

DOKUZEYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MgO ve MgO-CaO PARTİKÜLLERİNİN SOL-GEL
METODU İLE TİTANYA KAPLANMASI**

OSMAN BİLGEN

MART, 2007

İZMİR

**MgO ve MgO-CaO PARTİKÜLLERİNİN SOL-GEL
METODU İLE TİTANYA KAPLANMASI**

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

OSMAN BİLGİN

MART , 2007

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

OSMAN BİLGEN, tarafından **Doç. Dr. İ. AKIN ALTUN** yönetiminde hazırlanan **“MgO VE MgO-CaO PARTİKÜLLERİNİN TİTANYA İLE SOL-JEL YÖNTEMİ KULLANILARAK KAPLANMASI”** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç Dr. İ. Akın ALTUN

Danışman

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Hocalarım Doç. Dr. İ. Akın Altun ve Doç. Dr. Erdal Çelik' e bu çalışmamı hazırlamamda yaptıkları çok değerli yönlendirmeleri, katkıları ve yorumları için çok teşekkür ederim.

Tüm Bursa Unimak Firmasındaki çalışma arkadaşlarıma ve desteklerini esirgemeyen Sayın Burak Selamet Bey, Arzu Selamet ve Levent Karacabay 'a çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.

**MgO ve MgO-CaO PARTİKÜLLERİNİN TİTANYA İLE SOL-GEL
YÖNTEMİ
KULLANILARAK KAPLANMASI**

ÖZ

Magnezya ve dolomit refrakterleri, bazik özellikleri ve sıcaklık dayanımları nedeni ile yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda yaygın olarak kullanılırlar. Bu tip manyezit esaslı refrakterlerin çalışma ortamlarında su alma problemleri vardır. Bu malzemelerin “Hidrasyon direnci” önemli bir parametredir. Bu çalışmada, MgO ve MgO. CaO esaslı refrakterlerdeki bünyeye su alma problemlerini daha aza indirmek için ve bu refrakterlerin hidrasyon dirençleri arttırmak için MgO ve MgO. CaO tozlarının sol-jel yöntemi ile TiO₂ kaplanması gerçekleştirilmiştir

Anahtar Sözcükler: MgO , MgO.CaO , Sol-Jel , TiO₂ , Refrakterler

TiO₂ COATING ON MgO AND MgO.CaO PARTICLES VIA SOL-GEL METHOD

ABSTRACT

MgO and MgO.CaO based refractories have been used commonly in field of high temperature applications because of their base properties and high temperature resistant behaviors. These kinds of MgO and MgO.CaO based refractories have a hydration problem and the “hydration resistance” is an important parameter for working with them. In this study, MgO and MgO.CaO particles were coated with TiO₂ layer via sol-gel method to increase the hydration resistance and decrease the tend of hydration.

Key Words: MgO, MgO.CaO , Sol-Jel , TiO₂ , Refractories

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT	v
BÖLÜM BİR- GİRİŞ	1
BÖLÜM İKİ – REFRAKTER MALZEMELER.....	3
2.1 Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması.....	4
2.1.1 Şekli Refrakterler.....	4
2.1.2 Şekilsiz Refrakterler.....	4
2.1.3 Refrakter Harçlar	5
2.2 Kimyasal ve Minerolojik Özellikler	6
2.2.1 Asidik Refrakterler.....	6
2.2.2 Bazik Refrakterler.....	6
2.2.3 Nötr Refrakterler.....	6
2.3 Manyzit Mineralinin Tanımı Sınıflandırılması ve Bulunuş Şekli.....	7
2.3.1 Kristalin veya Makrokristalin (Spatik) Magnezit.....	7
2.3.2 Kriptokristalin veya Jel Magnezit.....	7
2.3.3 Magnezit Mineralinin Tüketim Alanları.....	8
2.3.4 Üretim Teknolojisi.....	9
2.3.4.1 El ile ayıklama.....	9
2.3.4.2 Ağır Ortamla Zenginleştirme.....	10

2.3.4.3 Manyetik Ayırma.....	10
2.3.4.4 Elektrostatik Ayırma.....	10
2.3.4.5 Flotasyon İle Zenginleştirme.....	10
2.4 Dolomit Mineralinin Tanımı Sınıflandırılması ve Bulunuş Şekli.....	12
2.4.1 Dolomit Mineralinin Tüketim Alanları.....	13
2.4.2 Üretim Teknolojisi.....	13
2.4.3 Sinter MgO ve Sinter MgO.CaO ‘ nun Hidrasyon Direnci.....	14
BÖLÜM ÜÇ - SOL-JELYÖNTEMİ.....	16
3.1 Çözeltilerin Kimyası.....	16
3.2 Hidroliz ve Yoğunlaşma Reaksiyonları.....	16
3.3 Çekirdeklenme ve Kristal Büyümesinin Termodinamiği.....	18
3.4 Jelleşme.....	21
3.5 Kurutma.....	23
3.6 Sinterleme.....	23
BÖLÜM DÖRT - DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	24
4.1 Amaç.....	24
4.2 Malzemeler.....	24
4.3 Üretim Prosesi.....	25
4.4 Çözelti Karakterizasyonu.....	26
4.4.1 Bulanıklık testleri.....	26
4.4.2 pH ölçümü.....	26
4.4.3 Reolojik testler.....	26
4.5 Malzeme Karakterizasyonu.....	28
4.5.1 Fourier Transform Infrared (FTIR) Analizi.....	26

4.5.2 Diferansiyel Termal Analizi /Termogravimetre (DTA/TG).....	27
4.5.3 X-Işınları Difraksiyonu (XRD).....	27
4.5.4 Taramalı Elektron Mikroskobu/Enerji Dispersif Spektrometre (SEM/EDS).....	27
4.5.5 Hidrasyon Deneyleri.....	28
BÖLÜM BEŞ - SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	29
5.1 Çözelti Özellikleri.....	29
5.1.1 Turbidite (Bulanıklık).....	29
5.1.2 pH ölçümü.....	30
5.1.3 Reolojik Özellikler.....	30
5.2 Malzeme Özellikleri.....	35
5.2.1 FTIR Analizleri.....	36
5.2.3 Faz Analizi.....	38
5.2.4 Mikroyapı.....	40
5.2.5 Hidrasyon Direnci.....	45
BÖLÜM ALTI - GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	49
KAYNAKÇA.....	52

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

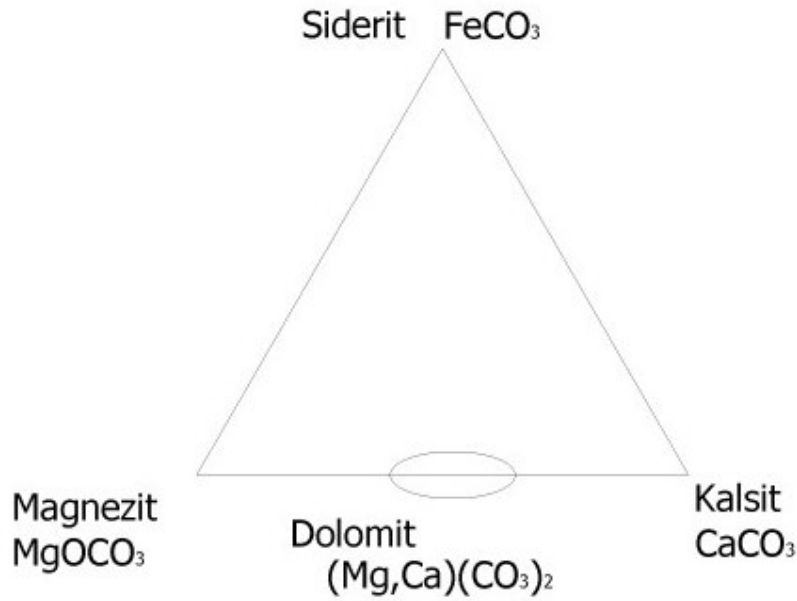
Refrakter malzemeler yüksek sıcaklıklarda üretim yapan; demir üretim tesislerinin yüksek fırın ve diğer yerlerinde, çelik üretim tesislerinin oksijen konverterlerinde, çelik dökümhanelerinin elektrik ark ocaklarında ve ısıtım işlem fırınlarında, çimento fabrikaları döner fırın-soğutucu-siklon-sıcak hava ocağı ve diğer yerlerinde, kok fırınlarında, cam ergitme fırınlarında, seramik ve pişmiş kilden gereç yapan fabrikaların her türlü fırınlarında, termik santral kazanlarında, alüminyum tesislerinde, kireç fırınlarında ve daha birçok önemli sanayii kuruluşlarında kullanılarak onlara üretim imkanı sağlaması açısından oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu çalışmalarda özellikle MgO ve dolomit esaslı refrakter malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bazik refrakterlerin en önemlilerinden bir tanesi “Magnezya Refrakterleri”dir. Magnezya refrakterler, magnezit cevherinden veya deniz suyu magnezitinden üretilen periklas (MgO)’dan elde edilmektedir. Şekillendirilen ve sinterlenen refrakterlere eklenen katran veya reçinelerle curuf etkilerine dayanımlarını artırır (DPT, 2001). Dolomit ise $Mg, Ca(CO_3)_2$ kompozisyonuna sahip olan bir refrakter hammaddesidir. Sinter dolomit; dolomitten üretilen CaO ve MgO faz karışımı içerir. Sinter dolomit, dolomit refrakterlerde kullanılan bir yarı mamuldür. Şekil 2.1 de kalsit, manyezit, siderit faz diyagramı gösterilmiştir. Ancak bu tür refrakterlerde toz halde hazırlanma safhasında su ve katkı maddeleri eklenirken ve çalışma ortamında bünyeye su alma problemleri vardır. Bu malzemelerin “Hidrasyon Direnci”nin düşük olması önemli bir problemdir (Ueno S., Yu J, 2001). Bu problemi gidermek için sol- gel yöntemi son yıllarda kullanılmaya başlanmıştır.

Sol-jel yöntemi yüksek kalitede oksit malzemelerin üretilmesi ve ince filmlerin oluşturulması amacıyla kullanılmaya başlayan bir yöntemdir. Sol-jel yöntemiyle

kaplama, çeşitli uygulama alanlarında başarılı kaplama özellikleri nedeniyle uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntemde hazırlanan çözelti uygulanacak olan ana malzemeye püskürtme, ortak çözelti hazırlama gibi yöntemlerle kaplanır, kurutulur ve sinterlenir (Alain C. Pierre, 1998). TiO_2 kaplamaların hidrofobik yapısı ve sol-jel metodu ile uygulanabilirliği ince film kaplama uygulamalarında kullanımı arttırmıştır.

Bu çalışmada, sinter MgO ve sinter CaO MgO refrakterlerindeki bünyeye su alma problemini çözmek ve bu refrakterlerinin “Hidrasyon Direnci”ni arttırmak amacıyla MgO ve CaO-MgO tozlarının sol-jel yöntemiyle kaplanması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Ti alkoksit içeren çözelti, sinter MgO ve sinter dolomit tozlarına uygulanarak kaplama işlemi yapılmıştır.



Şekil 1.1 Magnezit Dolomit Kalsit Faz Diyagramı

BÖLÜM İKİ

REFRAKTER MALZEMELER

Yüksek sıcaklıkta katı, sıvı ve gazların fiziksel ve kimyasal etkileri karşı koyabilen malzemelere refrakter malzeme denir. Refrakter malzemeler, ergime noktası minimum 1580 °C olan, sert yapıya sahip inorganik maddelerden meydana gelmiştir.

- Yüksek sıcaklıklarda deforme olmadan, ergimeden kullanma amacına yönelik dayanıklılık ,
- Yüksek sıcaklıklarda yüklendiği ağırlığı deforme olmadan ve ezilmeden taşıma,
- Devamlı ısı değişiklikleri karşısında ısı şoklarına dayanıklı,
- Devamlı doldurulup boşaltılan şarjlarda doğan sürtünmeye ve erozyona dayanıklılık,
- Pişme ve ergime sırasında oluşan ergimiş metal, metal buharları, SO₂,SO₃, CO, CO₂ gibi gazlara su buharı, klor gibi malzeme ve kimyasalların etkilerine dayanıklılık,
- Isıyı izole eden, yerine göre ısıyı iyi ileten,
- Yüksek sıcaklıkta ve sıcaklık değişimlerinde boyut değişmesi hiç veya çok az olma gibi çok yönlü özelliklere sahiptirler.

2.1 Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması

Refrakterler birçok yolla sınıflandırılır. Bu sınıflandırma refrakterin cinsi, sıcaklık, kimyasal karakter, fiziksel şekil ve kullanım yeri göz önüne alınarak yapılmaktadır. Pratikte sınıflandırma genellikle refrakterlerin kimyasal ve minerolojik, refrakterlik ısı ve fiziksel özelliklerine göre yapılmaktadır.

- Düşük kaliteli 1400 – 1580⁰C
- Orta kaliteli 1580 - 1770⁰C
- Yüksek kaliteli 1778 - 2000⁰C
- Süper kaliteli 2000⁰C ve üstü

Refrakter malzemeler şekilli refrakter, şekilsiz refrakter ve refrakter harcı olmak üzere 3 grupta incelenebilir.

2.1.1 Şekilli Refrakter

- İzole tuğla
- Refrakter tuğla

2.1.2 Şekilsiz Refrakter

- Dökülebilir refrakterler (Castable)
- Plastik
- Gunning
- Ramming Mix

Şekilsiz refrakterler özellikli malzemelerdir. Genellikle tek başına kullanılmayıp çeşitli bağlayıcılarla karışım haline getirilip kullanılırlar.

- Toz
- Kum
- Granür
- Agregat
- İri taneli
- Elyaf (Lif)

Piştirme öncesi kırılıp piştirildikleri gibi refrakter malzemelerin piştiriminden sonra kırılarak da elde edilebilirler. Ayrıca şekilsiz ve elyaf olmayan refrakterler;

- Kil
 - Su camı
 - Fosforik asit
 - Ateş çimentosu
 - Ca Alümina çimentosu
 - Sönmüş kireç
 - Dekstrin gibi bağlayıcı malzemelerle çeşitli karışımlar hazırlanır.
- Elyaf şeklindeki şekilsiz refrakterlerden ise;
- Elyaf dokuma
 - Elyaf blok
 - Elyaf fitil
 - Pres elyaf plaka ve tuğla gibi refrakterler elde edilir.

2.1.3 Refrakter Harç

- Havada Sertleşen
- Sıcakla Sertleşen

2.2 Kimyasal ve Minerolojik Özellikler

Refrakter malzemeler, kimyasal yapısına göre, asidik, nötr ve bazik olmak üzere 3 ana grupta toplanmaktadır.

2.2.1 Asidik Refrakter

Bu gruba giren refrakter tuğlalar başlıca RO_2 grubu içerirler. Buna göre asidik refrakter tuğlalar içeriklerine göre aşağıdaki gibi isimlendirilirler.

- Silika

- Yarı silika
- Alümina silikat
- Şamot Kil
- Şamot Kaolin
- Silimanit
- Mullit
- Boksit
- Korund

2.2.2 Bazik Refrakter

- Forsterit
- Manyezit
- Dolomit
- Krom – Mag

2.2.3 Nötr Refrakter

Bu gruba giren refrakter tuğlalar başlıca R_2O_3 ve $RO.R_2O_3$ grubu içerirler.

- Yüksek Alüminyum
- Spinel
- Pikrokromit
- Karbon-Grafit
- Kromit

2.3 Manyezit Mineralinin Tanımı Sınıflandırılması ve Bulunuş Şekli

Magnezyum karbonat, yani kimyasal formüllü $MgCO_3$ olan magnezitin teorik olarak % 47,6'sı MgO , % 52,4'ü CO_2 'dir. MOHS sertliği 3,5-4,5 olup, yoğunluğu 2,5-3,2 g/cm^3 arasında değişmektedir. Magnezit doğal olarak iki kristal formda bulunmaktadır (DPT, 2001)

2.3.1 Kristalin veya Makrokristalin (Spatik) Magnezit

Nadiren saf olarak bulunmakta, fazla miktarda demir, kireç ve silika içermektedir. Karbonatlı kayalarda ramplasman şeklinde oluşur. Daha çok yaşlı kayalarla birlikte bulunmaktadır. Çeşitli refrakter uygulamalarında içerdiği demir oranına göre "düşük demirli", "demirce zengin" olarak adlandırılmaktadır. En yaygın minerali Brunaerit olup Avusturya, Çekoslovakya, İspanya, ABD., Brezilya, Çin, Rusya ve K. Kore'de bulunur.

2.3.2 Kriptokristalin veya Jel Magnezit

Kristalin magnezite göre çok daha yüksek saflıkta olup, hemen hemen hiç demir içermemektedir. Serpantinleri genellikle damar, filon, mercek şeklinde kesmekle birlikte serpantin kayalarının üzerindeki kapalı basenler içinde tortul horizonlar şeklinde de bulunmaktadır.

Magnezitin esas rengi beyaz olmakla birlikte, içerdiği impürite oranlarına göre beyazdan koyu kahverengiye kadar çeşitli renklerde olabilir. Serpantinin alterasyon ürünü olankriptokristalin magnezit, Yunanistan, Türkiye, Yugoslavya ve Hindistan'da bulunur.

Magnezit tabiatta bulunduğu şekliyle kullanılmaz ve magnezya (MgO) haline dönüştürülür. Bu işlem, kullanım alanına göre 800-2000 °C de kalsinasyonla gerçekleştirilebilir. Kullanım sıcaklığına göre "kostik kalsine (veya kostik)" "sinter" veya "fused" magnezya elde edilir. Magnezayı deniz ve göl sularında bulunan MgCl₂ tuzundan da elde etmekte mümkündür. Bu tip magnezya, bazen sentetik magnezya olarak da adlandırılır. Dünyanın 9 Milyon dolayındaki toplam magnezya üretiminin 27'si deniz ve göl sularından, % 63'ü kristalin magnezitten, %10'u kriptokristalin magnezitten üretilmektedir (DPT, 2001)

Kalsit ve dolomit'te olduğu gibi, manyezit ısıtılınca CO₂ içeriğini kaybetmektedir (dekompoze olmaktadır). 700 ile 1000°C arasında ısıtılarak kostik kalsine manyezit,

1450-1750°C arasında yapılan ısıl işlemlerle % 0.5 CO₂ ihtiva eden oldukça yoğun ve sert sinter manyezit, % 0.1'in altında Fe içeren saf manyezit elektrik fırınlarında 1700 °C'nin üstünde ısıl işleme tabi tutularak çakmaktaşına benzer yoğun bir madde olan ergitilmiş magnezyum oksit (fused magnesit) elde edilir. Fused manyezitin özgül ağırlığı 3.65 g/cm³ olup çok yüksek sıcaklıklara dayanabilmektedir (DPT, 2001).

2.3.3 Magnezit Mineralinin Tüketim Alanları

Sinter magnezit, magnezitin 1400 °C nin üzerinde kalsinasyonu ile elde edilir. Dünyada sinter magnezitin %75'i magnezit mineralinden üretilmektedir. Sinter magnezit üretiminin hemen hemen tamamına yakın kısmı refrakter endüstrisinde bazik refrakter tuğla ve monolitik malzeme olarak tüketilir. Bazik refrakter tuğla metal rafine endüstrisindeki fırınlar, potalar ile çimento döner fırınları ve çelik endüstrisinde toplam üretimin en az %70'i oranında tüketilmektedir.

Monolitik harçlar ise fırın ve potalarda dövme, dökme tamir malzemesi olarak kullanılmaktadır. Kostik kalsine magnezit 900 °C civarında kalsinasyon işlemiyle elde edilir. Hayvan yeminden uranyum karbonat asitle çözümlendirme (liching) sistemlerine kadar geniş bir tüketim alanı vardır.

Kullanım alanları aşağıda sıralanmıştır.

- 1) Tarım endüstrisinde, ince tarım şeklinde hayvan yemine katılarak: iri taneliler gübre endüstrisinde kok oluşturmeyen ince tozlar pastörize tozlaştırma malzemesi olarak,
- 2) İnşaat endüstrisinde; askı taban, izolasyon inşaat blokları ve hafif yapı elemanı olarak,
- 3) İlaç endüstrisi ve tıpta,
- 4) Genel kimya endüstrisinde; magnezyum bileşiklerinin üretimini başlangıç malzemesi olarak,

- 5) Lastik ve plastik endüstrisinde; stabilizatör madde vulkanizör madde olarak,
- 6) Kağıt endüstrisinde,
- 7) Otomotiv yağlama yağlarında; hızlı çalışan motorlar için etkin olarak asitlerin nötrleştirilmesinde katkı maddesi olarak ve
- 8) Uranyum cevherlerinden uranyum oksit eldesindeki karbonat devrelerinde absorbent ve katalizör olarak kullanılmaktadır (DPT, 2001).

2.3.4 Üretim Teknolojisi

Magnezit teknolojisi madensel üretimle başlar. Bu ise yatağın şekline, boyutlarına ve cevher dağılımına göre değişmekle birlikte, en çok ve en sıkça uygulanan yöntem açık ocak işletmeciliği olup, kapalı ocak işletmeciliği de vardır. Madensel olarak elde edilen magnezit, genel olarak bir zenginleştirme işlemine tabi tutulur. Kristalin magnezitin karakteristik gang mineralleri dolomit, biyotit, granat, talk, biraz kuvars: jel magnezitin ise serpantin ve opaldir. Genel olarak magnezit içinde şu zenginleştirme yöntemleri söz konusudur.

2.3.4.1 El ile ayıklama

Magnezit ile gang mineralleri arasındaki renk farkından yararlanılarak el işçiliği yardımıyla yapılan zenginleştirmedir. Uygulanan tane boyutu 25 mm'den daha büyük olması gerekmektedir. Otomatik olarak makinalardan yararlanılarak da ayırma yapmak mümkündür. Bu tip ayırma makinalarına, Optik Ayırıcı'lar denilmekte olup, Amerika Sortex firmasının ayırıcıları başarılı şekilde dünyaca kullanılmaktadır. Örneğin 10 adet Laser Photometric Soter-140+80 mm, -45+25 mm ve -25+12 mm tane boylu ham magnezit zenginleştirmesinde kullanılmaktadır.

2.3.4.2 Ağır Ortamla Zenginleştirme

Magnezit ile gang mineralleri arasındaki yoğunluk farkından yararlanılarak yapılan zenginleştirme yöntemidir. Ağır ortam kabı olarak koni tambur ve siklon

kullanılmaktadır. Ağır ortam oluşturmak için 6,7-6,9 g/cm³ yoğunluklu atomize ferrosilikon kullanılmaktadır

2.3.4.3 Manyetik Ayırma

Serpantinın magnetik suseptibilitesinin magnezitten daha fazla olması nedeniyle uygun tane iriliklerinden bu ayırma yapabilmektedir. Örneğin Yunanistan'da Scalistri'ye ait Kakovos yatağında ve Kümaş'ta -15+4 tane boyunda magnezitin serpantinden ayrılmasında 7 ünite, çift modüllü Permroll Model 3A magnetik ayırıcıları başarılı şekilde kullanılmaktadır. Ancak serpantinın az altere olması gerekir.

2.3.4.4 Elektrostatik Ayırma

Magnezit ile gang mineralleri arasında az da olsa dielektrik katsayı farkı vardır. Ancak pratik uygulamada pahalı olduğu için nadiren uygulanır.

2.3.3.5 Flotasyon İle Zenginleştirme

Karbonatlar, silikatlar ve hidrate demir oksitlerden magnezitin ayrılmasında toplayıcı olarak genellikle yağ asitleri ve sabunlar kullanılır. Flotasyon hafif alkali ortamda yapılır. Su içinde erimiş bulunan kalsiyumu çöktürmek için soda, kalgon, sodyum silikat gibi maddeler kullanılmaktadır (DPT, 2001).

Bastırılması istenen gangin cinsine göre sodyum sülfür, sodyum silikat ve tannik asit gibi bastırıcılar kullanılır. Yüzdürülen minerale yüzmesi istenmeyen mineral benzer kimyasal yapıda olduğundan bastırıcıların dikkatle seçilmesi ve miktarının iyi ayarlanması gerekir. Avusturya Radenthein tesislerinde magnezit cevheri kırma işleminden sonra iki tane boyuna ayrılır. -35+12 mm tane boyu ağır ortam ayırmasına, -12 mm tane boyu öğütme işleminden sonra flotasyona tabi tutulur. Flotasyon iki kademe yapılmaktadır.

Birinci kademede silikatlar yzdrlrken ikinci kademe dolomit ve kalsit için bastırıcı (sodyum silikat ve metafosfatlar) toplayıcı olarak da yağ asidi ilave edilerek neziti ile yapılan flostasyon 3 200 gr/lit sodyum silikat, 800 gr/ton sodyum hegzameta fosfat ve toplayıcı olarak lipol (1 300 g/l) kullanılarak magnezit yüzdürülmüştür.

Diğer zenginleştirme yöntemleri:

- a) Hidratasyon yoluyla ayırma,
- b) Dereceli kalsinasyon yoluyla ayırma
- c) Kalsinasyon ve gravite yoluyla ayırma'dır.

Magnezyum, gerek metal olarak ve gerekse bileşik halinde bugünkü teknolojinin önemli bir hammaddesidir. En geniş magnezyum tüketimi, magnezyum bileşikleri şeklinde gerçekleşmektedir (MgO , $MgCl_2$, $Mg(OH)_2$, $MgSO_4$ vb.). Bütün bunların başında toplam dünya tüketiminin % 80'ini kapsayan ve magnezya adı verilen MgO (Sinter Manyezit) bulunmaktadır. Zira MgO yüksek ergime noktası nedeni ile refrakter malzeme endüstrisinin en önemli girdisi durumundadır. İşte bu magnezyanın ve hatta diğer magnezya bileşiklerinin en önemli kaynağı manyezit'tir. Manyezit bir magnezyum karbonat minerali olup tabiatta sık rastlanan bileşiklerden birisidir.

2.4 Dolomit Mineralinin Tanımı Sınıflandırılması ve Bulunuş şekli

Bileşimi $CaCO_3.MgCO_3$ olan ve bir çift karbon bileşiği olan dolomitin, kalsitten ayrı özellikte bir mineral olduğu ilk kez Fransız Jeolog Dolomiev Sylusion tarafından belirlenmiştir. Dolomit, kireçtaşlarından $CaCO_3$ 'in yerini kısmen veya tamamen $MgCO_3$ 'in alması ile oluşmaktadır. Bu yüzden bileşimi açısından kireçtaşları ile ilişkisi olup, yanalda ve düşeyde daima kireçtaşları ile geçişlidir. Bünyedeki kalsit ve dolomit oranlarına göre bazı araştırmacılar tarafından şu şekilde sınıflandırılmaktadır;

- % 10'dan az kalsit, % 90'dan fazla dolomit; Dolomit
- % 10-50 kalsit, % 50-90 dolomit; Kalkerli dolomit

- % 50-90 kalsit, % 10-50 dolomit; Dolomitik kireçtaşı
- % 90-95 kalsit, % 5-10 dolomit; Mg'lu kireçtaşı
- % 95'den fazla kalsit, % 5'den az dolomit; Kireçtaşı

Görüldüğü gibi kireçtaşı ve dolomit olarak kayaç türü ayırımı yapılmasında ve geçiş kayalarının tespitinde kayacın içerdiği kalsit ve dolomit minerallerinin miktarı asıl rolü üstlenmektedir Dolomitin özgül ağırlığı, MgO oranına bağlı olarak 2,71 ile 2,87 g/cm³; sertliği ise Mosh skalasına göre 3,5- 4 arasındadır. Ticari saflıktaki dolomitin ergime noktası 1924-2495 °C arasında değişmektedir. İhtiva ettiği organik malzeme miktarı arttıkça koyulaşmakla beraber genellikle pembe, kirli beyaz, beyaz-gri, siyah ve kahve renklidir. Romboedrik sistemde kristallenen dolomit % 30.4 CaO, % 21.8 MgO ve % 47.8 CO₂ içerir. Safsızlık olarak silikat, feldspat ve opak mineraller içerebilir.

Ticari anlamda dolomitin türleri için çeşitli sıcaklık derecelerinde işlemler yapılır. Kalsinasyon işlemi uygulanmamış dolomite "Ham dolomit", 1100 °C te ısıtılma tabi tutulmuş dolomite "Kalsine dolomit" 1850-1950 °C arasında ısıtılma tabi tutulması ile elde edilen ürüne de "Sinter dolomit" ismi verilmektedir. Dolomitin 1650 °C civarında demir oksitle birlikte yakılması ile elde edilen ürün ise Dead-burned dolomit olarak isimlendirilmektedir (DPT, 2001).

2.4 .1 Dolomit Mineralinin Tüketim Alanları

Fiziksel ve kimyasal yapısına bağlı olarak dolomitin 30'dan fazla kullanım alanı vardır. Fiziksel nitelikleri itibariyle dolomit özellikle yol inşaatlarında (karayolu, demiryolu) ve beton yapımında kullanılmaktadır. Kimyasal niteliklerinden istifade söz konusu olduğunda ise çok daha geniş bir kullanım alanı ortaya çıkmaktadır. İçerdiği MgCO₃'den dolayı dolomit ziraat de (gübre yapımında, toprak ıslahında), tuğla, çimento, dolomitik sönmemiş kireç, cam, soda sanayiinde kullanılmaktadır.Başta boya olmak üzere kimya sanayiinde de dolgu maddesi olarak önemli bir hammadedir.Ayrıca filtrasyon işlemleri alkali ve ferrosilisyum imali ve gene kimya sanayiinde beyazlatıcı olarak önemli bir kullanım alanı vardır.Fakat asıl

önemli tüketim alanı Demir-Çelik sanayiidir. Bu sektörde asıl olarak refrakter malzeme imalinde ve curuf yapıcı flaks olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda refrakter olarak yüksek fırınların astarlanmasında ateşe dayanıklı tuğla yapım sırasında manyezitin yerini dolomit almış bulunmaktadır. Yurtiçinde ise refrakter malzeme olarak dolomit ilk olarak 1954 yılında T.D.Ç. İşletmelerinde kullanılmıştır. Günümüzde ise bu maksatla bazik usulle çalışan bütün dökümhanelerde kullanılmaktadır.

Demir-Çelik sanayiinde flaks olarak kullanıldığında curuf yapıcı özelliğinin yanında başta kükürt olmak üzere istenmeyen safsızlıkların curufa geçmesini temin etmesi ile çok önemli bir hammadde özelliğindedir.

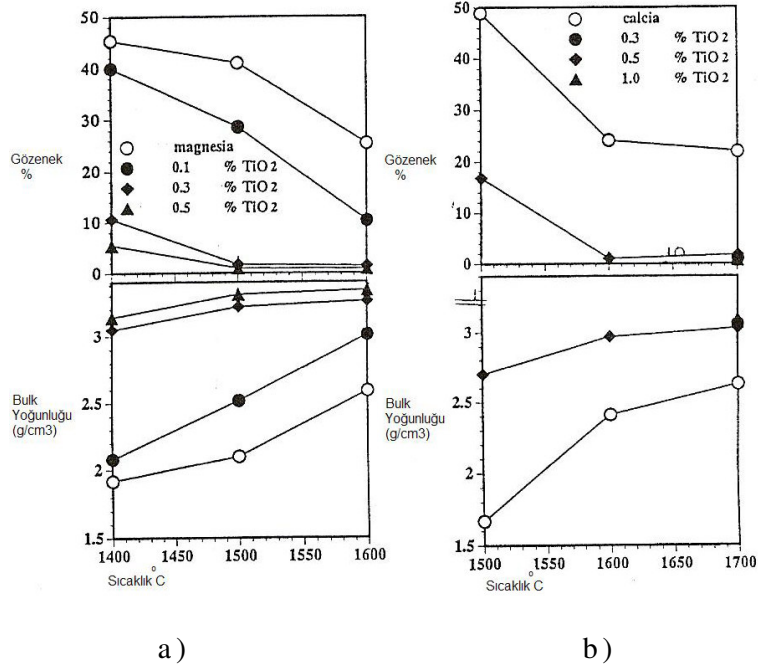
2.4.2 Üretim Teknolojisi

Dolomit ocağında üretim genellikle patlatma ile başlamakta, sonra iri bloklar daha küçük parçalara ayrılmakta, son aşamada ise kırma eleme tesislerinden geçirilmek suretiyle üretim tamamlanmaktadır. Bu işlemler sırasında yükleyici , kamyon, traktör gibi basit makineler ve insan gücü, patlayıcı olarak da amonyum nitrat, dinamit ve elektrikli kapsül kullanılmaktadır. çeşitli sanayi dallarında kullanılan dolomitlerde amaca göre birbirinden farklı fiziksel ve kimyasal özellikler istenmektedir. Ayrıca üreticiler piyasanın ihtiyacına göre kalsine dolomit, sinterlenmiş dolomit ve ölü dolomit gibi değişik tiplerde kısmen işlenmiş dolomit de vermektedir (DPT, 2001).

2.4.3 Sinter MgO ve Sinter MgO.CaO'nun Hidrasyon Direnci

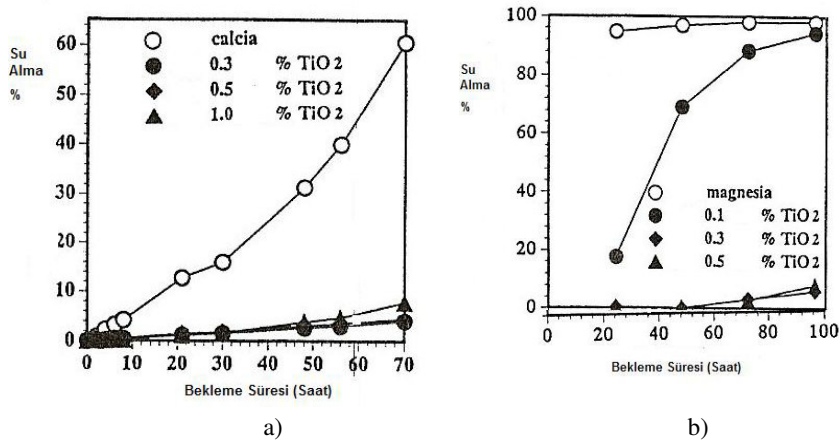
Sinter MgO ve sinter MgO.CaO'in bünyelerine su almaya yatkın refrakter hammaddeleridir. Bünyenin su ile reaksiyona girmesi sonucu hacimsel artışlar ve bu sebeple çatlaklar oluşmuştur. Çeşitli metotlar ile bu malzemelerin hidrasyon dirençleri arttırılmaya çalışılmıştır. Bunlardan bir tanesi sol-jel metodu ile hidrofobik ince film kaplamadır. Bu tip kaplamalar hidrofobik özellikleri nedeni ile hidrasyon

dirençlerini arttırdıkları gibi sinterlemeye yardımcıda olmaktadır . Şekil 2.1 de sinter CaO ve MgO malzemelerin %0.3 , %0,5 , % 1 kaplanmış malzemelerin bulk yoğunluk ve görünür poroziteleri incelenmiş ve kaplamanın hidrasyon direncine etkileri incelenmiştir. (Ueno S. , Yu J.Hiragushi K.,Yoshimatsu H., 2001).



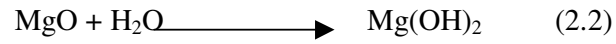
Şekil 2.1 TiO₂ kaplanmış sinter MgO (a) ve CaO in bulk yoğunluğu ve görünür poroziteleri.

(Ueno S., Yu J. Hiragushi K., Yoshimatsu H. 2001).



Şekil 2.2 Sinter CaO (a) ve MgO (b) nun kaplanmış ve kaplanmamış numunelerinin hidrasyon dirençleri (Ueno S., Yu J. Hiragushi K.H. 2001)

Şekil 2.2 de sinterlenmiş MgO ve CaO 'nun hidrasyon dirençleri gösterilmiştir. Artan Titanyum oranı ile birlikte malzemelerin su ile reaksiyona girme yönelimleri azalmıştır. . (Ueno S.,Yu J.Hiragushi K.,Yoshimatsu H., 2001)



Reaksion (2.1), (2.2), (2.3), (2,4) de sinter magnezit ve Sinter dolomitin hidrolize olmaları gösterilmiştir.

BÖLÜM ÜÇ

SOL-JEL YÖNTEMİ

Sol-jel yöntemi yüksek kalitede oksit malzemelerin üretilmesi ve ince filmlerin oluşturulması amacıyla kullanılmaya başlayan bir yöntemdir. Çok ince metalik oksit filmlerinin oluşturulmasına ve TiO₂ partiküllerinin bu metalik oksitler şeklinde kullanılmasına olanak sağlayan sol-jel yöntemi, bu çalışmada sinter MgO ve sinter dolomit tozlarını kaplamak amacıyla kullanılmıştır.

3.1 Çözeltinin Kimyası

Değişik yöntemlerle oluşturulan inorganik solüsyonlar ve jeller genellikle direkt olarak bir sıvı içerisinde çözülmüş olan kimyasallar tarafından sağlanır. Üretilen inorganik çözeltide veya jelde Ti kationunu taşıyan reaktant başlangıç kimyasalı olarak adlandırılır. Moleküler seviyede kimyasal transformasyonları komplekstir. Açık yapıların oluşmasından sorumlu olan reaksiyonlar ve yoğun katıya ulaşan reaksiyon arasında moleküler seviyede bir yarış vardır. Aynı reaksiyonlar yoğun kolloidal parçaların çözelti içine dağılımından veya jel içine aglomerasyonundan sorumludurlar. Başlangıç kimyasallarının tüm tipleri karışabilir olduğu sürece kullanılabilirler. İnce filmlerin üretiminde homojen tekstürlü kaplamayı sağlamak için Ti-alkoksitleri Ti tuzlarından daha kullanışlı ve iyi sonuçlar verir (Alain C. Pierre, 1998).

3.2 Hidroliz ve Yoğunlaşma Reaksiyonları

Hidroliz çözülmüş olan Ti kationundan bir veya bir kaç tane su molekülü tarafından protonların uzaklaştırılması olarak tanımlanabilir. Hidroliz sırasında

Hidrolizden sonra yoğunlaşma reaksiyonu, polinükleer kompleksi oluşturmak üzere iki metal atomuyla gerçekleşir. Birinci durumda H'ın OR ligand'ına transferi Denklem 2.2'deki reaksiyon şeklinde gerçekleşir.



İkinci durumda ise H'ın OH grubuna transferi Denklem 2.3'teki reaksiyon ile gerçekleşir. Burada yoğunlaşma oksolasyon olarak tanımlanır.



3.3 Çekirdeklenme ve Kristal Büyümesinin Termodinamiği

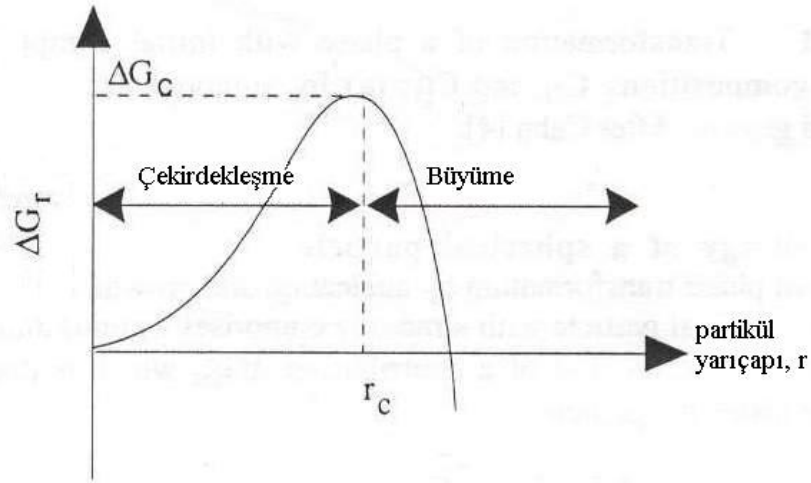
Amorf yapıdan kristal haline dönüşüm termodinamik olarak irdelenebilir. Klasik çekirdeklenme teorisi kullanılarak en uygun çekirdeklenme bölgesi açıklanabilir. Hacmin çoğunun yüzey ve taban malzemesi ara fazından çok fazla uzak olmadığı da göze alınarak heterojen çekirdeklenmenin ince filmlerde olma ihtimalinin daha yüksek olduğu belirlenir. Kristalin TiO₂ partiküllerinin küresel ve r yarıçapında oldukları, serbest enerji değişimi ΔG Denklem 4.4'te verilmiştir. (Alain C. Pierre, 1998)

$$\Delta G = 4\pi r^2 + 4/3 \pi r^3 \Delta G_v \quad (3.4)$$

Amorf ve kristalin TiO₂ ara faz enerjisi γ ile ve birim hacim başına serbest enerji değişimi ΔG_v ile gösterilir. Katı-katı dönüşümlerinde, çekirdekte genellikle çevredeki matris ve/veya altlık ile oluşan temas sonucu atomik düzeninde çarpılma meydana gelir. Sonuç olarak çarpılma enerjisi de denklemin sağ tarafına eklenmelidir. Ancak TiO₂ örneğinde matris ve altlık amorf yapıdadırlar ve dengesiz arafazlar gösterirler ve atomik çarpılmaya neden olmazlar ve bu enerji 0 kabul edilebilir.

Çekirdeklenmeden $\partial(\Delta G)/\partial r = 0$, serbest enerji bariyeri ΔG_c , kritik embriyo oluşum serbest enerjisi süper kritik çekirdek oluşumu serbest enerjisinden yüksek olmalıdır :

$$\Delta G_c = 16 \Pi \gamma^3 / 3 \Delta G_v^2 \quad (3.5)$$



Şekil 3.2 Küresel bir partikülün çekirdeklenmesi ve büyümesi
(Alain C. Pierre, 1998).

Altlık yüzeyinde amorf TiO_2 , kristalin TiO_2 'den daha yüksek ara yüzey enerjisine sahiptir. Çekirdek altlık üzerinde oluştuğunda bazı yüksek enerjili altlık/amorf TiO_2 yüzeyleri daha düşük enerjili altlık/çekirdek yüzeyi ile yer değiştirirler. Bu da daha düşük ara yüzey enerjilerine ve sonuç olarak serbest enerji bariyerinin düşmesine neden olur. Altlık yüzeyinde heterojen çekirdeklenme daha yüksek ihtimaldedir (Alain C. Pierre, 1998)

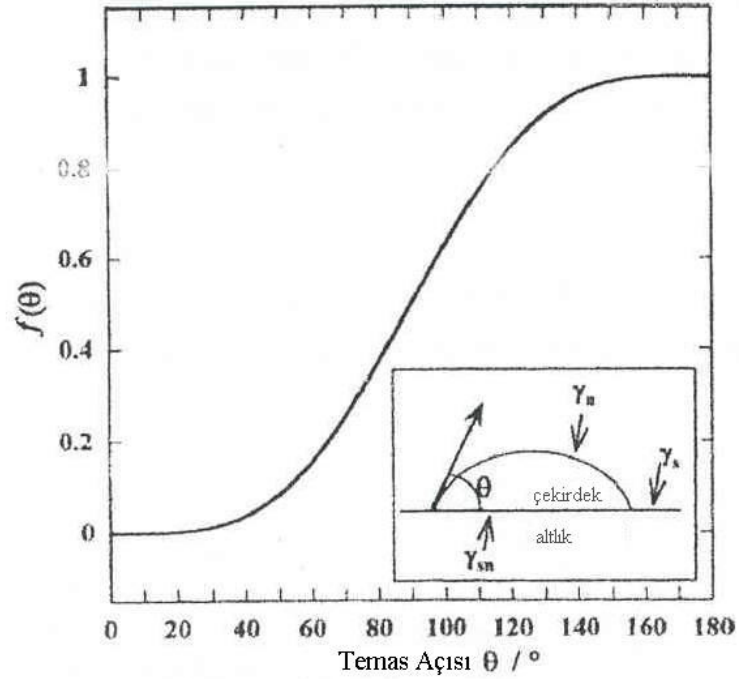
Çekirdek, düz ve yassı bir altlık üzerinde oluşursa, temas açısı θ , indirilmiş bariyer:

$$\Delta G^*_c = f(\theta) \Delta G_c \quad (3.6)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \quad (3.7)$$

Temas açısı θ altlık, yüzey enerjisi (γ_s), çekirdek (γ_n), ve arayüzey enerjisi (γ_{sn}) arasındaki ilişki Denklem 2.8’de tanımlanmıştır:

$$\cos \theta = (\gamma_s - \gamma_n) / \gamma_{sn} \quad (3.8)$$



Şekil 3.3 $f(\theta)$ ve θ ilişkisi (Alain C. Pierre, 1998)

Şekil 3.2’de $f(\theta)$ ve θ arasındaki ilişki görülebilir. $f(\theta)$ değeri temas açısı arttıkça, artmaktadır. Bu nedenle ΔG^* ’c daha düşük temas açılarında daha düşük değerlere gelmektedir. Homoepitaksiyel sistemlerde $\cos \theta = 0$, $f(\theta) = 0$ değerlerine ara yüzey enerjileri kullanılarak ulaşılır. Sonuç olarak $\Delta G^*c = 0$ olur. Bir başka uç noktada ise $\gamma_{sn} = \gamma_s + \gamma_n$, $\Delta G^*c = \Delta G_c$ olur. Bu durumda homojen çekirdekleşme altlık etkisi olmadan gerçekleşir.

Sol-jel ile üretilen TiO_2 ince filmlerde rasgele bir yönlenme oluşur. Heterojen çekirdekleşmenin hızı tipik olarak daha düşük sıcaklıklarda maksimuma ulaşır. Daha yüksek sıcaklıklarda homojen çekirdeklenme, heterojen çekirdeklenme ile yarışır. Bu da daha düşük sıcaklıklarda filmlerin tavlınmasını sınırlar. Bir başka açıdan ise, düşük sıcaklıklarda kristalleşmeyi sağlayan kuvvet daha yüksektir, çünkü kristalleşme

sıcaklığı ile ergime sıcaklığı arasındaki fark daha yüksektir. Örnek olarak Ti alkoksit ve isoproponal çözeltisinden üretilmiş TiO_2 , OH^- varlığında yaklaşık $65^\circ C$ 'de kristalleşir. Ti^{+2} iyonları termal olarak kararlı organik moleküller tarafından koordine edilirler ancak TiO_2 'nin kristalleşmesi sıcaklık ile kontrol edilemez. Uygun sıcaklıklarda bile heterojen çekirdeklenme film gövdesinde veya film/altlık ara fazında gerçekleşebilir. Bunun nedeni gözenekler, ayrılmış organik artıklar veya çöktürler gibi hatalardır (Fruhwirth O., Herzog G.W.,1985)

3.4 Jelleşme

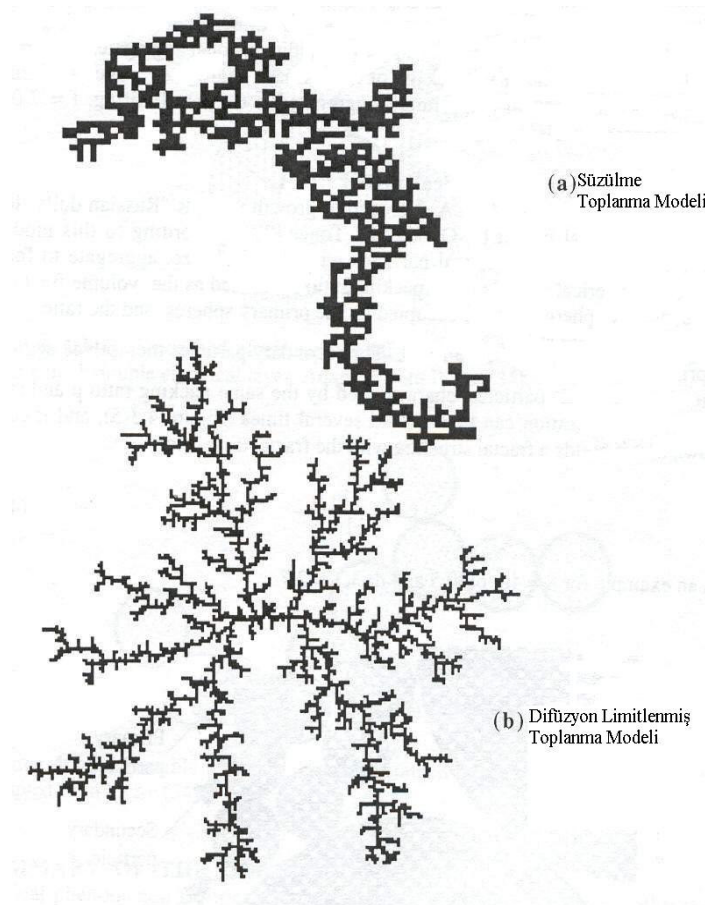
Jelleşme oluşturulan sol veya çözeltinin jel haline dönüşmesi işlemidir. Sol parçaları veya çözelti molekülleri arasında üç boyutlu bir katı ağ yapısı oluşturacak şekilde aralarda bağların oluşmasını içerir. Jelleşme polimerizasyon reaksiyonlarının ölçüsü ξ 'nin ξ_c değerine ulaştığı anda gerçekleşir. Bu kesin kritik basamak, molekül ölçüsü ile karşılaştırıldığında sonsuz büyüklükte polimerin ilk kez oluştuğu “Jel Noktası”dır. Pratik bir anlatımla bu noktada polimerik yoğunlaşmalardan oluşan viskoz sıvı bir anda katı elastik özellikleri olan bir malzemeye dönüşür.

Jelleşme daha genel bir anlatımla termodinamikteki kritik bir olayla süzülme teorileriyle anlatılabilir. En basit süzülme modelleri bağ süzülmesi ve yer süzülmesidir ve bunlar isotropiktirler. Bu modellerde ya bir bağ oluşmuştur yada olasılığı 'p' olan tamamen geometrik bir ağ yapısında bulunan bir yer doldurulmuştur.

Süzülme teorisinde başka önemli bir parametre ise süzülme eşiği olasılığı p_c 'dir. Ancak bu değer; düzgün bir bölgesel ağ yapısı olması durumunda veya yerin bir hacimsel kesirde doldurulması durumunda bu bölgelerin gelişigüzel yerleştirilmiş sert küreler ile yer değiştirmeleri durumunda koordinasyon sayısı Z 'ye bağlıdır. Kritik olasılık p_c Z 'ye Denklem 3.9'da görüldüğü gibi bağlıdır. Asıl görevi gerçek jelleşme ile karşıt olan kapalı döngüleri ihmal etmektir .

$$P_c = \xi_c = 1 / (Z - 1) \quad (3.9)$$

Difüzyon Limitlenmiş Toplanma Modeli (D.L.A. Model) ile de bu oluşum açıklanabilir. Orijinal çekirdekten belli bir uzaklıkta olan yerler gelişigüzel gezmeye izin verilmiş şekildedirler. Bu nedenle bir çekirdekte buluşmayabilirler veya çekirdeklerin bir tanesine ulaşır ve büyüme için çökellerler. Toplanmış bölgede dallanma başladığı anda bu çekirdek etrafında büyüme başlar. Büyüme ve bu bölgelerde oluşan koridorlara difüze olma olasılığı süzülme modeline göre çok daha fazladır. Şekil 3.3 bu modeli detaylı şekilde göstermektedir.



Şekil 3.4 Toplanma Modelleri Şematik Gösterimi

(Alain C. Pierre, 1998)

3.5 Kurutma

Kurutma işlemi geri dönüşümü olmayan, katı ağ yapısından ve sıvı matristen jelin dönüşümü işlemidir.

Kurutma şu şekilde ilerler:

- 1) Buharlaşma jelin gözeneklerinin çıkışında sıvı buhar menisküsü oluşturur.
- 2) Bu sıvıda hidrostatik bir gerilmeye ve katı üzerinde yönlenmiş baskılara neden olur.
- 3) Sonraki baskı jelin büzülmesine neden olur
- 4) Büzülme sonucu jel gözeneklerinin çıkışındaki menisküsler daha fazla sıvı ile beslenir ve daha fazla buharlaşma sağlanarak bu işlemler devam eder (Alain C. Pierre, 1998) (Ohya T., Nakayama A., Shibata Y).

3.6 Sinterleme

Porozitenin belirli yüzey alanının bulunması ‘‘stering’’ denilen bir gelişmedir. Termodinamik açıdan sinterleme işlemi belirli yüzey alanı olan S_a poroz malzemesinin gözenek yüzeylerine G_s serbest enerji değişimi olarak pozitif bir katkı yapması ile başlar. (Alain C. Pierre, 1998)

Sol-jel seramikleri kurutmadan hemen sonra ve hatta orta sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemlerden sonra bile çok yüksek belirli yüzey alanlarına ve çok düşük tane boyutlarına sahiptirler. Sinterleme ve tane büyümesi işlemlerine güçlü eğilimleri vardır.

Sol-jel seramiklerinde yoğunlaşmanın geniş çaplı atomsal difüzyon ile olduğu söylenebilir. Difüze olan benzer tipteki yapılar aynı zamanda çekirdeklenme ve çoğu termodinamik olarak kararlı olan kristalin fazının büyümesi ile kristalleşmeyi arttırrırlar. Sol-jel seramiklerinde yoğunlaşma aynı zamanda kristalleşme ile beraber gerçekleşir. Sinterleşmenin nispeten düşük sıcaklıklarda olduğu bazı bileşiklerde, kararlı bir fazın kristalleşmesi genellikle az daha düşük ancak çok yakın bir sıcaklıkta gerçekleşir

BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Amaç

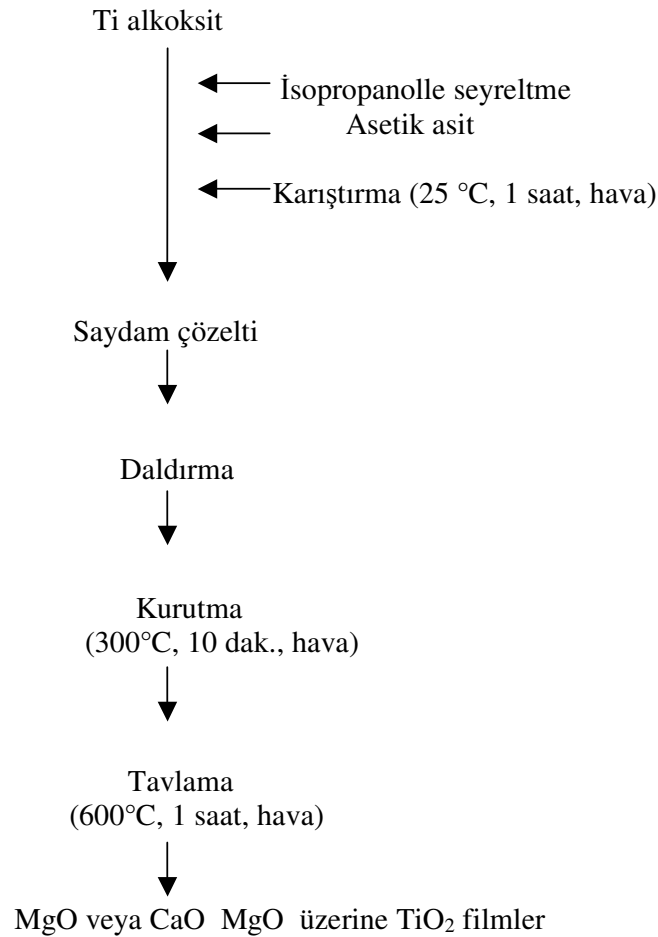
Toz olarak kullanımında bünyesine çok fazla miktarda su alma problemi olan sinter magnezya ve Sinter dolomit refrakter malzemeleri için, sol-jel yöntemi ile kaplanarak hidrasyon direncinin yükseltilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda isoproponal, glasiel asetik asit ve Ti alkoksit kullanılarak MgO ve daha sonra CaO-MgO tanelerinin TiO₂ ile kaplanması amaçlanmıştır. Bu amaçla hazırlanacak olan metal esaslı çözeltilerin, bulanıklık testi, pH ölçümü ve reolojik özellikleri tespit edilmiştir. Film üretiminde, ara sıcaklıklardaki ürünlerin kimyasal yapısı ve reaksiyon tiplerini belirlemek ve uygun proses rejimini sağlamak için Fourier Transform Infrared (FTIR) ve Differential Thermal Analysis-Thermogravimetry (DTA-TG) cihazları kullanılmıştır. Üretilen filmlerin faz ve ince film gibi yapısal analizleri çok amaçlı X-Ray Diffraction (XRD) ve yüzey morfolojisi Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS) cihazları kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca kaplanan tanelerin hidrasyon dirençlerinin ölçülmesi için numuneler suda bekletilerek ağırlık ölçümleri yapılmış ve DTA-TG ile termal özellikleri ve kütle kaybı incelenmiştir.

4.2 Malzemeler

Sinter MgO'ü veya sinter dolomiti kaplamak için bileşimi C₁₂H₂₈O₄Ti olan % 97 saflıkta titanyum (IV) isoproksit çözeltisi kullanılmıştır. Jelleşmeye yardımcı malzeme olarak (Chelating agent) olarak glasiel asetik asit (G.A.A.), seyreltici olarak ise isoproponal kullanılmıştır.

4.3 Üretim Prosesi

Kaplamanın ilk aşaması olarak TiO_2 içeren saydam çözelti hazırlanmıştır. Bunun için Jelleşmeye malzemesi olarak G.A.A. ve seyreltici olarak isoproponal kullanılmıştır. Önce isoproponal daha sonra G.A.A. ve en son olarak TiO_2 alkoksit çözeltisi eklenmiş ve karıştırılarak saydam çözelti elde edilmiştir. Standart Saydam çözelti, 6 ml isoproponal 0,5 ml G.A.A ve 5 g TiO_2 alkoksit kullanılmıştır. Bu Daha sonra elde edilen saydam çözeltiye MgO veya ayrı olarak CaO MgO tozları daldırılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. MgO ve CaO MgO tozlarını belli 5 ml TiO_2 ile kaplamak için standart çözeltiyi % 0,1 kaplama kabul ederek ve bu hesaplamalara göre %0,5 ve %1, %1,5 oranlarında kaplama yapılmıştır.



Şekil 4.1 Üretim Akış Şeması

Metal esaslı jel filmler 300°C, 10 dakika ve hava atmosferinde metal içerisinde bulunan karbon yakılarak uzaklaştırılmıştır. Bu işlem film kalınlıklarını artırmak için bir kez tekrarlanmıştır. Buna müteakiben 600°C ve 1 saatte tavlama işlemi yapılarak zayıf bağlı metal oksitler kuvvetli bağlara sahip TiO₂ ince filmlere tamamen dönüşmüştür.

4.4 Çözelti Karakterizasyonu

4.4.1 Bulanıklık testleri

Kaplama öncesi çözelti elde etmede ve çözeltilerin çözünüp çözünmediğini tespit etmede çözeltilerin bulanık testleri standart VELP TB1 Model turbidimetre kullanılarak yapılmıştır. Ölçüm aralıkları 0 ve 1000 ntu şeklinde alınmıştır.

4.4.2 pH ölçümü

Saydam çözeltiler hazırlandıktan sonra çözeltilerin asidik ve bazik karakteristikleri saptamada Mettler Toledo elektrotlu standart pH metre kullanılmıştır.

4.4.3 Reolojik testler

Çözeltilerin vizkozite, jel noktası, kayma stresi, viskoz ve elastik modülleri gibi reolojik özelliklerini belirlemede CVO 100 Digital Reometre kullanılmıştır. Özellikle çözeltilerin vizkozite, kayma ve depolanma modüllerinin değerleri tespit edilerek kaplama öncesi önemli ipuçları vermektedir.

4.5 Malzeme Karakterizasyonu

4.5.1 Fourier Transform Infrared (FTIR) Analizi

Film üretiminde, ara sıcaklıklardaki ürünlerin kimyasal yapısı saptamak için FTIR (Perkin Elmer) cihazı kullanılmıştır. 50 °C, 100 °C, 300 °C, 500 °C ve 600 °C sıcaklıklarda ve 60 dakika ve hava atmosferinde ısıtılarak hazırlanan kserojel ve oksit yarıiletken numunelerin FTIR absorpsiyon spektrumları oda sıcaklığında 4000 ve 400 cm^{-1} dalga boylarında yapılmıştır.

4.5.2 Diferansiyel Termal Analizi /Termogravimetre (DTA/TG)

Üretilen ince filmlerde reaksiyon tiplerini belirlemek ve uygun proses rejimini sağlamak amacıyla SHIMADZU marka DTA/TG cihazı kullanılmıştır. Üretilen çözeltiler 600°C'de, 1 saat kurutularak toz malzeme elde edilmiştir. Hazırlanan kserojeller 25°C ile 700 °C arasındaki sıcaklıklarda 10 °C/dak. ve oksijen atmosferinde DTA-TG sonuçları alınmıştır. Ayrıca, referans malzeme olarak Al_2O_3 kullanılmıştır.

4.5.3 X-Işınları Difraksiyonu (XRD)

Sol-jel yöntemiyle üretilmiş kaplamalarda mevcut fazların tespiti, X-ışınları difraksiyon analiz yöntemiyle Rigaku marka difraktometre kullanılarak tespit edilmiştir. Ölçümler Cu tüpüne 40 kV voltaj ve 36 mA akım uygulanarak CuK_α ışınımı ($\lambda=0.15418$ nm) kullanılarak yapılmıştır. Işın demeti maddenin üç boyutlu kristal kafeslerini difraksiyona uğratmakta ve bu maddeye ait difraksiyon patternleri elde edilmiştir. Kırınım örüntüleri incelenmesi ve bileşiminin belirli standart ASTM paternleri ile karşılaştırılması sonucu maddenin kristal yapısı ortaya çıkmıştır.

4.5.4 Taramalı Elektron Mikroskobu/Enerji Dispersif Spektrometre (SEM/EDS)

Kaplamaların yüzey morfolojilerini belirlemek amacıyla JEOL JSM-6060 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu çalışmasını; yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların bir numune üzerine gönderilmesi sonucu, elektronlarla numune atomları üzerinde oluşan çeşitli etkileşimlerden yararlanılarak yapılması prensibi ile oluşur. Ayrıca, üretilen filmlerin elemental analizlerini yapmak için enerji dispersif spektrometre (EDS) kullanılarak yapılmıştır. Elektron mikroskobuna bağlı olup birlikte çalışan EDS aparatı kaplama yüzeyinden bilgi toplamak amacıyla kullanılır. Numune yüzeyine çarptırılan X-ışınları yüzeyden yansımakta ve bir detektör yardımıyla toplamaktadır. Yüzeyde bulunan her element gelen ışınları farklı özellikte ve enerji seviyesinde yansıtacağından element karakteristiği yapılabilmektedir. Analiz sırasında oluşturulan grafikteki piklere bağlı olarak incelenen bölgede hangi elementin bulunduğunu % miktarına bağlı olarak belirleyebilmekteyiz.

4.5.5 Hidrasyon Deneyleri

Tozlar DTA/TG cihazında 25 °C ile 500 °C arasındaki sıcaklıklarda 10 °C/dak. ve oksijen atmosferinde analiz edilerek termal özellikleri ve kütle kayıpları, dolayısıyla ne kadar su aldıkları görülmüştür.

BÖLÜM BEŞ

SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

MgO'nun ve CaO MgO toz haldeki hidrasyon direncini arttırmak amacıyla sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak MgO ve CaMg(CO₃)₂ partikülleri TiO₂ ile kaplanmıştır. Bu amaçla hazırlanan metal esaslı çözeltilerin, bulanıklık, pH ve reolojik özellikleri tespit edilmiştir. Ara sıcaklıklardaki ürünlerin kimyasal yapısı ve reaksiyon tipleri, termal özellikleri verilmiş, üretilen filmlerin faz ve ince film gibi yapısal analizleri ve yüzey morfolojileri sunulmuştur. Ayrıca kaplanan tanelerin hidrasyon dirençlerinin ölçülmesi için numuneler suda bekletilerek ağırlık ölçümleri yapılmış ve DTA-TG ile termal özellikleri ve kütle kaybı incelenmiştir.

5.1 Çözelti Özellikleri

5.1.1 Turbidite (Bulanıklık)

Kaplama öncesi çözeltilerin çözünüp çözünmediğini tespit etmede filmlerin morfolojisi hakkında bilgiler sunmaktadır. Ölçüm aralıkları 0 ve 1000 ntu şeklinde alınmıştır. Bu değer 0 ntu'ya yaklaşması çözeltilere giren toz esaslı kimyasal maddelerin tam çözündüğünü, 1000 ntu'ya ulaşmasıyla da çözünmediği, partiküllerin sıvı çözeltilerde asılı şekilde kaldığını göstermektedir. Buradan saydam çözeltinin değeri 0 ntu'ya yaklaşmasıyla, bulanık çözeltinin ise 1000 ntu'ya yaklaşmasıyla elde edileceği sonuç çıkartılmaktadır. Homojen, sürekli ve ince filmlerin üretilmesi bulanıklık değerinin 0 ntu olmasıyla direkt ilişkilidir. Üretilen çözeltinin bulanıklık (turbidite) değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Çözeltinin turbidite değerleri arasında fark olmasına rağmen, bu değerlerin 0 ntu'ya yaklaşması iyi sonuçlar olarak düşünülmektedir. Ti esaslı çözeltinin turbidite değerleri 10.80 ntu civarındadır. Bu tabloda ifade edilen turbidite değerleri toz esaslı kimyasal maddelerden saydam çözeltilerin elde edildiğini ispatlamaktadır. Buda çözeltilerin ileri kademeleri

hakkında önemli ip uçları vermektedir. Özellikle çözünmeyen çözeltilerden saydam çözeltiler hazırlanamadığından film morfolojisi düzgün olmayan yapıların üretimi sağlanır. Bu da hidrasyon deneyleri açısından optimum sonuçlar vermez. Bu turbidite değerleri ile mikroyapıda da açıklanacağı gibi uyumlu ilişkiler mevcuttur.

Tablo 1. Çözeltilerin turbidite değerleri

Çözeltiler	Turbidite değerleri (ntu)
% 1,5 lik çözelti	12,27
% 1 lik çözelti	11,18
% 0,5 lik çözelti	10,59
Standart Çözelti	10,04

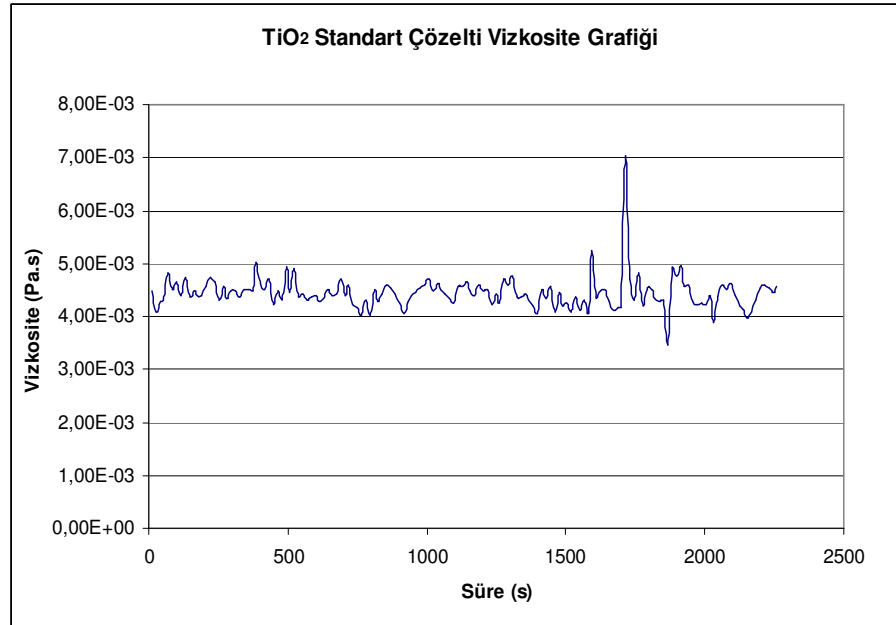
5.1.2 pH ölçümü

Organik/inorganik malzemelerin hazırlanmasında sol-jel reaksiyonları anahtar rolü olarak, sol-jel prosesin temel bilgilerine bakılmaksızın bunların hazırlanmasını anlamak zor olmaktadır. Sıcaklık, pH, kataliz, çözücünün doğası, tuz ve alkoksit öncü çözeltilerin tipi ve miktarı gibi çoğu faktörler sol-jel prosesinde hidroliz ve yoğunlaşma hızlarını etkilemektedir (C.J.Brinker, G.W.Scherer, 1990) Bu parametrelerin içinden, çözeltilerin pH değerleri önemli konular arasındadır. Bu gerçek doğrultusunda, çözeltilerin pH değerleri genelde asidik karakterde olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada çözeltinin pH değeri 5.7 çıkmıştır.

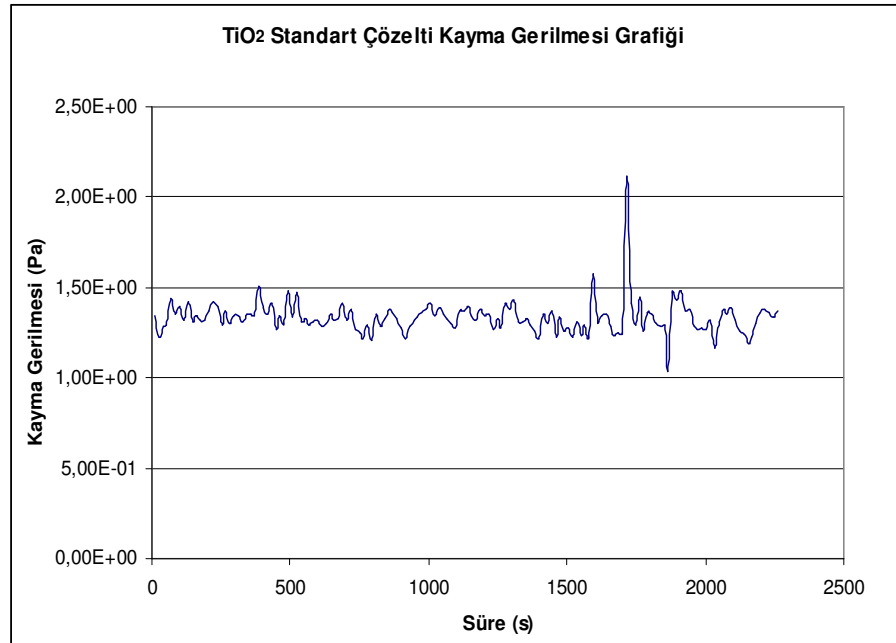
5.1.3 Reolojik Özellikler

Jelleşme van der Waals kuvvetlerinin etkisi altında bir sıvı içerisinde partikül veya moleküllerin agregasyonun oluşmasıyla gerçekleşir. Jelleşme prosesi reolojik ölçüm teknikleri kullanılarak araştırılmaktadır. Buna bağlı olarak çözeltilerin vizkozite, kayma stresi, viskos ve elastik modülleri gibi reolojik özelliklerini belirlenmiştir. Şekil 5.1'de görüldüğü gibi standart çözeltinin oda sıcaklığındaki vizkositesi ortalama $4,44 \times 10^{-3}$ Pa.s'dir. Kayma gerilmesi ortalaması ise Şekil 5.2'e göre 1,33 Pa'dır. Çözeltinin 30°C, 40°C ve 50°C daki viskoz ve elastik modüllerinin grafikleri ise Şekil

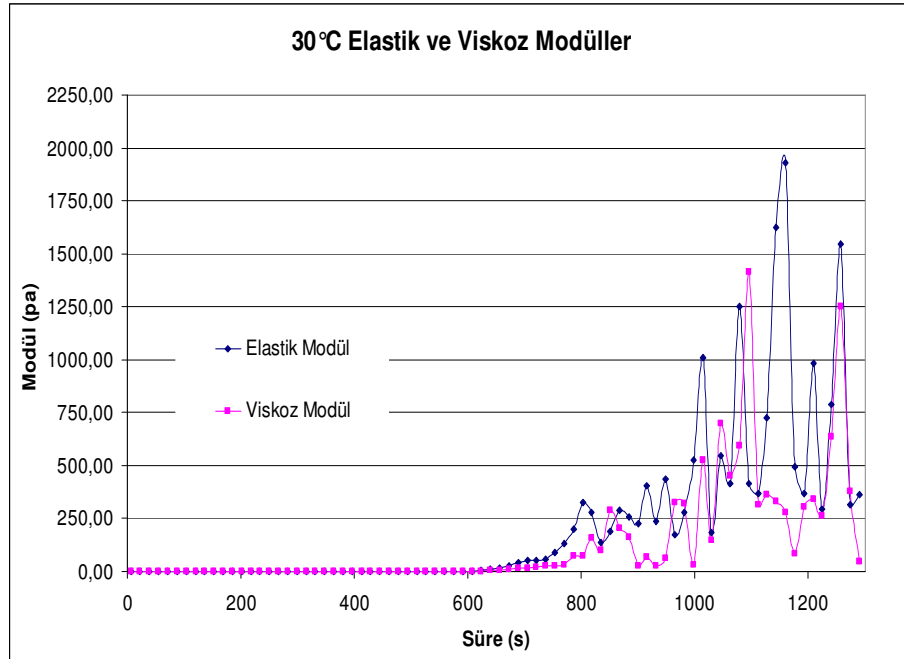
5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8’de verilmektedir. Standart çözeltinin 30°C, 40°C ve 50°C’deki vizkoz modülleri sırasıyla 350, 1 ve 0.30 Pa, elastik modülleri ise 400, 0.7 ve 1.70 Pa ölçülmüştür.



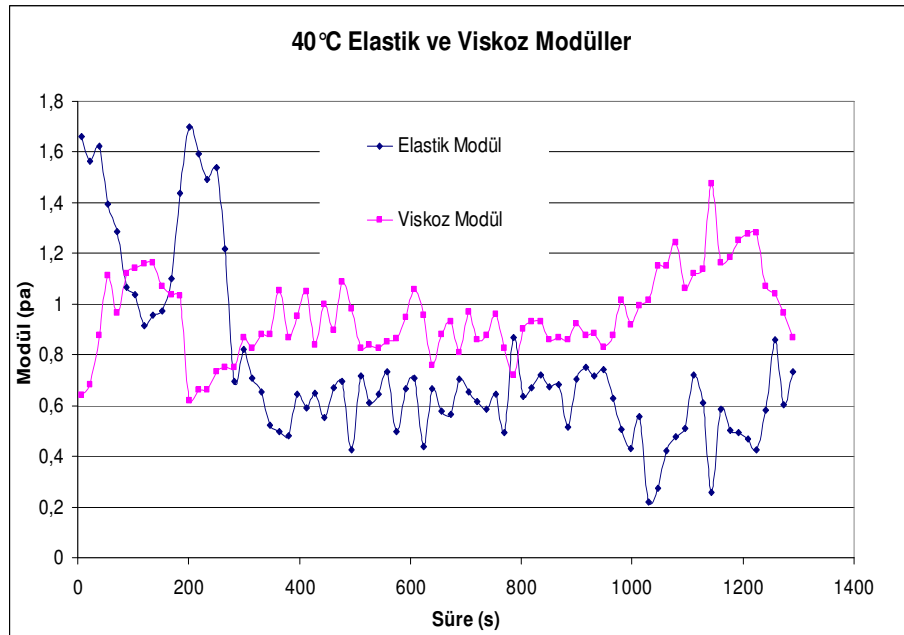
Şekil 5.1 Ti esaslı standart çözeltinin zamana bağlı olarak vizkozite grafiği



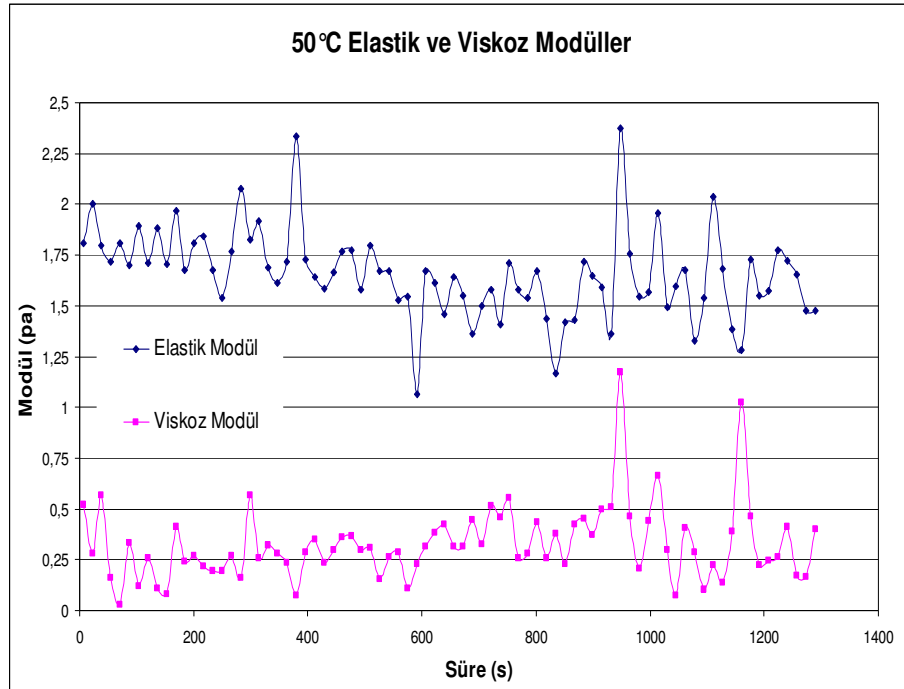
Şekil 5.2 Ti esaslı standart çözeltinin zamana bağlı olarak kayma gerilmeleri



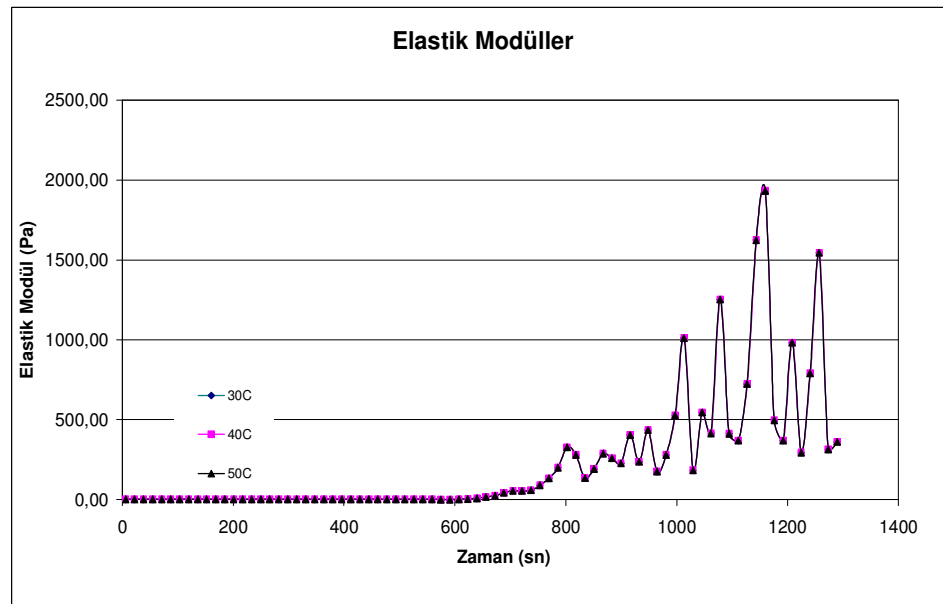
Şekil 5.3. 30°C’de yapılan Ti esaslı çözeltinin zamana bağlı olarak elastik ve viskoz modülleri



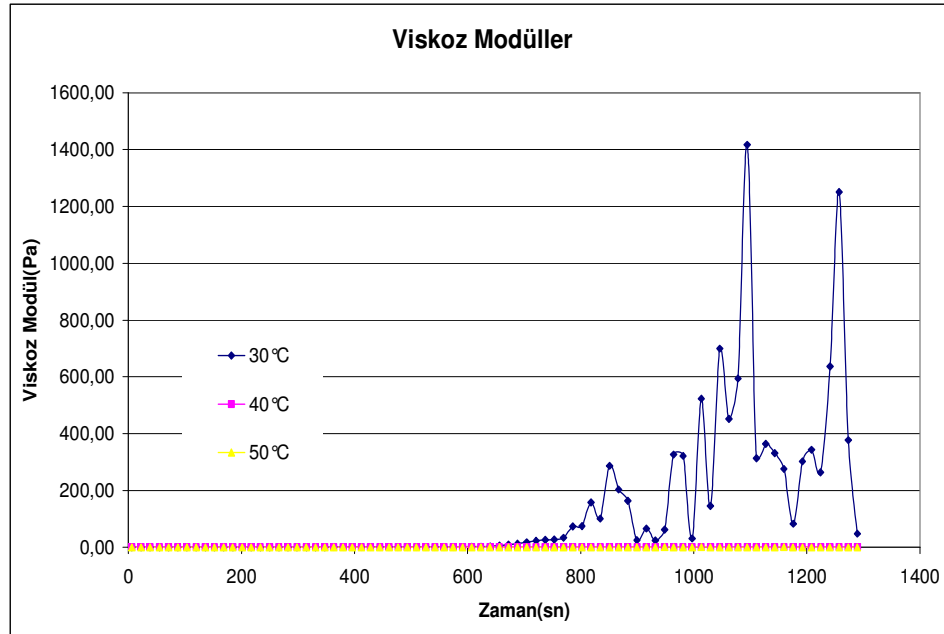
Şekil 5.4 40° C’de yapılan Ti esaslı çözeltinin zamana bağlı olarak elastik ve viskoz modülleri



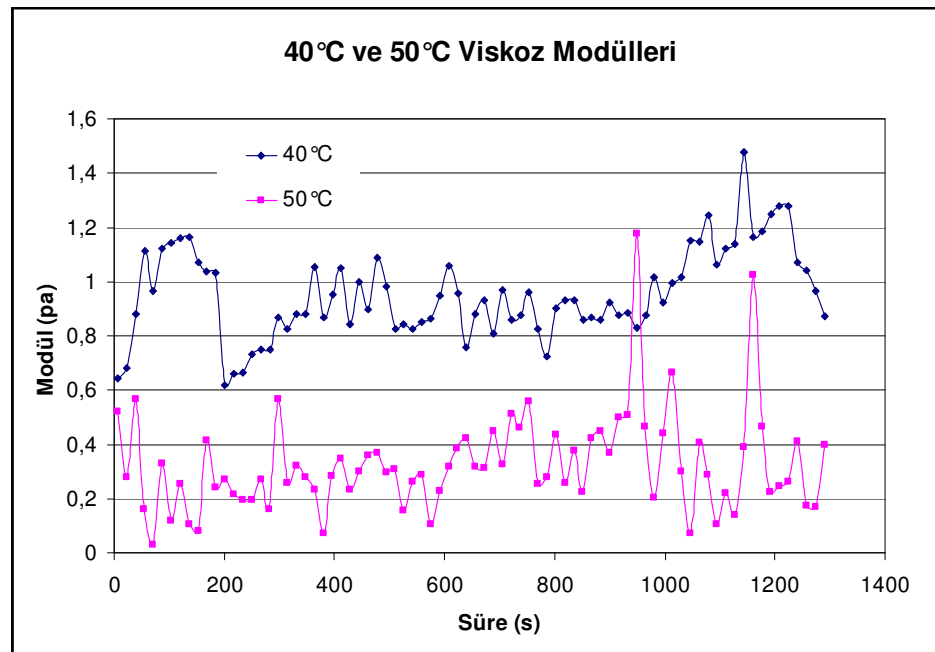
Şekil 5.5 50°C’de yapılan Ti esaslı çözeltinin zamana bağlı olarak elastik ve viskoz modülleri



Şekil 5.6 30°C, 40°C ve 50°C’lerdeki Ti esaslı çözeltinin zamana bağlı olarak elastik modülleri



Şekil 5.7 30°C, 40°C, 50°C'lerdeki Ti esaslı çözeltinin zamana bağlı olarak viskoz modülleri



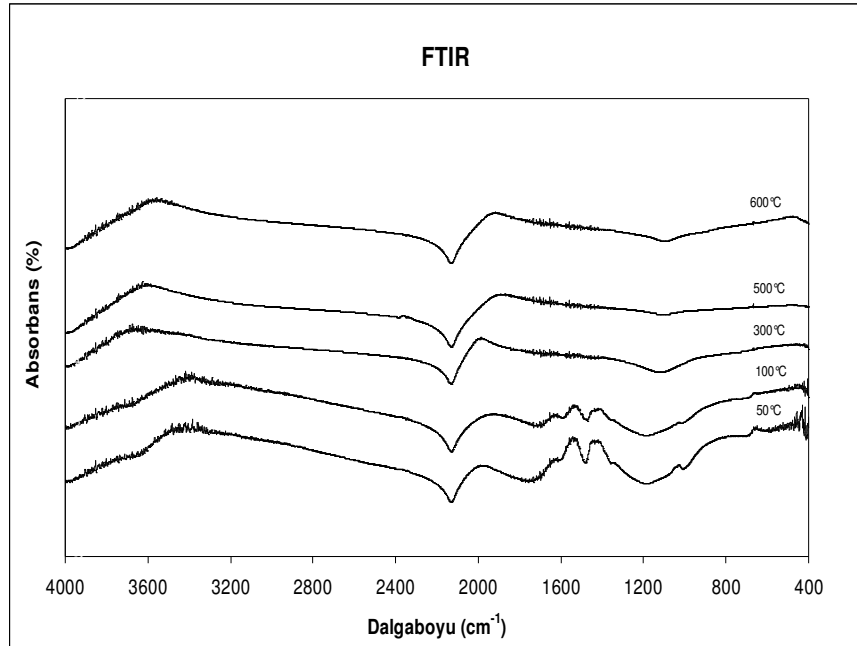
Şekil 5.8 40°C, 50°C'lerdeki Ti esaslı çözeltinin zamana bağlı olarak viskoz modüller

5.2 Malzeme Özellikleri

5.2.1 FTIR analizleri

Film üretiminde, ara sıcaklıklardaki ürünlerin kimyasal yapısını saptamak, filmde organik katkı kalmaması açısından ve hidrasyon özelliklerini etkilemesinden dolayı FTIR spektrumları alınması faydalı çalışmalardandır. Şekil 5.9 değişik sıcaklıklarda ve 60 dakika hava atmosferinde ısıtılarak hazırlanan kserojel ve Ti esaslı numunelerin FTIR absorpsiyon spektrumları göstermektedir.

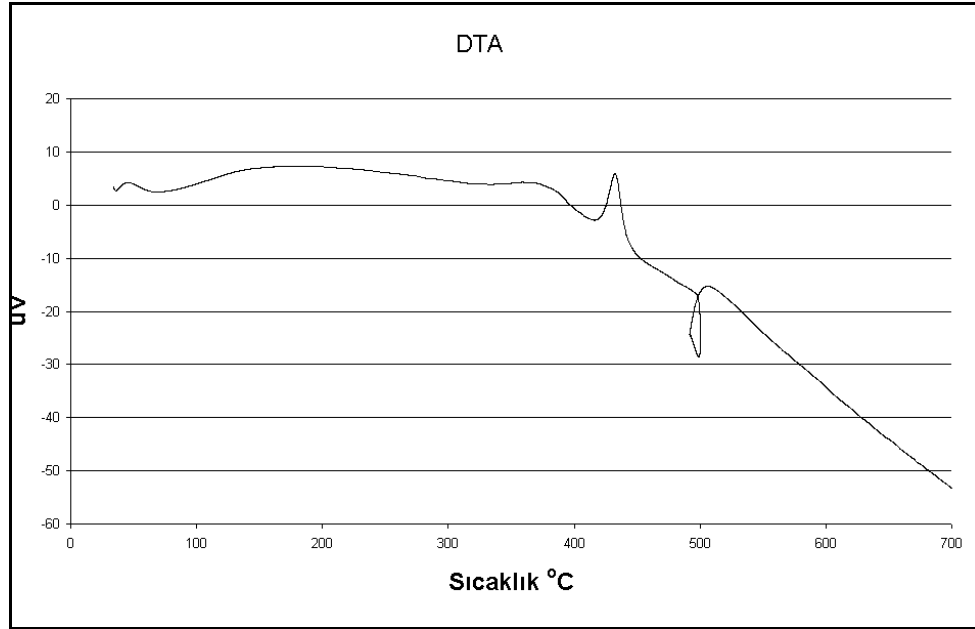
50 °C, 100 °C, 300 °C, 500 °C ve 600 °C sıcaklıklarda, 60 dakikada ve havada ısıtılan Ti esaslı tozların FTIR absorpsiyon spektrumları Şekil 5.9'da verilmektedir. Hava atmosferinde 50°C, 100°C ve 300°C sıcaklıklarda kurutulan Ti esaslı tozların 3500 ve 4000 cm⁻¹ dalga boylarındaki bandlar O-H gruplarını temsil etmektedir. 2000-2300 cm⁻¹ dalga boyundaki pikler ise C-H gerilme frekanslarını göstermektedir. 1400 cm⁻¹ dalga boyundaki band C-O yapısının gerilme frekansını oluşturur. 1040 cm⁻¹ dalga boyundaki band zayıf bağlı HOOC-R şeklinde asetik asit molekülüdür. Bu özellikler 50°C, 100°C ve 300°C'lerde kurutulan numunelerde benzer özellikler göstermişlerdir. Fakat OH bandı azda olsa düşük frekanslara kaymıştır. Isıl işlem sıcaklıkları 50°C'den 600°C'ye çıkartıldığında O-H, C-H, C=O ve M-OCOO-M bandlarının frekans değerleri düşmüştür. 500°C ve 600°C'lerde yapılan ısıl işlemlerde organik ve hidroksillerin yapıdan uzaklaştığı için hidroksil ve organik maddelere ait absorpsiyon bandları yok olmuştur. Yaygın bir özellik olarak 900 cm⁻¹ dalga boylarının altındaki değerlerde Ti=O yapıların gerilme titreşimi elde edilmiştir. 500°C ve 600 °C'lerde ≈ 500 cm⁻¹ dalga boylarında TiO₂ bandlarının titreşimleri tespit edilmiştir.



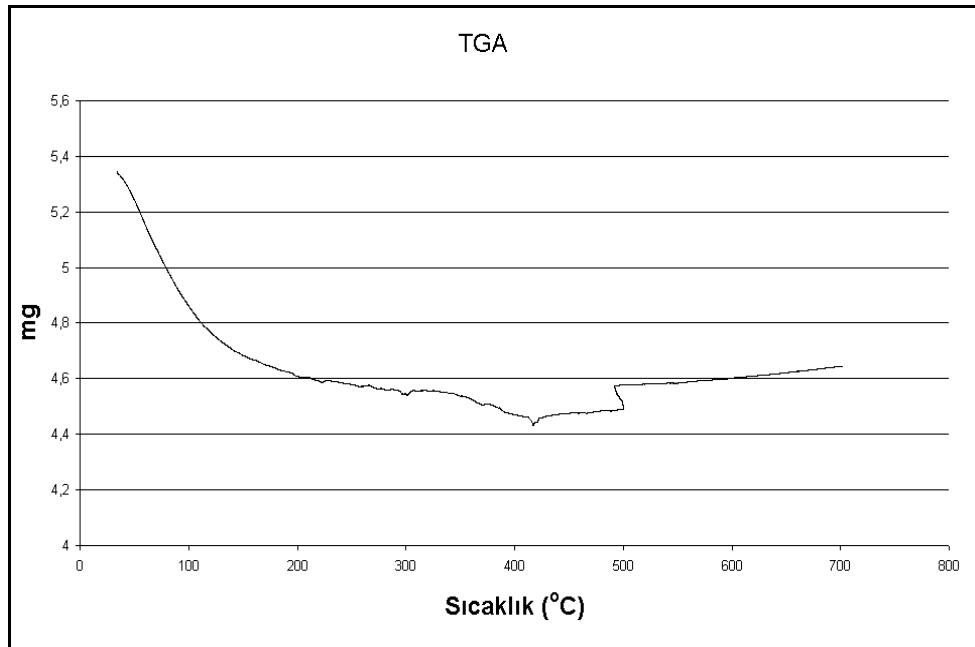
Şekil 5.9 Değişik sıcaklıklarda 60 dakikada hava atmosferinde ısıtılan Ti esaslı tozların FTIR spektralleri

5.2.2 DTA/TG analizleri

Üretilen ince filmlerde reaksiyon tiplerini belirlemek ve uygun proses rejimini sağlamak amacıyla yapılan DTA/TG analiz çalışmaları yapılmıştır. Bu nedenle üretilen Ti esaslı kserojellerin termal özellikleri Şekil 5.10'da verilmektedir. Numunede üç termal olay tespit edilmiştir. Bunlar solventi buharlaşması, karbon esaslı maddelerin yanması ve oksidasyondur.



(a)



(b)

Şekil 5.10. Ti esaslı kserojelin (a) DTA ve (b)TG eğrileri

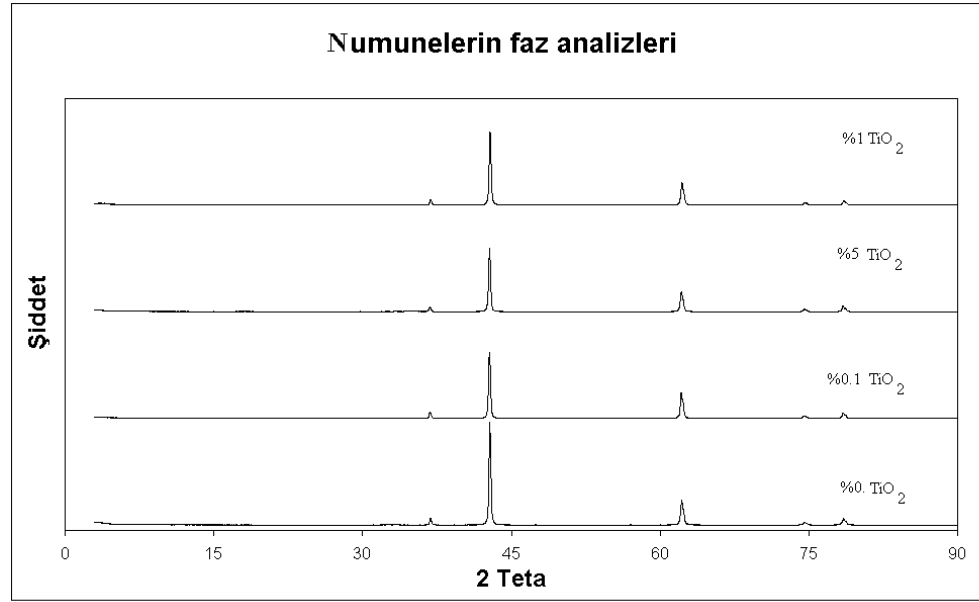
Şekil 5.10 300°C ve 60 dakika ve hava atmosferinde bekletilen Ti esaslı kserojeller DTA-TG eğrilerini vermektedir. Oda sıcaklığından itibaren 700°C'ye kadar ekzotermik ve endotermik pikler tespit edilmiştir. Genelde gözlemlenen olaylar üç

ana kategoride incelenebilir. Bunlardan biri 75°C'den solventin uçmasıdır. Bu sıcaklıklarda ekzotermik reaksiyonlar uçuşu organik bileşenlerin buharlaşmasından dolayı oluşmuştur. İkinci ekzotermik pikler şeklinde kendini gösteren termal etki ise 250 °C ile 350 °C arasında OR grupların yanmasıdır. Başlangıç kimyasal maddeleri, solvent ve çilasyon maddelerinden gelen organik maddeler ~250 °C'de yanmaya başlamış ve ~350 °C'de ise tamamlanmıştır. Son termal olay ise 420 ve 500 °C sıcaklık değerleri arasında seramik oksitlerin oluşumudur. TG eğrilerinde ise 25°C ile 700 °C arasındaki sıcaklıklarda kütle kaybı % 16.6 olarak tespit edilmiştir. DTA eğrisinde olduğu gibi en büyük pik yanma olayı sonucu olmuştur.

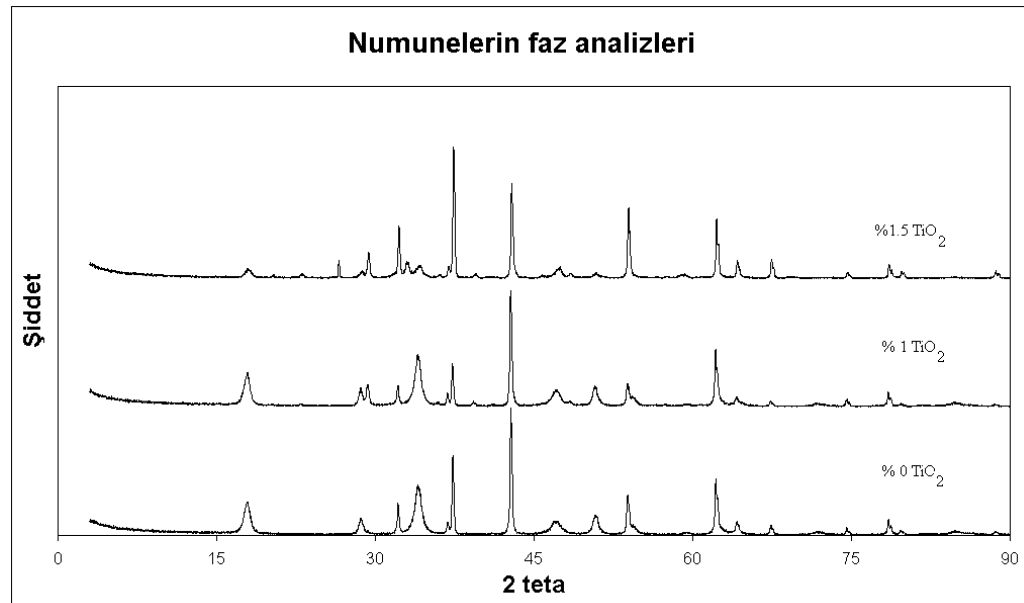
5.2.3 Faz analizi

Şekil 5.11 MgO partikülleri üzerindeki %0.1, %0.5 ve %1 kaplanmış TiO₂ filmlerin ve kaplanmamış MgO'nun XRD paternlerini göstermektedir. Şekil 5.11 de dolomit numunelerinin XRD ile paternleri gösterilmiştir. üretilmiş olan malzemede TiO₂ fazları düşük TiO₂ oranlarında tespit edilememiştir. TiO₂ ile ilgili olan piklerin şiddeti TiO₂ oranının artmasıyla arttığı saptanmıştır. Hava atmosferinde 600°C ve 60 dakikada tavlandıktan sonra elde edilen numunelerde periklas (MgO) fazların bulunduğu tespit edilmiştir. Çoğu yüksek şiddete sahip pikler MgO'ya aittir, ancak bunun yanında küçük şiddete sahip TiO₂ pikleri de tespit edilmiştir.

Dolomit numunelerinin analizlerinde ise MgO, CaO ,CaMg₂, CaO₄ ve küçük şiddete sahip TiO₂ fazları tespit edilmiştir.



Şekil 5.11. MgO partikülleri üzerindeki %0.1, %0.5 ve %1 kaplanmış TiO₂ filmlerin ve kaplanmamış MgO'nun XRD paternleri



Şekil 5. 12 Dolomit partikülleri üzerindeki %1, %1.5 kaplanmış TiO₂ filmlerin ve kaplanmamış dolomit numunesinin XRD paternleri

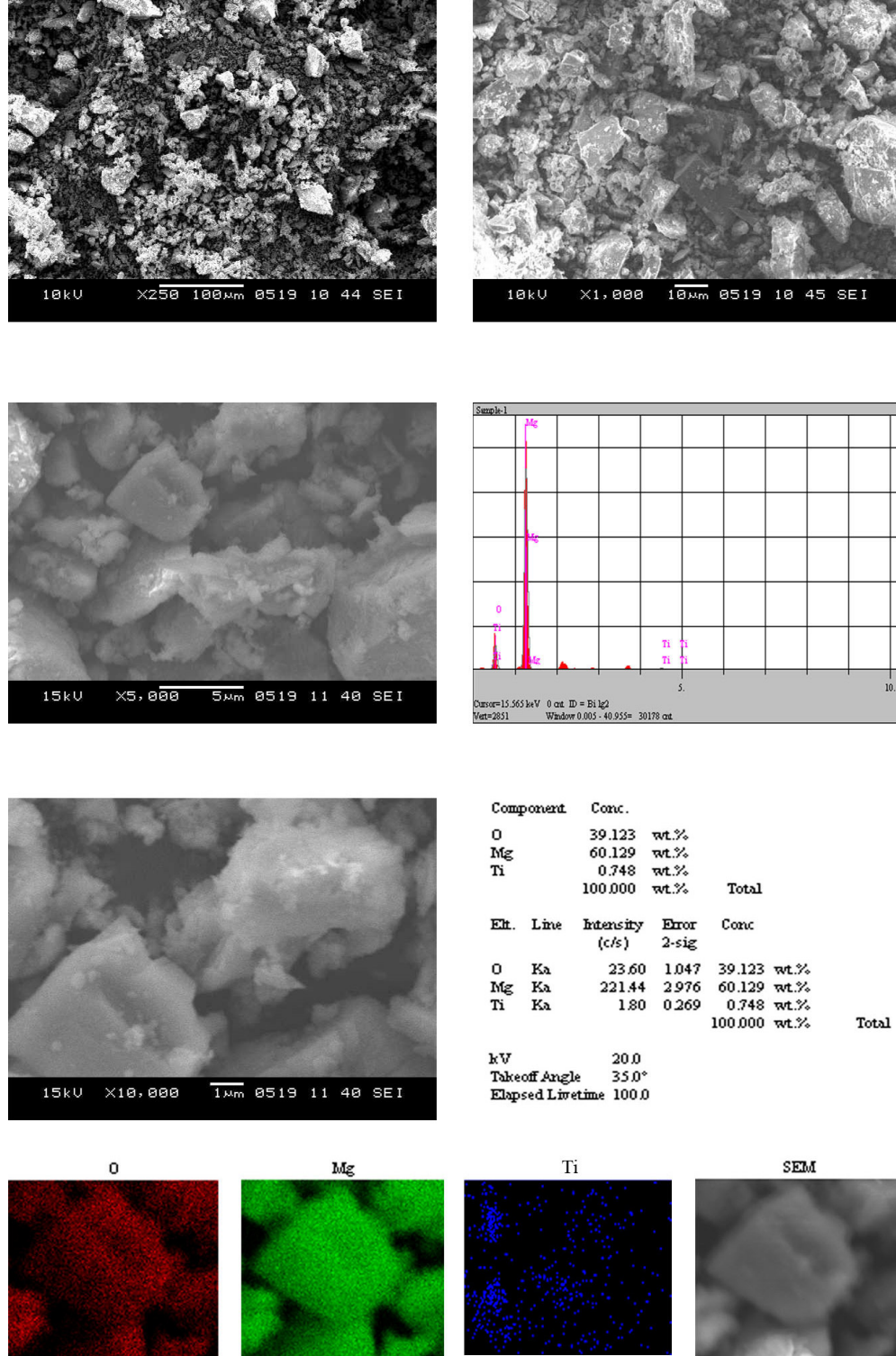
Dolomit numunelerinde artan TiO_2 miktarı ile birlikte anataz TiO_2 pikinde keskinleşme ve artma görülmektedir. Şiddetli pikler MgO ve CaO aittir.

5.2.4 Mikroyapı

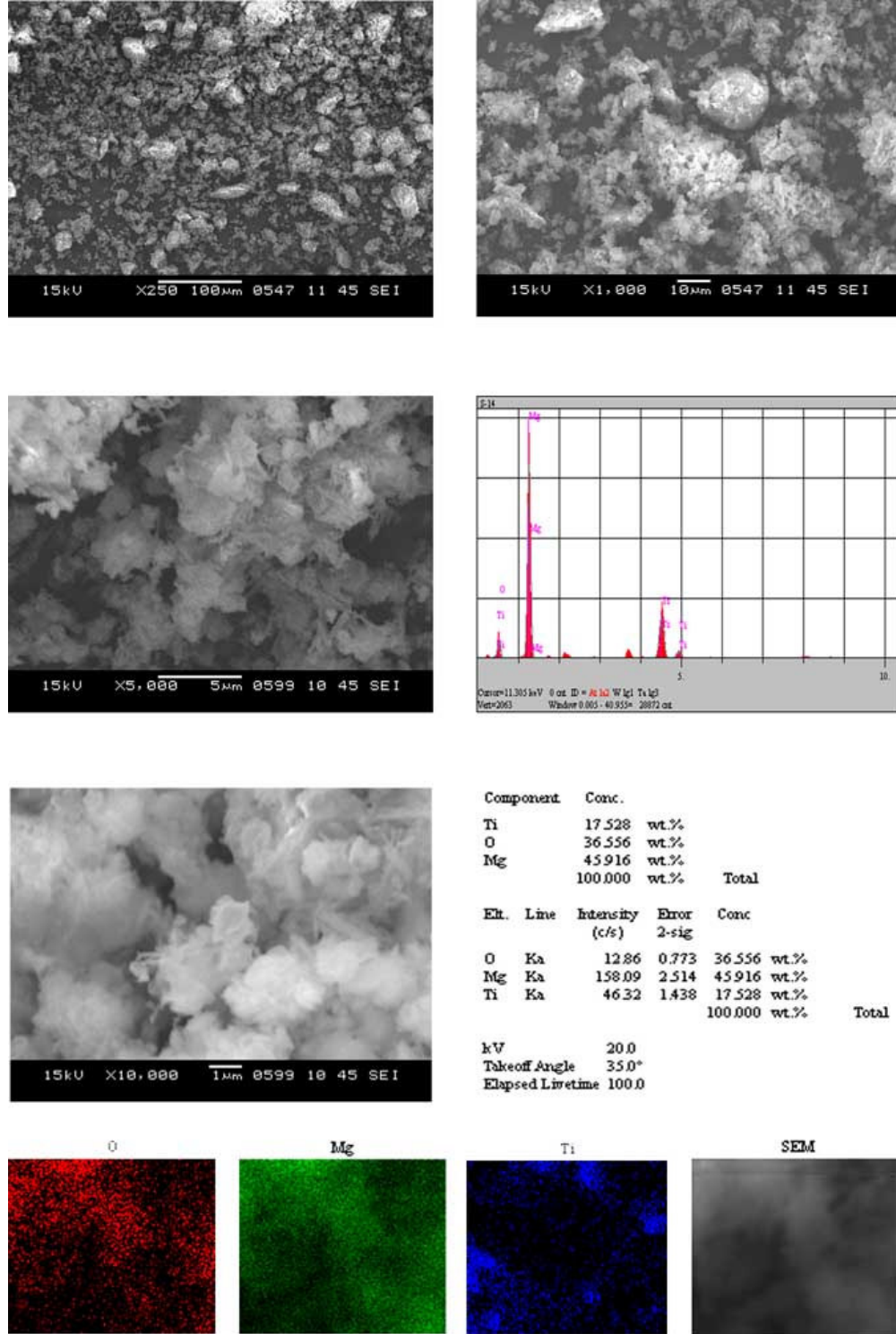
Kaplanan sinter MgO numunelerin (Şekil 5.14, Şekil 5.15) çeşitli büyütmelemlerde çekilen mikroyapılarında tane boyutlarında bariz değişiklikler görünmemektedir. Tane boyutları 1-5 μm arasında değişmektedir. Homojen bir dağılım yoktur. Yapılan elementel eşleştirmede kaplanan yüzeylerde Ti olduğu görünmektedir bu da kaplamanın başarılı olduğunu göstermektedir.

Dolomit numunelerinin mikro yapıları Şekil 5.16, 5.17, 5.18 gösterilmiştir. Burada kaplanmamış %0,5 kaplanmış ve % 0,1 kaplanmış numunelerin mikroyapıları incelenmiştir.

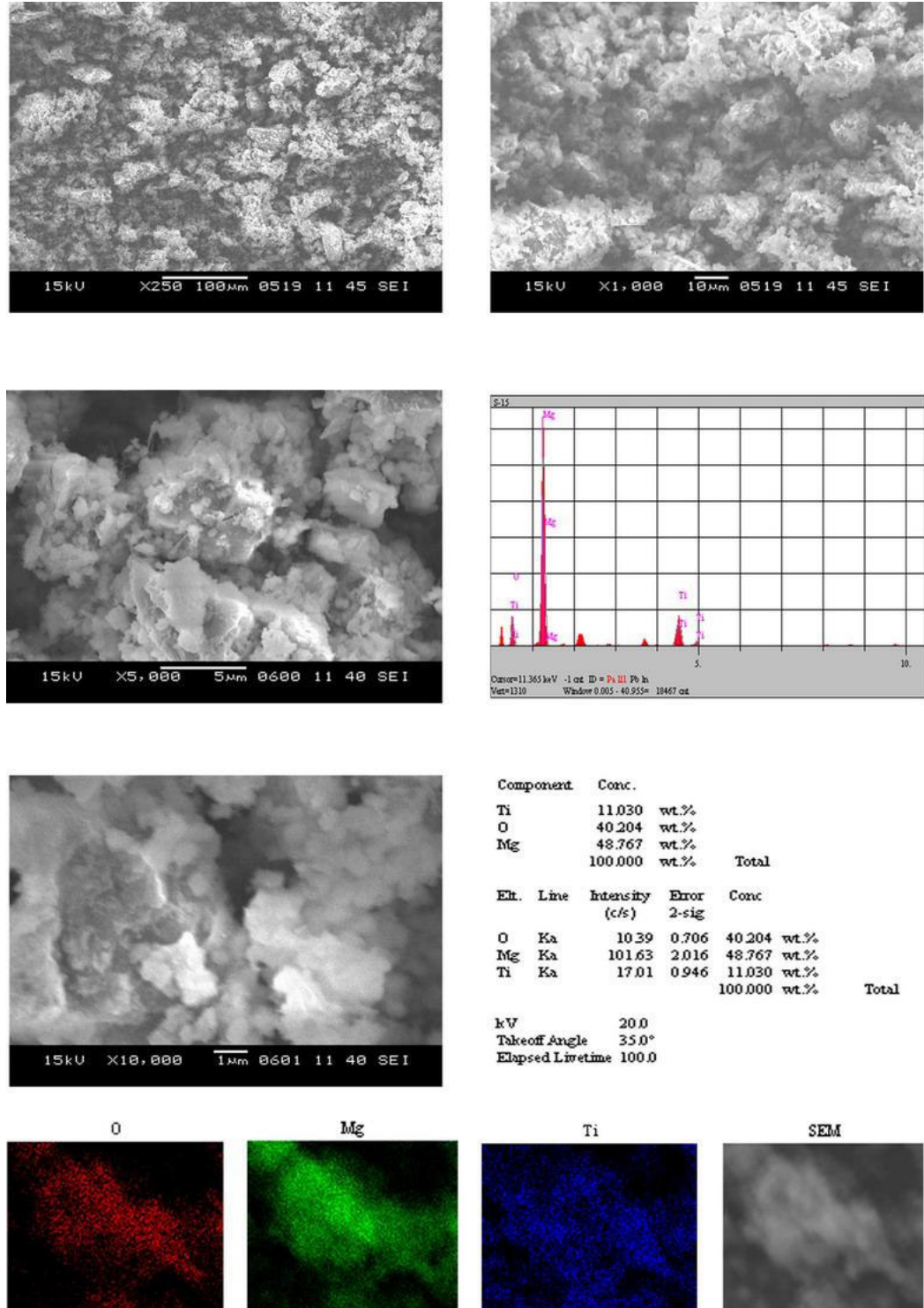
Kaplanan numunelerin çeşitli büyütmelemlerde çekilen mikroyapılarında tane boyutlarında değişmektedir. Şekil 5.12'de tane boyutları 1-5 μm arasında değişmektedir. Şekil 5.13-5.14'e bakıldığında kaplama miktarı ile birlikte tane boylarında bir miktar artış olduğu görülmektedir. Homojen bir dağılım yoktur. Yapılan elementel eşleştirmede kaplanan yüzeylerde Ti olduğu görünmektedir bu da kaplamanın başarılı olduğunu göstermektedir.



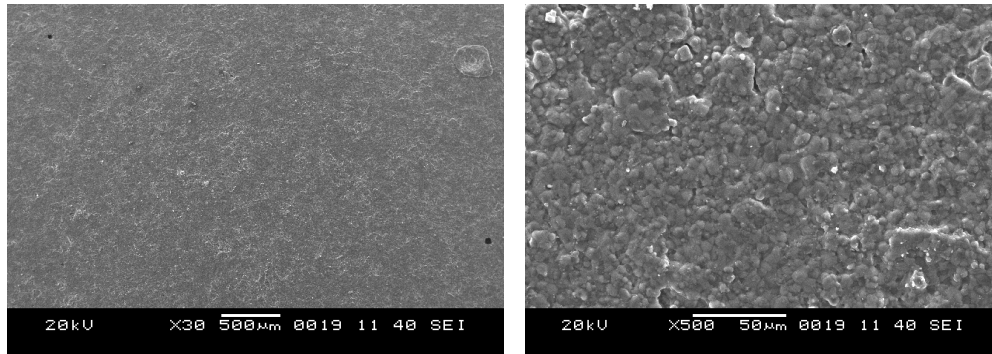
Şekil 5.13. MgO partikülleri üzerindeki %0.1 kaplanmış TiO₂ filmlerin çeşitli büyütme SEM mikroyapıları, EDS analizleri ve X ışınları elementel haritaları



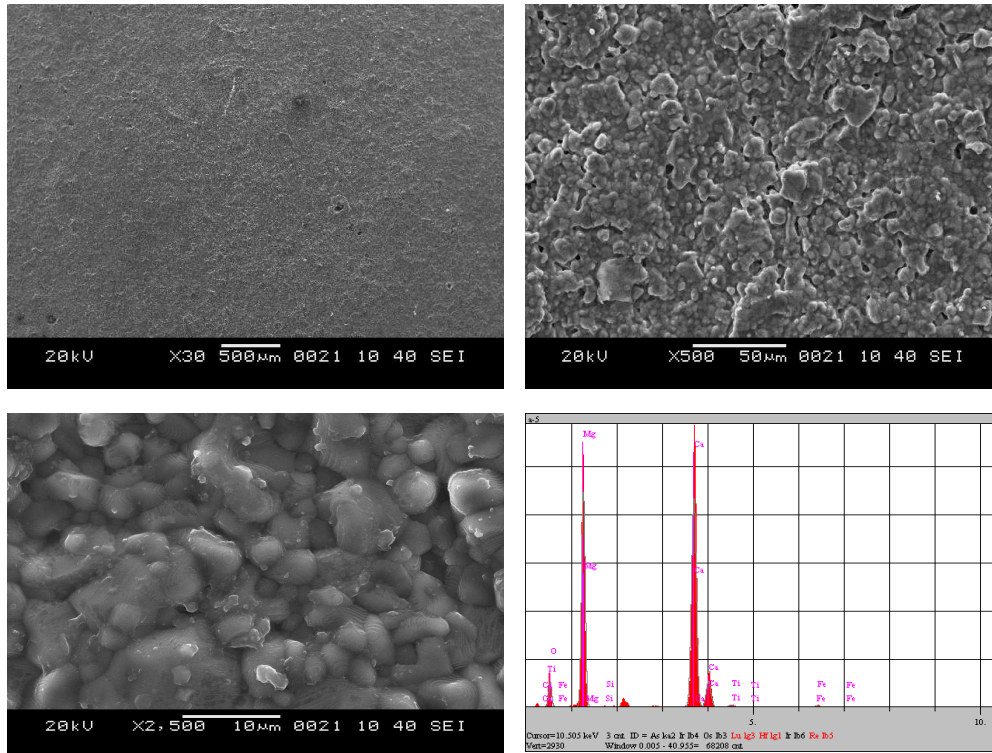
Şekil 5.14. MgO partikülleri üzerindeki %0.5 kaplanmış TiO₂ filmlerin çeşitli büyütmelerde SEM mikroyapıları, EDS analizleri ve X ışınları elementel haritaları



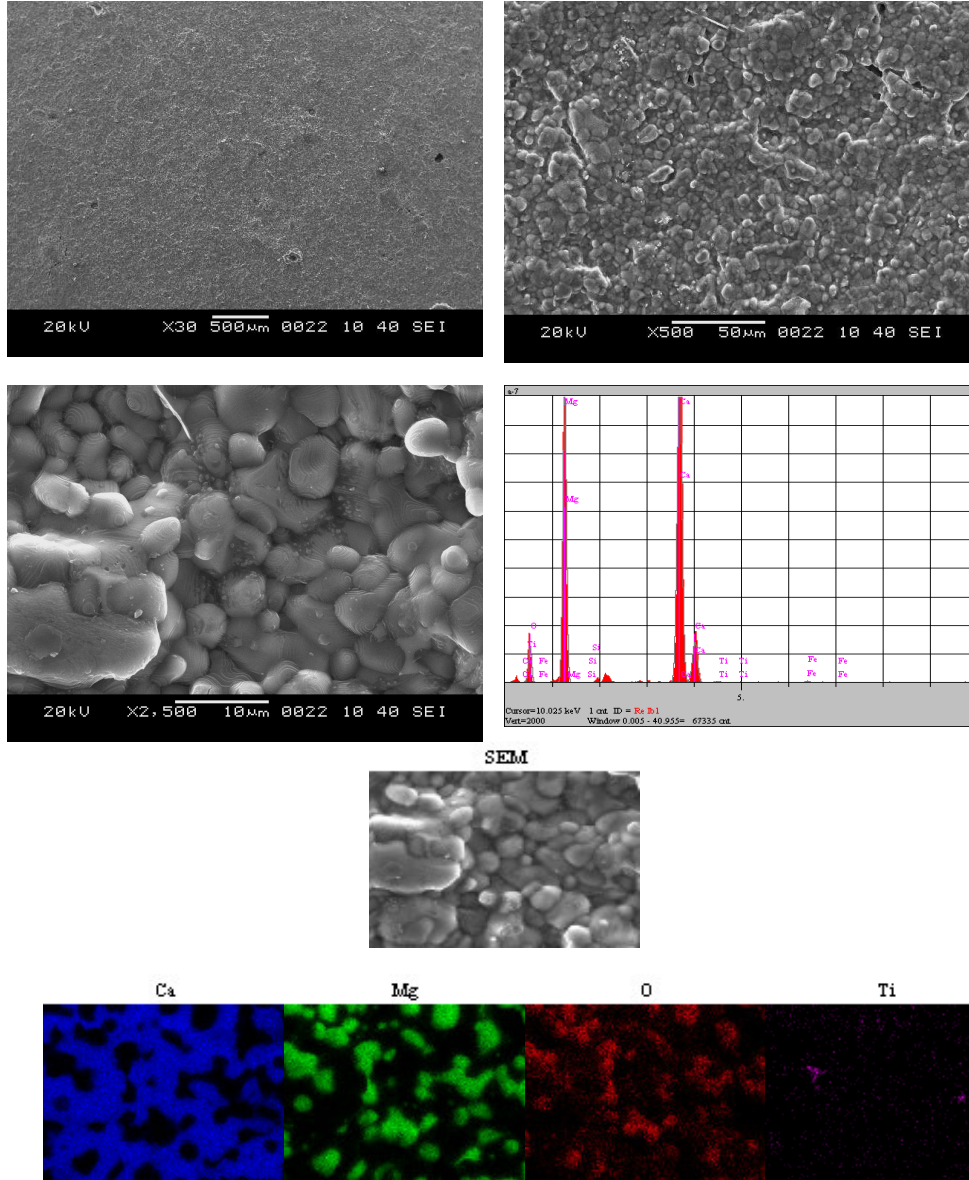
Şekil 5.15. MgO partikülleri üzerindeki %1 kaplanmış TiO₂ filmlerin çeşitli büyütmelerde SEM mikroyapıları, EDS analizleri ve X ışınları elementel haritaları



Şekil 5.16 Kaplanmamış dolomit numunelerinin mikro yapıları



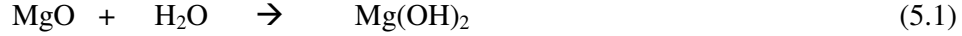
Şekil 5.17 % 5 Dolomit partikülleri üzerindeki %1 kaplanmış TiO_2 filmlerin çeşitli büyütmelerde SEM mikroyapıları, EDS analizleri



Şekil 5.18 %1 kaplanmış numunelerin Mikro Yapıları ve mikro element dağılımları

5.2.5 Hidrasyon Direnci

Kaplanmamış MgO (Periklas) taneleri ortamdaki suyu Denklem 4.1'deki gibi yapısına almakta, Mg(OH)₂ (Brusit) dönüşmektedir ve hacmi %50 artmaktadır. Daha sonra ise pişme sırasında ısıyla birlikte tekrar MgO'ya dönmekte ve bu sırada bünyesindeki suyu atarken istenmeyen hacim değişiklikleri ve çatlamlar görünmektedir. İşte bu yüzden MgO'nun hazırlanma safhasında yapısına su almaması önem kazanmaktadır.



Yapılan hidrasyon deneylerinde, kaplama miktarına göre değişen hidrasyon miktarı Şekil 5.16'da görülmektedir. Buna göre hiç kaplanmamış MgO tanelerinin kütle artışı %55 iken, %0.1 kaplanmış tanelerin %11, %0.5 kaplanmış tanelerde %1.94 ve %1 kaplanmış tanelerde %1.31 dir. TiO₂ ile kaplanmış dolomit numunelerinin ağırlık artışları Tablo 3 de gösterilmiştir.

Tablo 2. Magnezit patiküllerinde Kaplama miktarına bağlı olarak DTA Eğrilende ağırlık azalması

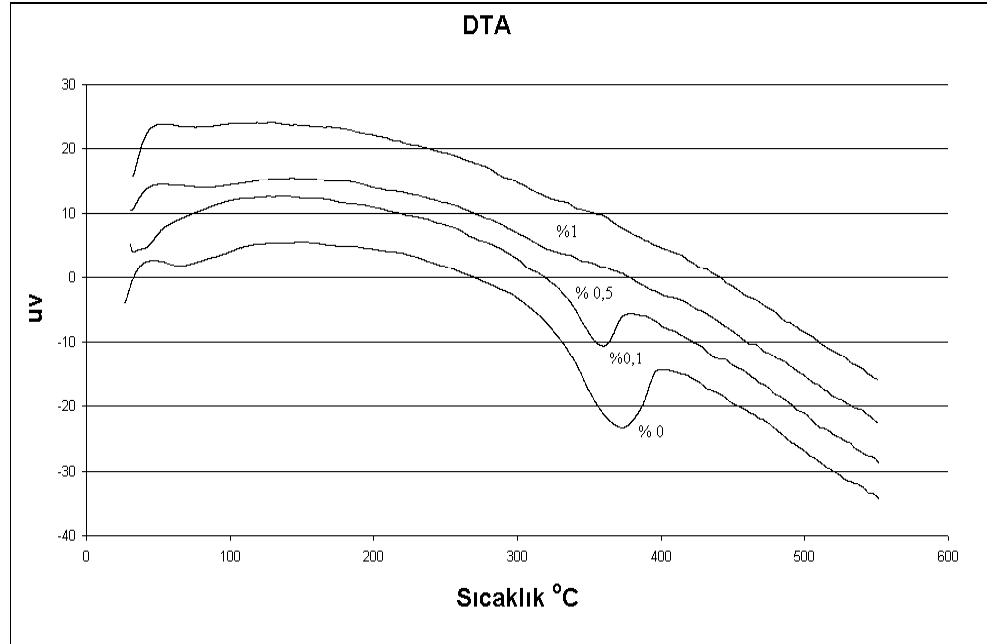
Kaplama Miktarı	Kütle azalması (%)
0,0%	54,8
0,1%	10,39
0,5%	1,94
1,0%	1,31

Tablo 3 Dolomit patiküllerinde Kaplama miktarına bağlı olarak ağırlık DTA eğrilende ağırlık azalması

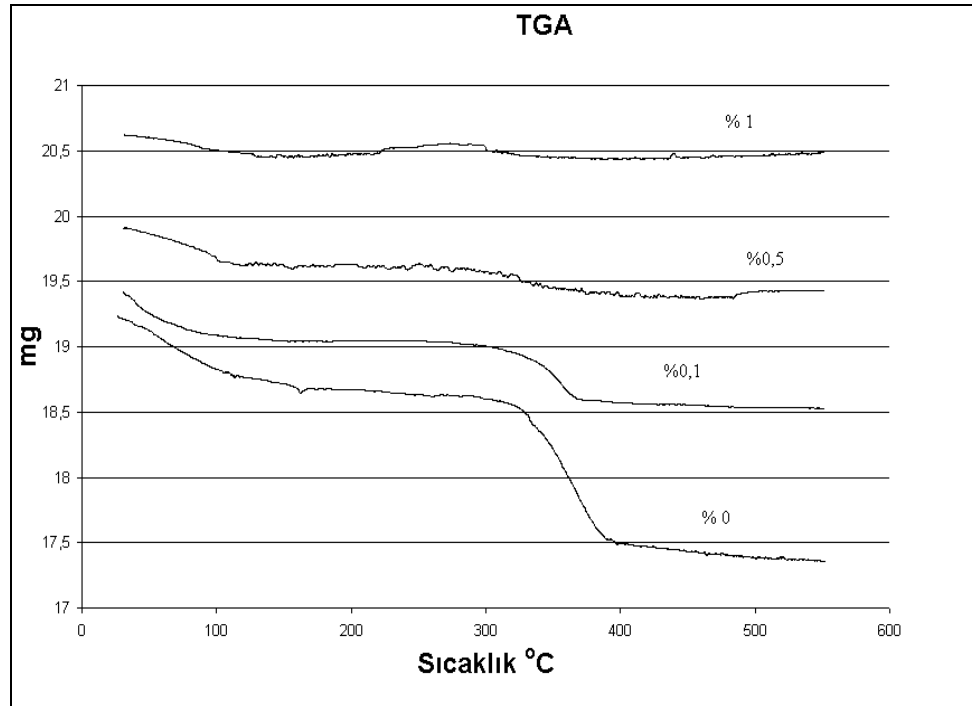
Kaplama Miktarı	Kütle azalması (%)
0,0%	%7
0,5%	% 4.7
1,0%	% 3.22
1,5%	% 0.16

Yapılan DTA/TG analiz sonuçlarında ise bünyeye alınan suyun sıcaklığın artmasıyla birlikte dışarı atılması sırasında DTA'da endotermik bir entalpi değişimi, TG de ise kütle kaybının görülmesi beklenmektedir. Kaplanan numunelerin DTA/TG analiz sonuçları Şekil 5.17 de görülmektedir. Hiç kaplanmamış ve %0.1 kaplanmış numunelerde 360-370°C civarında su verme açıkça görülürken, %0.5 ve %1 kaplanmış numunelerde bariz bir su verme eğrisi yoktur. TG sonuçlarında ise aynı şekilde hiç kaplanmamış ve %0.1 kaplanmış numunelerde kütle kaybı açıkça görülürken, diğer iki numunede ağırlık kaybı çok azdır.

Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi kaplanmış MgO ve Dolomit partiküllerinin yapılarına su alması engellenmiş ve hidrasyon dirençleri kaplanmayan tanelere kıyasla oldukça artmıştır.

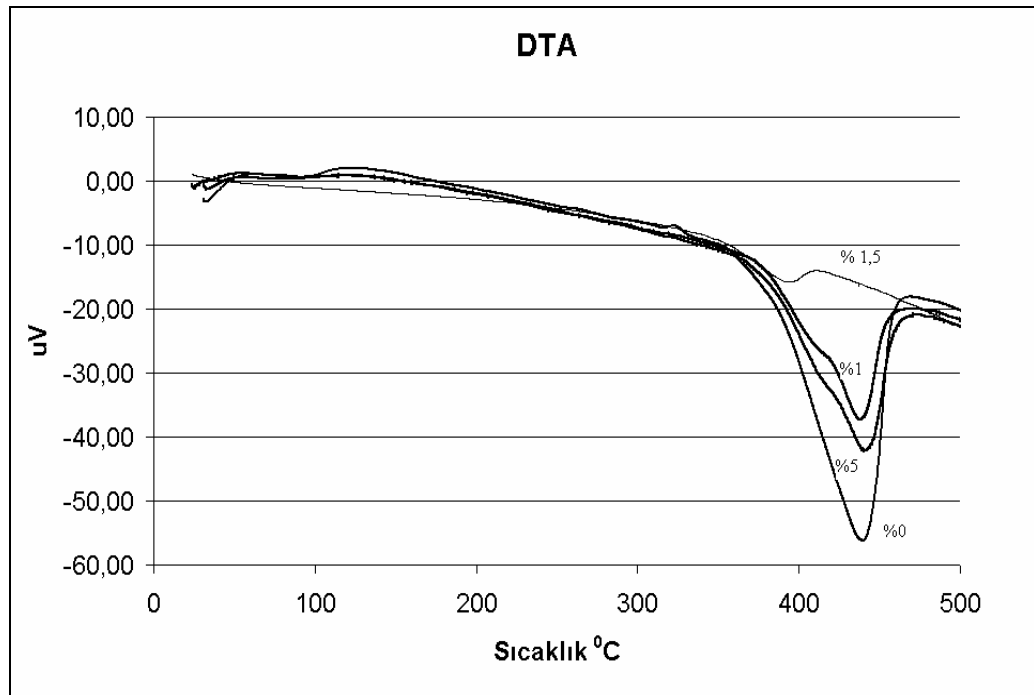


(a)

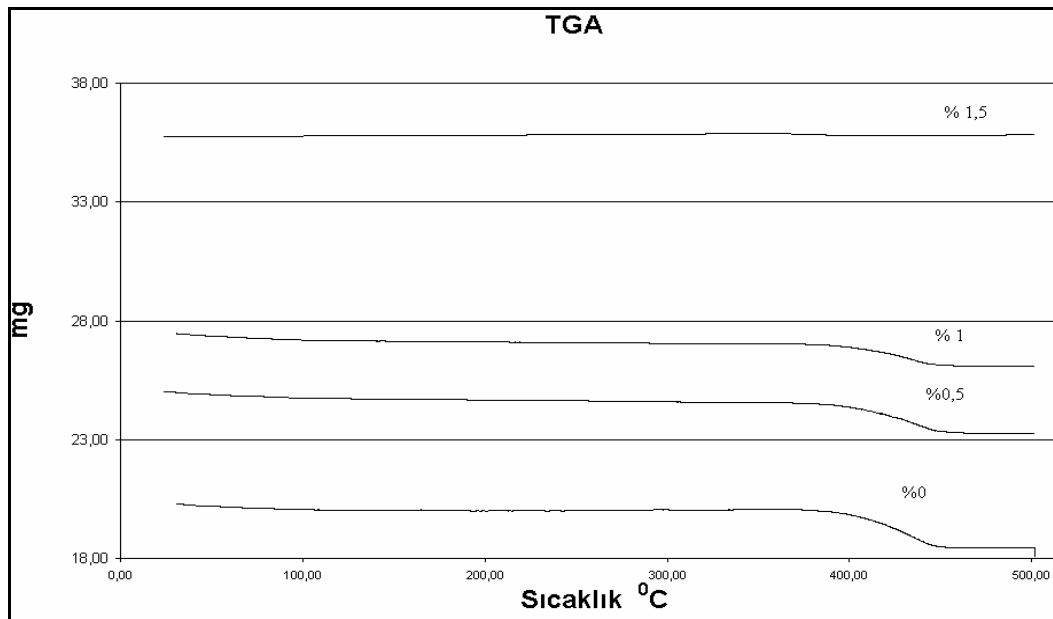


(b)

Şekil 4.18 MgO numunelerin DTA(a) ve TG(b) eğrileri



a)



b)

Şekil 5.19 Dolomit numunelerin DTA(a) ve TG(b) eğrileri

BÖLÜM 6

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

MgO'nun ve dolomitin hidrasyon direncinin düşük olması toz haldeki uygulamalarında büyük bir problemdir. Bu problemi çözmek için partiküller , hidrofobik özelliği için TiO₂ ile sol-jel yöntemi kullanılarak çeşitli oranlarda kaplanmış ve bu kaplamaların MgO'in ve sinter dolomitin hidrasyon direnci üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, dolomit ve MgO 'nun toz haldeki hidrasyon direncini arttırmak amacıyla sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak MgO taneleri TiO₂ ile kaplanmıştır. Bu çalışmadan aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- 1) Üretilen çözeltinin türbidite değerlerinin 0'a yaklaşması iyi sonuç olarak düşünülmektedir. Ti esaslı çözeltinin türbidite değerleri 10.80 ntu civarındadır. Bu türbidite değeri toz esaslı kimyasal maddelerden saydam çözeltilerin elde edildiğini ispatlamaktadır.
- 2) Çözeltilerin pH değerleri genelde asidik karakterde olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada standart çözeltinin pH değeri 5.7 çıkmıştır.
- 3) Standart çözeltinin oda sıcaklığındaki vizkositesi ortalama $4,44 \times 10^{-3}$ Pa.s'dir. Kayma gerilmesi ortalaması ise 1,33 Pa'dır. Standart çözeltinin 30°C, 40°C ve 50°C'deki vizkoz modülleri sırasıyla 350, 1 ve 0.30 Pa, elastik modülleri ise 400, 0.7 ve 1.70 Pa 'dır.
- 4) Hava atmosferinde kurutulan Ti esaslı tozların 3500 ve 4000 cm⁻¹ dalga boylarındaki bandlar O-H gruplarını temsil etmektedir. 2000-2300 cm⁻¹ dalga boyundaki pikler ise C-H gerilme frekanslarını göstermektedir. 1400 cm⁻¹ dalga boyundaki band C-O yapısının gerilme frekansını oluşturur. 1040 cm⁻¹ dalga boyundaki band zayıf bağlı HOOC-R şeklinde asetik asit molekülüdür. Bu özellikler 50°C, 100°C ve 300°C'lerde kurutulan

numunelerde benzer özellikler göstermişlerdir. Fakat OH bandı azda olsa düşük frekanslara kaymıştır. Isıl işlem sıcaklıkları 50°C'den 600°C'ye çıkartıldığında O-H, C-H, C=O ve M-OCOO-M bandların frekans değerleri düşmüştür. 500°C ve 600°C'lerde yapılan ısıl işlemlerde organik ve hidroksillerin yapıdan uzaklaştığı için hidroksil ve organik maddelere ait absorbans bandları yok olmuştur. Yaygın bir özellik olarak 900 cm⁻¹ dalga boylarının altındaki değerlerde Ti=O yapıların gerilme titreşimi elde edilmiştir. 500°C ve 600 °C'lerde ≈500 cm⁻¹ dalga boylarında TiO₂ bandlarının titreşimleri tespit edilmiştir.

- 5) Üretilen Ti esaslı kserojellerin termal özellikleri çözücünün buharlaşması, karbon esaslı maddelerin yanması ve oksidasyon şeklindedir. TG eğrilerinde ise 25°C ile 700 °C arasındaki sıcaklıklarda kütle kaybı sırasıyla % 16.6 olarak tespit edilmiştir.
- 6) Hava atmosferinde 600°C ve 60 dakikada tavlandıktan sonra elde edilen numunelerde periklas (MgO) ve quandidite (MgTiO₄) fazların bulunduğu tespit edilmiştir. Çoğu yüksek şiddete sahip pikler MgO'ya aittir, ancak bunun yanında küçük şiddete sahip TiO₂ pikleri de tespit edilmiştir.
- 7) Yapılan elementel eşleştirmede kaplanan yüzeylerde Ti olduğu görülmektedir bu da kaplamanın başarılı olduğunu göstermektedir. Numunelerde kaplama miktarı ile birlikte tane boylarında bir miktar artış olduğu görülmektedir.
- 8) Hiç kaplanmamış MgO tanelerinin kütle artışı %55 iken, %0.1 kaplanmış tanelerin %11, %0.5 kaplanmış tanelerde %1.94 ve %1 kaplanmış tanelerde %1.31'dir. Hiç kaplanmamış ve %0.1 kaplanmış numunelerde 360-370°C civarında su verme açıkça görülürken, %0.5 ve %1 kaplanmış numunelerde bariz bir su verme eğrisi yoktur. Kaplanmış MgO tanelerinin yapılarına su alması engellenmiş ve hidrasyon dirençleri kaplanmayan tanelere kıyasla oldukça artmıştır.
- 9) Dolomit numunelerinde kaplama miktarının artması ile birlikte TGA rejimlerinde ağırlık azalması kaplanmamış numunelerde %7 de iken %1.5 kaplamalı numunelerde %0, 1 e kadar düşmüştür. Bununla birlikte bu

ağırlık azalması faz dönüşümlerinin ve yeni oluşan fazların etkisi altında ölçüldüğünden dolayı % 0 ağırlık kaybına ulaşılan kadar çalışılmalıdır.

- 10) Sinter magnezya ve sinter dolomit numunelerinin hidrasyon dirençleri artmıştır. Diğer hidrotasyon direnci düşük seramik ve refrakter hammaddelerinde kullanılabilirliği araştırılmalıdır. Sanayii de kullanım alanları araştırılmalıdır.
- 11) Sinter Magnezya ve Sinter dolomit numunelerinin farklı tane boyut dağılımlarında ince oksit kaplama yapılmalı ve hidrasyon direncine etkileri incelenmelidir.
- 12) Kaplanan hammaddelerden yoğun malzemeler üretilip bu malzemelerin mekanik özellikleri incelenmelidir.

KAYNAKÇA

Alain C. Pierre (1998). *Introduction To Sol-Gel Processing*. Norwell, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers

C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990, p.2,656.

Devlet Planlama Teşkilatı. (2001). *Taş Ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu (Refrakter)*. Ankara.

Fruhirth O., Herzog G.W., Hollerer I., Rachetti A. *Dissolution and Hydration Kinetics of MgO. (1985) Surface Technology*, 24 3 301-317

Ohya T., Nakayama A., Shibata Y., Ban T., Ohya Y., Takahashi Y. (2003). *Preparation and Characterization of Titania Thin Films from Aqueous Solutions. Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26 799-802

R. Mert ÇALLI, *Magnezyanın Sol-Jel Yöntemiyle Kaplanması ve Uygulamaları*, D.E.Ü. Bitirme Projesi, 2003

Ueno S., Yu J. Hiragushi K., Yoshimatsu H. (2001). *Sinterability and Hydration Resistance of Magnesia and Calcia Coated with TiO₂. Journal or the Technical Association of Refractories*, Japan, 21 116-125

Yu J., Ueno S., Hiragushi K., *Modification of Raw Refractory Materials by TiO₂ Coating. (2001) Journal or the Technical Association of Refractories*, Japan 21 1019-1027