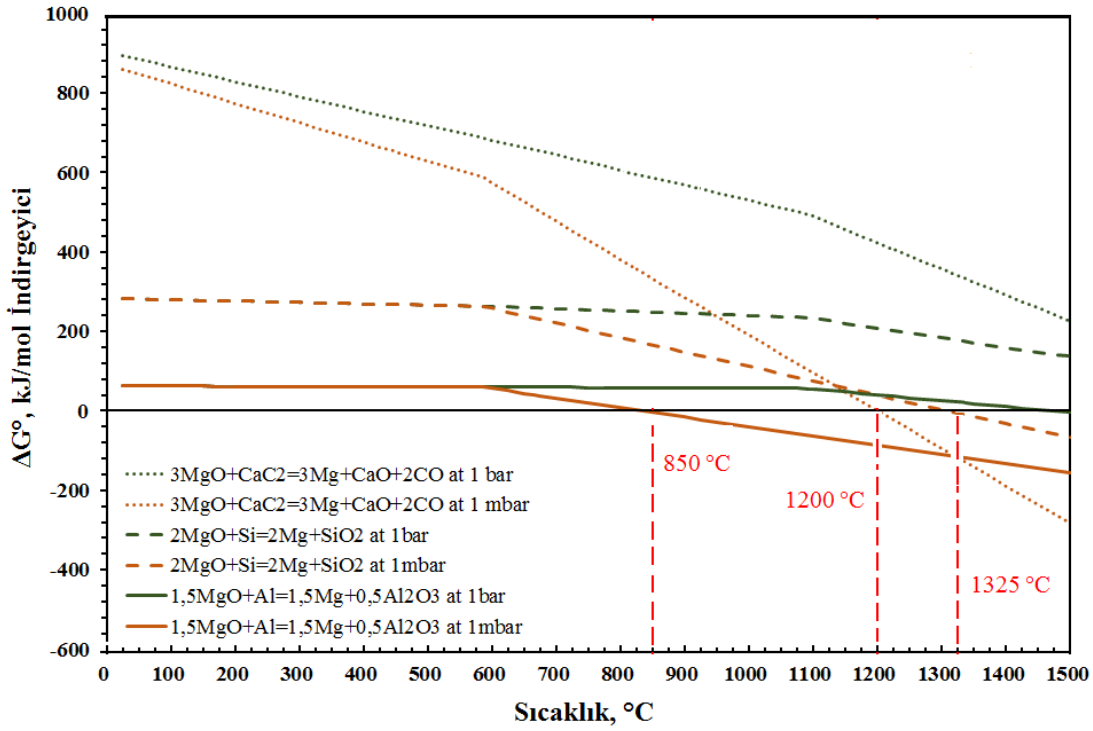
5.1 Magnezyum Redüksiyon Şartlarının Termodinamik İncelenmesi

Magnezyum üretimi için yapılan termodinamik araştırmalar, FactSage 6.4 yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.1, sırasıyla 1 bar ve 1 mbar basınç altında Mg'un silisyum, alüminyum ve kalsiyum karbür ile indirgeme koşullarının değişimini anlamak için oluşturulmuştur. Termodinamik incelemelere göre

reaksiyonların oluşum sıcaklıkları 1 bar atmosfer basıncında çok yüksektir. Al'nin indirgeyici olarak kullanıldığı durumda, reaksiyon Gibbs serbest enerjisinin 0 olduğu 1475°C'de redüksiyon başlar. Diğer indirgeyicilerin, indirgeme sıcaklıkları Al'dan daha yüksektir, bunlar sırasıyla Si, FeSi ve CaC₂ için sırasıyla 2143°C, 1789°C, 1847 °C'dir. Öte yandan, Pidgeon prosesinin doğasına uygun olarak, tepkimeler yaklaşık 1 mbar'lık proses basıncında 1 bar'dakinden daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir [4]. FactSage 6.4 yazılımına göre MgO'nin redüksiyon başlama sıcaklığı Al için 850°C, FeSi için 1155°C, CaC₂ için 1200°C ve Si için 1325°C'dir. Vakum ve farklı indirgeyicilerin MgO ve kalsine dolomitin başlama indirgeme sıcaklıklarına etkisi Şekil 5.1 ve Çizelge 5.1'de gösterilmektedir. 1 mbar tepkime basıncında (Al için 842 °C, FeSi için 1098°C, CaC₂ için 1191°C ve Si için 1318°C), kalsine dolomitten Mg'nin indirgenmesi için bu sıcaklıklar atmosferik şartlara göre oldukça düşüktür. Çizelge 5.1 incelendiğinde MgO'nun minimum indirgeme sıcaklığının, kalsine edilmiş dolomitten biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Kalsine dolomitin yapısındaki CaO bileşeni redüksiyon esnasında curuflaştırıcı bir etki göstererek redüksiyonun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine katkı sağlamaktadır.

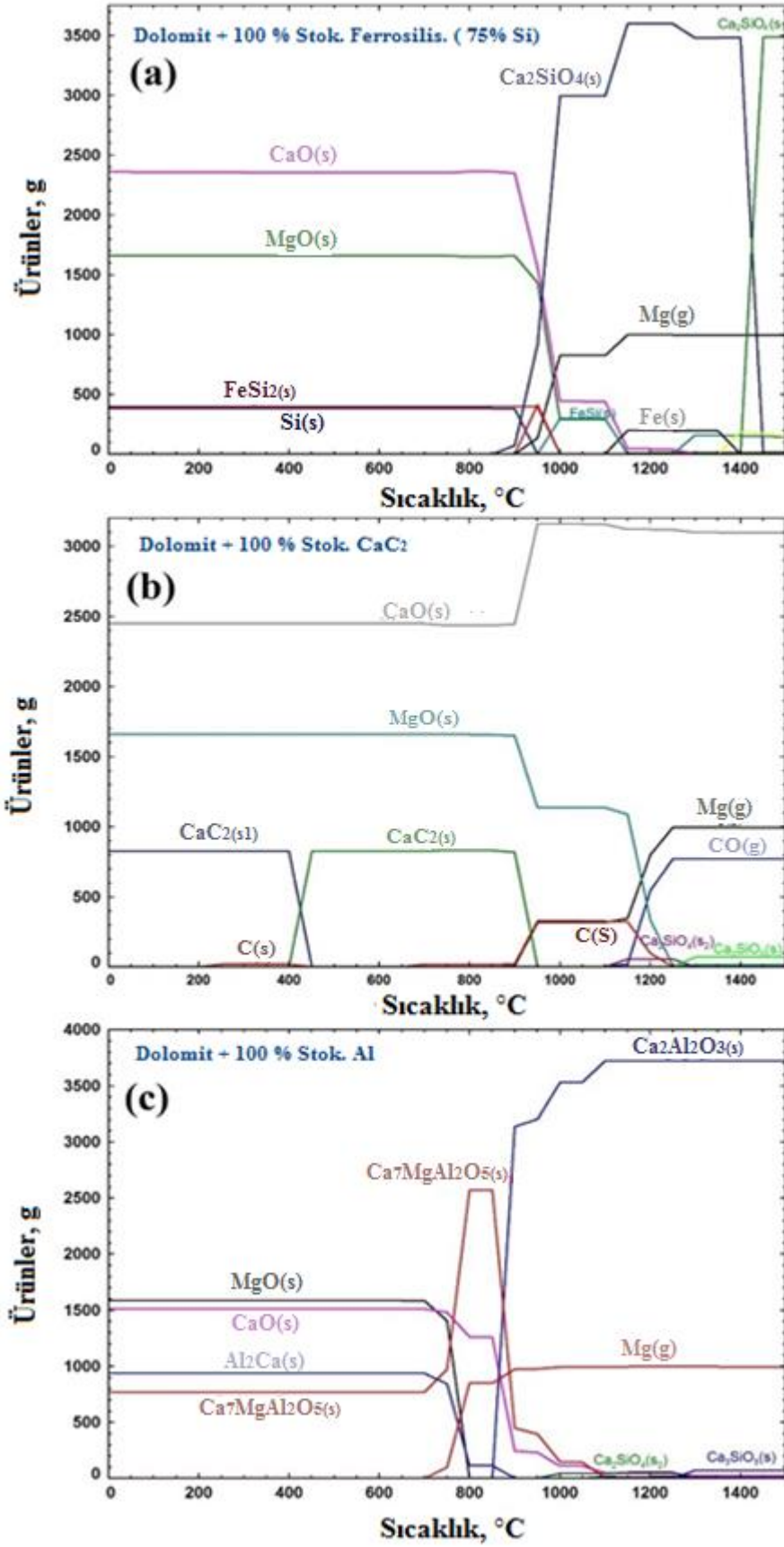
Çizelge 5.1 : Farklı redüktanlar için MgO ve kalsine dolomitin 1 bar ve 1 mbar'da minimum indirgeme sıcaklıkları [114].

Redüktan	Minimum Redüksiyon Sıcaklığı, °C			
	MgO		Kalsine Dolomit	
	1 bar	1 mbar	1 bar	1 mbar
Si	2143	1325	2489	1318
Al	1475	850	1427	842
FeSi	1789	1155	1870	1098
CaC ₂	1847	1200	1828	1191



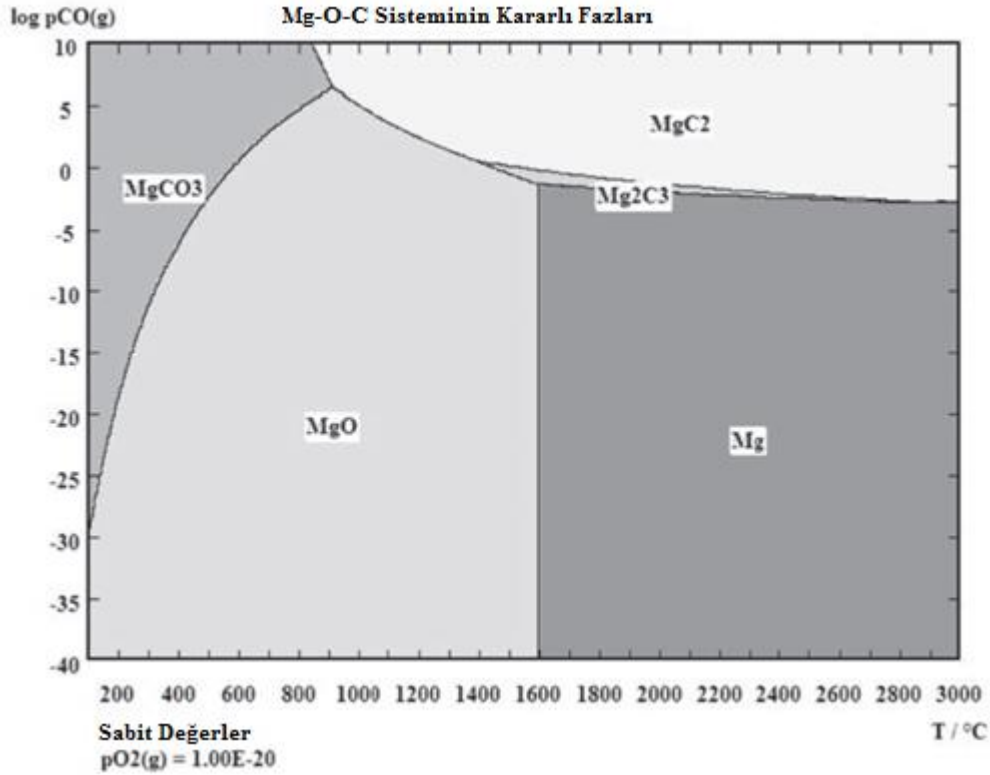
Şekil 5.1 : MgO'in Si-CaC₂ ve Al arasındaki tepkimeler için 1 mbar'lık ve 1 bar'lık reaksiyon basıncında Gibbs-Serbest enerjilerinin değişimi.

Reaksiyon ürünlerinin sıcaklık artışı ile değişimi indirgeyici olarak FeSi, CaC₂ ve Al kullanılarak kalsine dolomitten Mg indirgeme şartları Şekil 5.2'de verilmiştir. Diyagramlar indirgeyicilerin % 100 stoikiyometrisi için 1 mbar altında çizilmiştir. İndirgeyici olarak FeSi'nin kullanımı olduğu durumlarda, reaksiyon ürünlerinin başlıca etken maddeleri, Ca₂SiO₄, Mg ve az miktarda Fe'dir (800-1400°C arasında) Şekil 5.2 (a). Aynı şartlar CaC₂ için ürünler az miktarda Ca₂SiO₄ içeren CaO, Mg ve CO, olarak belirlenmiştir. Şekil 5.2 (b). Aluminyumu bir indirgeyici olarak kullanıldığı reaksiyon ürünlerinde Ca₃Al₂O₆ ve Mg fazları bulunmaktadır Şekil 5.2 (c). Buna ek olarak, Ca₂SiO₄ konsantrasyonu 1300°C'ye kadar görülmektedir ve söz konusu faz 1300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda Ca₃SiO₅'e dönüşmüştür. Şekil 5.2 (b) 'ye göre CO (g) gaz halindeki ürünlerde Mg (g) ile birlikte bulunur. Pidgeon prosesinde kullanılan retortun soğutma haznesinde oluşan Mg, taç şeklindedir. Buhar fazında bulunan CO proses basıncının arttırdığı göstermektedir. Böylece, Mg geri kazanım oranı, buhar fazında ve yoğunlaşmada azalma yoluyla düşer.



Şekil 5.2 : Değişik redüktant tipleri için artan proses sıcaklığı ile reaksiyon ürünlerinin değişimi: (a) FeSi, (b) CaC_2 ve (c) Al (% 100 stok., 1 mbar) [114].

Ramachandran ve Reddy tarafından 2015 yılında gerçekleştirilen çalışmada [115], Mg-O-C sisteminin kararlı fazları hesaplanmış ve Şekil 5.3'te gösterildiği gibi 10-20'lik sabit bir p_{O_2} kısmi basıncında çizilmiştir. Diyagram MgO'nun daha düşük sıcaklıklarda ve düşük CO basınç değerlerinde kararlı olduğunu göstermektedir. Ancak 1600°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda Mg reaksiyon ürünüdür. MgC_2 , reaksiyon sıcaklığının 850°C'nin üzerinde olduğu ve reaksiyon basıncının yaklaşık 1 bar'ın üzerinde olduğu koşullar altında kararlı fazdır. Bu çalışmadaki deneysel çalışmalarda, 1 mbar'lık bir ortalama proses basıncı kullanılmıştır ve işlem sıcaklığı 1250°C'ye kadar çıkarılmıştır. Bu nedenle, indirgeyici olarak kullanılan CaC_2 koşulu altında MgC_2 fazının oluşmasının mümkün olmadığını görülmüştür [115].



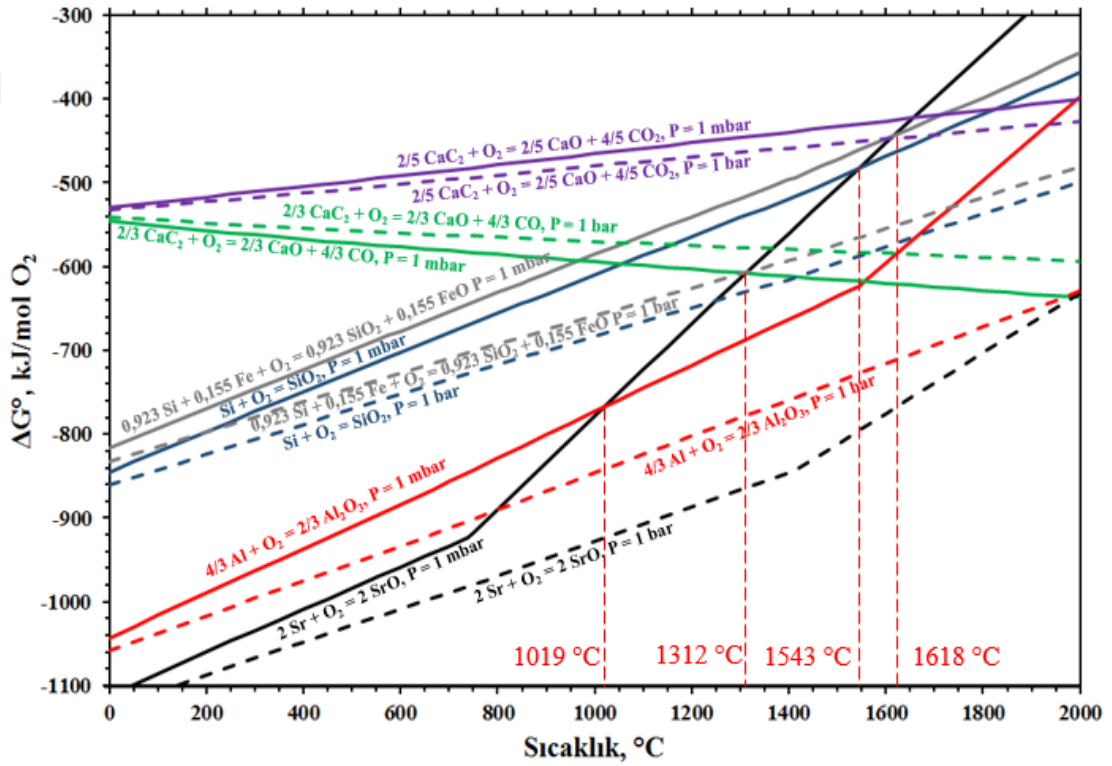
Şekil 5.3 : Mg-O-C sistemindeki kararlı fazlar [115].

5.2 Stronsiyum Redüksiyon Şartlarının Termodinamik İncelenmesi

Stronsiyum redüksiyonu için yapılan deneylerden önce, tasarlanan bileşimlerin indirgeme işlemi üzerindeki etkisini tahmin etmek için termokimyasal simülasyonlar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünler üzerinde indirgeyicilerin "Al-Si" 1 bar ve 1 mbar basınç altındaki etkileri araştırılmıştır. Şekil 5.4 ve Çizelge 5.2, SrO redüksiyonunun indirgenme sıcaklıklarını göstermektedir.

Çizelge 5.2 : Farklı redüktanlar için SrO'ın 1 bar ve 1 mbar'da minimum indirgenme sıcaklıkları.

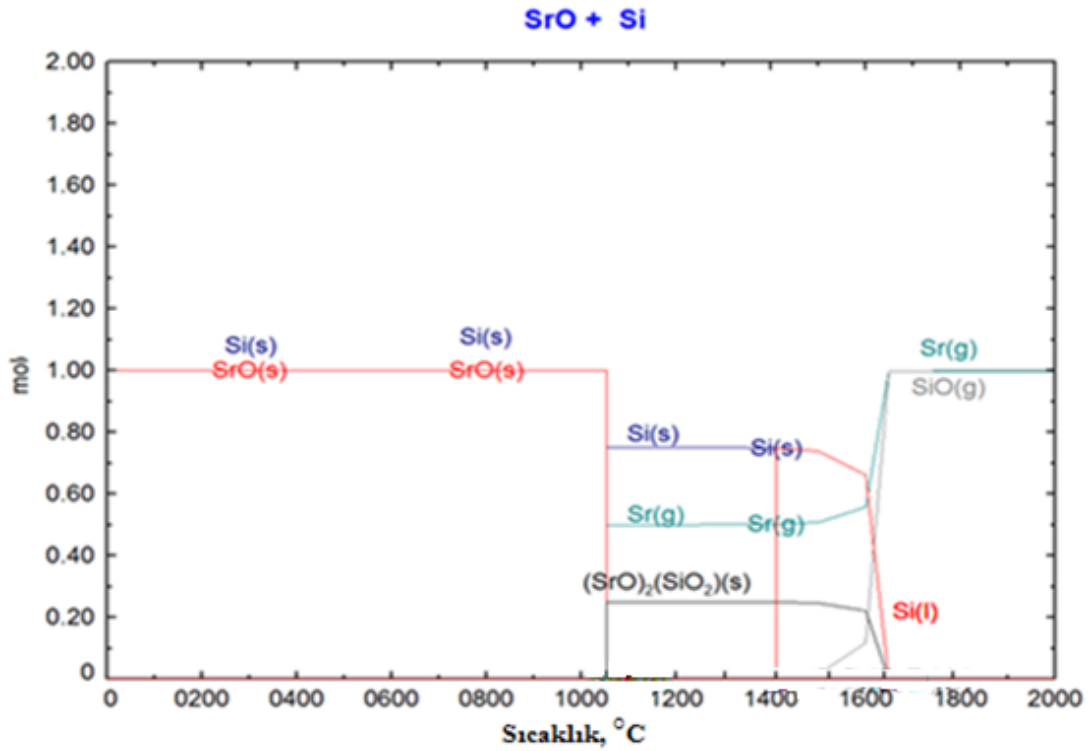
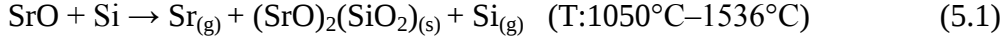
Redüktan	Basınç Değerleri	
	1 bar	1 mbar
Silisyum	2654 °C	1536 °C
Aluminyum	1884 °C	996 °C
FeSi	3050 °C	1618 °C
CaC ₂	2102 °C	1312 °C



Şekil 5.4 : Alüminyum ve Silisyum redüktanları için SrO'nun minimum indirgeme sıcaklıkları (1 bar, 1 mbar).

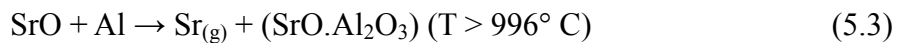
Şekil 5.4 ve Çizelge 5.2'ye göre, 1 mbar atmosfer basıncında sırasıyla Si, Al, FeSi ve CaC₂ ile 1536, 996, 1618 ve 1312°C'de Sr redüksiyonu mümkündür, bu nedenle Al, indirgeme için daha iyi bir seçimdir. Vakum içermeyen atmosferik koşullarda bu değerler sırasıyla Si ve Al için 2654, 1884, 3050 ve 2102°C'dir, Sr üretiminde oluşabilecek yüksek sıcaklık gereksiniminden dolayı, bu proseste vakum kullanma gereksinimi vardır.

Stronsiyumun silikotermik redüksiyonunun simülasyonu Şekil 5.5’de incelenmiştir. Stronsiyum ilk olarak 1050°C’de gaz fazında elde edilmiştir fakat karışımında başka bir stronsiyum içeren (SrO)₂(SiO₂)(s) oksit fazı bulunmaktadır. Reaksiyon, 5.1 eşitliğine göre gerçekleşir. İndirgeme işlemi tamamen 1536 °C’de başlamaktadır, bu sıcaklıktan sonra Stronsiyum oksit ekstrasyonu Eşitlik 5.2’ye göre ilerler.

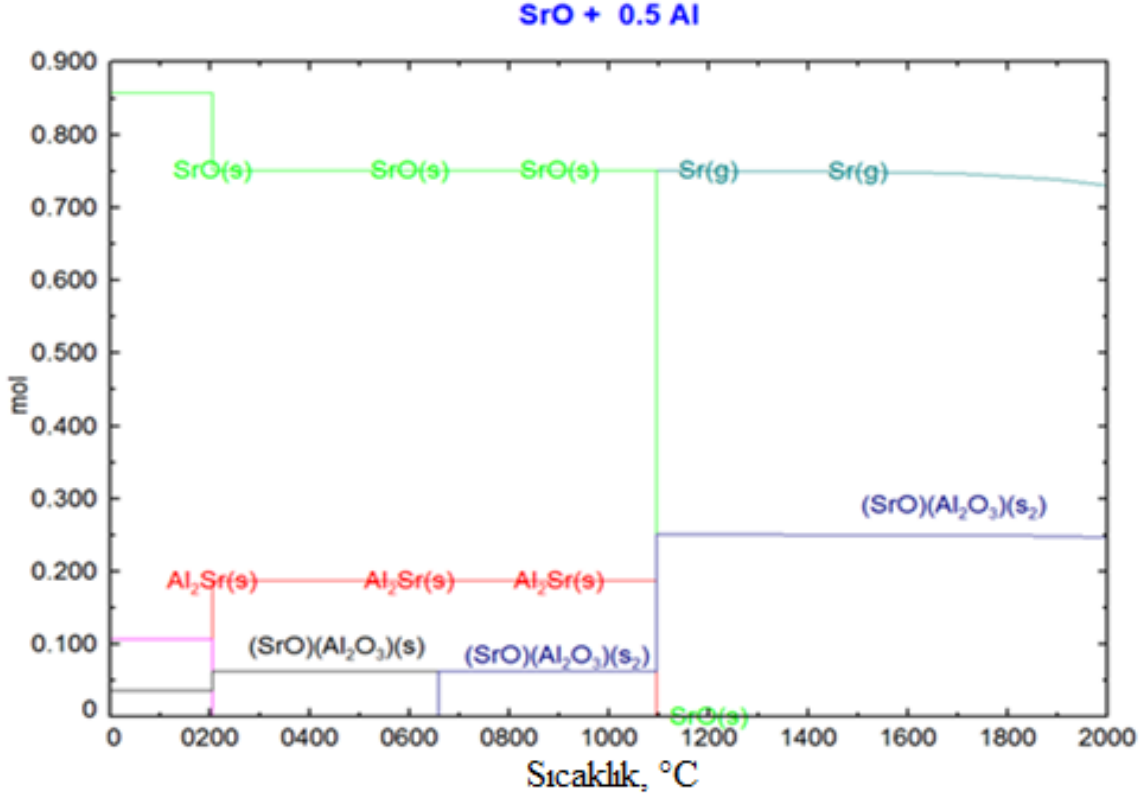


Şekil 5.5 : Silikotermik stronsiyum redüksiyonu simülasyonu.

Stronsiyumun alüminotermik redüksiyonunun simülasyonu Şekil 5.6’daki gibi gerçekleşir. Alüminotermik stronsiyum ekstraksiyonu sırasında, SrO 1100 °C’de, Sr(g) fazına indirgenir. Şekil 5.6’ya göre sistem içerisinde Sr(g) fazının yanı sıra (SrO.Al₂O₃)(g) fazı bulunmaktadır. Reaksiyon Eşitlik 5.3’e göre ilerler. Bu aşamada (SrO.Al₂O₃)(g) fazının varlığı redüksiyon sonucu Sr(g) oluşumunu olumsuz etkileyerek üretim verimini düşürür. Bu stronsiyumalüminat fazının giderilmesi, stronsiyum üretimi için önemli bir gerekliliktir.

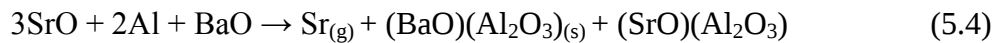


Stronsiyum redüksiyon parametreleri, silikotermik ve alüminotermik olarak kıyaslandığında 1100°C’lik bir sıcaklıkta, silisyum ile redüklenen SrO’nin oluşum miktarı 0.4 mol olurken bu değer alüminyum ile uygulanan redüksiyonda 0.75 moldür. Ancak alüminotermik prosesi limitleyen ikincil bir stronsiyumaluminat fazı oluşmaktadır, gerçek fark fonksiyonel ilavelerin etkileriyle ortaya çıkmaktadır.

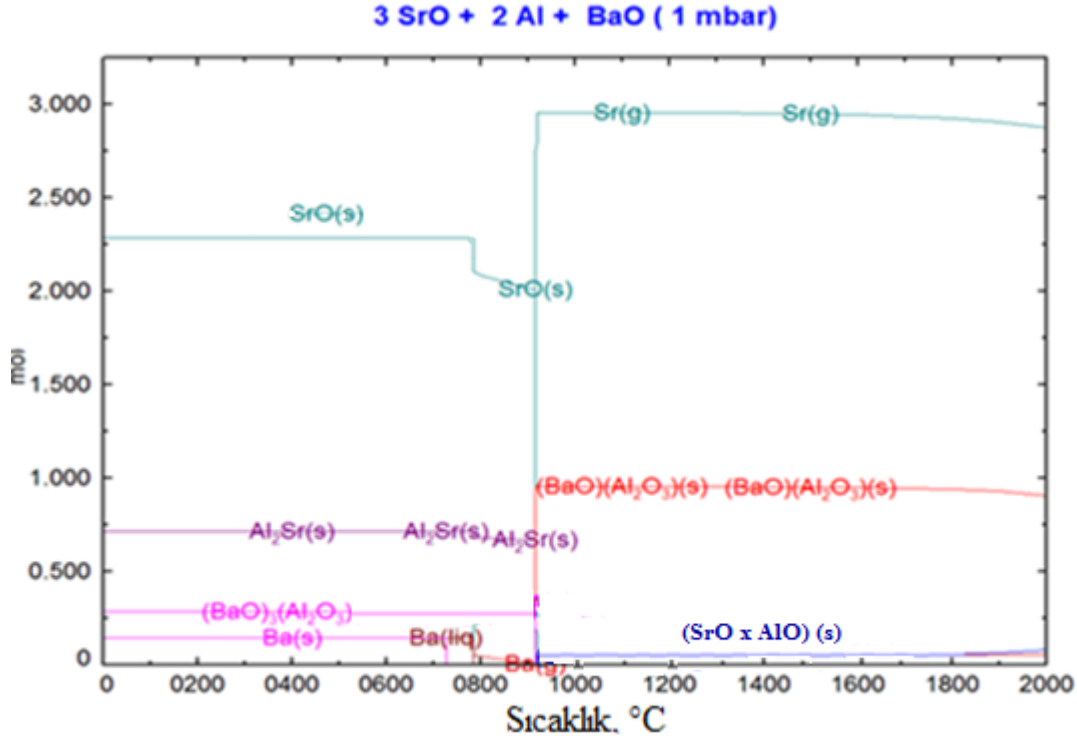


Şekil 5.6 : Alüminotermik stronsiyum redüksiyonu simülasyonu.

Alüminyumun SrO’i indirgemesi üzerindeki etkisinin incelenmesi için yapılan çalışmada, 1100°C’de, (SrO.Al₂O₃) fazının Sr ile birlikte oluştuğu belirlenmiştir. Bu aşamada, (SrO) (Al₂O₃) fazının ortadan kaldırılması için sisteme daha bazik olan BaO ilavesinin etkisi incelenmiştir. BaO’in, Al₂O₃’e afinitesinin stronsiyumdan yüksek olması alümina yapısını BaO’e bağlamayı mümkün kılmakta ve Sr’u Al₂O₃’e bağlanmasını engellemek mümkün olur. Şekil 5.7, Eşitlik 5.4 olası ürünleri ortaya koymaktadır. Şekil 5.7’ye göre indirgeme 950°C’de başlar ve Al₂O₃ BaO’ya bağlanır. Bu veriler ışığında SrO’nin silikotermik redüksiyonu yüksek sıcaklık gereksiniminden ötürü kullanılabilir değildir, BaO ilavesiyle SrO’nin alüminotermik redüksiyonu uygulanabilir bir prosestir.

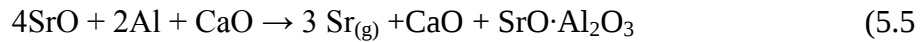


Şekil 5.6 ile Şekil 5.7 kıyaslanığında gaz fazdan bulunan stronsiyumun redüksiyon sıcaklığına ulaştığında BaO ilavesiyle 0.75 molden, 3 mole kadar yükseldiği görülmektedir. Bu verilere tutarlı olarak aluminotermik redüksiyon sonucu ortaya çıkan (SrO) (Al₂O₃) fazının 0.25 molden, 0 mol değerine kadar düştüğü görülmektedir.



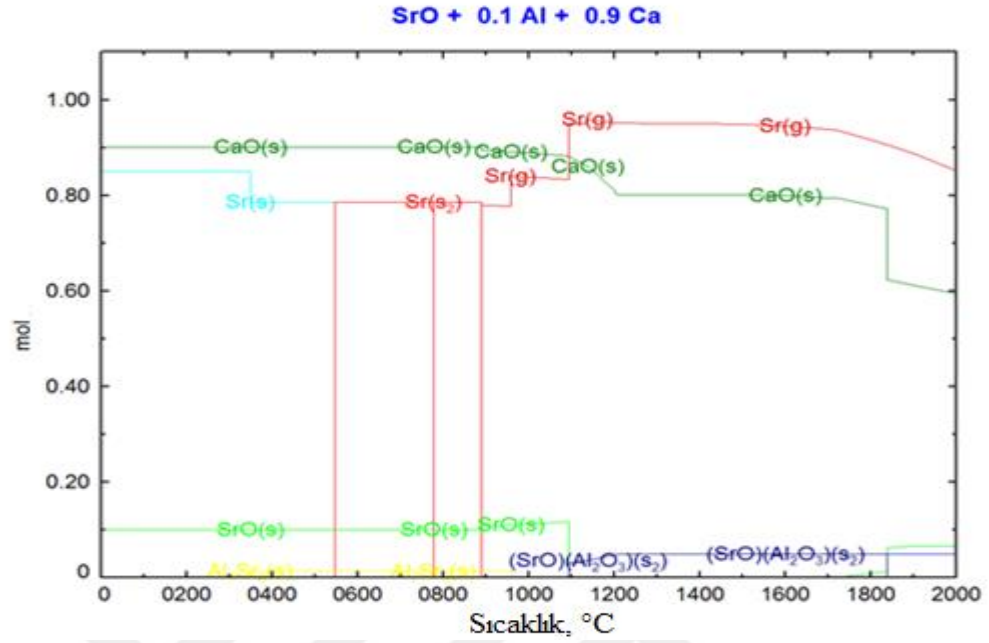
Şekil 5.7 : Aluminotermik stronsiyum redüksiyonunda BaO ilavesinin etkisi.

BaO'ın ilavesinin etkilerinin incelenmesinden sonra, stronsiyumaluminat fazının giderilebilmesi için, bu bileşiğe alternatif bir katkı maddesi olarak CaO ilavesinin etkileri incelenmiştir. Düşük sıcaklıkta Sr gazı elde etmek için CaO, karışıma eklenmiştir. Şekil 5.8'e göre, Sr'nın 900°C'de gaz faza geçtiği görülmektedir. Bu değer tüm redüksiyon sıcaklıkları arasındaki en düşük değerdir. Reaksiyon Eşitlik 5.5 uyarınca ilerler.



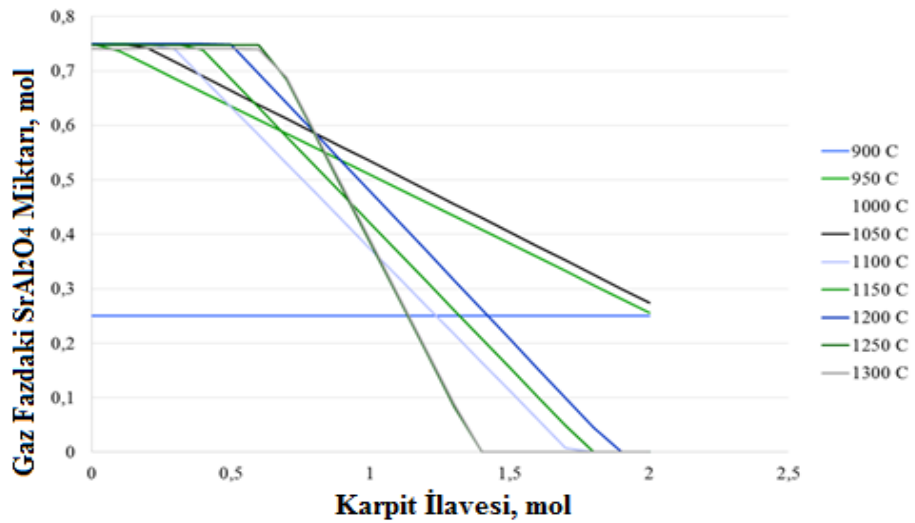
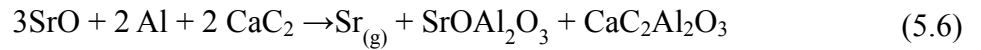
CaO ilavesiyle yapılan simülasyonlarda, BaO ile yapılanlara benzer bir biçimde, kalsiyumoksitin aluminayı bağlayarak stronsiyumu serbest bıraktığı görülmüştür. CaO ilavesiyle oluşan Sr miktarının katkı madde ilavesi olmadan yapılan indirgeme işleminde oluşana göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. BaO ilavesine benzer

olarak, CaO ilavesinde de, (SrO) (Al_2O_3) fazının miktarı 0,25 molden, 0,1 mol değerlerine kadar düşmüştür.



Şekil 5.8 : Alüminotermik stronsiyum redüksiyonunda CaO ilavesinin etkisi.

Alüminotermik stronsiyum-oksit redüksiyonunun termodinamik simülasyonunun son aşamasında karpit (CaC_2) ilavesinin etkisi incelenmiştir. Şekil 5.9, karpit ilavesinin SrAl_2O_4 faz miktarını azalttığını göstermektedir. Reaksiyon Eşitlik 5.6'ya göre ilerler.

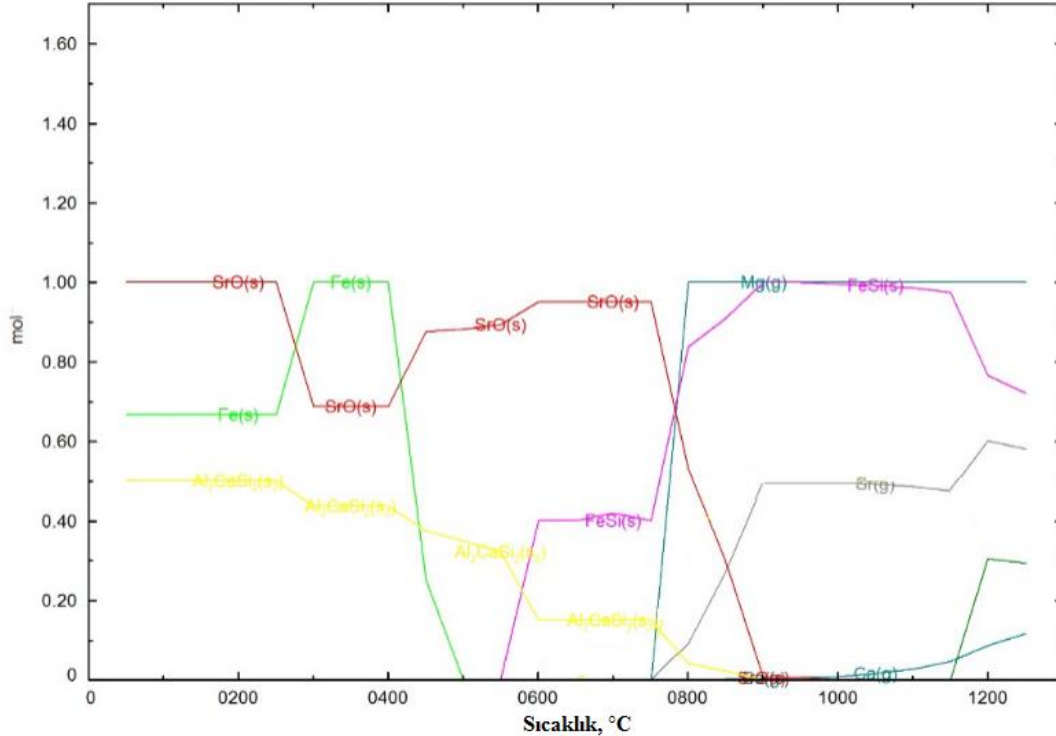


Şekil 5.9 : Alüminotermik stronsiyum redüksiyonunda CaC_2 ilavesiyle SrAl_2O_4 fazındaki değişim.

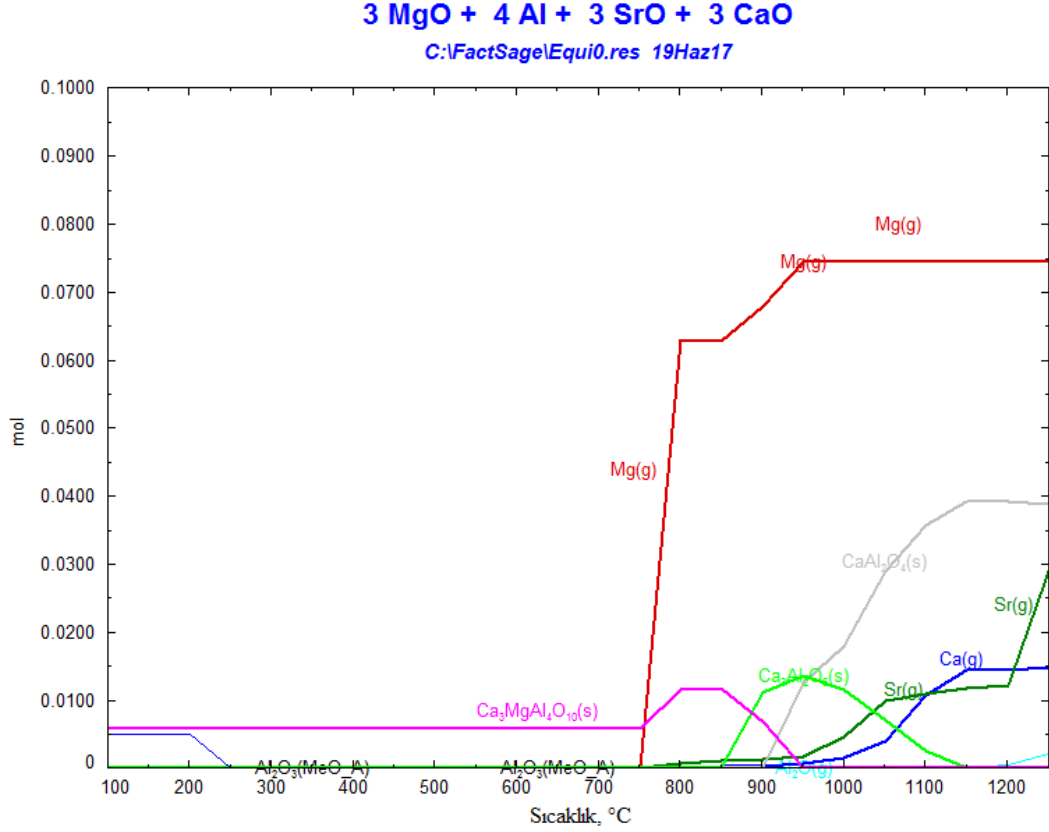
Bu verilere göre karpit ilavesi, stronsiyum aluminat fazını değişken sıcaklıklarda 1150°C'den itibaren 0.2 molden 2 mole kadar olan ilavelerle etkileyebilmiştir. Bu sıcaklıklardan sonra gelen sıcaklıklarda CaC₂ ilavesiyle stronsiyumoksitin redüksiyonu mümkündür.

5.3 Magnezyum-Stronsiyum Redüksiyon Sisteminin Termodinamik İncelemesi

Deneylerin son aşamasında kalsine dolomit ve stronsiyum oksitin beraber redüksiyonu neticesinde, Mg-Sr redüksiyon koşulları üzerine çalışılmıştır. Bu redüksiyon sisteminde ilk olarak %100 stokiyometrik şartlardaki kalsine dolomitin FeSi ile indirgeme prosesine ek olarak, SrO'nin %100 stokiyometrik alüminyum ile sarja ilavesinin etkisi incelenmiştir. Dolomit yapısının içerisindeki CaO'nin varlığı stronsiyumaluminat fazının oluşumunu engelleyecek şekilde bir etki yapmıştır. Şekil 5.10'da verilmiş olan redüksiyon şartlarına göre 750°C'de hem Mg, hem de Sr gaz fazda elde edilmeye başlanmıştır, 920 °C'den itibaren bu sistem için en yüksek oluşum miktarında redüksiyonun mümkün olduğu görülmektedir. 1200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda da az miktarda Ca'un redüklenebildiği görülmektedir.



Şekil 5.10 : Kalsine dolomit ve stronsiyum-oksitten, ferrosilisyumla magnezyum-stronsiyum alaşım eldesi için yapılan redüksiyon deneylerinin simülasyonu.



Şekil 5.11 : Kalsine dolomit ve stronsiyum-oksitten, alüminyumla magnezyum-stronsiyum alaşım eldesi için yapılan redüksiyon deneylerinin simülasyonu.

Mg-Sr alaşımları yapmak için uygulanan deneylerin ikinci modelleme aşamasında redüktan olarak FeSi yerine alüminyum kullanılmıştır (Şekil 5.11). Buna göre magnezyumun 750°C, stronsiyumun 780°C’den itibaren gaz faza geçmeye başladığı 1250°C 0.7 mol Magnezyumun 0.3 mol stronsiyumun redüksiyon ürünü olarak çıktığı belirlenmiştir. Ayrıca 1000°C’den sonraki sıcaklıklarda kalsiyumun 0.15 mol kadar redüklenebildiği tespit edilmiştir.

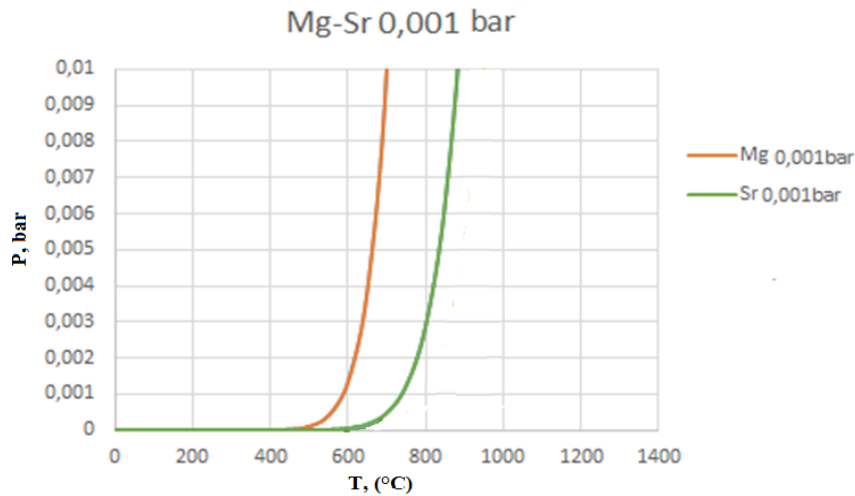
MgO ve SrO’ın birlikte redüklenme şartlarının termodinamik incelemesinin yapıldığı çalışmalarda, farklı indirgeyiciler için minimum redüksiyon sıcaklıkları FactSage 6.4 programıyla belirlenmiştir. Buna göre sırasıyla Al, Si, FeSi ve CaC2’ün redüksiyonu başlatma sıcaklıkları 1 mbar basınç altında 918, 1411, 1484 ve 1254°C olarak belirlenmiştir. Atmosferik koşullarda bu sıcaklıkların sırasıyla 1700, 2434, 2514 ve 1968°C olduğu görülmüştür. Mg-Sr’un birlikte redüksiyonunun yapıldığı koşullardaki farklı redüktanların minimum redüksiyon sıcaklıkları Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3 : Mg-Sr birlikte redüksiyon sisteminin, farklı redüktanlarla oluşan minimum indirgeme sıcaklıkları.

Redüktan	Minimum Redüksiyon Sıcaklığı (°C)	
	1 mbar	1 bar
Aluminyum	918	1700
Silisyum	1411	2434
Ferrosilisyum	1484	2514
Kalsiyum-karbür	1254	1968

5.4 Magnezyum ve Stronsiyumun Buhar Basınçları Simülasyonu

Pidgeon prosesi kullanılan redüksiyon şartlarında, dıştan ısıtmalı bir retortta sarj, vakum atmosferinde ısıtılarak, elde edilmek istenilen ürün gaz faza geçirilir, sonrasında gaz fazdaki ürünler suyla soğutulan kısımda yoğunlaştırılarak katı fazda elde edilir. Bu veriler ışığında gaz fazdaki ürünlerin buhar basınçları önemli bir parametredir. Bu çalışmada kullanılan sistemde vakum değerleri 1 mbar olarak öngörülmüştür. Termodinamik incelemenin son kısmında 1 mbar'lık basınç şartları altındaki ürünlerin buhar basınçları incelenmiştir. Şekil 5.12'de magnezyumun ve stronsiyumun buhar basınçları FactSage 6.4 programıyla modellenmiştir. Yapılan modellemelere göre, magnezyumun 1 mbar basınç altında yaklaşık 580 °C'de katı faza geçişinin mümkün olduğu görülmektedir. Stronsiyum için bu değer son derece yakın olan 600°C'dir. Bu verilere göre 580 °C'nin altında oluşturulacak bir yoğunlaşma bölgesi, hem magnezyum, hem de stronsiyum eldesi için yeterli bir sıcaklık değeri olacaktır.



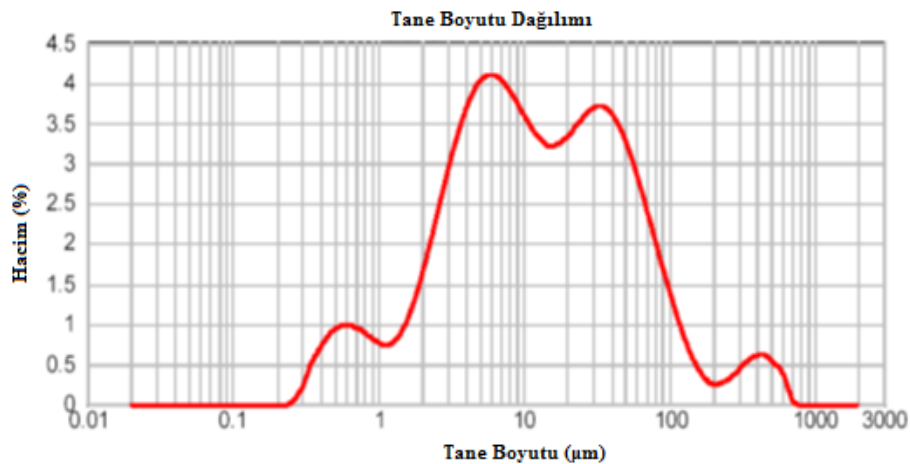
Şekil 5.12 : 1 mbar basınç altında Mg ve Sr buhar basıncı diyagramı.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Magnezyum ve stronsiyumun oksitli kaynaklardan redüksiyon koşullarının incelendiği bu çalışmada, ilk olarak literatür araştırması ve termodinamik incelemeler yapılmış, bu veriler ışığında deney setleri hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda sırasıyla kalsine dolomitten Mg, stronsiyumoksitten Sr üretim parametreleri incelenmiş, son olarak iki oksitli yapının bir arada olduğu koşullardaki redüksiyon şartları araştırılmıştır.

6.1 Redüksiyon Deneyleri Hammaddeleri, Teçhizatları ve Deneylerin Yapılışı

Deneysel çalışmalarda yerli kaynaklardan tedarik edilen kalsine dolomit numunelerinin ilk olarak karakterizasyonu yapılmış daha sonra optimum redüksiyon koşullarını sağlayan redüktanı tespit etmek için FeSi, Si, Al ve CaC₂ kullanmak suretiyle 1250°C sıcaklıkta ve vakum atmosferi altında redüksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde magnezyum kaynağı olarak kalsine dolomit kullanılmıştır. Laboratuvar ölçekli Siebtechnik titreşimli halkalı öğütücü kullanılarak numuneler öğütülmüştür. Öğütülmüş dolomitin tane boyutu, Malvern Instruments Mastersizer 2000 model parçacık boyutu analiz cihazı kullanılarak ölçülmüş ve tane boyutunun büyük oranda 1.85 µm ile 74.71 µm arasında olduğu tespit edilmiştir. Öğütülmüş kalsine dolomitin tane boyut dağılımı Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1 : Öğütülmüş kalsine dolomit tane boyut dağılım grafiği.

Kalsine edilmiş dolomitin, kimyasal analizi Perkin Elmer Analist 800 model atomik absorpsiyon spektrometresiyle (AAS) analiz edilmiştir. Kalsine dolomitin kimyasal analizi Çizelge 6.1'de verilmiştir. Redüksiyon deneylerinde indirgeyici olarak FeSi, Si, Al ve CaC₂ kullanılmıştır. Karpit (CaC₂) deneylerde termodinamik gerekçelerle redüktan olarak tek başına kullanılmamıştır. Kullanılan indirgeyicilerin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Kalsine Dolomit kimyasal analiz sonucu (% ağı.).

CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
58,57	40,55	0,13	0,45	0,12	0,04	0,03

Çizelge 6.2 : Deneylerde kullanılan redüktanların kimyasal analiz sonucu (% ağı.).

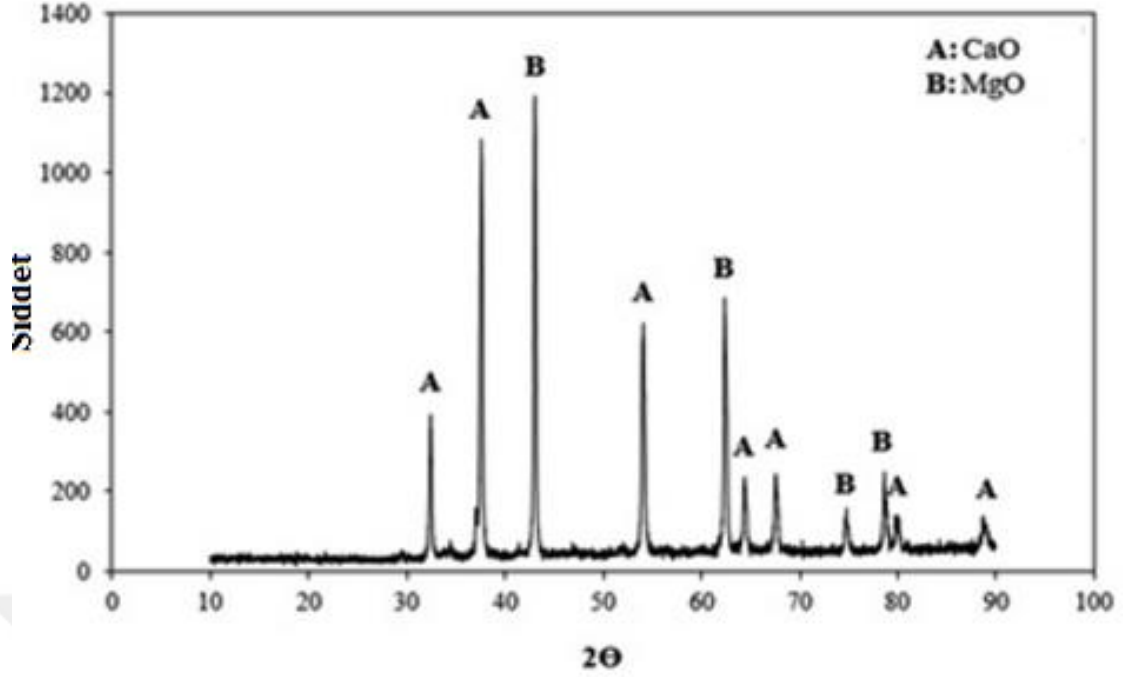
Redüktan	Si	Fe	Al	Ca	Mg	CaC ₂
FeSi	75,00	24,00	0,90	0,10	-	-
Si	99,20	0,1	0,1	0,2	-	-
Al	-	0,84	99,02	-	0,01	-
CaC ₂	-	-	-	-	-	97,00

Literatür araştırmasında curuflaştırıcı olarak fluspat (CaF₂) kullanımının verime olan olumlu etkisi belirlenmiş ve bütün deneylerde sarja ilave edilmiştir. Redükleyici madde ve curuflaştırıcı miktarları sırasıyla, kalsine dolomitin ağırlığının %2,5 ve %5'i oranında kullanılmıştır. CaF₂'nin kimyasal analizi Çizelge 6.3'te gösterilmiştir [27].

Çizelge 6.3 : Redüksiyon deneyinde kullanılan CaF₂'nin kimyasal bileşimi (%).

Malzeme	CaF ₂	SiO ₂	S
CaF ₂	97,00	1,00	0,10

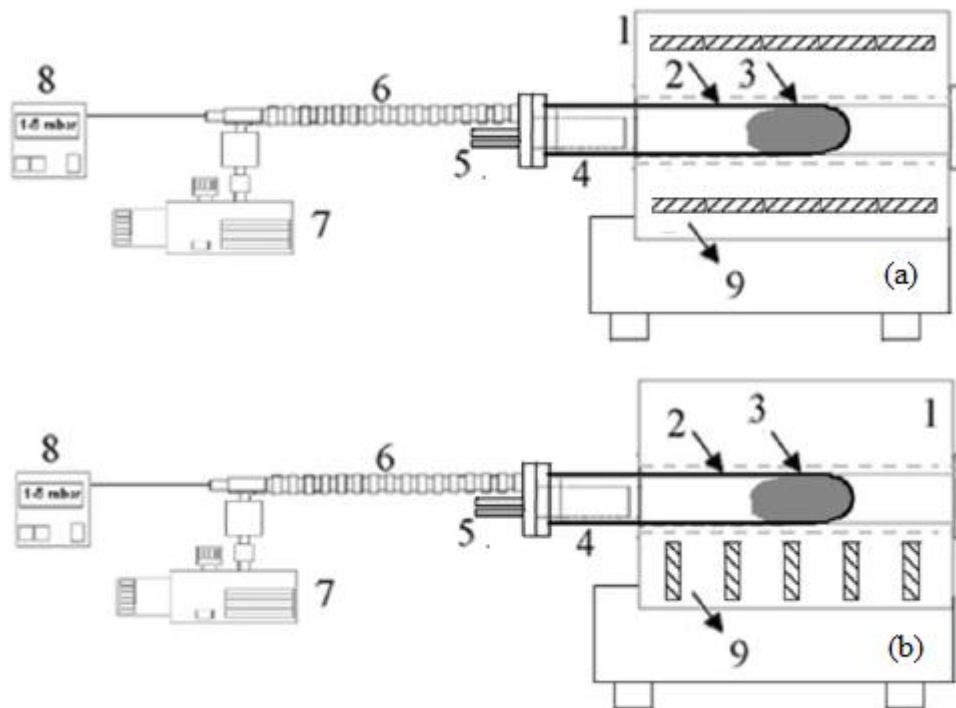
Kalsine dolomit cevheri X ışınlar difraktometresiyle (XRD) analiz edilmiş ve kimyasal analiz sonucuna tutarlı sonuçlar elde edilmiştir. XRD analizi PANalytical PW3040/60 XRD model cihaz kullanılarak elde edilmiştir. XRD paterni Şekil 6.2'de verilmektedir. Kalsine dolomitin XRD paterni malzemenin, CaO ve MgO esaslı olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.2 : Öğütülmüş kalsine dolomit cevherinin XRD paterni.

Redüksiyon şartlarının belirlenmesi için yapılan deneylerde kalsine dolomit, Al, Si FeSi, CaC_2 ve CaF_2 , stokiometrik oranlarda karıştırıldıktan sonra hammaddeler metal bir kutu yardımıyla WAB marka turbula karıştırıcıda 30 dakika süre boyunca karıştırılmış ve homojenizasyon sağlanmıştır. Homojen hale getirilmiş karışım pelentlendikten sonra ve H 304 kalite paslanmaz çelik retorta şarj edilmiştir. Deneyler iki farklı fırın ve retortta gerçekleştirilmiştir. Deneylerin ilk aşamasında laboratuvar ölçekli redüksiyon koşulları incelenmiş, sonrasında deneyler pilot ölçekte tekrarlanmıştır. Laboratuvar ölçekli çalışmalarda 1 litrelik retort kullanılırken, pilot ölçekli çalışmalarda savurma dökümle imal edilen 10 litrelik retort kullanılmıştır. Laboratuvar ölçekli deneylerde retort, Protherm 14/105/450 model 1400°C 'ye çıkabilen DC1010 sıcaklık kontrol üniteli fırın içerisine yerleştirilmiştir. Pilot ölçekli deneylerde ise 10 litrelik retort, kendi bünyesine sıcaklık kontrolü bulunan, maksimum 1350°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

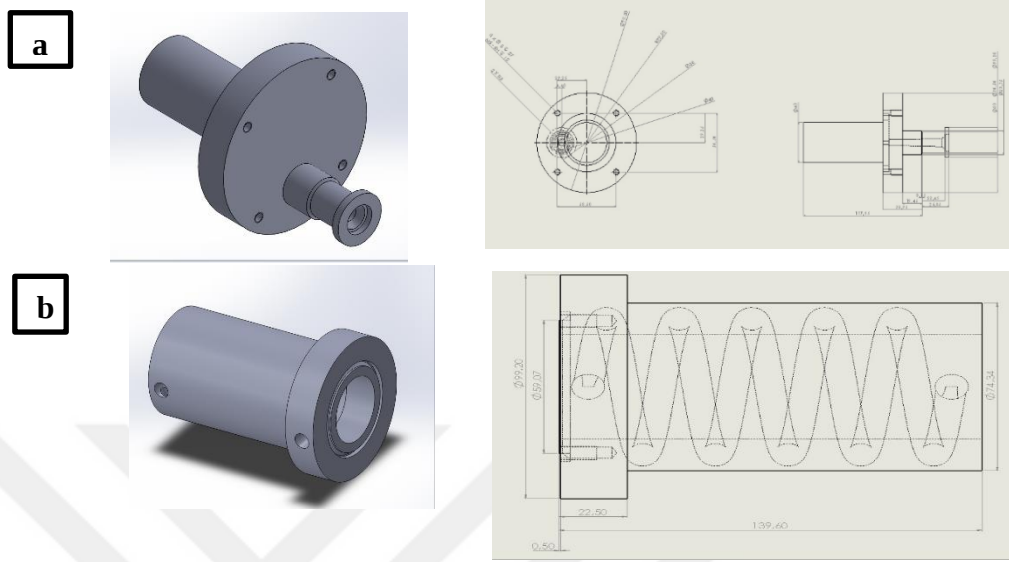
dirençler eşit aralıklarla fırın içerisinde konumlandırılmışlardır, retort refrakter tuğlaların üzerine yerleştirilerek dirençlerin merkezine oturtulur.



Şekil 6.3 : Deney sistemi şematik gösterimi (a) Laboratuvar Ölçekli Fırın, (b) Pilot Ölçekli Fırın, 1) Fırın, 2) Paslanmaz Çelik Retort, 3) Sarj Karışımı, 4) Mg&Sr Yoğunlaşma Ünitesi, 5) Soğutma Suyu, 6) Vakum Bağlantısı, 7) Vakum Pompası, 8) Vakum Ölçme Ünitesi, 9) Direnç.

Deneylerde kullanılan retortlarda su soğutma sistemi ve vakuma uygun olma özellikleri aranmaktadır. Buna uygun olarak retort tasarımları yapılmıştır. Tasarım, paslanmaz çelik bir boruya soğutma sistemi ve vakum girişine uyumlu bir kapak

yapılmasıyla oluşturulmuştur. Soğutma sisteminin ve kapağın teknik çizimleri Şekil 6.4'te verilmiştir.



Şekil 6.4 : a) Retort kapak dizaynı b) Retort su soğutma sistemi dizaynı.

Kalsine dolomitten vakumda redüksiyon ile magnezyum elde etmek için yapılan deneyler, 1 mbar basınç altında 1200°C ve 1250°C'lik iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. İndirgemenin sonunda, retort oda sıcaklığına kadar soğutulana dek vakumda tutulmuştur. Ardından, kapak açılmış ve soğutma bölümündeki yoğunlaştırılmış magnezyum metali retorttan çıkarılmıştır, oluşan taç magnezyum Şekil 6.5'te gösterilmiştir.



Şekil 6.5 : Deneyler sonrasında elde edilen taç magnezyum.

Bu çalışmanın ilk aşamasında, Si, FeSi ve Al indirgeyicilerinin etkileri incelenmiştir. Deneyler 1 litrelik retortta yürütülmüştür. Uygulanan ikinci kademe deneylerde,

proses süresinin Mg kazanımına etkisi, 60, 120, 180, 240 ve 300 dakikalarda araştırılmıştır.

CaC₂'ün redükleyici etkisinin araştırıldığı ikinci deney grubunda, %100 stoikiyometrik 50 g karışımlar kullanılmıştır. İndirgeyici maddenin stokiometrik miktarı, kalsine edilmiş dolomit içerisindeki indirgenebilir oksitler (MgO + FeO + SiO₂) içeriği toplamı üzerinden hesaplanmıştır. Karışım stokiometrik oranları, %100 FeSi -%0 CaC₂'den, %50 FeSi -%50 CaC₂'ye ulaşacak biçimde %10'luk aralıklarla değiştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda, FeSi redüktanına karşın artan CaC₂ ilavesinin Mg verimine etkisinin değişimi, 1200°C'de ve 1250°C'de 1 mbar vakum atmosferi altında 6 saatlik sürelerle araştırılmıştır.

Kalsine dolomitten Mg üretim redüksiyon aşamaları incelendikten sonra, deneylerin üçüncü aşamasında SrO'ten vakum metallotermik yöntemle Sr üretimi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde, Alfa Aesar teknik kalite SrO, stronsiyum kaynağı olarak kullanılmıştır. Deneylerde redüktan olarak özellikleri önce verilen alüminyum tozu kullanılmıştır. Termodinamik incelemelerde belirlenen stronsiyum-alüminat fazı oluşumunun engellenmesi maksatıyla curuflaştırıcı olarak sarja BaO ve CaO ilaveleri yapılmıştır. Kullanılan SrO, BaO ve CaO'in genel özellikleri Çizelge 6.4'te verilmiştir. Bu deney setinde de alüminyumun yanı sıra CaC₂'de kullanılarak redüksiyona etkileri incelenmiştir.

Çizelge 6.4 : Deneylerde kullanılan SrO, BaO ve CaO'in genel özellikleri.

Bileşik	T _{erg} (°C)	T _{Kay.} (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Ağırlık (g.)	Form
SrO	2430	3000	4,70	103,62	-100mesh
BaO	1923	-	5,70	153,33	-
CaO	2572	-	3,37	56,08	-

Termodinamik incelemeler ışığında, yüksek redüksiyon sıcaklığı gerekliliğinden dolayı silisyum bu deney setinde redüktan olarak kullanılmamıştır. Bunun yerine indirgeyici olarak alüminyum kullanılmıştır ancak stronsiyum-alüminat varlığının stronsiyum redüksiyonunu belirgin bir şekilde azalttığı görülmüş ve bu fazı başka bir maddeyle bağlayabilmek için BaO ilave etkisi araştırılmıştır. Deneyler, 1250°C'de, vakum atmosferi altında yapılmış, BaO ve Al'un, %100, %200 ve %300'lük

stokiyometrik katları kullanılmıştır. Stokiyometrik oranlarda SrO, BaO ve Al, 30 dakika boyunca turbula mikserde karıştırılarak sarjın homojenizasyonu sağlanmıştır. Elde edilen toz karışımı tartılıp, peletlenerek briketler oluşturulmuştur. Oluşturulan peletler standart olarak 2 g ağırlığında elde edilmiş ve seramik kayıkçıklara yerleştirilerek fırına sarj edilmiştir. Daha sonra retort kapatılarak vakuma alınmış ve basınç, 1-5 mbar'a kadar düşürülmüş ve fırına yerleştirilmiştir. Fırın 1250°C sıcaklığa ısıtılmış ve stokiyometrik karışımların 60, 120, 180 ve 240 dakika boyunca değişen redüksiyon şartları araştırılmıştır.

Deneylerin dördüncü aşamasında vakum aluminotermik yöntem ile SrO'ten stronsiyum elde etmek için yapılan deneylerde stronsiyum-aluminat fazını giderebilmek için BaO'e alternatif olarak CaO ilavesinin etkileri incelenmiştir. CaO ilavesi ile yapılan deneylerde, zaman sabit tutularak (120 dakika), %200, %300 stokiyometrik karışımlar hazırlanmış ve değişen sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. BaO deney sonuçları ışığında, çok düşük geri kazanım değerlerinden dolayı %100 stokiyometrik karışımların etkisi bu deney setinde incelenmemiştir. Bu deneylerde sıcaklık, 1100°C, 1150°C, 1200°C ve 1250°C aralığında değiştirilmiştir.

CaC₂ ilavesiyle yapılan deney setinde, sıcaklık değişiminin etkileri araştırılmıştır. CaC₂'nin deneylerinde farklı sıcaklıklardaki %100 stokiyometri alüminyum indirgeyicisine ek olarak yapılan kalsiyum karbür ilaveleri sırasıyla 1100°C, 1150°C, 1200°C ve 1250°C'de, %0, %25, %50, %75, %100 ve %200 stokiyometrik karışımlarda 4'er saat süreyle 1-5 mbar basınç şartlarında uygulanmıştır.

Deneylerin altıncı kısmında magnezyum ve stronsiyumun beraber redüksiyon şartları incelenmiş, 4 saat ile sabitlenmiş zaman şartlarında sıcaklık değişiminin etkisi araştırılmıştır. Bu deney setinde ilk olarak magnezyum FeSi ile, Sr alüminyum ile redüklencek biçimde %100 stokiyometrik karışımlar hazırlanmıştır. MgO ve Sr eldesi için ilave edilen redüktanlar, sarja kütlece %2.5, %5, %7.5, %10 oranlarında girecek şekilde deneyler tasarlanmıştır. Karışımlar hazırlanıp karıştırıldıktan sonra, toplam 20 g olacak şekilde peletler hazırlanmış ve karışım, sırasıyla 1100°C, 1150°C, 1200°C ve 1250°C sıcaklıklarda redüksiyona sokulmuştur. Daha sonra Mg'u redüklemek içinde alüminyumun kullanıldığı stokiyometrik karışımlar hazırlanmış ve FeSi ile yapılan şartlarda deneyler tekrarlanmıştır.

Laboratuvar ölçekli deneylerde redüksiyon koşullarının belirlenmesinden sonra pilot ölçekli deneylere geçilmiştir. Burada ilk olarak kalsine dolomitin Pidgeon prosesiyle üretiminde, sarj miktarında ki değişimin etkilerini anlamak için deney setleri belirlenmiştir. İlk deney setinde, redüktan olarak FeSi kullanılmış ve sarjdaki ağırlık artışının etkileri incelenmiştir. Burada iki farklı retort kullanılmıştır. 50 g sarj ağırlığı ile yapılan deneyler, 1 litrelik retortta gerçekleştirilmiş, diğerleri (2000 g, 3000 g ve 5000 g) 10 litrelik retort kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler, %100 stokiometrik karışımlarla, 1 mbar basınç altında, 1250°C’de ve 6 saat işlem süresinde gerçekleştirilmiştir.

Pilot ölçekli ikinci deney grubunda, ilk settteki deneyler, farklı ağırlıklarda tekrarlanmıştır. Deneylerde 1 litre ve 10 litre hacimlerinde retorlar kullanılmıştır. Bu deneylerde 1 litrelik retortlarda 50 g., 10 litrelik retortlarda 3000 g’lık karışımlar hazırlanmıştır.

Retort içinde kalan kalıntı ağırlıkları ölçülmüş ve analiz edilmiştir. Mg metali kazanım derecesi, hem kalıntı hem de toplanmış metal magnezyum taçından, aşağıda verilen iki farklı formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Mg Verim(Kalıntı) \%} = \{[(\text{Mg}_0\% \times W_0) - (\text{Mg}_1\% \times W_1)] / (\text{Mg}_0\% \times W_0)\} \times 100 \quad (6.1)$$

$$\text{Mg Verim(Taç) \%} = [(\text{Mg}_2\% \times W_2) / (\text{Mg}_0\% \times W_0)] \times 100 \quad (6.2)$$

Bu formülizasyonda, W0 sarja giren dolomitin ağırlığını, Mg0 % dolomitteki magnezyumun ağırlık yüzdesini, W1 kalıntı ağırlığını, Mg1 % kalıntıdaki magnezyumun ağırlık yüzdesini, W2 taç magnezyumun ağırlığını ve Mg2 %’de taçtaki magnezyumun ağırlık yüzdesini ifade etmektedir.

SrO redüksiyonu için yapılan deneyler sonucunda analiz etmeye yetecek miktarda Sr elde edilememiş, bu yüzden verimler redüksiyon sonucu elde edilen kalıntı üzerinden hesaplanmıştır. Deneylerin verim hesabı Eşitlik 6.3’e göre yapılmıştır.

$$\text{Sr Verimi, \%} = 100 - [(W_t \times \% \text{Sr}_t) / (W_0 \times \% \text{Sr}_0)] \times 100 \quad (6.3)$$

Burada Wt kalıntı ağırlığını, %Srt kalıntının stronsiyum ağırlık yüzdesini, W0 briketin ağırlığını ve %Sr0 briketteki stronsiyumunun ağırlık yüzdesini ifade etmektedir.

7. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

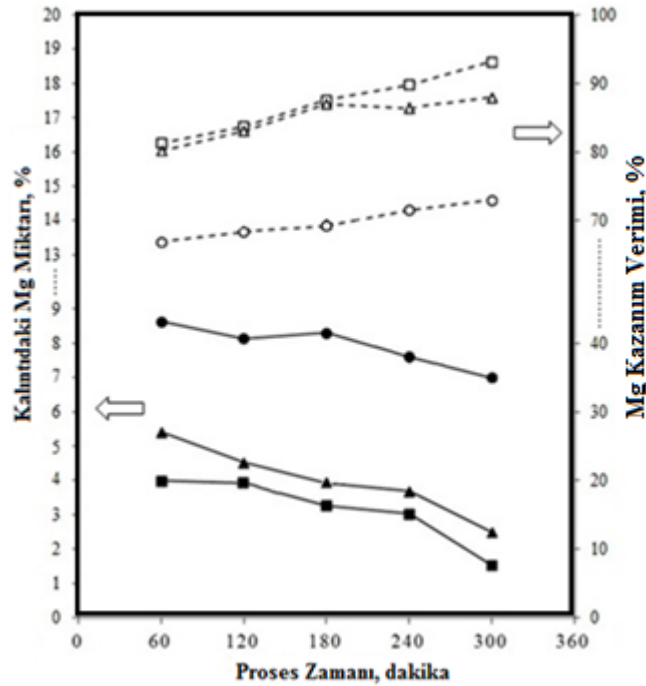
Pidgeon prosesiyle magnezyum üretiminde redüktan olarak kullanılan FeSi'in etkisi literatürde yeterince çalışılmıştır, ancak Al ve CaC₂ ilaveleriyle ilgili kapsamlı çalışmalar bulunmamaktadır. Bu çalışmada dolomit redüksiyonu için farklı redüktan ilavelerinin etkileri, değişen sıcaklık ve süreler için incelenmiştir. Magnezyum üretimi için optimum redüksiyon koşulları laboratuvar şartlarında belirlendikten sonra pilot ölçekli denemeler yapılmış ve Mg kristalleri üretilmiştir.

Ülkemizde Sivas yöresinde Sr cevheri bulunmasına rağmen bu hammadde ile ilgili üretim son yıllarda durma noktasına gelmiştir. Barit madencilik tarafından işletilen cevherden, flotasyon konsantreleri üretilip satılmış buradan, kullanım alanı tüplü televizyonlar olan SrCO₃ formunda Sr'lu bileşikler üretilmiştir. Ancak bu ürün günümüzde değişen televizyon teknolojisinden ötürü kendisine kullanım alanı bulamamaktadır. Bu çalışmada Sr'a metalurji sektöründe kullanım alanı sunmak için Sr redüksiyon koşulları araştırılmış, SrO'ı redüklemek için kullanılan Al'un yanı sıra BaO, CaO ve CaC₂ gibi ilavelerin Sr redüksiyon verimine etkileri, farklı sıcaklık, stokiyometri ve redüksiyon süreleri için incelenmiştir.

Saf magnezyum en hafif yapısal metal olmasına rağmen, çelik ve alüminyumun göstermiş olduğu dayanım değerlerini sergileyemediği için endüstride bu malzemeler için henüz alternatif olamamıştır. Bu yüzden Mg çeşitli elementler ile alaşımlandırılarak endüstride kullanılmaktadır. Magnezyum, stronsiyumla alaşımlandırıldığında Sr'un tane inceltici bir etki gösterdiği, bunun neticesinde elde edilen alaşımın elastisite modülü, sürünme dayanımı ve çekme dayanımının saf magnezyuma göre oldukça yüksek oranlara çıktığı literatürde görülmüştür. Aynı çalışmalarda üretimin sıvıya daldırılmış SrO tozları enjeksiyonu yöntemi kullanılarak yapıldığı belirlenmiştir. Bu çalışmada literatürden farklı olarak, Mg ve Sr içeren ham maddelerin birarada olduğu koşullardaki ortak redüksiyon parametreleri Al ve FeSi redüktanları kullanılarak, farklı süre ve sıcaklık değerleri için incelenmiştir.

7.1 Farklı Redüktan İlaveleriyle Yapılan Mg Deney Sonuçları

Magnezyum redüksiyon koşullarının belirlenmesi için yapılan deneylerin ilk aşamasında, indirgeyici olarak Si, FeSi ve Al ilavelerinin ve işlem süresinin Mg verimi üzerindeki etkileri araştırılmış ve sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılmıştır. İlk grup deneyler vakum atmosferi altında 1200°C'de ve 1 litrelik retortta gerçekleştirilmiştir. Redükleyici olarak kullanılan FeSi, Al ve Si'un kullanıldığı şartlarda redüksiyon sonucu oluşan kalıntıda bulunan Mg miktarları ve Mg kazanımları Şekil 7.1'de verilmiştir. Deney sonuçları incelendiğinde en yüksek verim % 96 ile ferrosilisyum ilaveli deneylerde belirlenmiştir. Dolomiti redüklemek için Si'un kullanıldığı deneylerde en yüksek verim % 72 ile 300 dakikalık denemede elde edilirken, Al kullanımıyla verim % 88'e kadar yükseltilebilmiştir. Proses süresi incelendiğinde en yüksek verimlerin 300 dakikalık deneylerde olduğu belirlenmiştir. Magnezyum üretiminde farklı redüktan ilavelerinin ve zamanın etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen kalıntının kimyasal analizi ve deney şartları Çizelge 7.1'de gösterilmiştir.



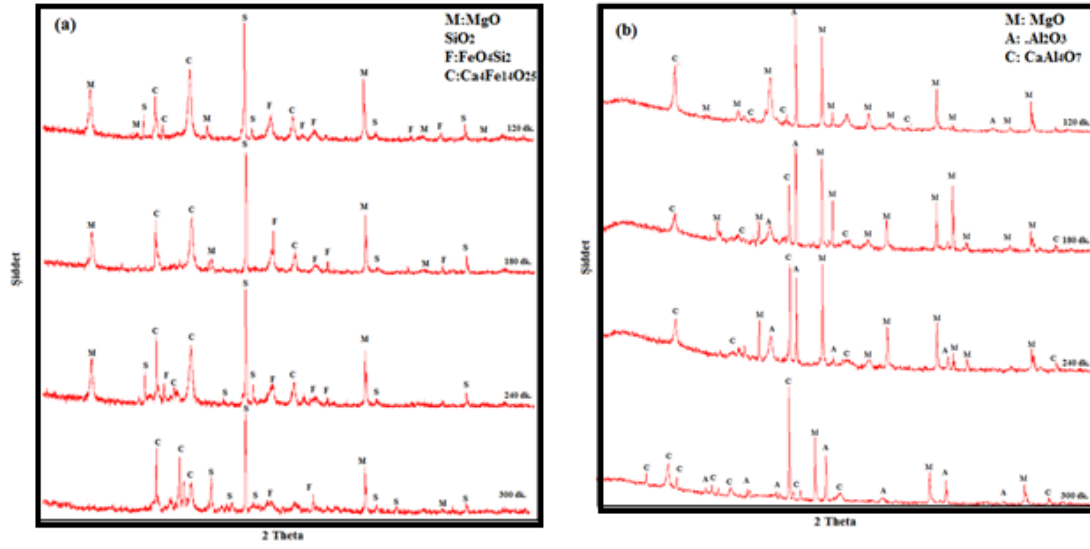
Şekil 7.1 : Kalıntıda bulunan magnezyum miktarı, değişen zaman ve indirgeyicilerle (Si, FeSi, Al) magnezyum verimi, redüktanlar FeSi (□, ■), Al (Δ, ▲) ve Si (○, ●), (%2.5 CaF₂ ilavesi, 1200°C 50 g, 1 litre, 1 mbar).

Çizelge 7.1 : Farklı redüktan ilaveleriyle yapılan kalsine dolomit redüksiyon deneyler sonucu elde edilen kalıntıların ağırlık değerleri ve kimyasal analiz sonuçları (1200°C, 1 mbar).

Sarj Bileşimi 20 (g)	Süre (dk)	Ağırlık (g)	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO
100 % Si	60	13,1	0,02	37,07	1,49	5,28	54,07
	120	12,9	0,02	38,06	1,28	4,65	54,07
	180	13,5	0,02	38,04	0,78	4,54	54,05
	240	13,4	0,17	36,03	1,43	4,35	55,03
	300	13,4	0,18	38,03	0,45	3,98	53,03
100 % Al	60	12,8	0,04	30,02	6,22	4,67	50,27
	120	13,0	0,03	30,01	5,20	4,32	50,74
	180	13,1	0,03	32,04	5,18	3,96	50,75
	240	12,9	0,02	35,02	4,99	3,57	51,10
	300	13,2	0,02	29,01	4,95	3,45	53,14
100 % FeSi	60	19,8	4,18	29,02	1,24	4,25	40,02
	120	19,9	4,70	29,01	0,16	3,92	41,22
	180	19,5	4,76	30,01	2,00	3,88	42,08
	240	19,4	4,86	29,01	0,99	3,50	42,11
	300	19,7	4,44	30,01	1,17	2,86	41,02

Magnezyum üretiminde FeSi redükleyicisi ilavesinin ve zamanın etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen kalıntının XRD grafikleri Şekil 7.2a'da, Al ilavesinin etkisinin incelendiği kalıntının XRD grafikleri Şekil 7.2b'de gösterilmiştir. Her iki grafikte de artan zamanla kalıntıdaki Mg miktarının düştüğü buna paralel olarak redükleyicinin oksit miktarının arttığı görülmektedir. Şekil 7.2a'da 120 dakikalık deney sonucu görülen 5 adet MgO piki, 300 dakikalık deney sonucunda 1 pike kadar azalmıştır. Şekil 7.2b'de 120 dakika sonunda 11 olan MgO piki 300 dakika sonunda 3 pike kadar düşmüştür. Şekil 7.2 Ekler kısmında ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Deney sonuçlarında ferrosilisyum indirgeyicisinin kullanıldığı deneylerde kalıntıdaki Mg miktarı 120 dakikalık deney için %3,92'ken, 300 dakika sonunda bu değer 2,86'ya azaldığı görülmektedir. Magnezyumu redüklemek için

aluminyum indirgeyicisinin kullanıldığı deneylerde ise kalıntıdaki Mg miktarı 120 dakikada %4,32'ken, 300 dakikalık deney sonucunda bu değer %3,45'e düşmüştür.

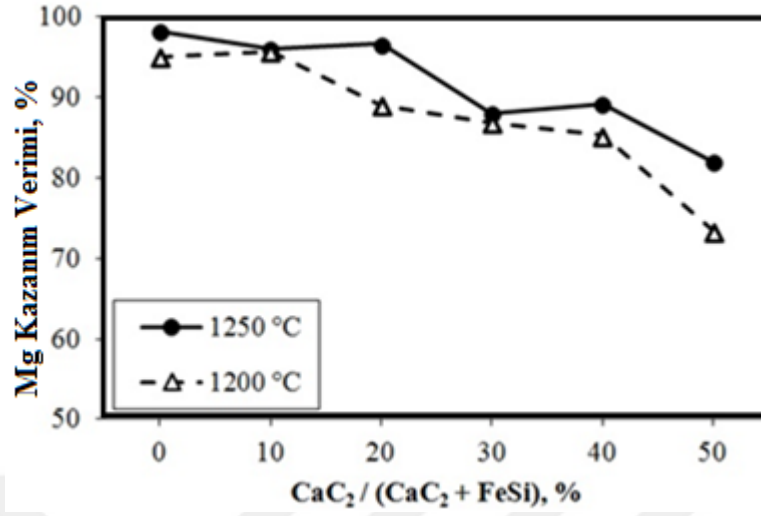


Şekil 7.2 : Kalıntı XRD analiz sonucu ((a) FeSi, (b) Al 1200°C, 1mbar, 120-180-240-300 dk.).

7.2 Farklı Stokiyometriklerde CaC₂ İlavesiyle Yapılan Mg Deney Sonuçları

Kalsine dolomitten magnezyum redüksiyonunun incelendiği deneylerin ikinci kısmında sarja CaC₂ ilavesinin değişiminin etkisi değişen sıcaklıklarda incelenmiştir. Bu deneylerde, stokiyometrik FeSi/CaC₂ oranı %100 FeSi -%0 CaC₂'den, %50 FeSi -%50 CaC₂'e gelecek şekilde değiştirilmiş ve her deneye % 2.5 oranında CaF₂ ilavesi yapılmıştır. Tüm deneyler 1200°C ve 1250°C gibi iki farklı reaksiyon sıcaklığında, 360 dakika süreyle, vakum atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.3 CaC₂ miktarı ve redüksiyon sıcaklığının değişiminin Mg verimi üzerindeki etkisini gösterirken, Şekil 7.4 redüksiyon sonucu oluşan kalıntıdaki Mg miktarını göstermektedir. Deneylerde sarja ilave edilen CaC₂ miktarındaki değişimin, 1250°C'de % 50 CaC₂ ilavesiyle Mg verimini hiç ilavenin yapılmadığı şartlardaki % 98'den, % 82'ye düşürdüğü görülmektedir. Deneyler sonucu oluşan kalıntının kimyasal analiz verileri ve deney şartları Çizelge 7.2'de verilmiştir. Çizelge 7.2'ye göre kalıntıdaki Mg miktarı, 1200°C'de FeSi redükleyicisiyle elde edilmiş olan %1,4'den, %50 stokiyometrik CaC₂ ilavesiyle %7,08'e yükselmiştir. Bu durum CaC₂ ilavesinin, Mg verimini düşürdüğünü göstermektedir ancak 1250°C'de stokiyometrik %20 CaC₂ ilavesiyle elde edilmiş olan kalıntıdaki %1,84'lük oranın, Mg verimini fazla etkilemediği görülmüştür. Bu sonuçlara göre redükleyici olarak

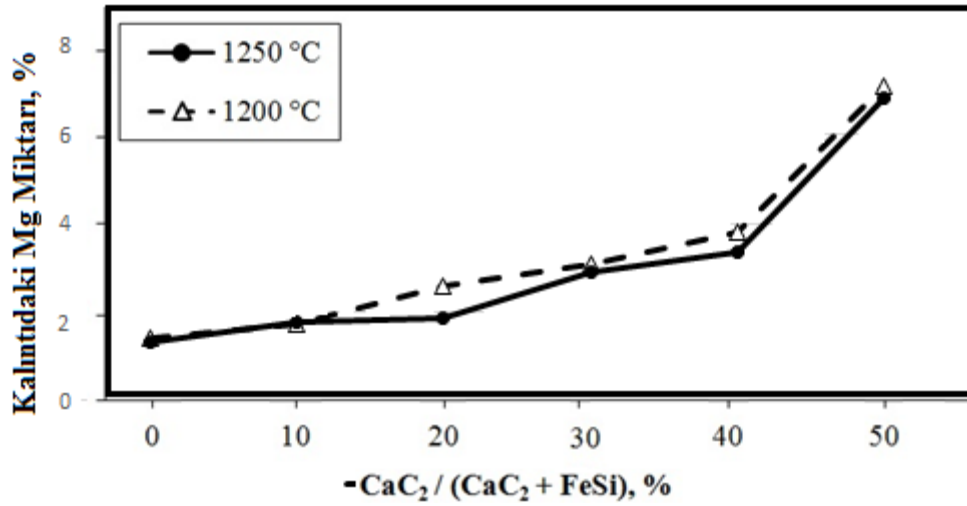
FeSi ile birlikte daha ekonomik değerdeki CaC₂'ün kullanımının, proses maliyetini düşürebileceği belirlenmiştir.



Şekil 7.3 : Değişen sıcaklıklarda CaC₂ ilavesinin Mg verimi üzerine etkisi (1200°C - 1250°C, % 2,5 CaF₂, 1 mbar ve 6 saat).

Çizelge 7.2 : Değişen sıcaklıklarda FeSi ve CaC₂ ilavesiyle yapılan deney kalıntılarının kimyasal analiz sonuçları (1200°C - 1250°C, 1 mbar, %2.5 CaF₂ ilavesi ve 6 saat).

Sarj Bileşimi	Sıcaklık, °C	Ağırlık, g	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂
100% FeSi-0% CaC ₂	1200	11.00	5.18	1.49	68.67	1.40	23.34
90% FeSi-10% CaC ₂		11.50	0.15	0.49	55.40	1.73	38.49
80% FeSi-20% CaC ₂		12.10	0.43	0.96	61.74	2.60	33.52
70% FeSi-30% CaC ₂		13.20	3.27	1.31	67.94	3.07	24.36
60% FeSi-40% CaC ₂		12.90	2.80	1.44	65.70	3.79	27.48
50% FeSi-50% CaC ₂		14.10	3.08	1.57	61.75	7.08	26.90
100% FeSi-0% CaC ₂	1250	6.60	6.21	2.38	73.45	1.33	16.12
90% FeSi-10% CaC ₂		10.50	0.29	0.71	61.97	1.78	35.07
80% FeSi-20% CaC ₂		13.00	0.88	1.45	66.75	1.84	28.68
70% FeSi-30% CaC ₂		12.50	6.72	0.67	50.15	2.90	39.09
60% FeSi-40% CaC ₂		14.00	2.16	1.07	63.75	3.34	29.53
50% FeSi-50% CaC ₂		13.20	0.49	0.89	60.12	6.81	27.66



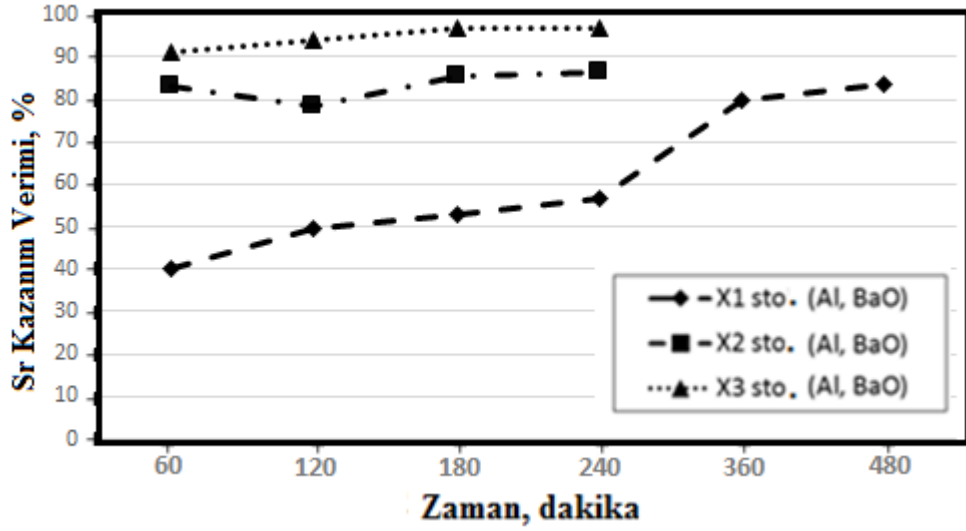
Şekil 7.4 : Değişen sıcaklıklarda CaC₂ ilavesinin redüksiyon sonucu oluşan kalıntıdaki Mg miktarı üzerine etkisi (1200°C - 1250°C, 1 mbar ve 6 saat).

7.3 Farklı Stokiyometrilere BaO İlavesiyle Yapılan Sr Deney Sonuçları

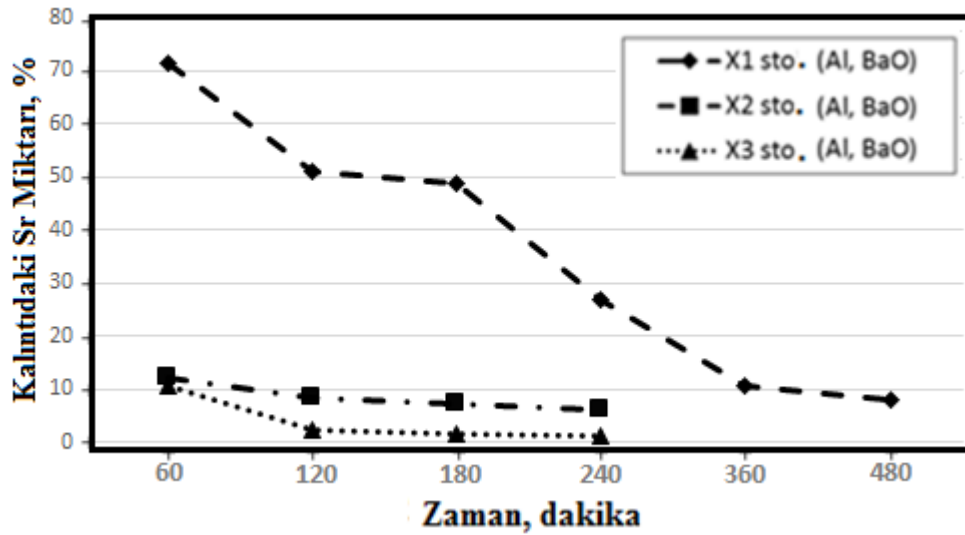
Magnezyum redüksiyon şartlarının incelenmesi ile ilgili deneyler tamamlanmasından sonra, SrO redüksiyonu ile ilgili deneyler yapılmıştır. Termodinamik incelemelerde ve deneysel çalışmalarda detaylarıyla açıklandığı üzere, aluminotermik redüksiyon sonucu oluşan alüminyumoksitin aktivitesini düşürmek ve SrO'nun daha uygun şartlarda redüklenmesine imkan vermek amacıyla yapıya BaO ilavesi yapılmıştır. Bunun neticesinde gaz fazda elde edilen Sr miktarı artmış ve daha yüksek verimlerde Sr eldesi amaçlanmıştır.

SrO ile ilgili redüksiyon deneylerinin ilk aşamasında BaO ilavesinin etkileri araştırılmıştır. BaO ilaveli deney setinde indirgeyici olarak alüminyum etkisinin yanısıra stokiyometrik oranının değişimi ve zaman etkisi araştırılmıştır. Al ve BaO'nun stokiyometrik oranının artması, stronsiyumun kazanımını arttırmıştır. %100 stokiyometrik karışımda, % 52,1'lik bir stronsiyum verimi elde edilirken, %300 stokiyometrik karışımda ise 4 saat sonunda % 96,89'luk bir verime ulaşılmıştır. BaO ilaveli deneylerde elde edilen verim miktarları Şekil 7.5'te sunulurken, kalıntıdaki Sr miktarı Şekil 7.6'da verilmiştir. Burada elde edilen sonuçlara göre artan zaman ve BaO-Al stokiyometrisiyle Sr verimi artmış, buna paralel olarak kalıntıdaki Sr miktarı azalmıştır. Stronsiyumoksitin alüminyum ile redüklendiği deneylerde, BaO ilavesinin Sr verimi üzerine etkileri incelenmiş ve %100 stokiyometrik ilavenin olduğu deneylerde düşük olan verim değerlerini, daha yüksek miktarlara taşıyabilmek için 6 ve 8 saatlik deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Şekil 7.5'de verilirken, kalıntıdaki

Sr miktarları Şekil 7.6’da verilmiştir. Çizelge 7.3, kalıntıda Sr, Al_2O_3 ve BaO miktarlarını göstermektedir. Redüksiyon süresinin uzatıldığı bu deneylerde Sr verimi 240 dakikalık deney sonucu elde edilen %52,1’lik değerden, 480 dakikalık deney sonunda %83,6’ya yükselmiştir, aynı deney şartlarında kalıntıda Sr miktarıysa %26,85’den %14,82’ye düşmüştür. Bu deneyler ait XRD grafikleri Şekil 7.9’da verilmiştir.



Şekil 7.5 : BaO ilavesinin Sr verimine etkisi (1 litre retort, 1250 °C, 1 mbar).



Şekil 7.6 : BaO ilavesiyle yapılan deneylerde kalıntıda Sr miktarı (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar).

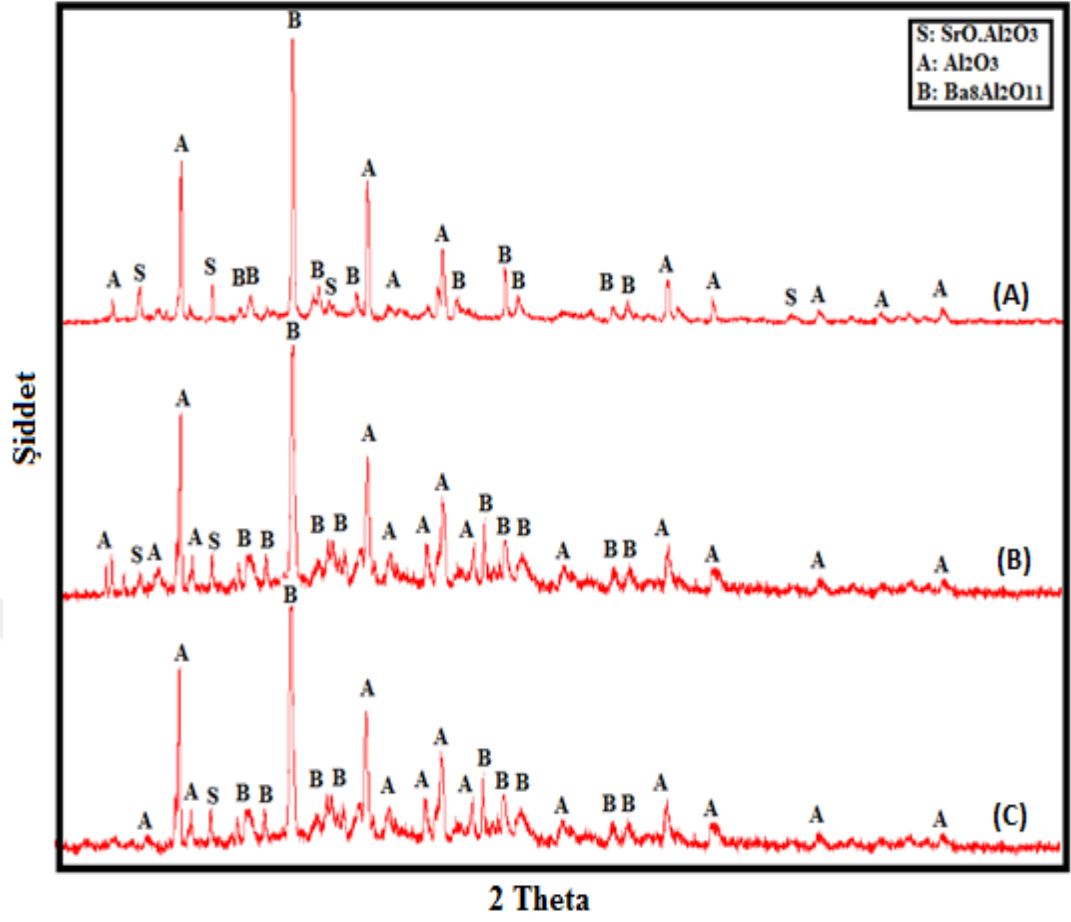
Baryum oksit ilavesiyle yapılan aluminotermik SrO redüksiyon deneyleri sonucu oluşan kalıntının kimyasal analiz sonuçları Çizelge 7.3’te verilmiştir. Deneyler sonucunda kalıntıda Sr miktarı incelendiğinde, alüminyum ve BaO stokiometrisi ve sürenin artışı ile, kalıntıda Sr miktarını düşüttüğü, buna paralel olarak redüksiyon

sonucu elde edilen stronsiyum kazanımının arttığı görülmüştür. Buna göre kalıntıda en düşük Sr miktarı %1,2 ile %300 stokiyometrik 240 dakikalık deneyde elde edilmiştir. Kalıntıda, en yüksek Sr miktarı ise 60 dakika süreyle yapılan deneyde %100 stokiyometrik BaO ve Al ilavesinin yapıldığı şartlarda %71,25'lik bir değer ile elde edilmiştir.

Çizelge 7.3 : BaO İlaveli SrO redüksiyon deney kalıntıları kimyasal analiz sonuçları (1 litre retort, 1250 °C, 1 mbar).

Sarj Bileşimi	Proses Süresi (dk)	% SrO	% Al ₂ O ₃	% BaO
%100 Stok. BaO-Al İlaveli	60	71,25	25,33	3,42
	120	51,11	26,17	22,72
	180	48,77	26,80	24,43
	240	26,85	42,41	30,76
	360	10,61	58,88	30,50
	480	7,82	60,64	31,40
%200 Stok. BaO-Al İlaveli	60	12,28	45,19	42,53
	120	8,46	46,13	45,41
	180	7,25	48,65	44,10
	240	6,21	49,62	44,17
%300 Stok. BaO-Al İlaveli	60	10,43	58,01	31,47
	120	2,16	46,65	51,19
	180	1,72	59,23	39,05
	240	1,21	60,02	38,77

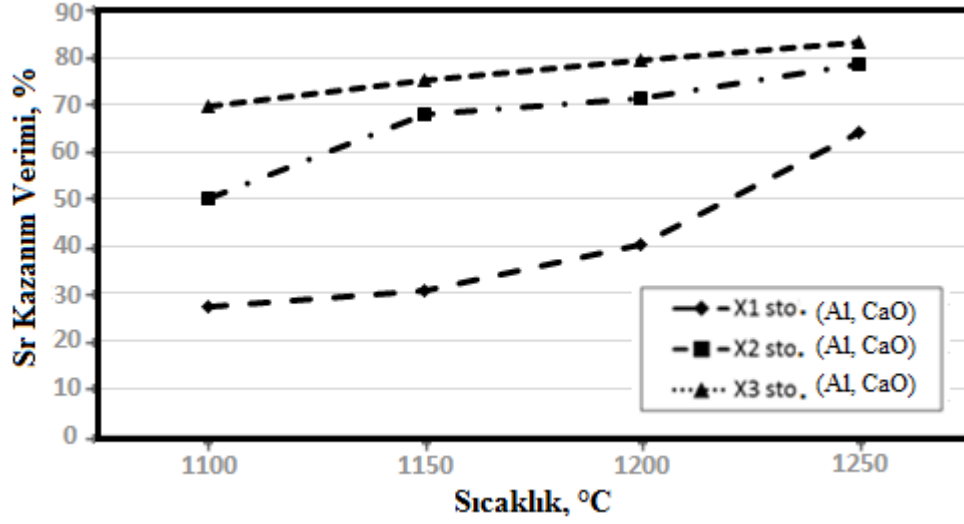
Şekil 7.7 incelendiğinde 4 saatlik deney sonucu elde edilen grafikte, 4 adet olan SrO.Al₂O₃ pik miktarı, 6 saat sonunda yapılan analiz sonucunda 2 pike düşmüştür. %100 stokiyometrik BaO ve Al ilavesiyle 8 saatte gerçekleştirilen deney sonucunda SrO.Al₂O₃ fazının büyük oranda giderildiği anlaşılmaktadır. Bu deneyin XRD grafiği incelendiğinde Ba₈Al₂O₁₁ fazındaki artış ile stronsiyuma bağlanan alüminyum miktarı düşmüş ve yalnızca 1 adet SrO.Al₂O₃ piki görülmüştür. Buna göre deney süresindeki artışın reaksiyonu daha efektif bir biçimde ilerlemesine izin verdiği görülmüştür.



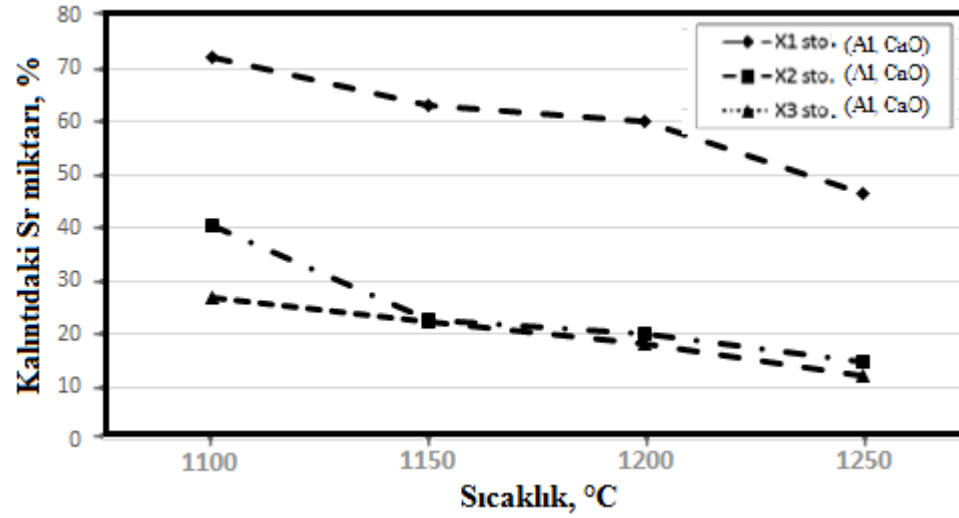
Şekil 7.7 : BaO ilavesiyle yapılan deneylerdeki kalıntının XRD analizi (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar, (A) 4 saat, (B) 6 saat, (C) 8 saat).

7.4 Farklı Stokiyometrilere CaO İlavesiyle Yapılan Sr Deney Sonuçları

Stronsiyumoksit redüksiyon deneylerinde, BaO ilavesine benzer olarak sarja CaO ilavesinin etkileri araştırılmıştır. CaO ilavesiyle yapılan deneylerde, 120 süreyle değişen sıcaklıkların, Sr kazanımı üzerine etkisi incelenmiştir. Artan sıcaklık ile, Sr verim değerleri %100 stokiyometrik Al.CaO bileşimde 1100°C’de elde edilen % 27,07’lik verim 1250°C’ye ulaşıldığında % 64,2’ye yükselmiştir. En yüksek Sr verimi % 83,43 ile %300 stokiyometrik 1250°C’de gerçekleştirilen deneyde tespit edilmiştir. Şekil 7.8, CaO ilavesinin, değişen sıcaklıklarda Sr verimi üzerindeki etkisini gösterirken, Şekil 7.9 kalıntıdaki stronsiyum miktarının değişimini göstermektedir. Deneyler 1 litrelik retortta 1 mbar vakum atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.8 : CaO ilavesinin Sr verimine etisi (1 litre retort, 120 dk., 1 mbar).



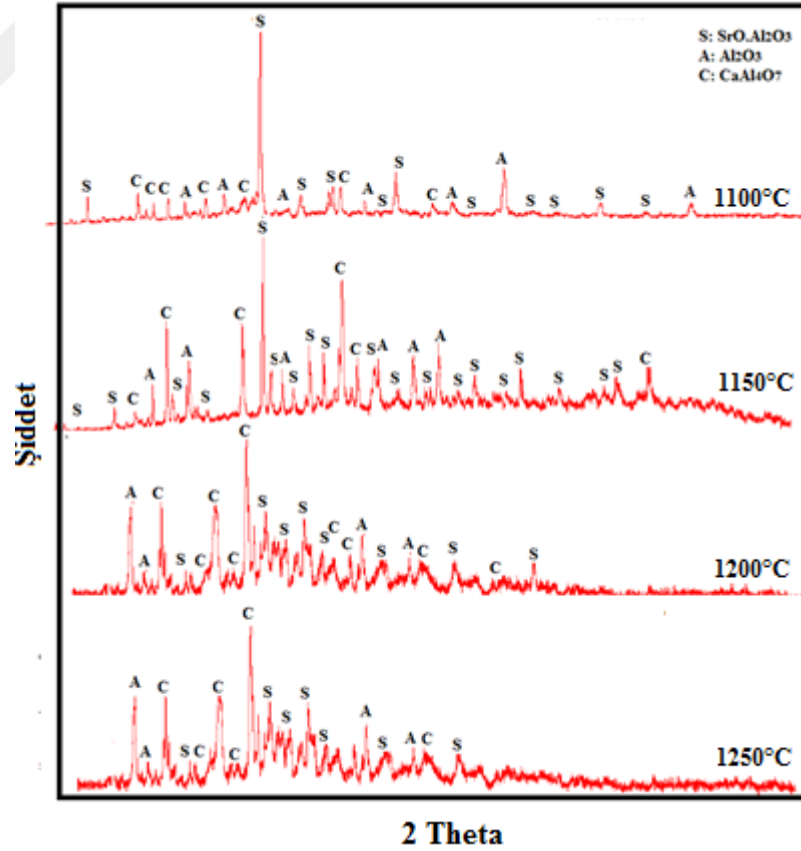
Şekil 7.9 : CaO ilavesiyle yapılan deneylerde kalıntıda Sr miktarı (1 litre retort, 120 dk., 1 mbar).

CaO ilavesiyle yapılan deneyler sonucu oluşan kalıntının kimyasal analiz sonuçları Çizelge 7.4'te verilmiştir. Kalıntıda Sr miktarı, sıcaklık artışıyla düşüş göstermiştir, en düşük Sr miktarı 1250°C'de %300 stokiyometrik karışımla yapılan deneyde %12,05 olarak ölçülmüştür.

Deneyler sonrasında elde edilen kalıntının XRD grafikleri Şekil 7.10'da verilmiştir. Burada %100 stokiyometrik CaO ilavesinin değişen sıcaklıklardaki elde edilen kalıntısının verileri incelenmiştir. Şekil 7.10 incelendiğinde, 1100°C'de yapılan deney sonunda kalıntıda yüksek oranda $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ piki görülmektedir, sıcaklık 1250°C'ye yükseldiğinde bu miktar düşmüştür.

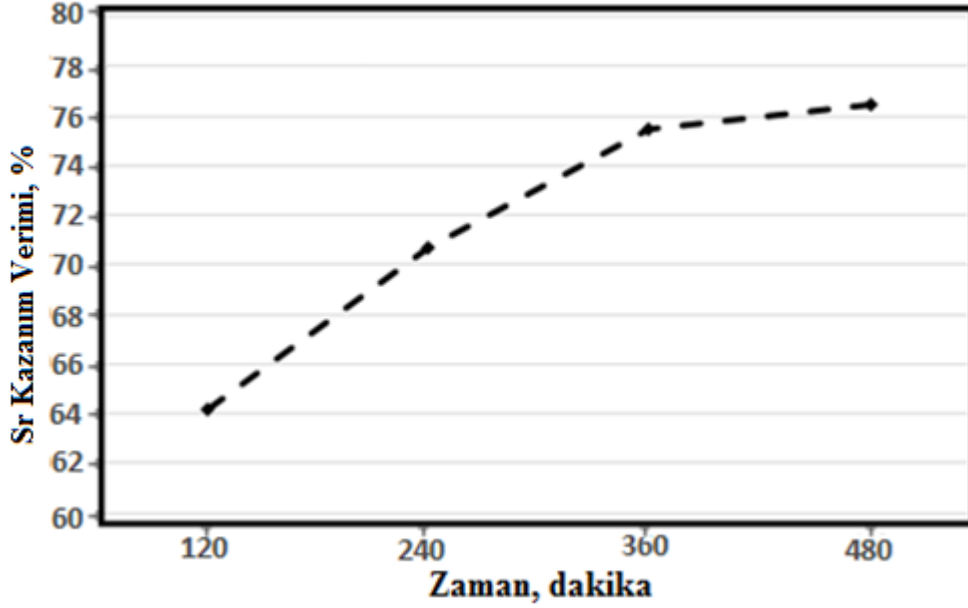
Çizelge 7.4 : CaO ilaveli SrO redüksiyon deney kalıntıları kimyasal analiz sonuçları (1 litre retort, 120 dk., 1 mbar).

Sarj Bileşimi	Proses Sıcaklığı (°C)	% SrO	% Al ₂ O ₃	% CaO
%100 Stok. CaO-Al İlaveli	1100	72,14	10,38	17,28
	1150	63,24	14,45	22,11
	1200	60,04	15,57	24,19
	1250	46,33	25,89	27,58
%200 Stok. CaO-Al İlaveli	1100	40,25	27,46	32,18
	1150	22,72	44,42	32,56
	1200	20,09	47,29	31,98
	1250	14,60	48,34	37,04
%300 Stok. CaO-Al İlaveli	1100	26,84	41,86	31,23
	1150	22,14	44,96	32,84
	1200	18,20	49,57	31,98
	1250	12,05	50,07	37,48

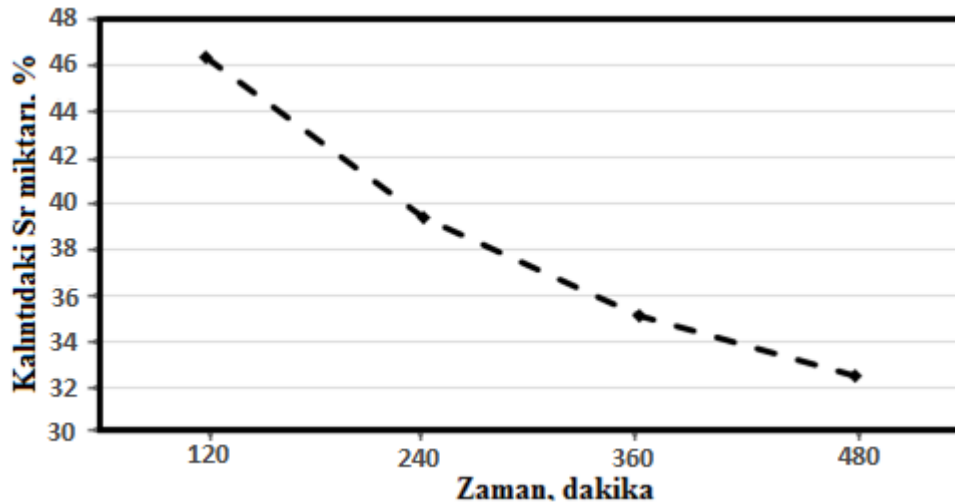


Şekil 7.10 : %100 CaO ilavesiyle yapılan deneylerdeki kalıntıdanın XRD grafiği (1 litre retort, 120 dk., 1 mbar).

Stronsiyumoksitin alüminyum ile redüklendiği deneylerde, BaO ilaveli deneylerde olduğu gibi, CaO ilaveli deneylerde de %100 stokiyometrik deney setinin Sr verimlerinin düşük kaldığı görülmüş ve verim değerlerini, daha yüksek miktarlara taşıyabilmek için 1250°C’de, 4, 6 ve 8 saatlik deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Şekil 7.11’de verilirken, kalıntıdaki Sr miktarları Şekil 7.12’de verilmiştir. Çizelge 7.5, kalıntıdaki Sr, Al₂O₃ ve BaO miktarlarını göstermektedir.



Şekil 7.11 : Zamanın etkisinin incelendiği, CaO ilavesiyle yapılan deneylerde Sr verimi (1 litre retort, 1250°C., 1 mbar.).



Şekil 7.12 : Zamanın etkisinin incelendiği, CaO ilavesiyle yapılan deneylerde kalıntıdaki Sr miktarı (1 litre retort, 1250°C., 1 mbar.).

Çizelge 7.5 : Zamanın etkisinin incelendiği CaO ilaveli SrO redüksiyon deney kalıntıları kimyasal analiz sonuçları (1 litre retort, 120 dk., 1 mbar).

Sarj Bileşimi	Proses Süresi (dk)	% SrO	% Al ₂ O ₃	% CaO
%100 Stok. CaO-Al İlaveli	120	46,33	25,89	27,58
	240	39,42	30,41	30,06
	360	35,14	32,23	32,54
	480	32,56	35,47	31,84

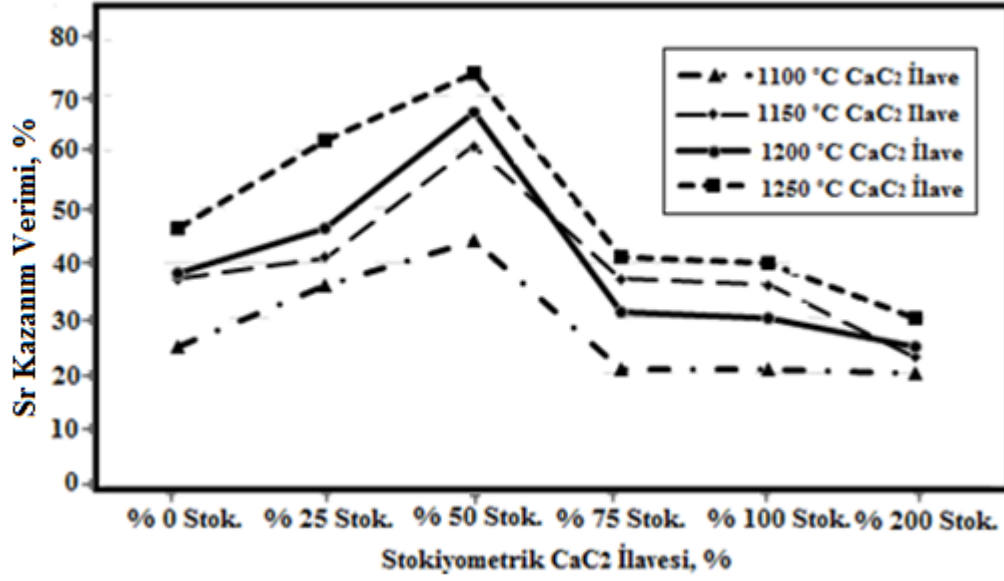
Proses süresinin etkilerinin incelendiği deneyler sonucunda 120 dakika sonunda 1250°C’de elde edilen %62,5’lik Sr verimi 480 dakika sonunda %76,6’ya yükselmiştir, buna paralel olarak kalıntıdaki Sr miktarı aynı deneyler için %46,33’ten %32,56’ya düşmüştür.

7.5 Farklı Stokiyometrilere CaC₂ İlavesiyle Yapılan Sr Deney Sonuçları

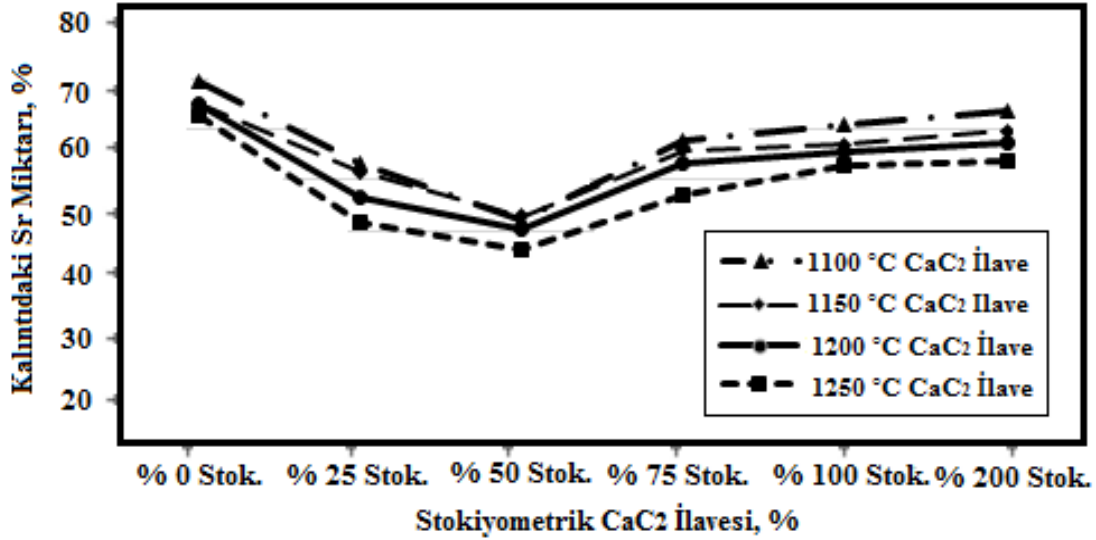
SrO redüksiyonu için yapılan deneylerin son aşamasında, reüdkleyici olarak Al kullanılmış, sarja ilave edilen CaC₂’ün etkileri araştırılmıştır. Bu deneylerde, redüksiyon süresi 240 dakika ile sabit tutulmuş, değişen sıcaklıklarda sarja, alüminyumun yanısıra artan stokiyometrik oranlarda CaC₂ ilavesi yapılmıştır. Sarja ilave edilen CaC₂ miktarı, SrO’i redükleyebilecek % 100 stokiyometrik alüminyum miktarının sırasıyla % 25, 50, 75, 100 ve 200’ü olacak şekilde hesaplanmış, bütün deneylerde alüminyum miktarı % 100 stokiyometrik olacak biçimde sabit tutulmuştur.

Şekil 7.13’ten görülebileceği gibi en yüksek Sr kazanımı % 74 ile, %50 stokiyometrik CaC₂ ilavesiyle, 1250°C’lik sıcaklıkta yapılan deneyde elde edilmiştir. CaC₂ ilavesi, SrO’i redükleyebilecek alüminyum miktarının % 50’si stokiyometrik oranda karışıma eklenene kadarki miktarlarda, Sr kazanım miktarı yükselmiş, sonraki % 75, % 100 ve % 200’lük stokiyometrik CaC₂ ilaveleriyle, deney verimlerini düşürmüştür. Bu deneyler ışığında, CaC₂ ilavesinin 1 molen sonra, SrAl₂O₄ fazının elemine edilmesi üzerinde herhangi bir olumlu etkisinin olmadığı görülmüştür. Şekil 7.14, kalıntıdaki Sr miktarını göstermektedir. Şekil 7.16 incelendiğinde, kalıntıdaki en düşük stronsiyum miktarının, % 50 stokiyometrik CaC₂ ilavesiyle 1250°C’de yapılan deneyde, % 36,29 olduğu belirlenmiştir. Deneylerde sıcaklığın etkisi

incelendiğinde Sr veriminin %50 stokiyometrik deneyler için, 1100°C’de elde edilen %44’ten, 1250°C’de %74’e yükseldiği görülmüştür.



Şekil 7.13 : Redükleyici olarak Al ve CaC₂ ilavesiyle yapılan deneylerde elde edilen Sr verimi (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).



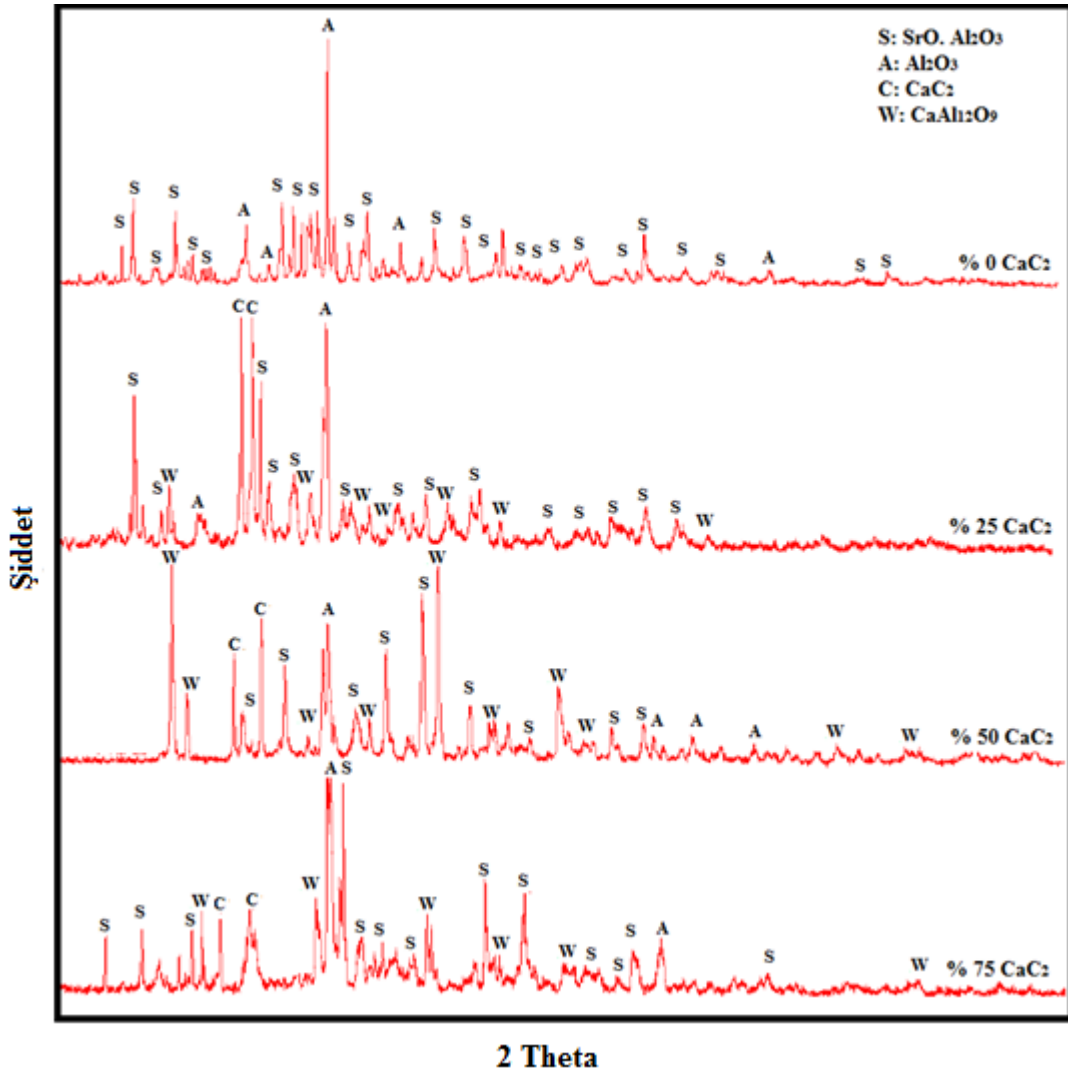
Şekil 7.14 : Redükleyici olarak Al ve CaC₂ ilavesiyle yapılan deneylerde kalıntıdaki Sr miktarı (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).

CaC₂ ilavesiyle yapılan deneyler sonucu oluşan kalıntının kimyasal analiz sonuçları Çizelge 7.6’da verilmiştir. Elde edilen değerlere göre en düşük Sr miktarı %36,29 ile %50 stokiyometrik 1250°C’de yapılan deneyde tespit edilmiştir. Kalıntıdaki Sr miktarı %50 stokiyometrik karışıma kadar bir düşüş göstermiş, sonrasında

yükselmiştir. Deneyler sonucu elde edilen kalıntıların XRD analizi Şekil 7.15'te verilmiştir.

Çizelge 7.6 : CaC₂ ilaveli SrO redüksiyon deney kalıntıları kimyasal analiz sonuçları (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).

Sarja CaC ₂ İlavesi % Stok.	Sıcaklık, (°C)	%SrO	%CaO	%Al ₂ O ₃
0	1100	69,50	0,00	28,85
25		53,24	15,01	30,33
50		41,98	18,92	36,80
75		58,01	10,00	31,05
100		61,10	10,83	29,90
200		63,60	10,65	23,17
0	1150	65,23	0,00	33,91
25		51,59	24,69	23,85
50		42,86	21,50	35,25
75		55,87	19,28	24,00
100		57,04	18,63	23,67
200		59,72	16,94	22,49
0	1200	64,85	0,00	35,51
25		46,51	30,88	22,30
50		40,35	23,03	36,00
75		53,53	19,99	25,40
100		55,57	22,62	22,28
200		57,56	19,92	21,74
0	1250	62,82	0,00	36,78
25		41,78	32,21	25,03
50		36,29	27,65	35,55
75		47,16	24,23	26,70
100		52,86	21,43	25,25
200		53,90	21,22	23,99

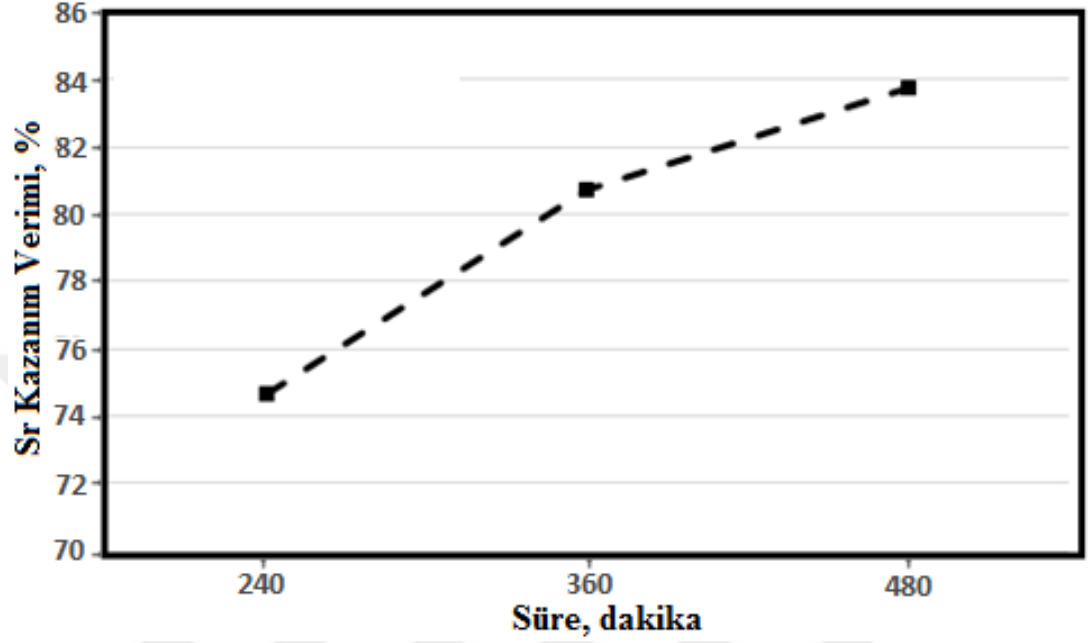


Şekil 7.15 : CaC_2 ilavesiyle yapılan deneylerdeki kalıntının XRD grafiği (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).

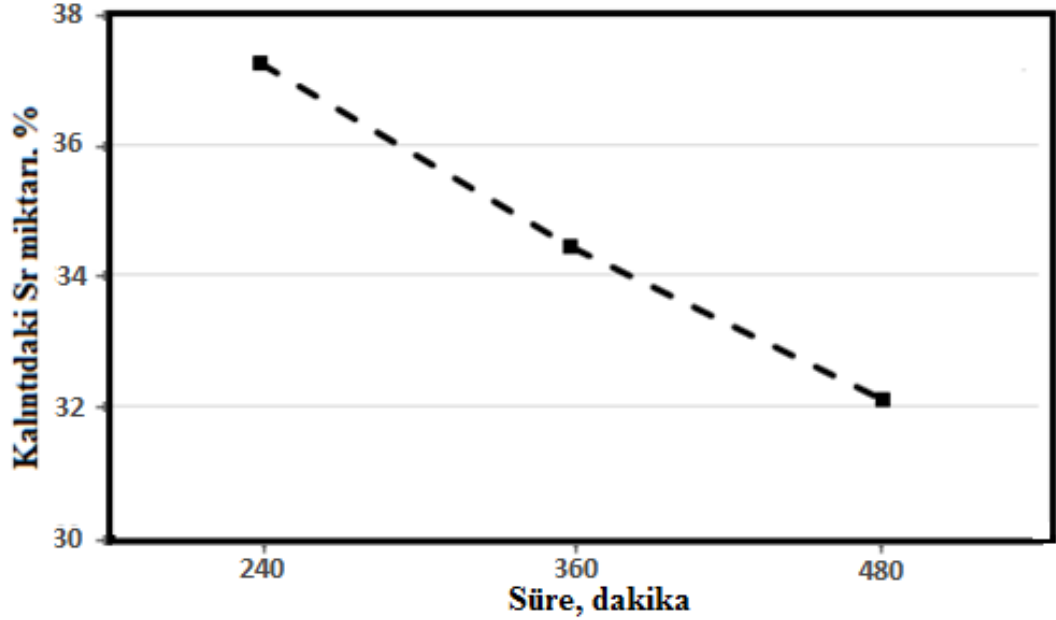
Deney kalıntılarının XRD analizleri incelendiğinde, CaC_2 ilavesiyle kalıntıdaki $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ miktarının, % 50 stokiyometrik CaC_2 ilaveli deneye kadar azaldığı sonrasında yükseldiği görülmektedir. Şekil 7.15'e göre W ile simgelenen $\text{CaAl}_{12}\text{O}_9$ fazının, stronsiyumoksiti redükleyebilecek % 100 stokiyometrik alüminyuma göre % 25 stokiyometrik CaC_2 ilavesiyle ortaya çıktığı, aynı şekilde hesaplanan % 50 stokiyometrik ilavede miktar ve şiddetini arttırdığı ancak, % 75'lik ilavede daha az oluştuğu belirlenmiştir.

CaC_2 ilavesiyle, stronsiyum oksit redüksiyon koşullarının incelendiği deneylerde en yüksek verim değeri 1250°C 'de, % 100 stokiyometrik alüminyum, % 50 stokiyometrik CaC_2 'nin olduğu şartlarda % 74'lük verim değeriyle elde edilmiştir. Bu değer baz alınarak zamanın etkisi incelenmiş ve bu deney seti sırasıyla 240, 360 ve 480 dakikalık zaman koşullarında tekrarlanmıştır. Buna göre Sr verimi 480

dakikalık deneyde % 84'e kadar yükselmiştir. Şekil 7.16 % 50 stokiyometrik CaC_2 ilavesiyle yapılan deneylerin Sr verimini göstermektedir, Şekil 7.17'da kalıntıda Sr miktarı verilmiştir. Deneyler sonucu elde edilen kalıntı analizi Çizelge 7.7'de gösterilmiştir. Buna göre kalıntıda Sr miktarı %37,26'dan, %32,01'e düşmüştür.



Şekil 7.16 : Al+ CaC_2 ilaveli deneylerde sürenin stronsiyum kazanım verimine etkisi (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar).



Şekil 7.17 : Al+ CaC_2 ilaveli deneylerde redüksiyon süresinin redüksiyon kalıntısındaki stronsiyum kaonsantresşine etkisi (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar).

Çizelge 7.7 : % 100 Al, %50 CaC₂ ilaveli SrO redüksiyon deney kalıntıları kimyasal analiz sonuçları (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar).

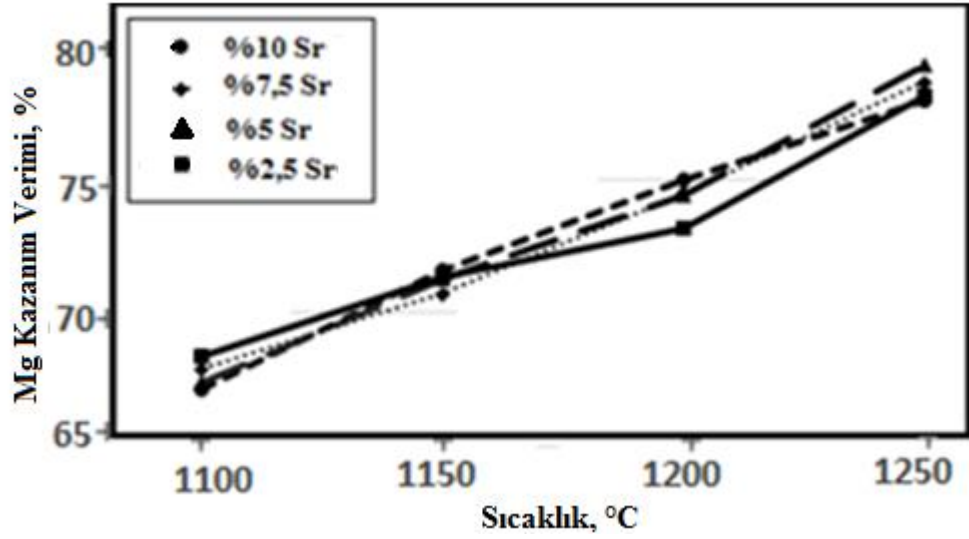
Sarja CaC₂ İlavesi % Stok.	Zaman, (dak.)	%SrO	%CaO	%Al₂O₃
50	240	37,26	30,46	32,27
	360	34,43	30,14	34,54
	480	32,01	31,10	36,79

7.6 Mg ve Sr'un birlikte redüksiyon koşullarına redükleyicinin etkisi

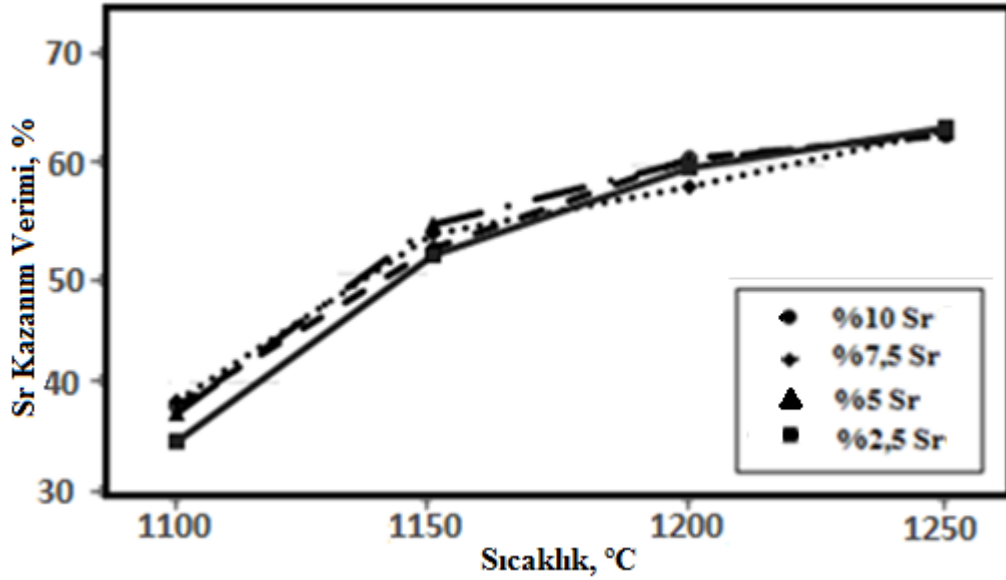
Hammadde olarak kalsine dolomitin kullanıldığı ve magnezyum redüksiyon koşullarının belirlendiği çalışma sonuçları ile hammadde olarak stronsiyumoksitin kullanıldığı ve stronsiyum redüksiyon koşullarının araştırıldığı deney sonuçlarında hareketle kalsine dolomit ve SrO'in birlikte sarjda bulunduğu şartlarda Mg ve Sr'un redüksiyon davranışları farklı redükleyici karışımları, farklı sıcaklık ve farklı süreler için incelenmiştir.

Bu deneylerde kalsine dolomitteki MgO'i redüklemek için stokiyometrik oranda gerekli FeSi, SrO'i redüklemek içinde yine stokiyometrik oranda gerekli miktarda alüminyum kullanılmıştır.

1 litre hacmindeki retortta 4 saat süreyle yapılan redüksiyon deneylerinde deney sıcaklığının Mg kazanım verimine etkisi Şekil 2.18'de verilirken, Sr kazanım verimine etkisi Şekil 2.19'da gösterilmiştir. Her iki metal için en yüksek kazanım verimleri 1250°C'de elde edilmiştir. Başlangıç hammadesine SrO ilavesi, Mg kazanım verimlerini olumsuz etkilemiştir. Ancak SrO ilavesini miktarının Mg kazanım verimi üzerine olumlu ya da olumsuz bir etkisinin olmadığı deneyler sonucunda görülmüştür. 1250°C'de % 2,5'luk SrO ilavesiyle yapılan deneyde elde edilen % 78,2'lik Mg kazanım verimi % 10'luk ilave neticesinde % 78 olarak belirlenmiştir. Bu deney grubunda SrO ilavesinin etkisinin yanı sıra sıcaklık değişiminin Mg ve Sr kazanım verimlerine etkisi incelenmiştir. Şekil 7.18 incelendiğinde 1100°C sıcaklığında % 2,5 SrO ilavesiyle yapılan deneyde % 68,4'lük Mg kazanım verimi elde edilirken, 1250°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyde bu değer % 78,2'ye yükselmiştir, aynı deneylerdeki stronsiyum kazanım verimleri % 34,5'ten, % 63,5'e kadar yükselmiştir.

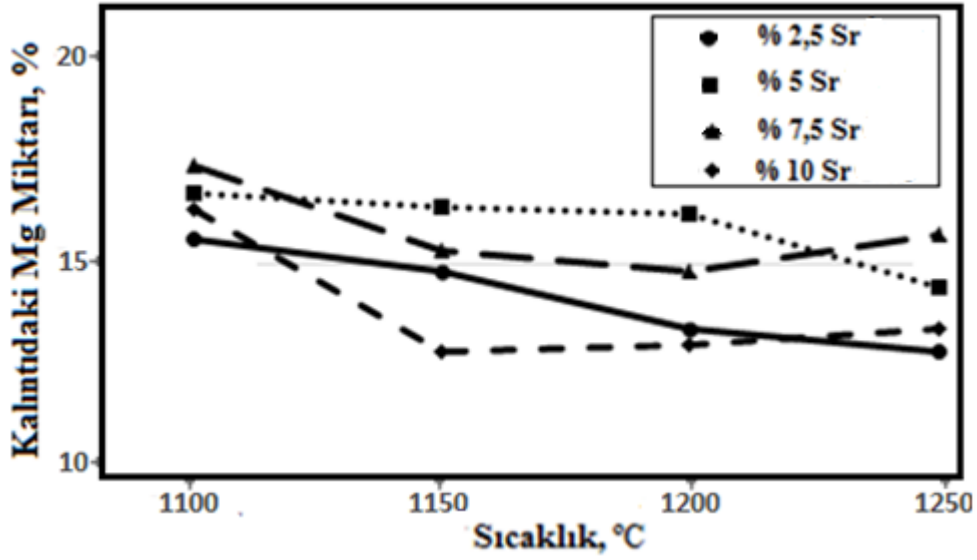


Şekil 7.18 : Mg-Sr'un birlikte redüksiyonunda, Mg kazanım verimine SrO ilavesinin ve sıcaklığın etkisi (Redükleyici FeSi+Al, 1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).

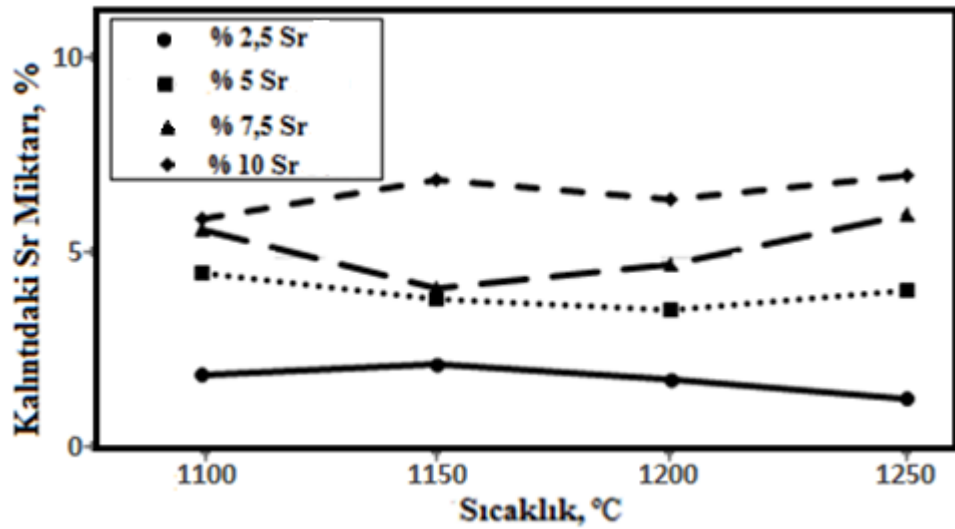


Şekil 7.19 : Mg-Sr birlikte redüksiyonunda Sr kazanım verimine sarfdaki SrO ilavesinin ve sıcaklığın etkisi, (FeSi+Al, 1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).

Magnezyum ve stronsiyumun birlikte indirgenme koşullarının incelendiği deneyler sonucunda, kalıntıda Mg miktarı değişimi Şekil 7.20'de verilmiştir. Bu verilere göre kalıntıda en düşük Mg miktarı, %2,5 stronsiyum ilavesiyle gerçekleştirilen 1250°C'lik deneyde, %12,8'lik değerle elde edilmiştir. Aynı deney setindeki Sr'un kalıntıda değerleri Şekil 7.23'te verilmiştir. Şekil 7.21'e göre kalıntıda en düşük Sr miktarı, % 1,3 ile, % 2,5 stronsiyum ilaveli 1250°C'de yapılan deneyde elde edilmiştir.



Şekil 7.20 : Mg ve Sr'un birlikte,redüksiyonunda redüksiyon artığı kalıntıda Mg konsantrasyonuna sıcaklık ve SrO ilave miktarının etkisi (redüktan FeSi+Al, 1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).



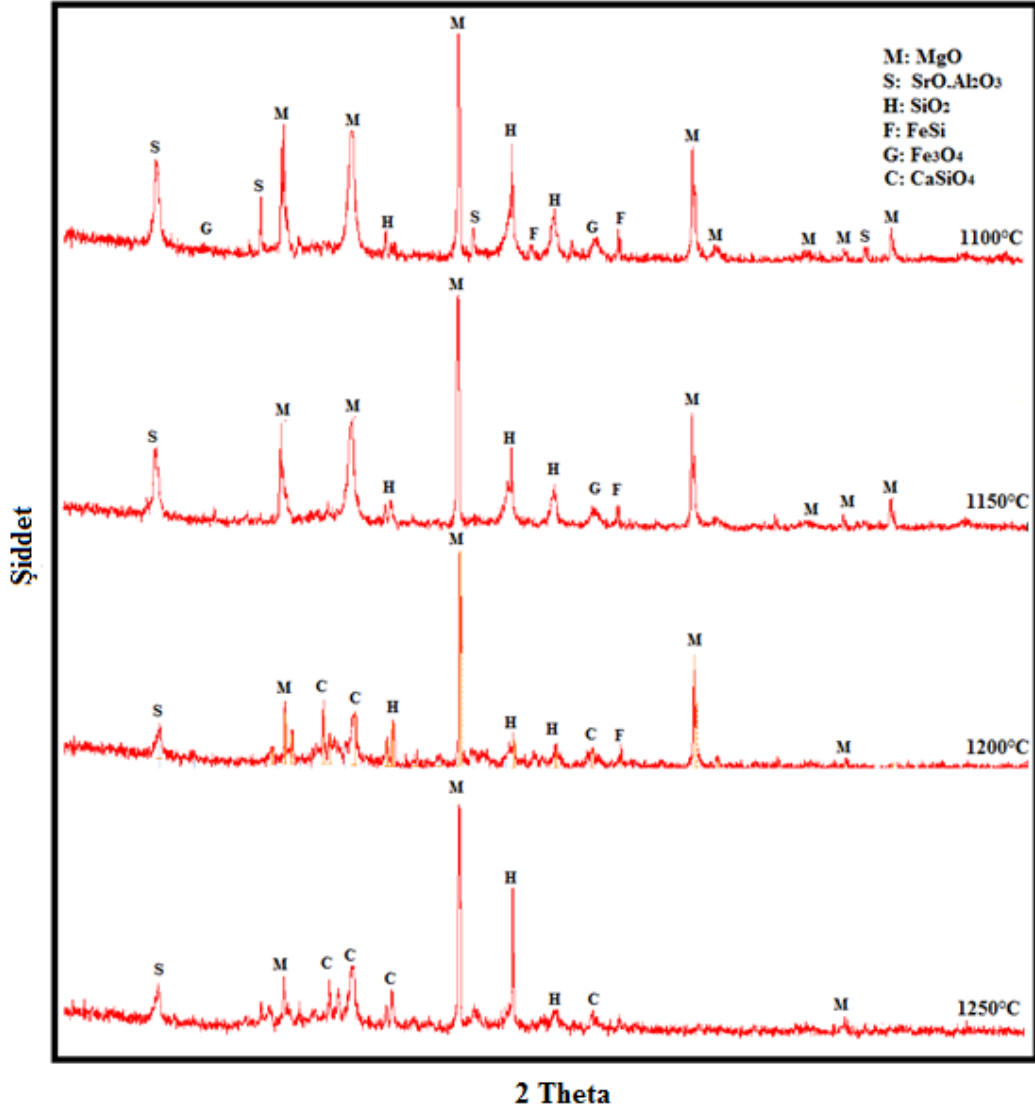
Şekil 7.21 : Mg ve Sr'un birlikte redüksiyonunda redüksiyon artığı kalıntıda Sr konsantrasyonuna sıcaklık ve SrO ilave miktarının etkisi (redüktan FeSi+Al, 1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).

Mg ve Sr'un birlikte redüksiyon koşullarını incelemek için yapılan deneyler sonucu oluşan kalıntının kimyasal analiz sonuçları Çizelge 7.8'de verilmiştir. Elde edilen değerlere göre kalıntılardaki en düşük Mg ve Sr miktarı ağırlıkça %2,5 Sr ilavesiyle, 1250°C'de yapılan deneyde elde edilmiştir ve sırasıyla % 12,8 ve % 1,3'tür. Deneyler sonunda redüksiyon artığı kalıntılara ait XRD inceleme sonuçları Şekil 7.22'de verilmiştir. Şekil 7.22'de görüldüğü gibi artan sıcaklık ile oluşan fazlar M ile simgelenen MgO'dan, H ile simgelenen SiO₂'ye dönüşmüştür. Bu verilere göre artan

sıcaklıkla silisyumun MgO’i redükleme miktarının arttığı ve daha fazla MgO’in redüklendiği belirlenmiştir. Diğer taraftan artan sıcaklık ile Şekil 7.22’de S ile simgelenen stronsiyum alüminat fazındaki azalma, SrO’in daha yüksek oranda redüklendiği göstermektedir. XRD grafiklerinde F ile simgelenen FeSi fazının miktarı 1100°C’den daha yüksek sıcaklıklarda düşüş göstermiş ve 1250°C’lik sıcaklıkta tamamen silinmiştir, bu durum 1100°C’de bir miktar reaksiyona girmeyen F fazı olduğunu ancak, 1250°C’nin sonunda bütün F fazlarının indirgeyici olarak reaksiyona girdiği göstermektedir.

Çizelge 7.8 : Mg ve Sr’un birlikte redüksiyonunda elde edilen redüksiyon artışı kalıntının kimyasal analiz sonucu (redükten FeSi+Al, 1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).

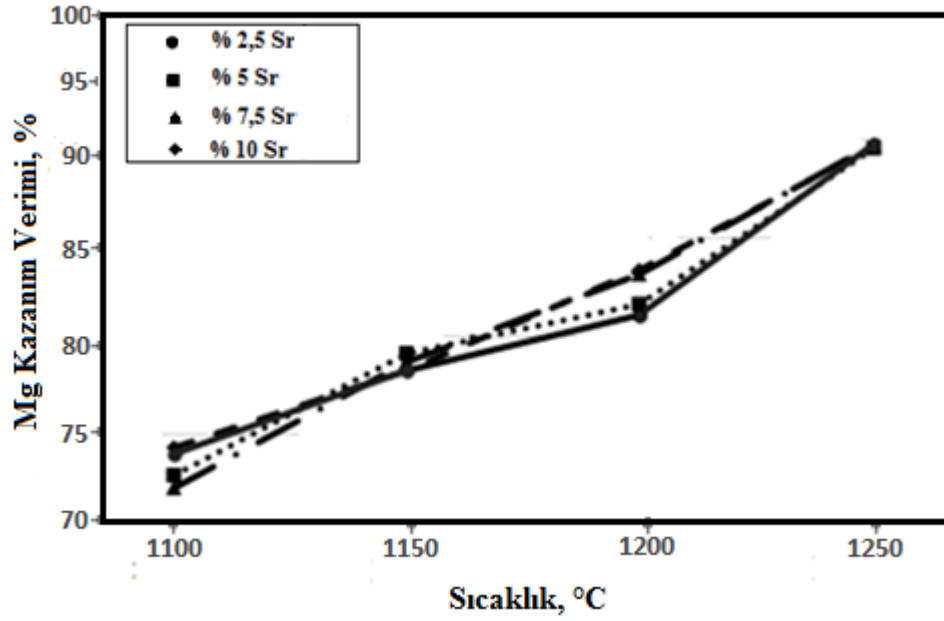
Sarj Bileşimi %, Sr İlave	Sıcaklık, °C	MgO	SrO	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
10	1250	13,4	7,1	7,5	30,5	1,5	39,6
7,5		15,7	6,1	8,0	28,7	1,5	41,5
5		14,4	4,1	7,1	32,0	0,5	40,6
2,5		12,8	1,3	6,9	28,2	1,4	48,3
10	1200	13,0	6,5	9,0	25,1	1,9	43,7
7,5		14,8	4,8	7,7	27,9	3,4	41,2
5		16,2	3,6	9,8	29,1	1,2	39,5
2,5		13,4	1,8	8,5	29,3	1,4	45,3
10	1150	12,8	7,0	9,6	30,7	2,0	34,4
7,5		15,3	4,2	5,0	35,4	1,6	36,2
5		16,4	3,9	6,7	23,8	3,1	45,9
2,5		14,8	2,2	10,6	19,3	0,9	52,6
10	1100	16,3	6,0	5,8	21,4	2,0	48,1
7,5		17,4	5,7	5,1	21,2	3,8	46,4
5		16,7	4,6	5,2	21,2	3,8	47,1
2,5		15,6	1,9	9,4	21,2	0,8	51,1



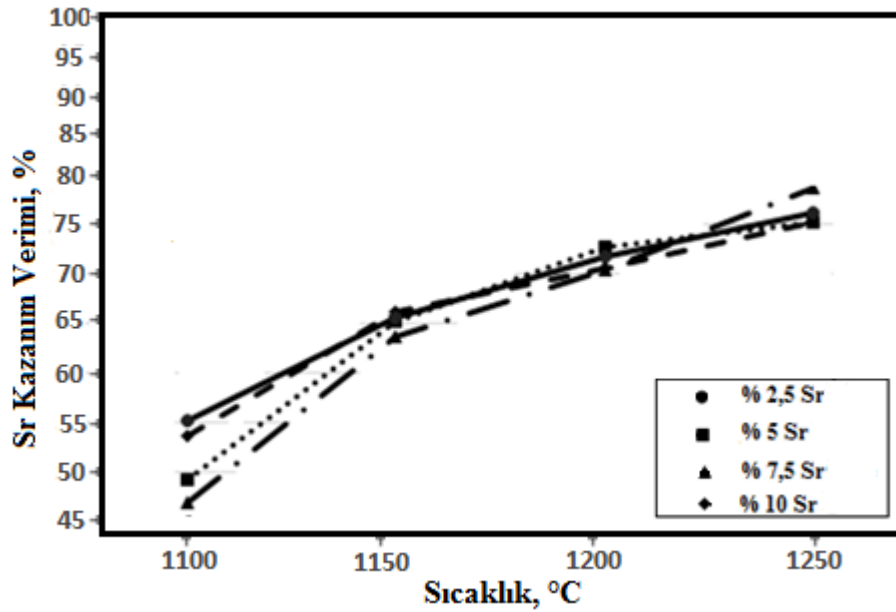
Şekil 7.22 : Mg-Sr birlikte redüklendiği deneylerdeki kalıntıların farklı sıcaklıklar için XRD sonuçları (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar, %10 stok. Sr ilave).

7.7 Farklı Ağırlıklarda %Sr ve Al İlavesiyle Yapılan Mg-Sr Deney Sonuçları

Magnezyum ve stronsiyumun birlikte redüksiyon koşullarının incelendiği deneylerin ikinci aşamada her iki reaktan sadece Al ile redüklenerek metal kazanım verimleri incelenmiştir. İndirgeyici olarak sadece alüminyumun kullanıldığı deney sonuçları magnezyum kazanım verimleri için Şekil 7.23'te, stronsiyum kazanım verimleri için Şekil 7.24'de verilmiştir. Bu deney setinde en yüksek Mg verimi 1250°C'de, % 2,5'lik Sr ilavesinin olduğu deneyde, % 89,8'lik değerle elde edilirken, en yüksek Sr verimi % 7,5 ilavenin yapıldığı deneyde, % 78,6 olarak ölçülmüştür.

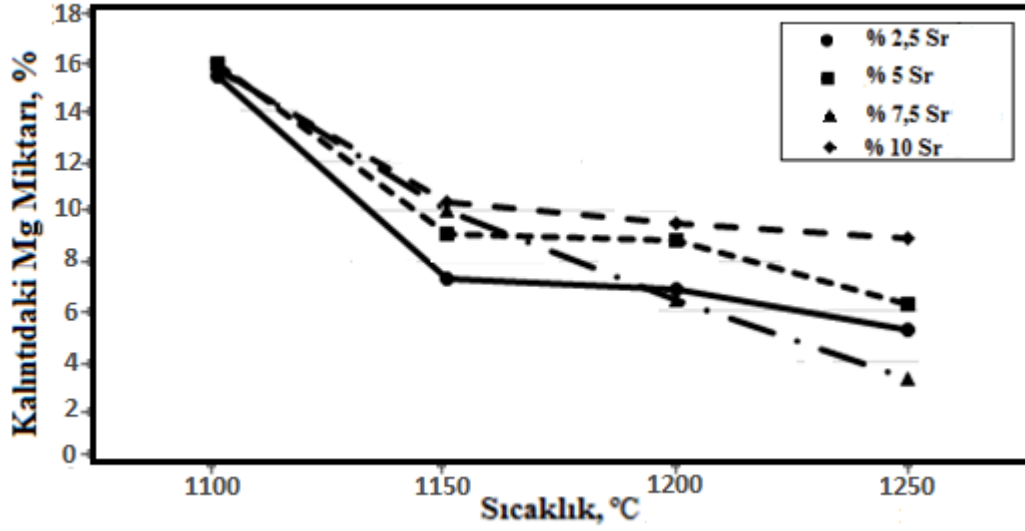


Şekil 7.23 : Mg-Sr'un birlikte, Al ile redüksiyonunun yapıldığı deneylerde Mg verimi (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).

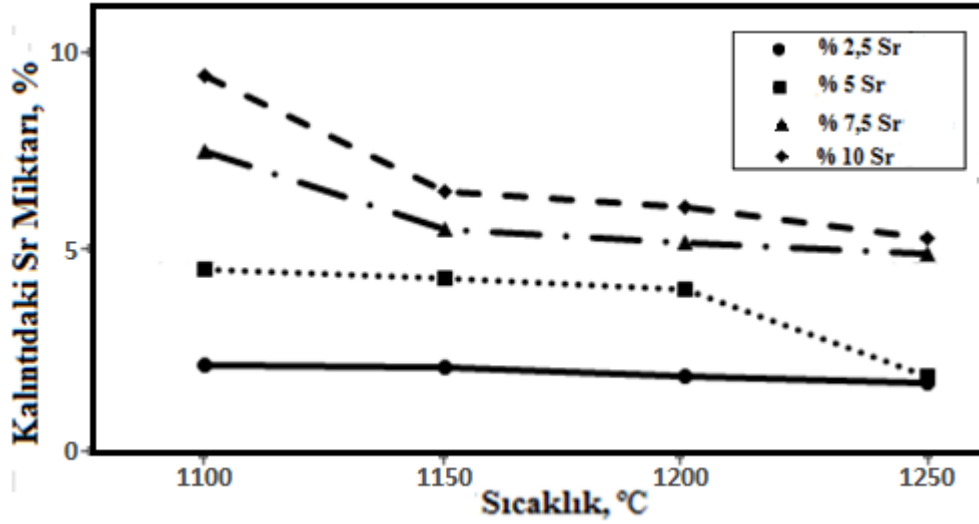


Şekil 7.24 : Mg-Sr'un birlikte, Al ile redüksiyonunun yapıldığı deneylerde Sr verimi (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).

Aluminyumla redüksiyonun yapıldığı deneyler sonucu oluşan kalıntının Mg miktarı Şekil 7.25'te verilirken, Sr'un miktarı Şekil 7.26'da verilmiştir. Bu veriler ışığında kalıntı üzerindeki en düşük Mg miktarı, 1250°C'de % 7,5 Sr ilavesinin yapıldığı deneyde, % 3,4 olarak belirlenirken, bu değer Sr için % 2,5'luk ilavenin yapıldığı deneyde % 1,9 olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.25 : Mg-Sr birlikte, Al ile redüksiyonunun yapıldığı deneylerde kalıntıdaki Mg oranı (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).



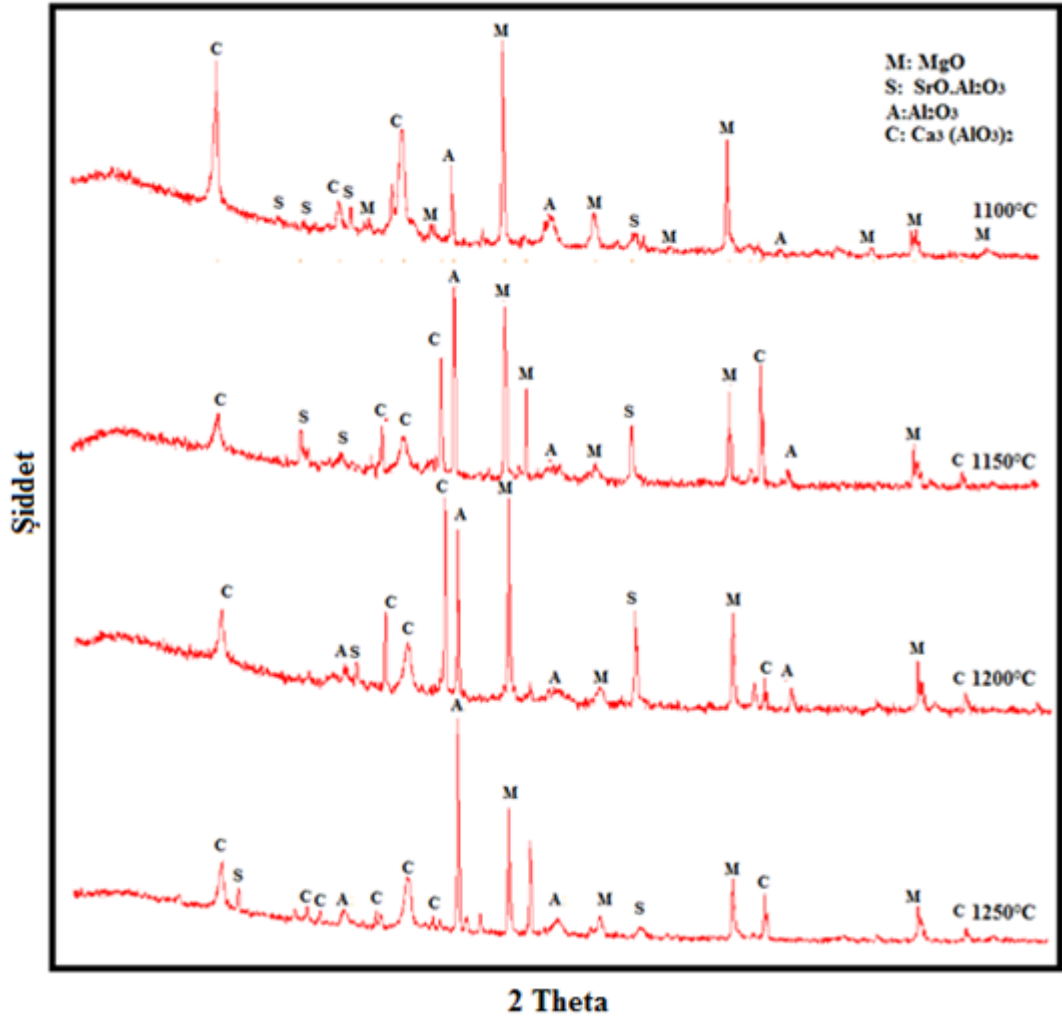
Şekil 7.26 : Mg-Sr birlikte, Al ile redüksiyonunun yapıldığı deneylerde kalıntıdaki Sr oranı (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).

Mg ve Sr'un birlikte, Al ile indirgenme koşullarını incelemek için yapılan deneyler sonucu oluşan kalıntının kimyasal analiz sonuçları Çizelge 7.9'da verilmiştir. Elde edilen değerlere göre en düşük Mg ve Sr miktarı ağırlıkça % 2,5 Sr ilavesiyle, 1250 °C'de elde edilmiştir. Bu deneyde magnezyum miktarı % 5,3 olarak ölçülürken, stronsiyum değeri % 1,9 olarak belirlenmiştir.

Bu deney şartlarındaki kalıntının XRD grafiği Şekil 7.27'de verilmiştir, Şekil 7.27'ye göre 1100°C'den, 1250°C'ye değişen sıcaklık artışıyla kalıntıdaki Mg miktarının düştüğü, redükleyici olarak kullanılan alüminyumun oksit miktarının yükseldiği

görülmektedir. Aynı grafikte 1100°C'deki S ile simgelenen $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ fazı miktarının sıcaklık yükseldikçe azaldığı görülmektedir.

Buna paralel olarak C ile simgelenen $\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$ miktarının sıcaklık arttıkça arttığı belirlenmiştir. SrO redüksiyonuyla ilgili yapılmış olan termodinamik incelemelerde SrO'nun alüminyum ile redüksiyonu sonucu ortaya çıkan stronsiyumalüminat fazının metal kazanım verimi üzerinde olumsuz bir etkisinin olduğu görülmüştür. Kalıntıda kalan Sr'u alüminyumlu fazdan ayırabilmek için karışıma BaO, CaO ve CaC_2 ilaveleri yapılmıştır. Kalsine dolomitin yapısında bulunan CaO yapısı, ilave yapmadan reaksiyonun CaO ilaveli şartlarda olduğu gibi gerçekleşmesini sağlamıştır. Şekil 2.27 incelendiğinde kalsiyumoksitin, 1100°C'den sonraki sıcaklıklarda alüminyumoksitle bileşik oluşturarak, Sr'un kalıntıda kalmayıp metale geçmesine katkı verdiği görülmüştür.



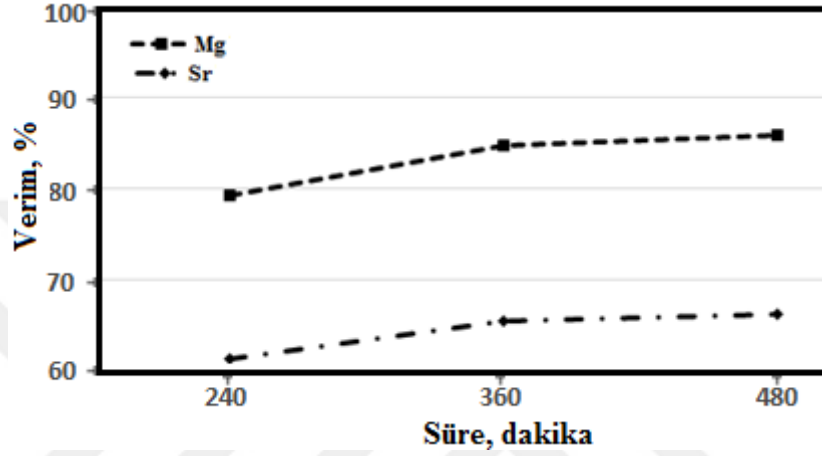
Şekil 7.27 : Mg ve Sr oksitlerin birlikte, Al ile redüksiyonunun yapıldığı deneylerdeki kalıntının XRD grafikleri (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar, %10 stok. Sr ilave).

Çizelge 7.9 : Mg ve Sr oksitten, Al ile redüksiyonun yapıldığı deneylerde kalıntıların kimyasal analiz sonuçları (1 litre retort, 240 dk., 1 mbar).

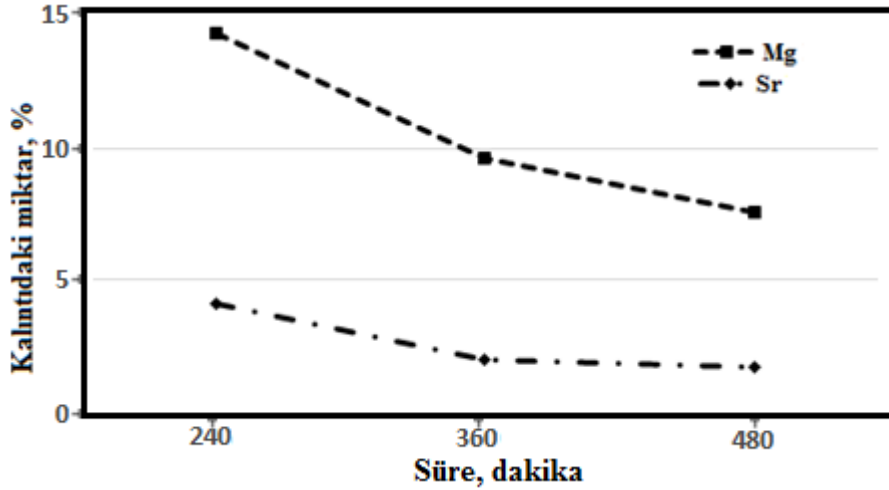
Sarj Bileşimi %, Sr İlave	Sıcaklık, °C	MgO	SrO	Al ₂ O ₃	CaO
10	1250	8,9	5,6	31,5	53,3
7,5		3,3	5,2	32,5	58,5
5		6,3	2,1	34,5	57,1
2,5		5,3	1,9	33,4	59,3
10	1200	9,5	6,4	31,9	51,7
7,5		6,5	5,5	33,4	54,2
5		8,8	4,3	34,2	52,5
2,5		6,9	2,1	34,4	56,3
10	1150	10	6,8	31,1	51,4
7,5		10	5,8	31,6	52,2
5		9,1	4,6	32,1	53,9
2,5		7,3	2,3	33,9	56,3
10	1100	15,6	9,7	26,4	48,1
7,5		15,7	7,8	29,8	46,4
5		15,9	4,8	29,8	49,1
2,5		15,4	2,4	30,8	51,1

Magnezyum ve stronsiyumun birarada olduğu koşullardaki redüksiyon şartları incelendikten sonra, Mg ve Sr verimlerini geliştirmek için % 5 Sr ilaveli deney şartlarında, hem FeSi, hem de Al redüktanlarıyla, 360 ve 480 dakikalık sürelerde 1250°C’de deneyler gerçekleştirilmiştir. % 5’lik Sr ilaveli karışımın tercih edilmesinin sebebi, en yüksek Mg kazanım veriminin, % 79,3’lük değerle bu noktada elde edilmiş olmasıdır. Karışımındaki dolomiti redüklemek için FeSi’in, SrO redüklemek için Al’un kullanıldığı 360 ve 480 dakikalık deneylerde elde edilen Mg ve Sr verimleri Şekil 7.25’te verilmiştir. Bu grafiklerdeki sonuçlar, 240 dakikalık sonucu elde edilmiş olan verilerle kıyaslanmıştır. Şekil 7.28’e göre 4 saat sonunda

ulaşılan % 79,3'lük Mg kazanım verimi, 6 saat sonunda % 84,5'e yükselirken, 8 saat sonunda ise %85,8'e yükselmiştir. Aynı şartlardaki Sr verimide % 61,25'ten, % 65,8'e ve % 66,30'a yükselmiştir. Kalıntıdaki Mg ve Sr miktarları Şekil 7.29'da gösterilmiştir. Şekil 7.29'a göre kalıntıdaki Mg miktarı 4 saat sonundaki %14,4'ten, 8 saat sonunda %7,57'ye gerilerken, aynı koşullardaki Sr miktarı %4,1'den, %2,7'ye kadar azalmıştır. Deneyler sonrası elde edilen kalıntının kimyasal analiz sonuçları Çizelge 7.10'da verilmiştir.



Şekil 7.28 : Kalsine dolomit ve % 5 Sr ilaveli karışımın, FeSi ve Al ile redüksiyonunun yapıldığı deneylerdeki Mg ve Sr kazanım verimine sürenin etkisi (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar).

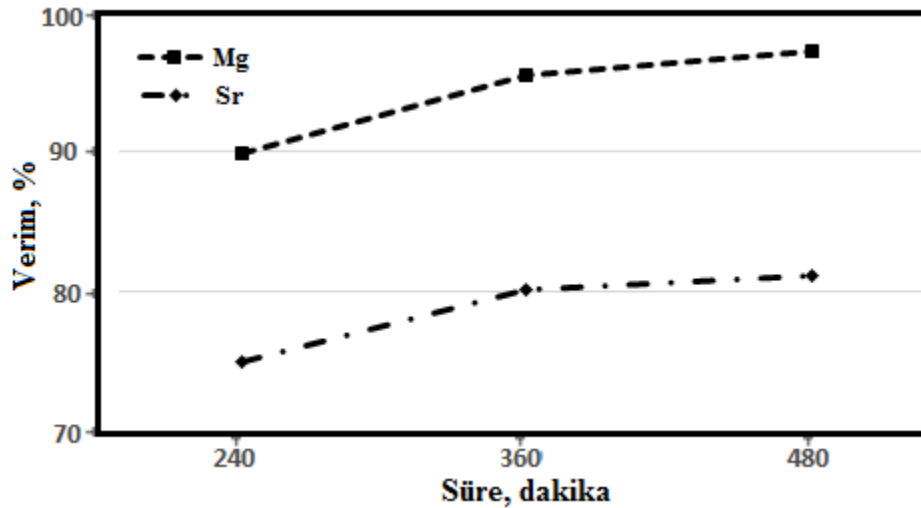


Şekil 7.29 : Kalsine dolomit ve % 5 Sr ilaveli karışımın, FeSi ve Al ile redüksiyonunun yapıldığı deneylerde kalıntıda Mg ve Sr miktarına sürenin etkisi (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar).

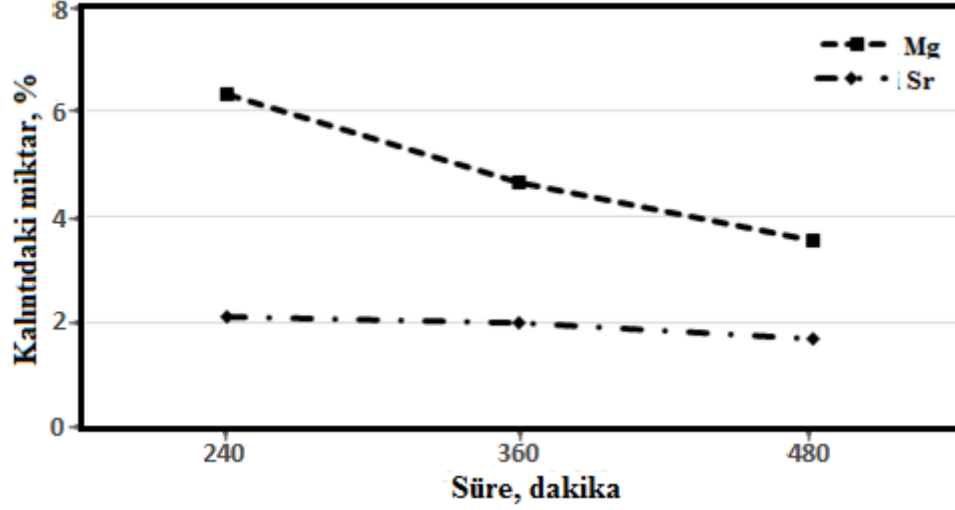
Çizelge 7.10 : Kalsine dolomit ve % 5 SrO ilaveli karışımın FeSi ve Al ile redüksiyonunun süreye bağlı olarak kalıntı bileşimi değişimi (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar).

Sarj Bileşimi %, Sr İlave	Zaman, dakika	MgO	SrO	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
5	240	14,4	4,1	7,10	32,00	0,52	40,6
	360	9,65	3,0	6,04	35,40	0,74	45,4
	480	7,57	2,7	9,74	38,28	0,89	40,5

Kalsine dolomit ve stronsiyum oksitin, %5’lik Sr ilavesiyle, birlikte redüksiyon koşullarının incelendiği çalışmanın son aşamasında, sadece alüminyumun redükleyici olarak kullanıldığı, 360 ve 480 dakikalık deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar 4 saat süreyle yapılmış olan deneyle kıyaslanmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen verimler Şekil 7.30’da verilmiştir. Görüldüğü gibi, redüksiyon süresinin 4 saatten 8 saate uzatılmasıyla Mg verimi, % 89,8’den, % 97,1’e yükselirken, Sr kazanım verimi aynı süre zarfında sırasıyla % 75,1’den, % 81,2’ye yükselmiştir. Redüksiyon kalıntılarının Mg ve Sr içerikleri Şekil 7.31’de gösterilmiştir. Buna göre kalıntıdaki Mg miktarı 8 saat sonunda, %3,5’e gerilerken, Sr miktarı %1,7’ye gerilemiştir. Kalıntının kimyasal analizi Çizelge 7.11’de verilmiştir.



Şekil 7.30 : Kalsine dolomit ve % 5 Sr ilaveli SrO karışımının Al ile redüksiyonunda Mg ve Sr kazanım verimlerinin süre ile değişimi (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar).



Şekil 7.31 : Kalsine dolomit ve % 5 Sr ilaveli SrO karışımının Al ile redüksiyonunda Mg ve Sr redüksiyon kalıntılarının süre ile değişimi (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar).

Çizelge 7.11 : Mg ve Sr birlikte, %5 Sr ilavesiyle, Al ile redüksiyonunun yapıldığı deneylerde kalıntı kimyasal analiz sonuçları (1 litre retort, 1250°C, 1 mbar).

Sarj Bileşimi %, Sr İlave	Zaman, dakika	MgO	SrO	Al ₂ O ₃	CaO
5	240	6,30	2,1	34,50	57,10
	360	4,65	2,0	36,04	56,40
	480	3,57	1,7	39,74	54,28

7.8 Pilot Çapta Redüksiyon Çalışmaları

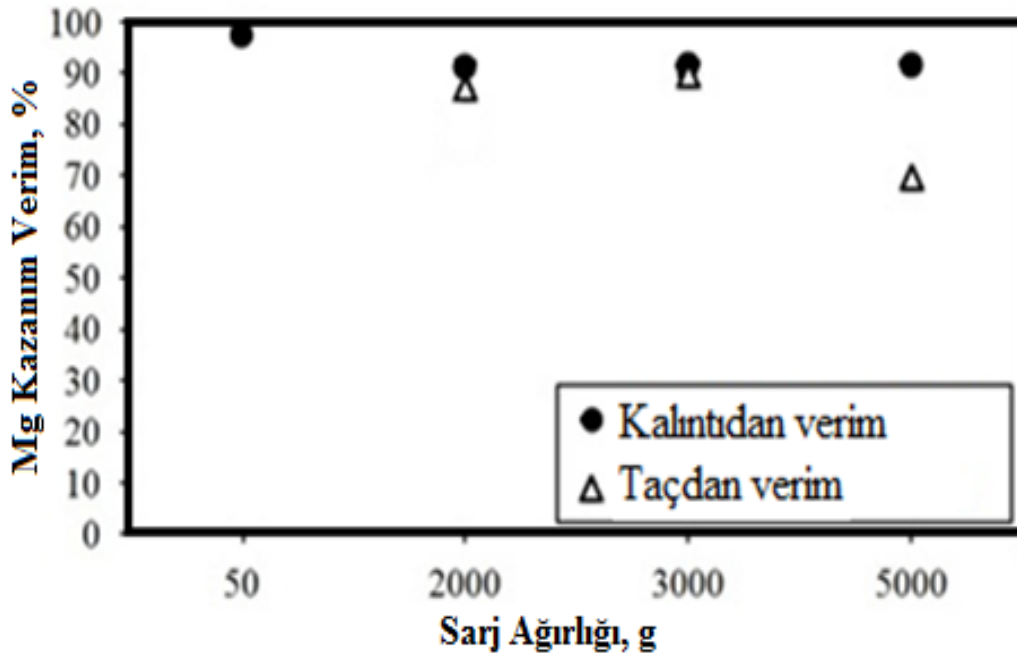
Kalsine dolomit ve stronsiyum oksit karışımı ile hazırlanmış karışımların 1 litre hacmindeki retortlarda farklı redükleyici madde cins ve miktarlardaki ile farklı sıcaklık ve deney sürelerinde redüksiyon şartlarının metal kazanım verimlerine etkisinin araştırılması sonrası elde edilen bulgular 10 litre hacmindeki pilot çaptaki retortlar kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

İlk olarak kalsine dolomit (KD), ferrosilisyum (FeSi), ve fluspat (CaF₂) karışımından oluşan farklı ağırlıktaki sarj karışımları 10 litrelik retortlarda 1250°C’de 6 saatlik süreler için redüksiyon deneylerine tabii tutulmuştur. Deneylerde kullanılan sarj bileşimi ve ağırlıklarla redüksiyon sonrası kalan kalıntının kimyasal analizleri Çizelge 7.12’de verilmiştir. Çizelgede 1 litre hacmindeki retortta gerçekleştirilen deney şartları da diğer deneylerle karşılaştırılmak amacıyla ilave edilmiştir.

Çizelge 7.12 : Deneyler sonucu elde edilen kalıntıların kimyasal analiz sonuçları(1250°C, 6 saat).

Sarj Bileşimi, g	Ağırlık, g	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂
K.D.: 50 FeSi : 10 CaF ₂ : 2.5	14	0,43	0,96	59,74	4,60	33,52
K.D.: 2000 FeSi : 400 CaF ₂ : 166	2306	11,3	3,5	48,21	4,40	32,27
K.D.: 3000 FeSi : 540 CaF ₂ : 150	2974	0,43	1,4	60,82	1,80	36,14
K.D.: 5000 FeSi : 1000 CaF ₂ : 366	5174	2,31	2,4	68,12	2,09	27,43

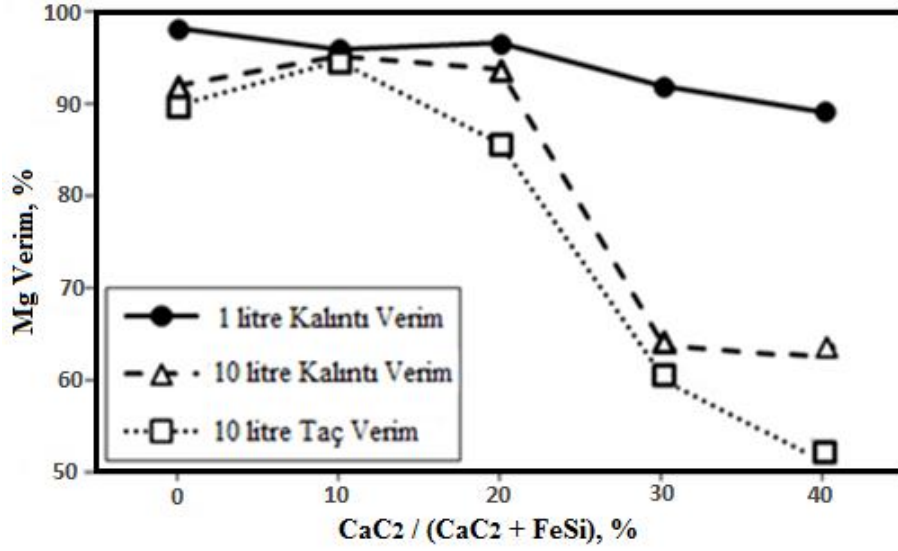
10 litre hacmindeki retort kullanılarak yapılan denemelerde sırasıyla 2 kilogram, 3 kilogram ve 5 kilogram ağırlığındaki kalsine dolomite ilaveler yapılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde Mg kazanım verimi hesaplamaları hem redüksiyon ürünü su soğutmalı kısımda kondanse edilmiş taç magnezyum (Crown Mg) ağırlık ve bileşiminden, hem de kalıntı bileşiminden hareketle hesaplanmış ve Şekil 32’de ayrı ayrı gösterilmiştir.



Şekil 7.32 : Ağırlık artışı ile kalıntıdan ve taç Mg’den hesaplanan mg verim değerleri, (50 g 1 lt. retort, diğerleri 10 lt retort), (1250 °C, 1 mbar ve 6 saat).

Kalıntıdan hesaplanan en yüksek Mg verimi, 50 g'lık şarj için %98 olarak tespit edilmiştir. Bu aşamada 50 gram kullanılarak yapılan deneylerde, taç Mg üzerinden verim hesaplanamamıştır. Bunun nedeni elde edilen taç Mg miktarının 50 g'lık sarjda analiz yapmak için yeterli miktarda olmamasıdır. Diğer taraftan, taçdan hesaplanan en yüksek Mg verim değeri 3000 g şarj miktarı ile yapılan deneyde elde edilmiş ve % 90 olarak belirlenmiştir. Şekil 7.32 incelendiğinde artan şarj ağırlığının ilk önce Mg verimini negatif olarak etkilediği, kalıntıdan hesaplanan verimin % 98'den, % 90'a düştüğü görülmüş, sonrasında 2000 gramdan 3000 grama artan sarj ağırlığıyla Mg veriminin % 90'dan, % 92'ye yükseldiği belirlenmiştir. Bu deney şartlarında elde edilen sonuçlara göre, artan şarj miktarıyla birlikte indirgeme süresi uzatılması gerektiği belirlenmiştir. 5 kilogram ağırlığında kalsine dolomitin redüklendiği şartlarda taç magnezyum üzerinden yapılan hesaplamaların, kalıntı üzerinde yapılan hesaplamalardan daha düşük verim değerlerine ulaşılması üzerine su soğutmalı kısımda kondensasyonun yeterli seviyede yapılamadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Pilot ölçekli deneylerin ikinci aşamasında FeSi yanı sıra CaC₂ ilavesiyle yapılan deneyler, farklı retort hacimlerinde tekrarlanmış ve sarj ağırlığındaki artışının etkileri araştırılmıştır. Magnezyum verimleri hem kalıntı, hem de elde edilen taç Mg üzerinden hesaplanmıştır. Şekil 7.33'e göre, en yüksek Mg verimi 1 litre retortta, stokiyometrik olarak % 100 FeSi ihtiva eden deneyde % 98,2 olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan, 10 litre retortta yapılan deneyler incelendiğinde, en yüksek verim, % 10 CaC₂ ilavesiyle yapılan karışım sonucunda, kalıntı üzerinden % 95,2 ve taç üzerinden % 94,7 olarak hesaplanmıştır. 1 litrelik retortta yapılan deneylerin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 7.2'de sunulurken, 10 litre retortta yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 7.13'te verilmiştir. Kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde en yüksek MgO miktarı,%50 FeSi-%50 CaC₂ ilavesi oranı içeren deneyde % 16,8 olarak belirlenmiştir. Kalıntıların kimyasal analiz sonuçlarına göre, CaC₂ ilavesi kalıntıdaki MgO miktarını etkilemiş, % 3,67 ile stokiyometrik %90 FeSi-%10 CaC₂ deneyinde minimum MgO miktarı tespit edilmiştir.



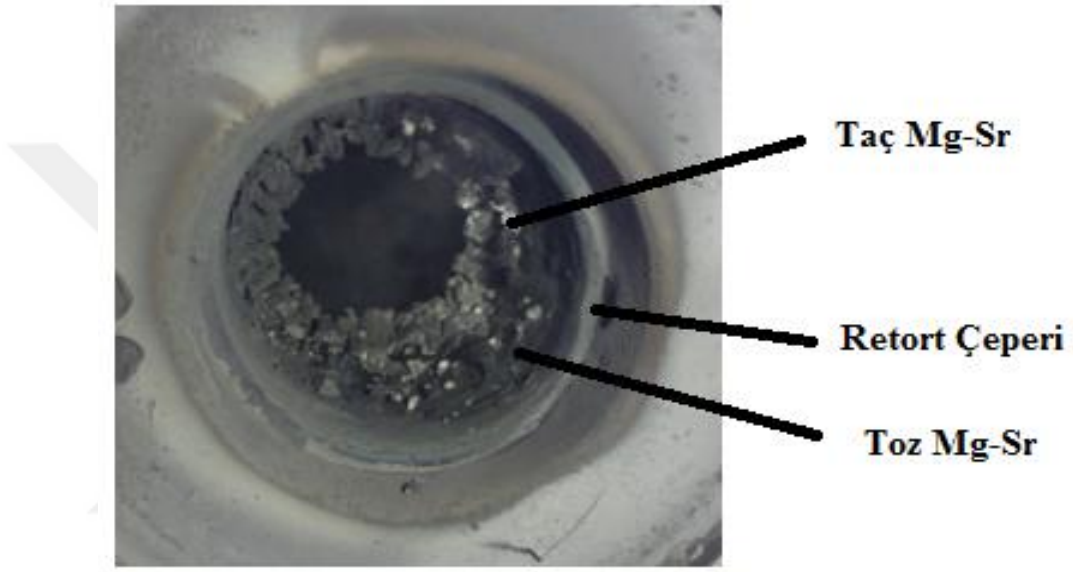
Şekil 7.33 : FeSi yanı sıra CaC₂ İlave miktarının ve sarj ağırlığının değişiminin Mg kazanımı üzerine etkisi (1 litre ve 10 litre retort, 1250°C, 1 mbar ve 6 saat).

Çizelge 7.13 : FeSi yanı sıra CaC₂ ilavesiyle yapılan redüksiyon deneylerinde değişen sarj ağırlıklarında ki kalıntıların kimyasal analiz sonuçları (10 litre retort, 1250°C, 1 mbar ve 6 saat).

Sarj Bileşimi	Ağırlık, g	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂
100% FeSi-0% CaC ₂	2995	0,68	0,52	58,30	3,67	37,80
90% FeSi-10% CaC ₂	3306	0,40	0,41	58,40	4,78	34,62
80% FeSi-20% CaC ₂	3152	0,24	0,43	60,34	2,02	35,97
70% FeSi-30% CaC ₂	3559	0,33	0,49	59,24	7,90	29,09
60% FeSi-40% CaC ₂	3360	0,57	0,35	63,95	15,9	19,53
50% FeSi-50% CaC ₂	3200	0,73	0,41	58,19	16,8	23,09

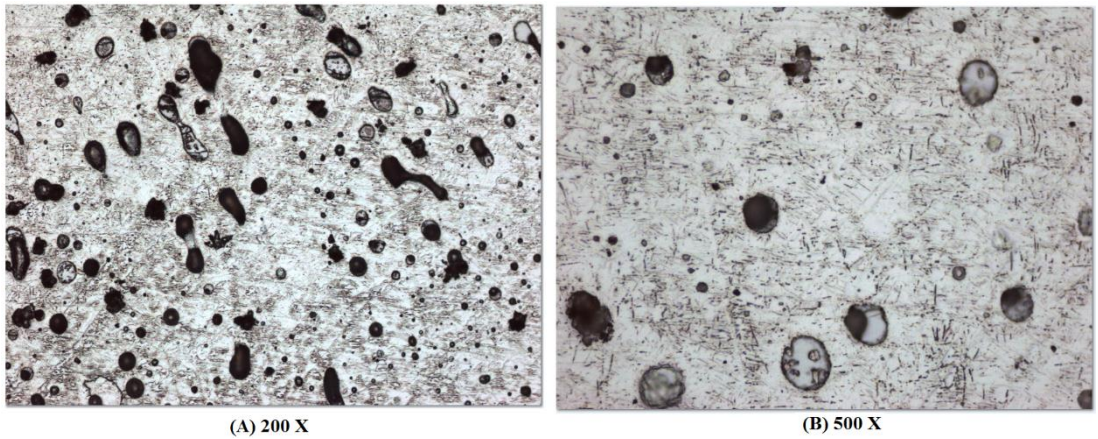
Benzer şekilde hammadde olarak kalsine dolomit ve SrO karışımının kullanıldığı magnezyum, stronsiyum redüksiyon çalışmasının laboratuvar ölçekli deneyleri tamamlandıktan sonra pilot ölçekli deneylere geçilmiştir. Mg ve Sr verimlerini pilot ölçekte belirleyebilmek için % 5 Sr ilaveli deney şartlarında FeSi ve Al indirgeyicileriyle, 240 dakikalık deney gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar ölçekli deneylerde hesaplanan stokiyometrik sarj bileşimi toplamda 2000 gram olacak şekilde retorta yerleştirilmiştir. Retort fırına yüklenip basınç 1 mbar'a düşürüldükten sonra fırın sıcaklığı 1 saatlik süre içerisinde 1250°C'ye yükseltilmiştir. 4 saatlik redüksiyon süresinden sonra fırın oda sıcaklığına soğutulmuş, sonrasında retort vakumdan çıkarılarak kapağı açılmıştır. Deney sonucunda Şekil 7.34'te görülen Mg-

Sr ta kristalleri elde edilmiştir. Elde edilen Ta Mg-Sr alaşımının yanı sıra yapı üzerinde ince toz boyutunda ürünlerinde elde edildiği görülmektedir. Deney sonunda elde edilen Ta Mg-Sr yapısı retort dışına çıkartılmak istenmiş, ancak toz boyutundaki ürünler yanarak buna engel olmuştur. Yanma sonrasında kalan ürün çıkartılmış, optik ve taramalı elektron mikroskoplarıyla analiz edilmiştir. Bu rn, sırasıyla 800, 1200, 1800 ve 2500 mm’lik zımparalarla işlem gördükten sonra, 0,05µm’lik SiO₂ ile 3 dakika boyunca parlatılmış, sonrasında nitrik asit oranı % 2 olan etanol-nitel çözeltisiyle dağlanmıştır.



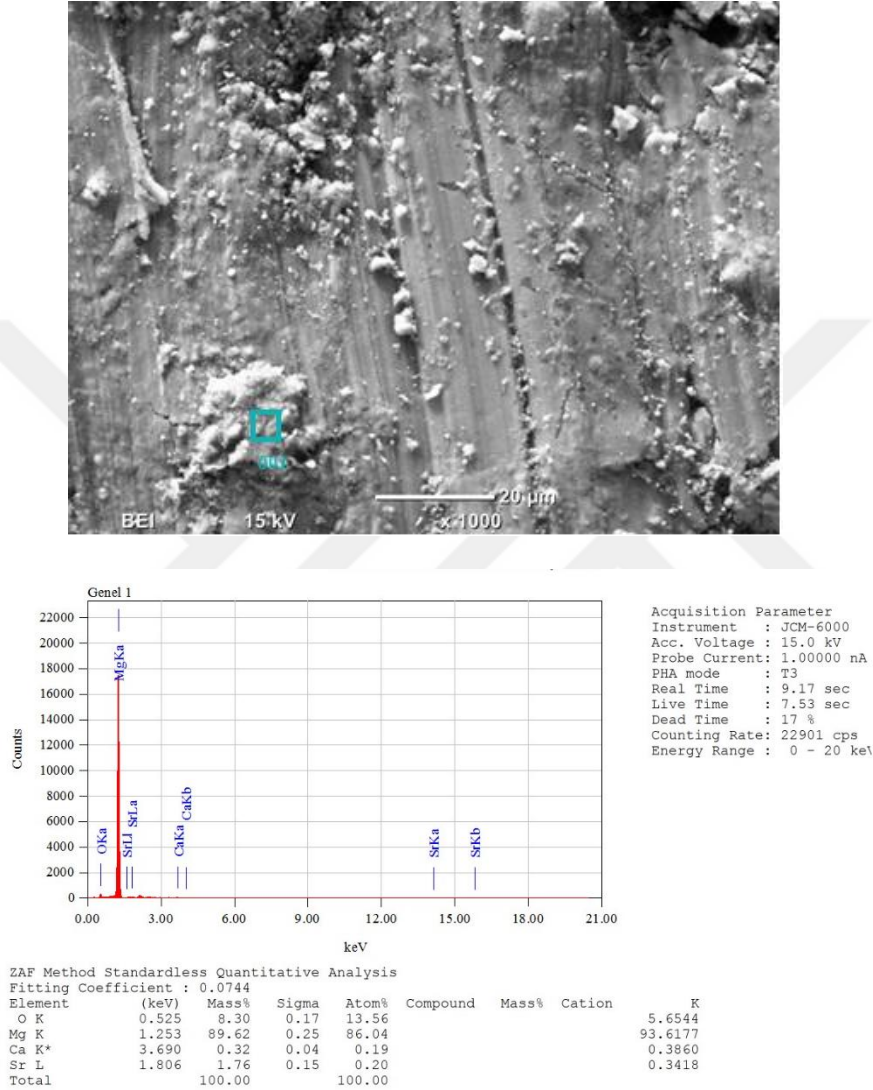
şekil 7.34 : % 5 Sr-Al ilavesiyle Yapılan Kalsine Dolomit - SrO Deneyi Sonucu Elde Edilen Ta Kristalleri (10 litre retort, 1250 C, 4 saat).

Elde edilen numunenin optik mikroskop resimleri şekil 7.35’te verilmiştir. 500 büyütmede dentritik Mg-Sr yapıları grlmştir.



şekil 7.35 : % 5 Sr-Al ilavesiyle Yapılan Kalsine Dolomit - SrO Deneyinde Elde Edilen Ta’ın Optik Mikroskop Görüntüleri (A) 200 büyütme, (B) 500 Büyütme.

Deney sonrasında elde edilen numunenin optik mikroskopla incelemesi yapıldıktan sonra, taramalı elektron mikroskopla (SEM) da incelemesi yapılmıştır. Numunenin SEM ve EDS analiz sonuçları Şekil 7.36’da gösterilmiştir. Yapılan deneyde Mg verimi % 67,52 olarak hesaplanırken stronsiyum verimi % 38,24 olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.36 : % 5 Sr-Al İlavesiyle Yapılan Kalsine Dolomit - SrO Deneyinde Elde Edilen Taç’ın SEM Görüntüleri ve EDS Analizi.

EDS sonuçlarına göre magnezyum ve stronsiyumun birarada redüksiyonun mümkün olduğu açıkça görülmektedir. Her iki malzemenin birarada olduğu redüksiyon şartlarında, elde edilen Taç üzerinde % 1,80’lik bir Sr oranı görülmektedir. Benzer durum Yang M. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da görülmüş ve % 98,1 oranında magnezyum içeren alaşımın, Sr içeriği % 1,88 olarak belirlenmiştir [78].

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada, vakumda metalotermik yöntemle kalsine dolomit ve SrO içeren hammaddeler tek başlarına ve karışım halindeyken farklı redükleyici maddeler ve diğer ilavelerin yardımıyla redüksiyona tabii tutulmuş, magnezyum ve stronsiyum metallerinin tek başına ve alaşım halinde üretilmesi amaçlanmıştır. İlavelerin ve redüksiyon koşullarının redüksiyon verimlerine etkisi araştırılmıştır.
2. Mg redüksiyon koşullarını incelemek için yapılan çalışmalarda hammadde olarak yerli kaynaklardan temin edilen kalsine dolomit (%40,55 MgO), redükleyici olarak Al, Si, FeSi ve CaC_2 tozları kullanılmıştır. Farklı karışımlar için kalıntı ve elde edilen taç magnezyum üzerinden, Mg kazanım verim miktarları araştırılmıştır.
3. Sr redüksiyon koşullarını incelemek için yapılan çalışmalarda hammadde olarak SrO(% 99 SrO), redükleyici olarak Al tozları kullanılmıştır. Sr kazanım verim miktarını arttırmak için sarja BaO, CaO ve CaC_2 ilaveleri yapılmış, farklı karışımlar için kalıntı üzerinden Sr kazanım verim miktarları incelenmiştir.
4. Mg ve Sr'un birlikte redüksiyon koşullarını incelemek için yapılan çalışmalarda hammadde olarak kalsine dolomit ve SrO, redüktan olarak FeSi ve Al tozları kullanılmıştır. Farklı karışımlar için kalıntı üzerinden, Mg ve Sr kazanım verim miktarları araştırılmıştır.
5. Redüksiyon deneyleri öncesi en uygun deney koşullarının belirlenmesi amacıyla FactSage 6.4 termodinamik veri tabanı kullanılarak, termokimyasal modelleme çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, hammaddelerin minimum redüksiyon sıcaklıkları tespit edilmiş, reaksiyonlar sonucu oluşacak muhtemel ürünler belirlenmiştir. Mg ve Sr'un sıcaklığa bağlı olarak buharlaşma sıcaklıkları hesaplanarak, deney sisteminin soğutma koşulları belirlenmiştir.

6. Kalsine dolomit redüksiyonunda , Si, FeSi, Al ve CaC_2 gibi indirgeyicilerin etkileri araştırılmış, proses süre ve sıcaklığının Mg kazanım verimi üzerindeki etkileri birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek kazanım verimi 300 dakika sonunda 1200°C 'de % 96 ile ferrosilisyumun indirgeyici olarak kullanıldığı deneylerde elde edilmiştir. Artan proses süresinin ve Al'un, Si yerine indirgeyici olarak kullanılmasının, Mg kazanım verimi üzerinde pozitif bir etkisinin olduğunu deneyler sonucunda açıkça görülmüştür. En yüksek Mg kazanım verimi, 300 dakika sonunda 1 mbar basınçta 1200°C 'de, Al kullanımı ile gerçekleştirilen deneyde % 88 ile gerçekleşmiştir.
7. Farklı indirgeyici ilavelerinin Mg kazanım verimi üzerine etkileri belirlendikten sonra, sarja FeSi'in yanı sıra CaC_2 ilavesinin ve reaksiyon sıcaklığı değişiminin etkisi incelenmiştir. Bu deneylerde, stokiometrik FeSi / CaC_2 oranı % 100 FeSi -% 0 CaC_2 'den, %50 FeSi -%50 CaC_2 'ye kadar değiştirilmiştir. Burada en yüksek Mg kazanım verimi 1250°C 'de CaC_2 ilavesinin yapılmadığı % 100 stokiometrik FeSi ile yapılan deneyde % 98 ile elde edilmiştir. Deneylerde şarja yapılan CaC_2 ilavesindeki artış, 1250°C 'de % 20'ye kadar CaC_2 ilavesinin magnezyumun redüksiyon verimleri üzerinde olumsuz etkisi olmazken, %50 CaC_2 ilavesine arttırılması Mg kazanım verimini ve %50 CaC_2 ilavesiyle yapılan deneyde verim, %82'ye kadar düşürmüştür.
8. SrO redüksiyonu ile ilgili deneylerin ilk aşamasında indirgeyici olarak Al kullanılmış ve karışıma BaO ilavesinin etkileri araştırılmıştır. BaO ilaveli deney grubunda, stokiometrik oranının değişimi ve sürenin metal kazanım verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Al ve BaO'in stokiometrik oranının artması stronsiyumun verimini arttırmıştır. Deney kalıntıları üzerinden tespit edilen en yüksek Sr kazanım verimi 1250°C 'de, % 300 stokiometrik karışımda, 4 saatlik süreyle, % 96,89 olarak belirlenmiştir. Bu deney grubunda % 100 stokiometrik Al, BaO karışımıyla 1250°C 'de yapılan 4 saatlik deney sonucunda Sr kazanım verimi %52,1 olarak belirlenirken, aynı şartlarda 8 saatlik süreyle gerçekleştirilen deneyde bu değer % 83,6'ya yükselmiştir.

9. SrO redüksiyonu ile ilgili yapılan deneylerin ikinci aşamasında sarja alüminyumun yanı sıra CaO ilavesi yapılmış ve etkileri araştırılmıştır. CaO ilaveli deneylerde, stokiometrik oranının ve sıcaklık değişiminin Sr verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Artan sıcaklık ile, CaO ilavesiyle Sr verim değerleri yükselmiştir. En yüksek Sr verimi 1250°C’de gerçekleştirilen 120 dakikalık deneyde, % 76,43’lük değerle % 300 stokiometrik deneyde belirlenmiştir. Aynı deneyde kalıntının kimyasal analizi incelendiğinde en düşük SrO miktarı, %12,05 ile belirlenmiştir. Bu deney grubunda % 100 stokiometrik Al, CaO karışımıyla 1250°C’de yapılan 120 dakikalık deney sonucunda Sr kazanım verimi %62,5 olarak belirlenirken, aynı şartlarda 480 dakikalık süreyle gerçekleştirilen deneyde bu değer % 76,6’ya yükselmiştir.
10. SrO redüksiyonu ile ilgili yapılan son kısım deneylerde alüminyumun yanı sıra redükleyici madde olarak CaC₂ ilavesinin etkileri incelenmiştir. Stokiometrik oranının ve sıcaklık değişiminin Sr verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Sarja ilave edilen CaC₂ miktarı, SrO’i redükleyebilecek % 100 stokiometrik alüminyum miktarının sırasıyla % 25, 50, 75, 100 ve 200’ü olacak şekilde hesaplanmış, bütün deneylerde alüminyum miktarı % 100 stokiometrik olacak biçimde sabit tutulmuştur. Deney çalışmalarının sonuçlarına göre en yüksek Sr redüksiyon verimi, %50 stokiometrik CaC₂ ilavesiyle, 1250°C’lik sıcaklıkta 8 saat süreyle yapılan deneyde %84 olarak elde edilmiştir.
11. Magnezyum ve stronsiyumun birlikte indirgenme koşullarının araştırıldığı deneylerde hammadde olarak kalsine dolomit ve SrO karışımları, redükleyici madde olarak FeSi ve Al birlikte kullanılmış, redüksiyon sıcaklık değişimlerinin metal kazanım verimine etkileri incelenmiştir. Kalsine dolomitteki MgO’yu redüklemek için gerekli stokiometrik FeSi ve SrO’i redüklemek için gerekli alüminyum miktarı reaksiyon stokiometrisinden hesaplanmış ve aynı oranda kullanılmıştır. Bu deney grubunda en yüksek metal redüksiyon verimleri, kalsine dolomite % 5 oranında SrO ilavesinin yapıldığı ve 1250°C’de 8 saat süreyle gerçekleştirilen deneyde elde edilmiştir ve bu değerler Mg için %85,8’ken, Sr için %66,3 olarak ölçülmüştür.
12. Magnezyum ve stronsiyumun birlikte indirgenme koşullarının araştırıldığı deneylerin son aşamasında her iki oksit hammadde için karışım Al ile

redüklenmiştir. Bu deney setinde de en yüksek kazanım verim değerleri 1250°C’de, %5’lik Sr ilavesinin olduğu 8 saatlik deneyde, Mg için % 97,1’lik değerle belirlenirken, Sr için %81,2 olarak belirlenmiştir.

13. Laboratuvar ölçeğinde redüksiyon koşulları belirlenmesinden sonra, pilot ölçekli deneylere geçilmiş burada ilk olarak, sarj miktarındaki değişimin magnezyum verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Stokiyometrik olarak hazırlanan karışımlar 1250°C’de, 50 g, 2000 g, 3000 g ve 5000 g olarak fırına yüklenmiş ve magnezyum kazanım verimleri elde edilen taç Mg ve kalıntı üzerinden hesaplanmıştır. Taç üzerinden hesaplanan en yüksek Mg kazanım miktarı 3000 g’lık deneyde % 90 olarak ölçülmüştür. Kalıntıdan hesaplanan en yüksek Mg kazanım verimi ise, 50 g’lık sarj ile yapılan deneyde % 98 olarak belirlenmiştir.
14. Pilot ölçekli yapılan deneylerde kalsine dolomitin ve SrO’in birlikte, ferrosilisyum ve alüminyum ile redüklendiği koşullar incelenmiş ve % 5 SrO ilaveli sarj hazırlanarak redüksiyon gerçekleştirilmiştir. 10 litrelik retortlarda 1250°C’de 1 mbar basınç altında, 4 saatlik süreyle deneyler ile retortun su soğutmalı bölümünde taç halinde metalik yapılar toplanmış ve bunlar elde edilen ürün kalitesinin incelenmesi için kullanılmıştır. Redüksiyon artığı hem içeriğinin tanımlanması, hemde redüksiyon verimlerinin hesaplanması için kullanılmıştır.
15. Deney sonucu taç magnezyum-stronsiyum alaşımı elde edilmiş yapılan EDS analizinde yapının % 1,8 stronsiyum içerdiği belirlenmiştir.
16. Pilot çapta yapılan deneylerin çıktıları, deney sisteminin daha yüksek sıcaklıklarda ve sürelerde redüksiyon yapılmasına izin vermesini sağlanacağı hale getirilmesi durumunda, kalıntıdaki Mg ve Sr içeriğinin daha da düşürülebileceği, su soğutmalı bölgede toplanan Mg-Sr taç metal miktarının daha fazla toplanabileceğini göstermiştir. Bu amaçla daha farklı retort dizaynı yapılması ve maddelerin geliştirilmesi ve daha farklı ilavelerin denenmesi tarafımızdan önerilmektedir. Bu amaçla daha yüksek sıcaklıklara dayanabilen retort alaşımlarının geliştirilerek denenmesi, benzer şekilde su soğutmalı bölgede özellikle Sr’un toplanarak korunması gerektiği gözlemlenmiştir.

17. Redüksiyon ürünü kalıntıda kalan Mg ve Sr miktarlarını azaltmak için yapılabilecek diğer ilavelerle deneylere devam edilmesi ve bu kalıntının atık olarak değilde herhangi bir endüstriyel üretim için hammadde olarak kullanımının etüt edilmesi yine önerilerimiz arasındadır.





KAYNAKLAR

- [1] **Byron B.**(1997): „*Global Overview of Automotive Magnesium Requirements and Supply & Demand*“, Automotive Seminar der International Magnesium Association (IMA); Aalen, 09.10.1997.
- [2] **Norsk Hydro Datenbank “NHMg.db (ext.)”**(1996), Norsk Hydro Research Centre Porsgrunn,1996.
- [3] **Cahn, R.W.; Haasen, P.; Kramer, E.J. (EDS.)**(1996): “*Materials Science and Technolgy – A Comprehensive Treatment*“, MATUCHA, K. H. (VOL. ED): Vol. 8: “Structure and Properties of Nonferrous Alloys“, VCH Weinheim, 1996.
- [4] **Eschelbach, R.** (1969): “*Taschenbuch der metallischen Werkstoffe*“, Frankhsche Verlagshandlung, Stuttgart.
- [5] **ASM Speciality Handbook** (1999), *Magnesium and Magnesium Alloys*, ASM International, Ohio.
- [6] **Magnesium Taschenbuch** (2000), Aluminium-Verlag, D’usseldorf.
- [7] **Ullmann Encyclopedia** (2005), “*Magnesium*” Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a15 559, 1-3.
- [8] **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology** (1995), vol. 15 (Wiley-Interscience, New York, 4th ed., 1995) pp 622-674.
- [9] **Petrunko A.N., Proc. Annu. Meet. Int. Magnesium. Assoc. 32nd** (1977) , 24 E. Aarebrot et al., Light Met. (Warrendale, Pa.) 1977, no. 1, 491 – 512.
- [10] **Url-1**<http://www.magnesiumsquare.com/index.php?option=com_content&view=article&id=13&Itemid=31>Erişim tarihi 01.05.2017.
- [11] **Ball C.J.P.**(1956): “*The History of Magnesium*“, J. Inst. Met. 84 (1955/56) 399.
- [12] **Magnesium Technology**, “*Proceedings of London Conference, Institute of Metals*“, November 1986, sf. 7-17.
- [13] **Çetin, A.** (2005), “*Vakumda Metalotermik Redüksiyonla Magnezyum Üretimine Redükleyici Madde Cinsinin Etkisi*” (Yüksek Lisans Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] **Gürcan, H.,** (2001). “*Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu*“, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, <http://www.mta.gov.tr>
- [15] **USGS** (1980), Mineral Resources Data System, mrds, d007404 utah natural resources, division of water rights, tech. bingham, c.p., 1980, solar prod. bull 116.

- [16] **Brown R. E.** (1998), *Light Metal Age* no. 2, 60 – 63.
- [17] **Strahler A. N.** (1977): Principles of Physical Geology, Harper and Row Publ., New York.
- [18] **Emley, E. F.**, 1966. “Principles of Magnesium Technology” Pergamon Press, London.
- [19] **Sarıkavak K.T.** (2015), İTÜ Vakfı Dergisi, 1 (69) 22–27.
- [20] **Tekneci, Z.**, (1974). “*Dolomitin Endüstriyel Tatbikatı*”, Bitirme Ödevi, İTÜ, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği İstanbul.
- [21] **Gediklioğlu, A.E.**, (1994). “*Kireçtaşı ve Dolomitlerin Termal Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi*”, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [22] **Friedman, H.**, (1999). “*Dolomite*”, The Mineral and Gemstone Kingdom, <http://www.minerals.net>.
- [23] **Habashi F.** (2007), Handbook of Extractive Metallurgy “Magnesium”, Wiley doi/10.1002
- [24] **Robert, E.**, Brown, B., (2007), A Million Tons of Magnesium Usage Per year-Is it Possible?, Second International Conference and Exhibition, Magnesium- Broad Horizons, St.Petersburg,-Russia.
- [25] **Cameron, A.M.**, Hattem, A.V., Aurich, V.G., (1986), Extractive Metallurgy of Magnesium, Magnesium Technology, Proceedings of London Conference, Institute of Metals, pp: 7-17.
- [26] **Özer G.**, (2008), “*Termal Yöntemlerle Magnezyum Teknolojilerinin Geliştirilmesi*”, (Doktora Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi, ISBN: 978-605-137-323-2
- [27] **Yiğit S.**, (2004), “*Kalsine Dolomitin Silikotermik Redüksiyonuyla Magnezyum Metal Üretimi*”, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi
- [28] **Avedesian M.**, Baker, H., (1999), Magnesium and Magnesium Alloys, Materials Park, OH:ASM International.
- [29] **Bor, F.Y.**, (1989), *Hidroksitlerin Ayrışması-Dehidratasyon, Ekstraktif Metalurji Prensipleri, Kısım II*, Teknik Üniversite Matbaası, Gümüşsuyu, Pp: 272-277.
- [30] **Pitaru, R.E.**, Yosef, O.B., Kitaigorodsky Y., (2003), Prof Dr. Onuralp Yücel, Kişisel görüşme.
- [31] **Brown R. E.** (1998), *Light Metal Age* no. 2, 60 – 63. ISSN · 0024-3345.
- [32] **Moschel, W.**, Seliger H. Ve Suchy R., (1939), “*Raw Materials and Production*” Technology of Magnesium, pp. 1-17.
- [33] **Tekneci, Z.**, 1974. “*Dolomitin Endüstriyel Tatbikatı*”, (Bitirme Ödevi), İTÜ, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği İstanbul.

- [34] **Dean K. S.** (1965) : *An Economic and Technical Evaluation of Magnesium Production Methods*, Part 1: Silicothermic, US Bureau of Mines RI 6656.
- [35] **Flemings M. C.** (1981): *An Assessment of Magnesium Primary Production Technology*, US Department of Energy Report, Contract No. EX-76-A-01-2295, Feb. 1981.
- [36] **Wadsley M.W.** (2000), *Proc. TMS Symp. "Magnesium Technology 2000"*, Nashville, TN, 2000, 65 – 70.
- [37] **Moschel, W., Seliger H. Ve Suchy R.,** "Raw Materials and Production" *Technology of Magnesium*, pp. 1-17.
- [38] **Pidgeon L.M., Alexandar, W.A.,** (1944). "Thermal Production of Magnesium-Pilot Plant Studies on the Retort, Ferrosilicon Process", *AIME*, Vol:159.
- [39] **Pidgeon L.M.,** Patent Nr. CA (1943) 2330143, "Method and Apparatus for Producing Magnesium", <http://patft.uspto.gov>
- [40] **Matsushima,T., Odajima, T., Tsuruki, J., Yoshida, Y.,** Patent Nr. JP 1977 4015978, "Method for Production of Magnesium-Containing Briquets and Magnesium", <http://patft.uspto.gov>
- [41] **Yücel O.,** (2014), Birincil Magnezyum ve Alaşımlarının Üretimi için Tekno-Ekonomik Değerlendirme.
- [42] **Bettanini C., Ravelli S. E.** (1981),"patent" Soc. Ital. Magnesio, US 4 238 224, 1980; US 4 238 223, 1980; US 4 264 778, 1981.
- [43] **Aghion, E., Golub, G.** (2006). *Production technologies of magnesium. Magnesium Technology: Metallurgy, Design, Applications*, (HE Friedrich and BL Mordike, Eds.), Heidelberg: Springer, 29-62.
- [44] **Cherubini, F., Raugei, M., & Ulgiati, S.** (2008). LCA of magnesium production: Technological overview and worldwide estimation of environmental burdens. *Resources, Conservation and Recycling*, 52(8), 1093-1100.
- [45] **Dae, Kyu Park, Han, Gil-Soo.** (2010)"Vertical type thermal reduction apparatus for magnesium production" Korean Patent No. KR20120074972A..
- [46] **Aghion E., Golub G.,**(2006) *Production Technologies of Magnesium*, Springer.
- [47] **Emley E. F.** (1966): *Principles of Magnesium Technology*, Pergamon Press, London, 1-15.
- [48] **Hillis, J. E.,** (2002), The International program to Identify Alternatives to SF6 for Magnesium Melt Protection, *International Conferences on SF6 and Tthe Environment: Emission Reduction Strategies*, San. Diego, USA, November 21-22.
- [49] **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.

- [50] **Schubert W., Gjestland H., Kainer K. U.** (2000), *Magnesium Alloys and their Applications*, Wiley-VCH Weinheim 2000, pp. 761 – 766.
- [51] **International Magnesium Association, Technical Committee Report** (1998), *Recommended Practices for the Conservation of Sulfur Hexafluoride in Magnesium Melting Operations*.
- [52] **U.S. Geological Survey** (2017), Mineral Commodity Summaries,”Magnesium” January 2017
- [53] **Bugdayci M., Turan A., Alkan M., Yucel O.** (2017), “Effect of Reductant Type on the Metallurgical Magnesium Production Process”, High Temperature Material Processes, page: 1-8, Doi: 10.1515/htmp-2016-0197.
- [54] **Url-2**< <http://www.metal-pages.com/metalprices/magnesium/>> 05.05.2017
- [55] **Wang C., Zhang C., Zhang S.J., Guo L.J.** (2015), “The effect of CaF₂ on the magnesium production with silicothermal process”, International Journal of Mineral Processing, Page:1-7, Doi:10.1016/j.minpro.2015.04.017.
- [56] **Morsi I.M., Barawy K.A., Morsi M.B., Abdel-Gawad S.R.** (2002), “Silicothermal Reduction Of Dolomite Ore Under Inert Atmosphere” Canadian Metallurgical Quarterly, Vol 41, No 1 pp 15-28.
- [57] **Wynnyckyj J. R., Rao D. B., Mueller G. S.** (1977), “Reaction Kinetics in the Silicothermal Magnesium Process” The Metallurgical Society of CIM Transaction, pp 73-81
- [58] **Wynnyckyj J. R., Tackle E., Chen G.** (1991), “The Problem of Limited Recoveries in the Pidgeon Process For Magnesium Production”, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 30, No.3, pp. 139-143.
- [59] **Yucel O., Yigit S., Derin B.** (2005), “Production of Magnesium Metal from Turkish Calcined Dolomite using Vacuum Silicothermal Reduction Method”, Materials Science Forum Vols. 488-489 (2005) pp 39-42.
- [60] **Url-3**<<http://metallpedia.asianmetal.com/metal/magnesium/application.shtml>> Erişim Tarihi: 08.05.2017
- [61] **Demirtaş M., Turan A., Car E., Yücel O.** (2017), “Kritik hammaddeler”, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, Metalurji Dergisi, Say:183.
- [62] **European Comission Report**, (2014), Communication from Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions.
- [63] **Ullmann Encyclopedia** (2005), “Strontium and Strontium Compounds” Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a15559, pp 1-8.
- [64] **Habashi F.** (2007), Handbook of Extractive Metallurgy “Strontium”, Wiley, pp 2329-2336, doi/10.1002
- [65] **Url-4**<<http://www.livescience.com/34522-strontium.html>> Erişim Tarihi: 10.05.2017

- [66] **Davy H.** (1840), “Elements of Chemical Philosophy”, The Collected Works of Sir Humphrey Davy, vol:4, Smith Elder Company, Cornhill, pp 253.
- [67] **Langlais J.** (1991), “*Strontium Extraction by Aluminothermic Reduction*”, Department of Mining and Metallurgical Engineering McGill University, Montreal, Canada, (Yüksek Lisans Tezi).
- [68] **Usdowski E.** (1973), “Das geochemische Verhalten des Strontiums bei der Genese und Diagenese von Ca-Karbonat- und Ca-Sulfat-Mineralen” Contributions to Mineralogy and Petrology, vol:38, pp 177-195
- [69] **Harder H.** (1964), “Geochemische Untersuchungen zur Genese der Strontianitlagerstätten des Münsterlandes”. Beitr. Mineral Petrogr., pp 198-215
- [70] **Url-5**<<http://www.baritmaden.com/endustriyelmineraller/kronoloji.html>> Erişim Tarihi: 12.05.2017
- [71] **Handbook of Preparative Inorganic Chemistry** (1963), Vol. I, Second Ed., Academic Press, NY, 1963, pp. 922-33.
- [72] **Langlais J., Harris R.,** (1992), “Strontium Extraction By Aluminothermic Reduction”, Canadian Metallurgy Quarterly, Page 127-131 <https://doi.org/10.1179/cmqr.1992.31.2.127>
- [73] **U.S. Geological Survey** (2017), Mineral Commodity Summaries,”*Strontium*” January 2017
- [74] **Bugdayci M., Turan A., Cucurachi Y., Yucel O.** (2016), ”Strontium Production from Strontium Oxide Using Vacuum Aluminothermic Process”, IMMC 2016 International Metallurgy and Material Congress, Ekim 2016,İstanbul.
- [75] **Robertson J., Chen C.W.** (1999), “Schottky barrier heights of tantalum oxide, barium strontium titanate, lead titanate, and strontium bismuth tantalate”, Applied Physics Letters. 74 (8) 1168-1170. DOI: 10.1063/1.123476
- [76] **Moazzami R.** (1995), “Ferroelectric thin film technology for semiconductor memory”, Semicond. Sci. Technol. 10 375-390.
- [77] **Matichny S.** (2006), “*Fabrication and characterisation of ferroelectric lead zirconate titanate and strontium bismuth tantalate thin films*, Otto-von-Guericke University Magdeburg”, (Doctorate thesis), 2006.
- [78] **Yang M., Pan F., Cheng R., Tang A.** (2007), “Comparison about efficiency of Al-10Sr and Mg-10Sr master alloys to grain refinement of AZ31 magnesium alloy”, J. Mater. Sci. 42 (2007) 10074-10079. DOI: 10.1007/s10853-007-2035-6
- [79] **Yang M., Pan F., Cheng R., Tang A.** (2008), “Effect of Mg-10Sr master alloy on grain refinement of AZ31 magnesium alloy”, Mater. Sci. Eng. A. 491 (2008) 440-445. DOI: 10.1016/j.msea.2008.02.017
- [80] **Yang M., Pan F., Cheng L.** (2010), Effects of minor Sr on as-cast microstructure and mechanical properties of ZA84 magnesium alloy, J. Mater. Eng. Perform. 19 (7) (2010) 1043-1050. DOI: 10.1007/s11665-009-9577-5

- [81] **Savas M.A., Altintas S.** (1993), "The microstructural control of cast and mechanical properties of zinc-aluminium alloys", *Journal of Materials Science*. 28 1775-1780.
- [82] **Sahoo M., Whiting L. V., Chartrand V., Weatherall G.** (1986), *AFS Transaction* vol: 44, pp 225.
- [83] **Aslankaya A.**(2013), "Physical metallurgy of magnesium" *Fundamentals of magnesium alloy metallurgy* Woodhead Publishing ISBN 978-0-85709-088-1,33-84
- [84] **Kainer K.U.** (2003), "Magnesium Metals and Technology" 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KG aA, Weinheim ISBN 3-527-30570-X
- [85] **Buğdaycı M.,Tasyurek K.C., Yücel O.** (2017). Thermodynamic Modelling Of Magnesium, Strontium And Calcium Via Vacuum Metallothermic Processes, SHS 2017 (Tam Metin Bildiri), 25-28 September 2017, Tbilisi Georgia.
- [86] **Cameron A.M., Lewis L.A., Drumm C.F.**(1996), "The thermodynamics and economic modelling of a novel magnesium production process", *Proceedings of the 3rd International Magnesium Conference*, Manchester 1996.
- [87] **Celik C.** (1996) "Magnola – an innovative process for magnesium production", *Proceedings of the 3rd International Magnesium Conference*, Manchester 1996.
- [88] **Hort, N.,** (2005), *Mit Leichtigkeit in die Zukunft*, Helmholtz Gemeinschaft Jahreshft.
- [89] **Kainer K.U.** (2003), "Magnesium Metals and Technology" 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KG aA, Weinheim ISBN 3-527-30570-X
- [90] **Höllrigl F., Just E.; Köhler J., Melzer H.-J.** (1980): "Magnesium im Volkswagenwerk", *Metall* 34 12.
- [91] **Demiray Y.** (2008), "Yerli Kaynaklardan Rafine Magnezyum Metal İngot Üretimi" (Yüksek Lisans Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [92] **Zhong Y., Sofo J. O., Luo A. A., Liu Z.** (2006), "Thermodynamics modeling of the Mg–Sr and Ca–Mg–Sr systems" *Journal of Alloys and Compounds* 421 (2006) 172–178 doi:10.1016/j.jallcom.2005.09.076.
- [93] **Aljarrah M., Medraj M.** (2008), "Thermodynamic modelling of the Mg–Ca, Mg–Sr, Ca–Sr and Mg–Ca–Sr systems using the modified quasichemical model" *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 32 (2008) 240–251 doi:10.1016/j.calphad.2007.09.001.
- [94] **Yang M., Li H., Zhang W., Zhou T.**(2012), "Investigations about Feasibility of Mg–Sr Master Alloys Production by Metallothermic Reduction of SrO", *Advanced Materials Research Vols. 403-408* (2012) pp 707-711, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.403-408.707

- [95] **Yang M., Li H., Zhang W., Zhou T.**(2012), “Effects of Holding Time and Temperature on Sr Content of Mg-Sr Master Alloys Produced by Metallothermic Reduction of SrO”, *Advanced Materials Research* Vols. 403-408 (2012) pp 20-23, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.403-408.20.
- [96] **Mao P., Yu B., Liu Z., Wang F., Ju Y.**(2015), “First-principles investigation on mechanical, electronic, and thermodynamic Properties of Mg₂Sr under high pressure” *Journal Of Applied Physics* 117, 115903 (2015), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4915339>
- [97] **Muniz R., Flores A., Torres J., Luna S., Rodriguez N.** (2008), “A kinetic study of the strontium extraction by metallothermic reduction using submerged SrO powders injection” *Mater. Letters* Vol. 62 p.637. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.06.024>
- [98] **Kleiner S., Uggowitzer P.J.** (2004), *Material Science. Engineering*, vol. 379A, pp. 258-63.
- [99] **Luo A.A., Sachdev A.K.** (2004) *Magnesium Technology*, Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, pp. 79-85.
- [100] **Zeng X., Wang Y., Ding W., Luo A. A., Sachdev A. K.** (2006), “Effect of Strontium on the Microstructure, Mechanical Properties, and Fracture Behavior of AZ31 Magnesium Alloy”, *Metallurgical And Materials Transactions A* Volume 37a, 1333—1341
- [101] **Koike J., Kobayashi T., Mukai T., Watanabe H., Suzuki M., Maruyama K., Higashi K.** (2013), Achieving High Strength and High Ductility in Friction Stir-Processed Cast Magnesium Alloy *Metallurgical And Materials Transactions A*, vol. 51, pp. 2055-65.
- [102] **McCartney D.G.** (1989), “Grain refining of aluminium and its alloys using inoculants” *Int. Mater. Rev.*, vol. 34, pp. 247-60.
- [103] **Chang T.C. , Wang J.Y.** (2003), “Grain refining of magnesium alloy AZ31 by Rolling” *Journal of Material Processes Technology*, vol. 140, pp. 588-91.
- [104] **Liu Y.H., Liu X.F., Li T.B.** (2003), “Comparative Genome Analysis of *Vibrio vulnificus*, a Marine Pathogen” *Chin. J. Nonferrous Metals*, 2003, vol. 13, pp. 622–25.
- [105] **Gruzleski J.E., Aliravci C.A.**(1992), “Low porosity, fine grain sized strontium-treated magnesium alloy castings”, U.S. Patent No. 5,143,564, 1992.
- [106] **Vosskuehler H., Metallkd. Z.** (1937) *Journal of Alloys and Compounds* vol.29 236–237.
- [107] **Klemm W., Dinkelacker F., Anorg. Z.** (1947), *ASM Alloy Phase Diagrams* Center, data from Klemm W., Über das Verhalten des Magnesiums zu Calcium, Strontium und Barium, *Z. Anorg. Chem.*, Vol. 255, 1947, p 2-12.
- [108] **Ray J.P.**(1947), “*Mg-Sr Alloys Phase Diagrams*” (Ph.D. thesis), Syracuse University, 1947.

- [109] **Brown J.J.W.**, “*Mg-Al Alloys Phase Diagrams*” (Ph.D. thesis), Syracuse University, 1973.
- [110] **Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B.**, (1986), *Bulletin Alloy Phase Diagrams* 7 149–156.
- [111] **Chartrand P., Pelton A.D.** (1994), *Journal of Phase Equilibrium* vol. 15 591–605.
- [112] **King R.C., Kleppa O.J.** (1964), “A thermochemical study of some selected laves phases Thermochemische untersuchung einiger lavesphasen” *Acta Metallurgica* Volume 12, Issue 1, January 1964, Pages 87-97, [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(64\)90056-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(64)90056-2)
- [113] **Bale C.W., Chartran P., Degterov S.A., Eriksson G., Hack K., Ben Mahfoud, J. Melançon R., Pelton A.D., Petersen S.** (2002), FactSage “Thermochemical Software and Databases” *Calphad*, Vol. 26, No. 2, pp. 189-228, 2002
- [114] **Fact Sage 6.4 database**
- [115] **Ramachandran M., Reddy R. G.** (2015), “Direct reduction of magnesium oxide to magnesium using thermal plasmatechnology” *Miner. Metall. Proc.*, 32 (1) 30-37.

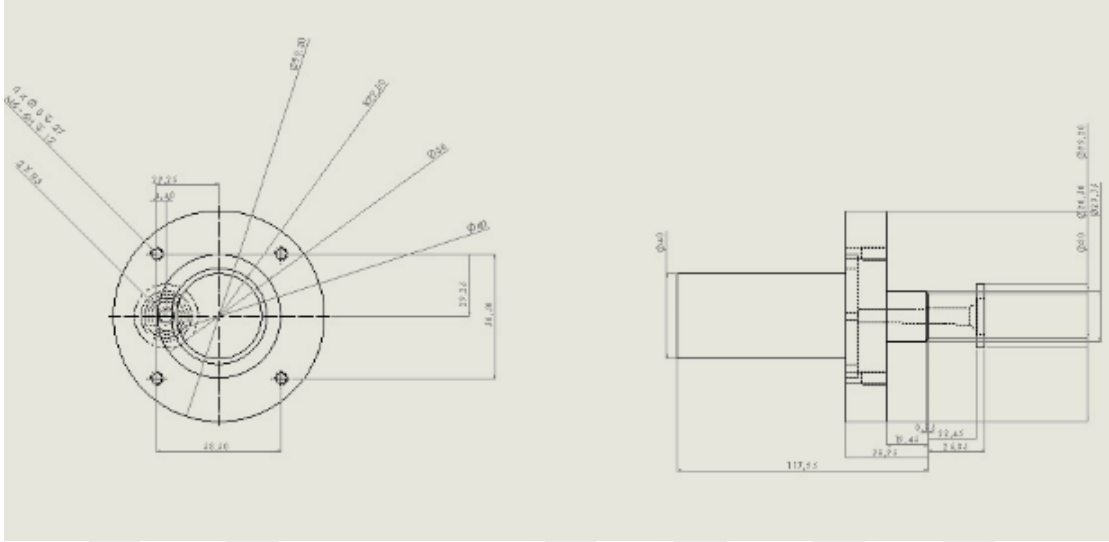
EKLER

Ekler A

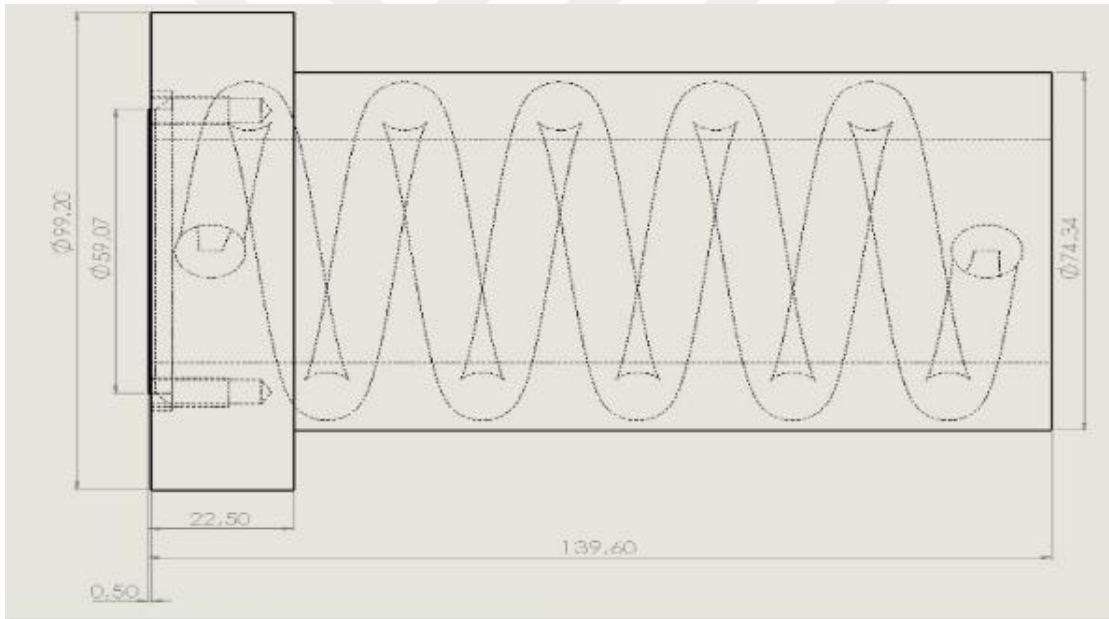
Ekler B



EK A

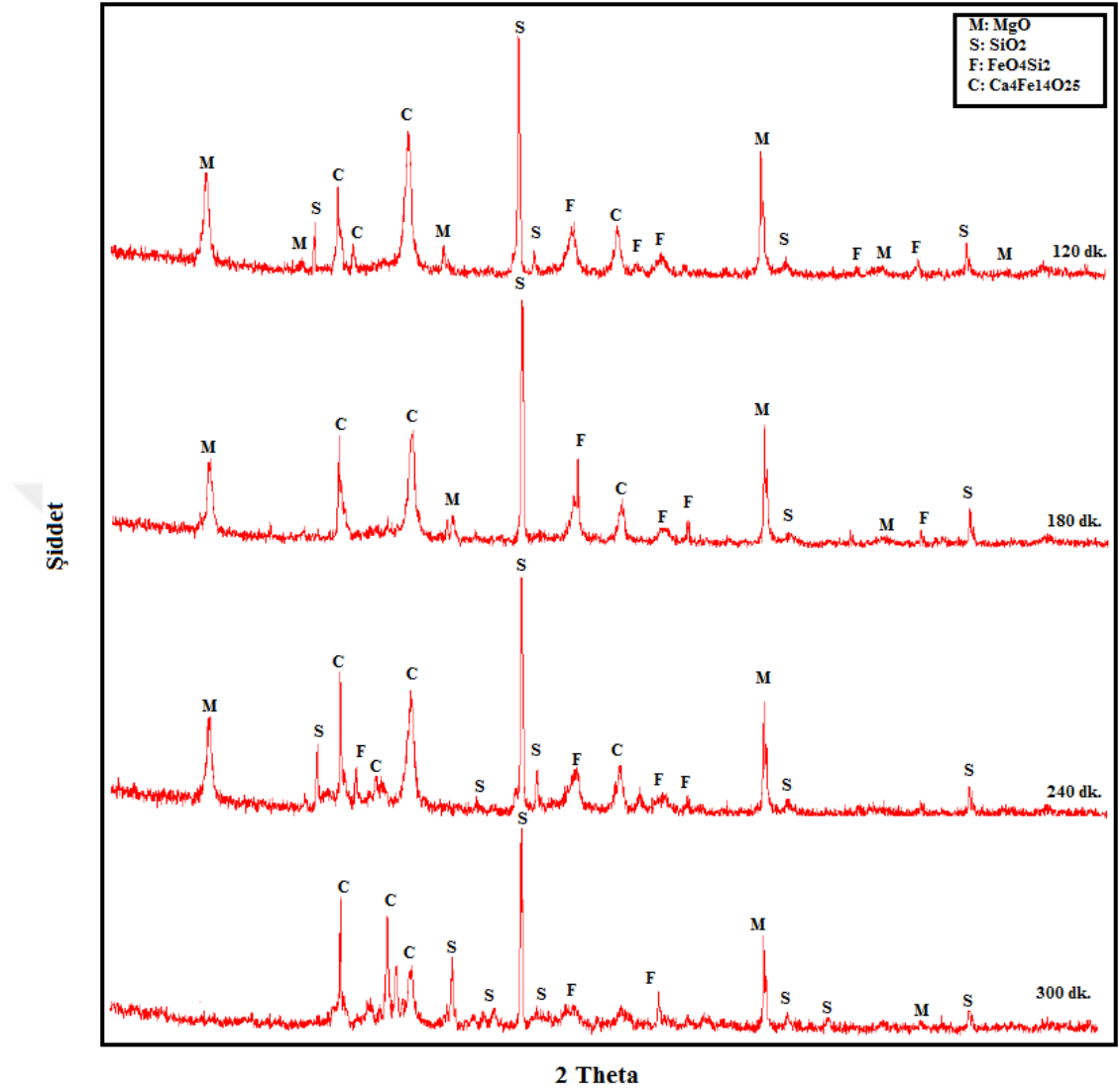


Şekil A 1: Retort Kapak Dizaynı.

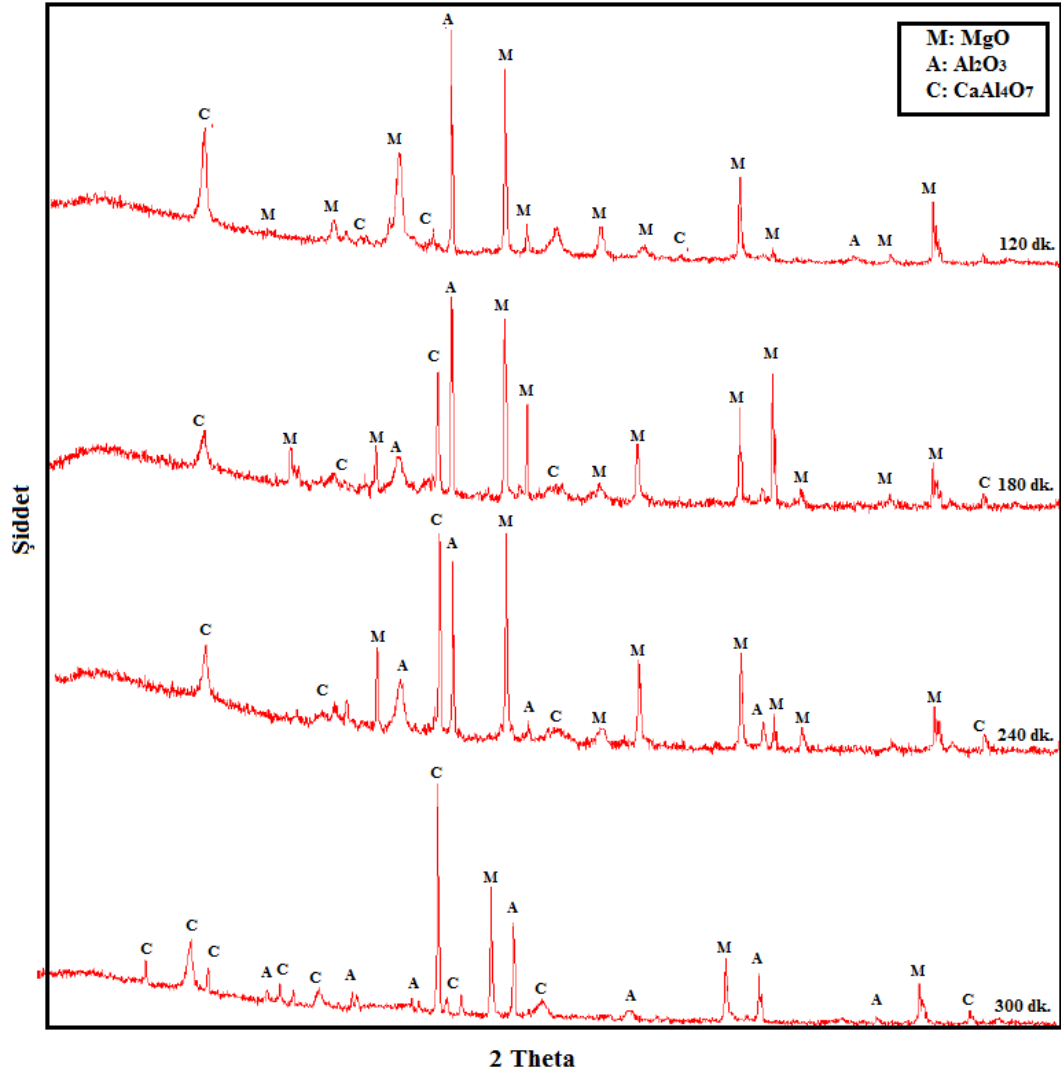


Şekil A 2: Retort Su Soğutma Sistemi Dizaynı.

EK B



Şekil B 1: FeSi redüktanıyla yapılan Mg üretim deneylerinde elde edilen kalıntıların XRD grafikleri(1200°C, 1 mbar, 120-180-240-300 dk.).



Şekil B 2: Al redüktanıyla yapılan Mg üretim deneylerinde elde edilen kalıntıların XRD grafikleri(1200°C, 1 mbar, 120-180-240-300 dk.).

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Mehmet Buğdaycı
Doğum Tarihi ve Yeri : 22.08.1982, Konya
E-posta : mbugdayci@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2007, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2011-2017 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarları'nda Metalurji üzerine çalıştı.
- 2015 yılında SHS XIII Kongresinde Best Poster Ödülü'nü kazandı.
- 2016 yılında IMMC 2016'da Young Researcher Ödülü'nü kazandı.
- 2017 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi'nde doktorasını tamamladı.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Buğdaycı M.,**Turan A.,Alkan M.,Yücel O. 2016. Production of Magnesium Metal from Calcined Dolomite via Pidgeon Process. IMMC 2016, 1(1), 601-604. (Tam Metin Bildiri) IMMC 2016 29 September-01 October 2016 İstanbul, Türkiye.
- Yücel O.,**Buğdaycı M.,**Turan A.,Alkan M. 2016. Thermodynamic Simulation of Metallothermic Magnesium Production Process. IMMC 2016 (Tam Metin Bildiri) IMMC 2016 29 September-01 October 2016 İstanbul, Türkiye.
- **Buğdaycı M.,**Turan A.,Cucurachi Y.,Yücel O. 2016. Stronsiyum Production from StronsiyumOxide Using Vacuum Aluminothermic Process. IMMC 2016 29 September-01 October 2016 İstanbul, Türkiye.

- **Buğdaycı M.,**Turan A.,Alkan M.,Yücel O. 2017. Effect of Reductant Type on the Metallothermic Magnesium Production Process, *High Temperature Material Processes*, aop, 1-8 ISSN:0334-6455.
- **Buğdaycı M.,**Tasyurek K.C., Yücel O. 2018. Thermodynamic Modelling Of Magnesium-oxide, Calcium-oxide and Strontium-oxide Reduction Systems via Pidgeon Process. TMS 2018, (Tam Metin Bildiri), ((Yayın Aşamasında)
- **Buğdaycı M.,**Tasyurek K.C., Yücel O. 2017. Thermodynamic Modelling Of Magnesium, Strontium And Calcium Via Vacuum Metallothermic Processes, SHS 2017 (Tam Metin Bildiri), 25-28 September 2017, Tbilisi Georgia.
- **Buğdaycı M.,**Turan A.,Yücel O. 2017. Thermodynamic Modelling Of Metallothermic Strontium Production Processes, MTM 2017, 26-27 October 2017, İstanbul Türkiye.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Bugdayci M.,** Alkan M., and Yucel O., 2013. Production of Fe-Based Alloys by Metallothermic Reduction of Mill Scales from Continuous Casting Processes.142nd TMS Annual Meeting, March 3-7, 2013 San Antonio, Texas, USA.
- **Bugdayci M.,** Turan A., Derin B., Yucel O., 2013. Effects of Catalysts on the Self Propagating High Temperature Synthesis (SHS) OF Zirconum Diboride, Ecers XIII, 13th Conference of the Eurpean Ceramic Society, 23-27 Haziran 2013,Limoges, Fransa.
- Turan A., **Bugdayci M.,** Yucel O., 2013. Production of TiB₂ by Self Propagating High Temperature Synthesis.SHS 2013,XII. International Symposium on Self Propagating High Temperature Synthesis,21-24 Ekim 2013, South Parde Island, Teksas, ABD.
- **Bugdayci M.,** Turan A., Alkan M., Yucel O., 2013. Effect of Mill scale usage on the production rates of iron based alloys via SHS. SHS 2013,XII. International Symposium on Self Propagating High Temperature Synthesis,21-24 Ekim 2013, South Parde Island, Teksas, ABD.
- **Bugdayci M.,** Alkan M., and Yucel O., 2013.A Study on Microstructural Properties of Boron-Based Alloys Produced via SHS Processes. INTERM13, International Multidisciplinary Microscopy Congress, Limak Limra Hotel&Resorts, 10-13 Ekim 2013, Antalya /Türkiye.
- **Bugdayci M.,** Turan A., Alkan M., Demirci F., Yucel O., 2014. A Comparative Study on the Reduction of Mill Scale from Continuous Casting Processes. 143nd TMS Annual Meeting, February 16-20, 2014 San Diego, California, USA.
- Yucel O., **Bugdayci M.,** Turan A., 2014. An Investigation on the Self-propagating High Temperature Synthesis of TiB₂. TMS 2014, 143rd Annual Meeting and Exhibition, 16-20 Şubat 2014, San Diego, California, ABD.
- **Bugdayci M.,** Turan A., Alkan M., Yucel O., 2014. Sürekli Döküm Tufallerinden Ve Fe₂O₃'ten Metalotermik Redüksiyon Yöntemi İle Krom, Nikel Ve Molibden İçeren Demir Esaslı Alaşımların Üretimi, EFRS 2014, 5th EFRS and Iron &Steel Symposium MMO Tepekule Congress and Exhibition Center, 22-23 Mayıs 2014, İzmir, Türkiye.

- **Bugdayci M.**, Turan A., Alkan M., Demirci F., Yucel O., 2014. Çelik Sürekli Döküm Tufallerinin Metalotermik Ve Direkt Redüksiyon Yöntemleri İle Değerlendirilmesinin Karşılaştırılması, EFRS 2014, 5th EFRS AND Iron & Steel Symposium MMO Tepekule Congress and Exhibition Center, 22-23 Mayıs 2014, İzmir, Türkiye.
- **Bugdayci M.**, Yildizcelik A., Yucel O., 2015. Production of ZrB_2 - TiB_2 Ceramic Composite Powders by SHS, 2015 TMS Annual Meeting & Exhibition, 15-19 March, 2015, Orlando, ABD.
- **Bugdayci M.**, Tuncer B., Yucel O., 2015. "Production of CrB_2 Powder via Self Propagating High Temperature Synthesis" 2015 TMS Annual Meeting & Exhibition, 15-19 March, 2015, Orlando, ABD.
- **Bugdayci M.**, Turan A., Yucel O., 2015. A Study on Microstructural Properties Of Synthesed ZrB_2 and TiB_2 by SHS Process Ecers XIV, 14th Conference of the European Ceramic Society, 21-25 Haziran 2015, Toledo, İspanya.
- **Bugdayci M.**, Turan A., Yucel O., 2015. Synthesis of Boride based advanced ceramics via SHS Ecers XIV, 14th Conference of the European Ceramic Society, 21-25 Haziran 2015, Toledo, İspanya.
- Benzesik K., **Bugdayci M.**, Turan A., Yucel O., 2015. SHS Of ZrB_2 - B_4C Powder Mixtures Ecers XIV, 14th Conference of the European Ceramic Society, 21-25 Haziran 2015, Toledo, İspanya.
- Gungor M., **Bugdayci M.**, Benzesik K., Yucel O., 2015. "Production Of Molybdenum, Nickel, Chromium Containing Iron Based Alloys Via Metallothermic Process" INFACON XIV, International Ferro-Alloys Congress, 31 May-4 June 2015, Kiev, Ukraine.
- **Bugdayci M.**, Turan A., Alkan M., Yucel O., 2015. "A Comparative Study About Production Of Chromium Containing Iron Based Alloys For 3 Different Conditions By Metallothermic Process " SHS 2015, International Symposium on Self Propagating High Temperature Synthesis" , 12-15 October 2015, Antalya, Turkey.
- Benzesik K., **Bugdayci M.**, Turan A., Yucel O., 2015. "Production Of ZrB_2 - B_4C - ZrC Composite Powder Mixtures Via SHS" SHS 2015, International Symposium on Self Propagating High Temperature Synthesis" , 12-15 October 2015, Antalya, Turkey.
- M. Yilmazoglu, **M. Bugdayci**, C. Uysal, K. Benzesik, O. Yucel, 2015. "A Study About Thermochemical Simulation Of ZrB_2 - B_4C - ZrC System "SHS 2015, International Symposium on Self Propagating High Temperature Synthesis" , 12-15 October 2015, Antalya, Turkey.
- B. Derin, S. Rahimi, O. Yucel, S. Sonmez, **M. Bugdayci**, M. Sezen, F. Bakan, V. Sanin, D. Andreev, 2015. "Investigation Of Mo-Ni-B Ternary Alloys For Production Of Boride-Based Cermets By Shs Method "SHS 2015, International Symposium on Self Propagating High Temperature Synthesis" , 12-15 October 2015, Antalya, Turkey.
- **Bugdayci M.**, Turan A., Alkan M., Yucel O., 2016. "Effect Of The Reductants On The Production Of Iron Based Alloys From Mill Scale By Metallothermic Process" 145nd TMS Annual Meeting, February 14-18, 2016 Nashville. Tennessee, USA.
- Benzesik K., **Bugdayci M.**, Turan A., Yucel O., 2016. "Production Of ZrB_2 - B_4C Composite Materials Via SHS Process" 145nd TMS Annual Meeting, February 14-18, 2016 Nashville. Tennessee, USA.

- **Bugdaycı M.**, Turan A., Benzeşik K., Yücel O., 2016. Effects of Functional Additives on the Self Propagating High Temperature Synthesis SHS Of Nano ZrB₂ and B₄C Powders."4TH International Conference Nanotechnologies" (Özet Bildiri)
- Turan A., **Buğdaycı M.**, Benzeşik K., Yücel O., 2016. A Study on the effects of functional additives on the self propagating high temperature synthesis of nano scale TiB₂. ."4TH International Conference Nanotechnologies" (Özet Bildiri)
- Alkan M., Tasyurek K.C., **Bugdaycı M.**, Turan A., Yucel O., 2017. DC Electric Arc Furnace Application for Production of Nickel-Boron Master Alloys, JOM, DOI: 10.1007/s11837-017-2439-y
- **Bugdaycı M.**, Turan A., Alkan M., Yucel O., 2017., Production of iron based alloys from mill scale through metallothermic reduction, *High Temperature Material Processes*, (Yayın Aşamasında)
- **Bugdaycı M.**, Turan A., Benzesik K., Yucel O., 2016. Production Of Nano B₄C-ZrB₂ Composite Powders Via Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) And Effects Of Functional Additives On The Shs Of Monolithic ZrB₂, *NanoStudies*, 13, 191-204
- Turan A., **Bugdaycı M.**, Yucel O., Self-propagating High Temperature Synthesis of TiB₂. High Temperature Materials and Processes, DOI 10.1515/htmp-2014-0021.