

GAZ - SIVI METAL REAKSİYONLARI VE OKSİJENİN ENDÜKSİYONLA KARIŞTIRILAN SIVI GÜMÜŞTE ABSORPSİYON VE EFFÜZYONU KİNETİĞİ

M. *Tevfik* UTİNE*

Özet

Gaz - sıvı metal reaksiyonları üretim ve yöntem metalim-jisinde önemli rol oynarlar, istenilen özellikte, saf metal ve alaşımların üretilmesi bu reaksiyonların kontrolüne bağlıdır.

Sıvı metaller içinde gazların çözünürlüğü, termodinamik açıdan, Sieverts Yasası ile belirlenir. Bundan böyle çözünürlük, sıcaklık ve reaksiyona giren gazın ortamdaki kısmi basıncının kare kökü ile orantılıdır.

Gaz - sıvı metal reaksiyonlarının hızlarının ise sıcaklık ve gaz atomlarının sıvı metaller içindeki yayınma hızlarına bağlı olduğu bulunmuştur. Sıvı metali karıştırmanın reaksiyon hızını arttırdığı saptanmıştır.

Oksijen - sıvı gümüş reaksiyonuna, yan etmenlerin azlığı dolayısıyla özel bir ilgi gösterilmiştir. Sıvı gümüş içinde oksijen çözünürlüğünün Sieverts Yasasına uyduğu, absorpsiyon ve durgun effüzyonu reaksiyonlarının hızlarının da muhtemelen gazın metal içinde yayınma hızı ile kontrol edildiği deneysel olarak saptanmıştır. Endüksiyonla karıştırılan metalde bu reaksiyonların eylemleştirme serbest enerjisinin 8400 ± 1900 kal/mol olduğu ve bunun da yayınma eylemleştirme serbest enerjisi ile uyduğu bulunmuştur.

Abstract

Gas - liquid metal reactions represent an important field of study in extractive and process metallurgy. Production of specialty metals and metal alloys of desired purity and quality depends on the control of these reactions.

Solubility of gases in liquid metals obeys Sieverts' Law from thermodynamical point of view. Therefore solubilities

[*] Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Enstitüsü öğretim Görevlisi.

are described as functions of temperature and square root of the partial pressure of the gas in question.

Speed of the gas - liquid metal reactions, on the other hand, is a function of temperature and diffusion rate of gas atoms in liquid metals. Stirring the liquid metal increases the rate of reaction.

Oxygen - liquid silver reaction has been studied with special interest because of the absence of side reactions. Solubility of oxygen in liquid silver obeys Sieverts* Law and the rates of absorption and quiet effusion reactions are probably controlled by the rate of diffusion. Activation free energy of these reactions in Induction stirred liquid silver is found to be 8400 ± 1900 cal/mol and agrees well with the activation free energy of diffusion.

1. Giriş

Ulusumuzun sanayileşme yönünden daha saf metalleri gerektirecek düzeye eriştiği ve böyle malzeme üretilmesi için alaşımli metal-lerin yurt içinde üretilmesinin artık kaçınılmaz olduğu çeşitli çevrelerce belirtilmiştir. Ancak bu konuda yurdumuzda, yabancı dillerde pek çok olmasına rağmen, gerek teknik, gerek bilimsel yayınların bulunmaması dikkati çekmektedir. Bu yazıda gazların karıştırılan sıvı metaller içinde çözünürlükleri, (Solubility) ve bu reaksiyonların hızları üzerinde durulacak, bu araştırmaların yapıldığı araçların en önemlisi anlatılacaktır. Sonucunda bueşik meydana getiren reaksiyonlar üzerinde durulmayacaktır.

Gaz - sıvı metal reaksiyonları üzerinde özellikle İkinci Dünya Savaşı sırasında yoğun bir çalışma başlamış ve günümüze değin devam etmiştir. Bu çalışmalar kabaca şöyle sınıflandırılabilir:

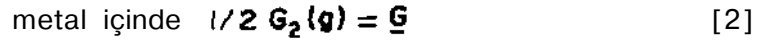
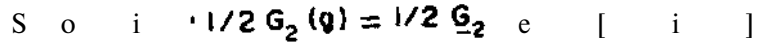
- 1) Gazların sıvı metaller içinde çözünürlükleri,
 - a) Doğrudan çözünürlükler,
 - b) Bir elemanı gaz olan bileşiklerin teşekkül etmesi,
 - c) Alaşım ya da saflık bozan elemanların çözünürlüğe etkisi, vs.
- b) Gazların sıvı metaller içinde yayılması (diffusion),
- 3) Çözünme (dissolution) ve arınma (effusion) reaksiyonlarının hızlarının incelenmesi, vs.

Bunlardan birinci bölüm daha çok metalürji termodinamiğinin, ikinci ve üçüncü bölümler de metalürji kinetiğinin çalışma alanları içine girmektedirler.

400°C üzerinde oksit teşekkülünün mümkün olmaması dolayısıyla gümüş - oksijen sistemi özel bir ügi görmüştür (1.8). Böylelikle gaz - sıvı metal reaksiyonları yan etküerden etkilenmeden daha basitçe incelenebilmiş ve reaksiyon mekanizmaları açısından bilgi edinebilmek kolaylaşmıştır. Bu yazıda da oksijen - sıvı gümüş sistemi anlatılmak istenenlere bir taşıt olarak kullanılacaktır (1, 2).

2. Gazların Sıvı Metaller İçinde Çözünmesi

Basit bir çift-atomlu gaz, bir sıvı metal yüzeyi ile karşılaştığında bu metal içinde çözünecektir. Bu konuda ilk çalışmaları yapan Sieverts, birim metal içinde çözünen gaz miktarının, gazın kısmî basıncının kare köküne orantılı olduğunu saptamıştır. Dolayısıyla aynı gazın moleküler sıvılar içinde çözünmesinden farklıdır. Genel olarak söz konusu gazı G_2 simgesi ile gösterirsek, gazların bir moleküler sıvı (örneğin su) ve bir metal içinde çözünme reaksiyonları şöyle yazılabilir:



(Altı çizilmiş simgeler çözünmüş, çizilmemişler ise gaz halindeki eleman göstermektedir.) Bu iki reaksiyon için termodinamik denge sabitleri ise

$$K_1 = \frac{a_{\underline{G}_2}}{P_{G_2}} \quad [3]$$

$$K_2 = \frac{a_{\underline{G}}}{\sqrt{P_{G_2}}} = \frac{\% \underline{G} \cdot f}{\sqrt{P_{G_2}}} \quad [4]$$

ile gösterilir. Henry ve Raoult yasalarının geçerli olduğu du-

rumlarda [3] ve [4]'ten, gazların moleküler sıvılar içinde gazın kısmî basıncına, metaller içinde de bunun kare köküne oranlı olarak çözündükleri ortaya çıkmaktadır. [4] genellikle Sieverts yasası (9) olarak bilinir ve oksit, nitrit vs. gibi bileşiklerin teşekkül etmemesi halinde geçerlidir [3] ve [4]'teki simgeler,

a_{G_2} , a_G : Çözünmüş gazın sırasıyla moleküler sıvı ve metal içindeki eylemlilikleri (activity)

$f_G = \frac{a_G}{\%G}$: Aktivite katsayısı

p_2 ; Moleküler sıvı ya da metalle dengede olan gazın kısmî basıncını gösterirler.

Metal saf ve sistem de Henry yasasına uyuyorsa,

$$\lim_{\%G \rightarrow 0} f_G = 1 \quad [5]$$

ve denge sabiti [4]

$$K = \frac{\%G}{\sqrt{p_{G_2}}} \quad [6]$$

şeklini alır.

Çeşitli gaz - sıvı metal sistemleri çeşitli teknikler kullanılarak incelenmiştir. Bu tekniklerden en kullanışlısı Sieverts aracının geliştirilmesiyle ortaya çıkan olup ilerde anlatılacaktır. Sonuçların büyük bir kısmı çeşitli eserlerde (10, 12) toplanmış olup yenileri de dergilerde yayınlanmaktadır. Amacımız bunların derlenip dökümü olmadığından bazı örnekler vermekle yetineceğiz.

Karnaukhov ve Morozov (13) sabit hacimde bir araç ile yaptıkları deneylerle, endüksiyon akımı ile karıştırılan sıvı demir içinde çözünen azot miktarının, azot kısmî basıncının n'inci kuvveti ile direkt olarak değiştiği ve bu n'in 0.48 ile 0.51 arasında değiştiğini saptamışlardır. Keza Pehlke ve Elliot (14) ile

Humbert ve Elliot (15), geliştirilmiş bir Sieverts aracı kullanarak, endüksiyon ile karıştırılan sıvı demir - azot sisteminin Sieverts yasasına uyduğunu bulmuşlardır. El-Tayeb (16), Depuydt (17), Lee (18) ve Benner (19) de alaşım elemanlarının hidrojen ve azot gazlarının sıvı demir içinde çözünürlüklerine etkisini saptamışlardır.

Gümüş - oksijen sisteminin de Sieverts yasasına uyduğu çok önceden saptanmış, Sieverts ve Hagenacker (7) ile Donnan ve Shaw (8) in bulgularından yararlanarak Mizikar (20) oksijenin gümüş içindeki çözünürlüğünün denge sabitini

$$\log K = \log \left(\frac{\% O}{\sqrt{P_{O_2}}} \right) = \frac{723,7}{T(^{\circ}K)} - 1,0949 \quad [7]$$

olarak hesaplamıştır. Daha geliştirilmiş bir teknik kullanarak Shah ve Parlée (4), bu çözünürlüğü yeniden ölçmüşler ve sonuçlardan $P_{O_a} = 1$ atm için

$$\log K = \log (\% O) = \frac{695,4}{T(^{\circ}K)} - 1,086 \quad [8]$$

denklemini hesaplamışlardır.

3. Gaz-Sıvı Metal Reaksiyonlarının Hızları

Gaz - sıvı metal reaksiyonlarının hızları hem reaksiyon mekanizmalarının ortaya çıkmasında yararlı olduklarından ve hem de eylemleştirmeye serbest enerjisi (activation free energy) gibi verilerin elde edilmesi açısından bilimsel olarak önemlidirler. Teknik olarak daha saf metal ya da alaşımli metallerin üretilmesi ile meşgul olan yöntem (process) metalurjisti yöntem düzenlemesi (process design) hesaplarını bu veriler üzerine dayandıracaktır.

Gaz - sıvı metal reaksiyonlarında aşağıdaki üç adımdan herhangi birisi reaksiyon hızını kontrol edecektir:

- 1) Yayınım ve/veya konveksiyon ile gaz moleküllerinin gaz/metal arasınırına taşınması,

- ii) Sıvı metal ile gaz molekülleri arasında, yüzeyde, kimyasal reaksiyon,
- iii) Gaz atomlarının ya da bu atomların teşekkül ettirdiği bileşiklerin gaz - metal arasınılarından metalin içine doğru yayınma ya da konveksiyon ile taşınması.

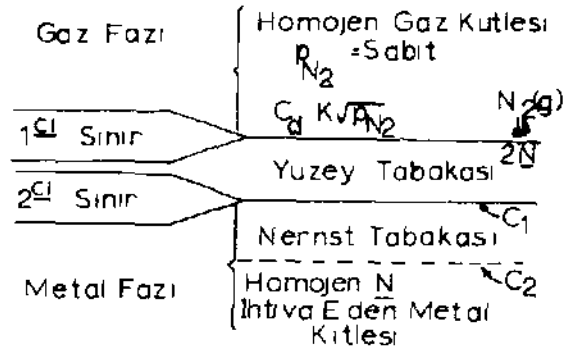
Gazlar içinde moleküllerin yayınma hızlarının sıvılar içindeki yayınma hızlarından daha fazla olacağı bilinmektedir. Oysa saf gaz atmosferinde bunun düşünülmesinin gereksizliği ortadadır. Reaksiyonun hızı, (ii) ya da (iü)'deki adımlardan en az biri ile kontrol edilecektir. Burada ise bir fiziksel model ile bunun matematiksel ifadesi gerekmektedir. Karıştırılan sıvı metaller için, teorik olarak eksiklikleri olmasına rağmen, Nemst modelinin yararlı olduğu bulunmuştur. Bu modeli bir örnek olarak anlatalım.

Kosakevitch ve Urbain (21) ile von Bogdandy (22) endüksiyonla karıştırılan sıvı demir-azot sistemini Nemst modeli ile açıklamışlardır. Model Şekil 1'de gösterilmiştir. Sıvı metalin kütlesi hızlıca karıştırıldığından ve gaz fazı da homojen olduğundan bu kısımlarda gaz molekül ve atomların taşınmaları muhtemelen reaksiyon hızını kontrol etmeyecek kadar hızlı olacaktır. Endüksiyon akımının metal içinde yarattığı Foucault akımının etkisiyle karıştırılan örnek yüzeyinde, kimya ve aéronotik mühendislerinin çok kullandığı sınır tabakası (boundary layer) teorisinden yararlanılarak, kalınlığı δ olan durgun bir düşünsel (imaginary) tabakanın (Nernst tabakası) bulunduğu kabul edilmiştir. Bu kalınlığın fiziksel anlamı ise Şekil 2'de açıklanmıştır. Bu tabakanın da yüzeyinde, yani gaz - sıvı metal arasınında,

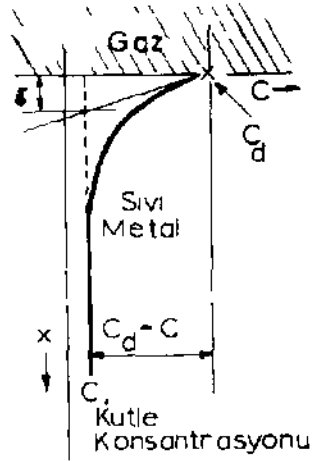
$$N_{2(g)} = 2N \quad [9]$$

reaksiyonu cereyan etmekte ve kalınlığı muhtemelen tek atom olan bir yüzey tabakası meydana getirmektedir. Reaksiyon [9] dan dolayı reaksiyon sırasında herhangi bir t anında ara sınırdaki teşekkül eden gaz atomları konsantrasyonunu C_2 ve doyunluğa (saturation) erişildiğindeki konsantrasyonu C_d ile gösterelim. [6]'ya göre,

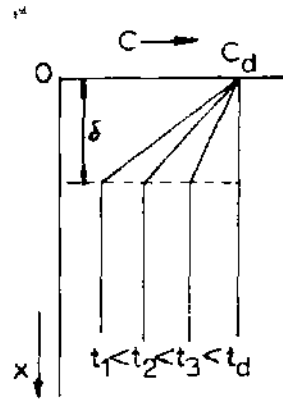
$$C_d = K \sqrt{p N_2} \quad [10]$$



Sekil 1 Nernst Modeli
(Kosakovitch ve Urbain'e göre)

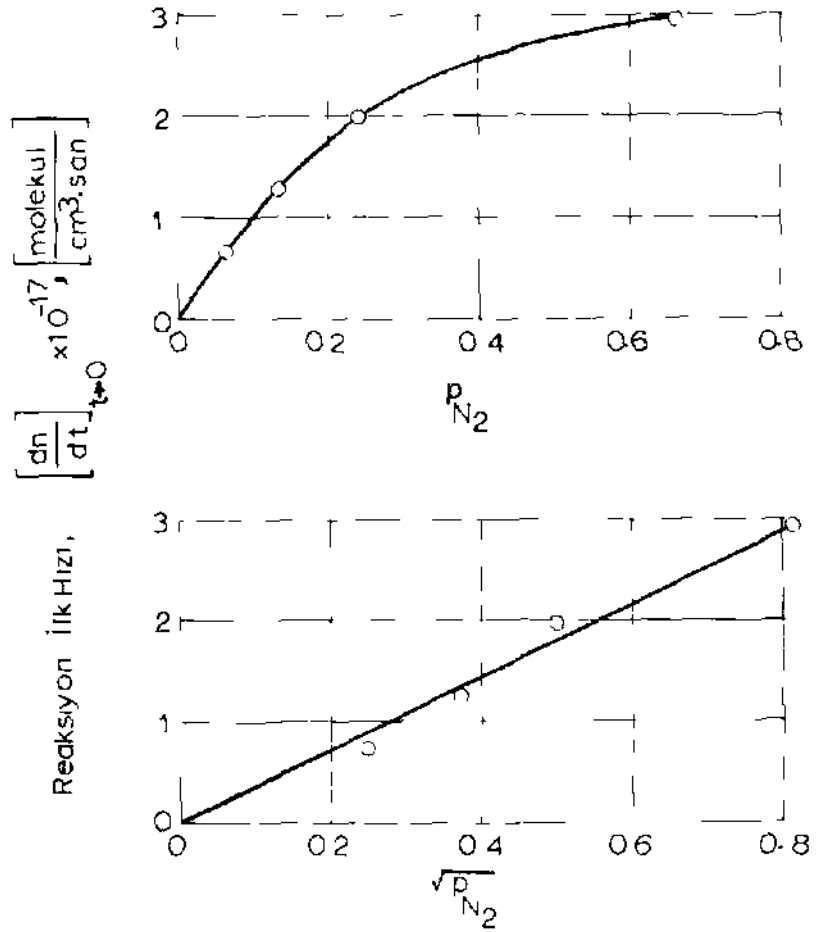


Sekil 2
Nernst Tabakası Kalınlığı
 δ 'nin Tanımı



Sekil 3
(21) ile Verilen Sınır Şartlarına
Göre Model

olur. Yüzeyde cereyan eden reaksiyon [9]'un, ilk reaksiyon hızlarının gaz kısmı basıncının kare köküne orantılı olduğu bulunduğundan dolayı (Şekil 4), birinci dereceden (first order) bir reaksiyon olduğunu kabul edelim. Bu durumda birim yüzey alan üzerindeki azot atomları sayısının (n) zamanla değişme hızı,



Şekil 4 p_{N_2} ve $\sqrt{p_{N_2}}$ ile Azot Gazının Sıvı Demir İçinde Çözünme İlk Hızının Değişimi (von Bogdandy⁽²²⁾ e göre)

$$\frac{dn}{dt} = k_y(C_d - C_1) \quad [11]$$

olur. Burada k yüzey reaksiyonu hız katsayısıdır. Yine aynı (t) anında metalin karıştırılan kısmındaki gaz atomları konsantrasyonu C_2 ise, Nernst tabakası içindeki yayınım

$$\frac{C - C_2}{\delta}$$

konsantrasyon değişiminin (gradient) etkisi altında cereyan edecek ve yayınım gaz atomlarının akısı (flux) birinci Fick yasasına göre, yayınım katsayısı D ise,

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{D}{\delta} (C_1 - C_2) \quad [12]$$

olacaktır. Süreklilik (continuity) bağıntısından [11] ve [12]'nin eşitlikleri ortaya çıkar ve

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{D}{\delta} (C_1 - C_2) = k_y (C_d - C_1) \quad [13]$$

bulunur. Bilinmeyen C_1 konsantrasyonu [13]'ün sağ tarafındaki eşitlikten çözülür ve yerine konursa, [11] ya da [12]'nin

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D}{(D/k_y) + \delta} (C_d - C_2) \quad [14]$$

şeklini alacağı ortaya çıkar. Bu, yüzey reaksiyonu hızı ile yayınım hızlarının birbirine eşit olduğu durumda tüm reaksiyonun hızını verecektir. Böylelikle tüm reaksiyonun hız sabiti, k ,

$$k = \frac{D}{(D/k_y) + \delta} \quad [15]$$

olacaktır. Eğer yüzey reaksiyonunun hızı yayınım hızından çok fazla ise, $k \gg D$, [15] denkleminde D/k terimi 5 terimi yanında önemsiz kalacak ve [14]

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{D}{\delta} (C_d - C_2) \quad [16]$$

şeklini alacaktır. Bu birinci Fick yasası olup reaksiyonun ya-

yınma hızı ile kontrol edildiğini göstermektedir. Diğer taraf-
 $D \gg k$, [15]'teki 5 terimi D/k teriminden daha önemsiz olacak
ve [14]

$$\frac{dn}{dt} = k_y(C_d - C_2) \quad [17]$$

şeklini alacaktır. Bu da birinci dereceden bir kimyasal reaksi-
yonun tüm reaksiyon hızını kontrol ettiğini gösterecektir.

[14], [16] ve [17] denklemleri entegre edilip sol taraftaki
logaritmik konsantrasyon terimi zamana karşı grafikte göste-
rilirse hepsi de birer doğru verecektir. Bu doğruların eğimle-
rinden hız sabitleri elde edilir. Hız sabitleri ile sıcaklık birbirile-
rine Arrhenius bağıntısı ile bağlıdır ve bu bağıntı,

$$k = k_0 \exp \left(\frac{-\Delta G}{RT} \right) \quad [18]$$

olarak verilir. Burada, ΔG reaksiyonun eylemleştirme serbest
enerjisi, T sıcaklık ($^{\circ}K$), R gaz sabiti ve k_0 , exponensiyel öncesi

faktördür. Arrhenius grafiği olarak bilinen ve $\log k = f \left(\frac{1}{T} \right)$

grafiği [14], [16] ve [17]'den hangisinin geçerli olduğunu gös-
terecektir. Bu grafik, [14]'ün geçerli olması halinde, deneysel
sıcaklıkların yeterince birbirinden uzak seçülmüş ise muhtemelen
eğimi farklı iki doğru ile bu doğruları birleştiren bir eğriden
teşekkül edecektir. Doğrusal kısımlar ayrı ayrı adı geçen iki
kontrol mekanizmasına tekabül edecek ve eğri kısımda da iki
mekanizmanın hızları birbirleri seviyesinde olacaktır. Bu doğru-
ların eğimlerinden eylemleştirme serbest enerjileri hesaplanır.
Eylemleştirme serbest enerjileri birinci dereceden kimyasal
reaksiyonlar için 20-40 Kcal/mol ve yayınma için en fazla 10
Kcal/mol düzeyinde olacaktır. Tek mekanizmanın bu sıcaklık-
lar arasında geçerli olması halinde ise Arrhenius grafiğinde bir
doğru elde edilip bunun eğiminden elde edilecek eylemleştirme
serbest enerjisinden mekanizmanın niteliği ve moden doğrulu-
ğu hakkında bilgi edinilir.

Yukarıda anlatılan Nernst modelinin teorik olarak sakın-
caları vardır. Bunlardan biri, düşünsel de olsa durgun bir yü-

zey tabakasının kabulüdür. Aslında karıştırılan bir sıvı için, bahsedilen hız akı (flux) olarak yazılırsa, yayınma hızına ek olarak, sıvıda oluşan karışık akışdan (turbulent flow) dolayı düzeltilmelidir. Bu düzeltme ise düzgün akışdan (viscous flow) doğan taşıma ile karışmanın etkisi olarak karışık yayınma (turbulent ya da eddy diffusion) olarak iki kısımda yapılabilir. Dolayısıyla çözünen gaz atomlarının akışım, yüzey reaksiyonunu ihmal ederek, tek boyutta,

$$\frac{dn}{dt} = -D \frac{\delta C}{\delta X} + U_x C - E \frac{\delta C}{\delta X} \quad [19]$$

olarak yazabiliriz. Burada u_x , x yönünde sıvının düzgün akış hızı, E ise D yayınma katsayısına özdeş olarak tanımlanan karışık yayınma (eddy diffusion) katsayısıdır. Bu anlatım tarzı teorik olarak daha doğru ise de ne düzgün akış hızının ne de E katsayısının yüksek sıcaklıklarda metallürjik işlemler için deneysel olarak saptanması kolay olmaması nedeniyle rağbet görmemiştir.

4. Deneysel Metodlar

Gazların sıvı metaller içinde çözünürlükleri üe çözünme, arınma (effusion) ve yayınma hızları çeşitli metodlarla ölçülürler- Burada âni soğutma (quenching), sabit hacimde araç içi basınç değişiminin izlenmesi ve sabit basınçta gaz hacminin izlenmesi (Sieverts) metodları sayılabilir. Bunlardan âni soğutma metodu kinetik incelemeler için hiç elverişli olmayıp, Sieverts metodu en çok uygulananıdır.

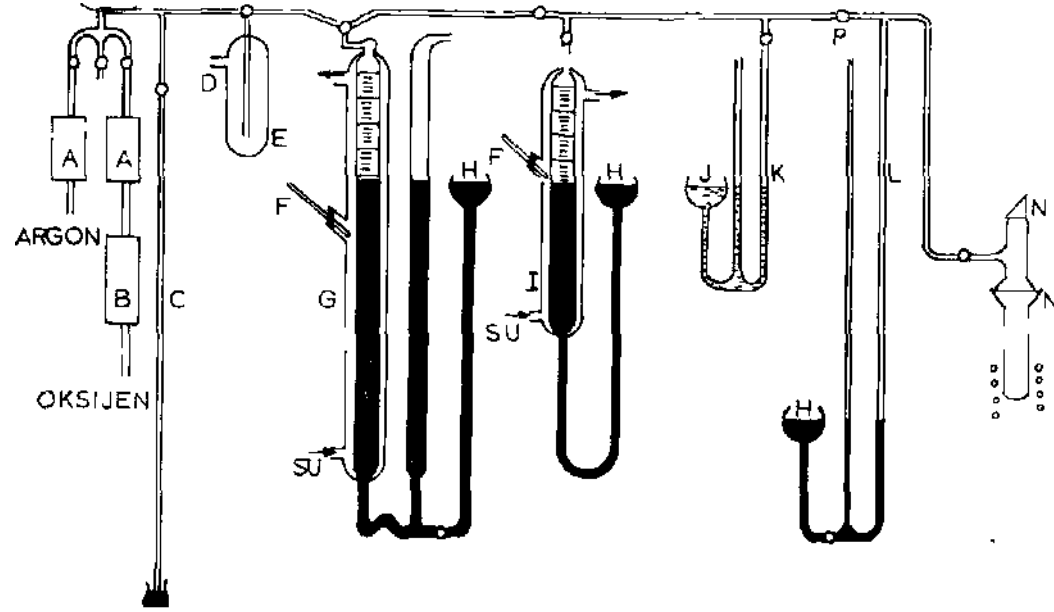
Âni soğutma tekniğinde sıvı metal incelenen gazla dengeye getirilir ve çabukça daha düşük bir sıcaklığa soğutulur. Böylelikle çözünen gaz metalden ayrılmadan metal içinde hapsedilmiş olur ve çeşitli yollarla miktarı tesbit edilir. Deney güçlükleri ve sıhhatli sonuçlar elde etme zorlukları üzerinde durulmayacak kadar ortadadır.

Sabit hacim metodunda [13] ise sıvı metal, toplam hacmi bilinen bir araç içinde ilk basıncı bilinen bir gazla dengeye getirilir. Araç, içindeki gazın basıncı bir manometre ile izlenir.

Gaz, sıvı metal içinde çözüldükçe basınç düşer ve doygunluğa erişildiğinde sabit kalır. Aracın toplam iç hacmi bilindiğinden, ilk ve son basınçlardan giderek metal içinde çözünen gaz miktarı hesaplanır. Böyle bir araç ile çözünürlük ilk metoda kıyasla daha sıhhatle bulunur. Oysa bu metodda da (i) hacim ölçmelerinde yapılan hatalar, (ii) metal içinde çözünen gaz miktarının aracın toplam hacmine kıyasla çok küçük olmasından dolayı basınç üzerinde istenilen incelikte (precision) ölçme yapılamaması ve en Önemlisi, (iii) hem çözünürlüğün ve hem de çözünürlük ilk hızının basıncın kare köküne orantılı olduğu bilindiği halde deney sırasında basıncın hiç kontrol edilememesi hataları vardır. Metod kinetik açıdan, deney sırasında basıncın değişmesi nedeniyle yeterli değildir.

Sieverts metodu ise sabit basınçta ölçme yapma olanağını sağlar. Bu metodda kullanılan araçta, Şekil 5'te gösterildiği gibi gaz basıncını ölçmeye yarayan manometreler ve gazın toplam hacmindeki değişikliği ölçmeye yarayan cıvalı büretler vardır. Gerek manometrelerin, gerek büretlerin sayısı ve boyutları, ölçümlerdeki inceliği ve gerekirse az ya da çok gaz miktarlarını ölçmek için değiştirilebilir. Çeşitli ısıtma ve karıştırma şekillerine göre reaksiyon hücresi değiştirilebilir. Çeşitli gazların, türlü nedenlerle, sayısı ve araca giriş yerleri değiştirilebilir, arttırılabilir. Sıvı metaller içinde gazların yayınma hızlarının ölçülmesi ve bundan dolayı araç üzerinde yapılacak değişiklikler bir başka yazıda anlatılmaktadır. Burada bir deneyin nasıl yapıldığını, endüksiyon ile ısıtılıp, karıştırılan gümüş - oksijen sisteminin kinetiği üzerine yapılan bir çalışmadan yararlanılarak anlatılacaktır.

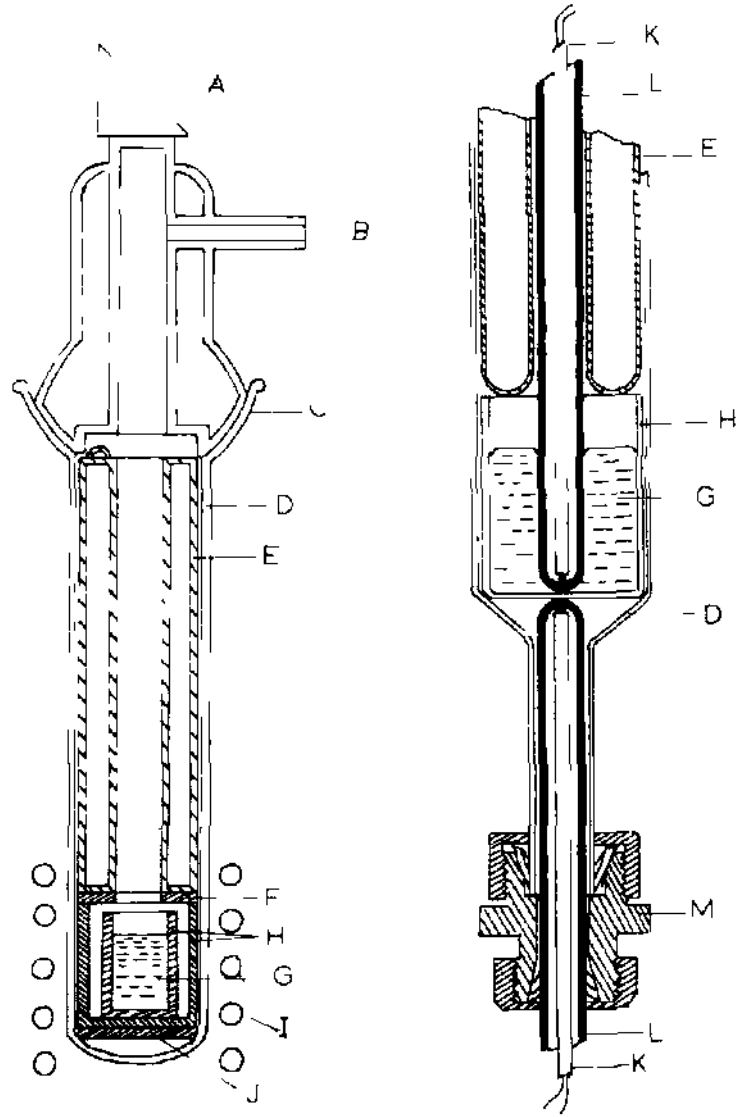
Şekil 5'te gösterilen M reaksiyon hücresi Şekil 6'da büyütülerek gösterilmiştir. Bu hücre de, sıcaklığın daha ince ölçülebilmesi için Şekil 7'deki düzenleme ile değiştirilmiştir. Hücrenin yapıldığı malzemenin ateşe dayanıklı olması istenir ve bu düzenlemeler de kuars olarak seçilmiştir. Ahimin kröze içinde hazırlanmış gümüş numunesi, krözenin ısıtma soğutma sırasında çatlama ve kırılma tehlikesi karşısında reaksiyon hücre sine zarar vermemesi için ikinci bir kröze içine yerleştirilmiştir. Reaksiyon hücresi içindeki ölü hacmi azaltmak düşüncesi-



01.5630

Şekil 5 Geliştirilmiş Sieverts-tipi Aneki

A Gaz Kurutma Kulesi "Driente", B Gaz Temizleme Kulesi Ascarite,
 C Gaz Çıkış Borusu, D Vakum Hattı, E Gaz Kapanı F: Termometre,
 G 100 cc Cıvalı Buret, H Cıva Haznesi I 10 cc Cıvalı Buret
 J Yağ Haznesi, K Yağlı Manometre, L Cıvalı Manometre,
 M Reaksiyon Hücresi N Prizma P Anahtar



Şekil 6

Şekil 7

Reaksiyon Hücresi Düzenlemelerinden İkisi

A Prizma, B Gaz Girişi, C Bağlantı, D Reaksiyon Hücresi (Kuars), E Doldurucu Tup (Kuars, İçi Boş), F Alümin Kapak, G Örnek, H Alümin Kroze, I Endüksiyon Sargısı, J Alümin Disk, K Isıcift, L Isıcift Koruyucu Tubu, M Tup Bağlayıcı (Swagelok)

siyle, iinin gazı boşaltılarak kapanmış bir kuars doldurucu tp bu krözelerin üzerine yerleştirilir. Reaksiyon hücresi, cam bağlantı bir vakum yağı ile yağlanarak araca bağlanır. Şekil 7'deki düzenleme için sıcaklık ölçümünde kullanılan ısılışiftlerin (thermocouple) alumin koruyucu tüpleri yerine yerleştirilir. Bütün aracın gazı bir vakum pompasıyla boşaltılır. Araç, vakum pompasından ayrılarak, vakum altında bir gün kadar bekletilir ve aracın içine dışarıdan hava sızacak kaçakların olup olmadığı manometreler aracğıyla saptılır. Kaçak olmaması halinde, vakum pompası araca tekrar bağlanarak, metal vakum altında endüksiyon fırını ile eritilir ve bir süre beklenerek metal içinde znen gazların sistemden giderilmesi sağlanır. Metal içinde znmş gazların bulunması ve bunların ani erime halinde hava kabarcıkları yaparak ayrılırken metali sıratmaları mümkün olacağından, metal eritilmeden yüksek sıcaklıkta bir süre gazını çıkartma işlemi yapılır ve yavaşca eritilir. Ayrıca sıvı gümüşün buhar basıncı nisbeten yüksek olduğundan erişim metali vakum altında uzun süre tutmak metalin buharlaşıp başka yerlerde kondanse olmasma sebep olur.

Gazı giderilmiş metal, Şekil 6'daki pirizmadan yararlanılarak bir pirometre ile ya da Őek 7'deki ısılışiftler ile sıcaklığı kontrol edilerek, fırın üzerinde gerekli ayarlamalarla istenilen sıcaklığa getirilir. Bu arada cıvalı bretlere, metal içinde znmeyen argon gibi bir asal gaz doldurulur. Reaksiyon hücresi hariç aracın diğer kısımları oda sıcaklığındadır ve gaz hacminin istenilen incelikte ölçülmesi için gaz bretleri, büretler etraflarındaki ceketlerde devreden su ile soğutulup sıcaklığı F termometresi ile ölçülür. Metal, deney sıcaklığına eriştiğinde bretlerden bir kısım gaz, manometrelerin de ilişik olduğu reaksiyon hücresine verilir. K yağlı manometresi atmosferik basınç dolaylarında ince ölçüler elde edilmesi için kullanılır. Büret içinde bu işlem sonucu meydana gelen değişim, bürete bağlı cıva haznesinin seviyesini değiştirerek büret içindeki basıncı dış basınca eşitleyip büret içindeki cıva seviyesinin değişimi ölçülerek bulunur. Büretten P anahtarı ile aşırılmış reaksiyon hücresindeki basınç da L cıvalı manometresinden bulunur. Bu işlem reaksiyon hücresi içindeki basınç dış basınca eşit oluncaya kadar yürütülür. Reaksiyon hücresini ölçülen basınçta doldur-

mak için gerekli gaz hacmi, bütretlerde yapılan okumaların standard sıcaklık - basınç (STP) (2(TC ve 760 mm/Hg) olarak düzeltilmesinden sonra elde edilir. Bu ölçüler bir grafik üzerinde gösterilir. Aracın ölü hacmi böylelikle saptanmış olur.

Bu çalışmadan sonra araç içindeki gaz tekrar vakum pompasıyla boşaltılır. Gaz bütretleri oksijen (ya da başka bir deney gazı) ile doldurulur. Manometrelerdeki değişme gözlenerek istenilen basınçtaki gaz reaksiyon hücresine verilir. Bu sırada hem aracı istenilen basınçta doldurmak için hem de geçen zaman süresi içinde sıvı metalde çözünen gaz bütretten ayrılacaktır. Bu toplam gaz miktarı, bütret reaksiyon hücresinden P anahtarı ile ayrılarak ve ölü hacim Ölçümü sırasında yapılan işlem tekrarlanarak saptanır. Manometre basıncının sabit kalmasına dikkat edilerek bu işleme devam edilir. Sistemin bu basınçta dengeye geldiği, manometrede uzun bir süre değişiklik olmaması görülmesiyle anlaşılır. Her 20 saniyede bir ölçü yapılması mümkündür ve bu zaman süreci içinde, kullanılan numune miktarı çok olmadıkça, gaz basıncı üzerinde büyük değişiklik olmamaktadır. Böylelikle ölçülen gaz miktarları, ölü hacim için düzeltildikten sonra STP olarak hesaplanır. Bulunan değerler modele uygun matematik formül ile değerlendirilir.

Metal, deney basıncında doygunluğa eriştikten sonra ya daha yüksek bir basınçta bir başka absorpsiyon deneyine ya da daha düşük bir basınçta effüzyon deneyine başlanabilir. Effüzyon (desorpsiyon) deneyleri, absorpsiyon deneylerinin tersi olarak yapılır. Basınç bütretlere bağlı cıva haznesinin seviyesinin indirilmesiyle düşünülür ve bütretler içine dolan gazın hacmi ölçülür. Ancak bu basınç düşürme işlemi çok çabuk yapılmalı fakat basınçtaki azalma, metal içinde hava kabarcıkları yaratmayacak şekilde seçilmelidir. Aksi halde tamamen değişik bir sistem incelenmiş olur.

5. Deneysel Sonuçlar

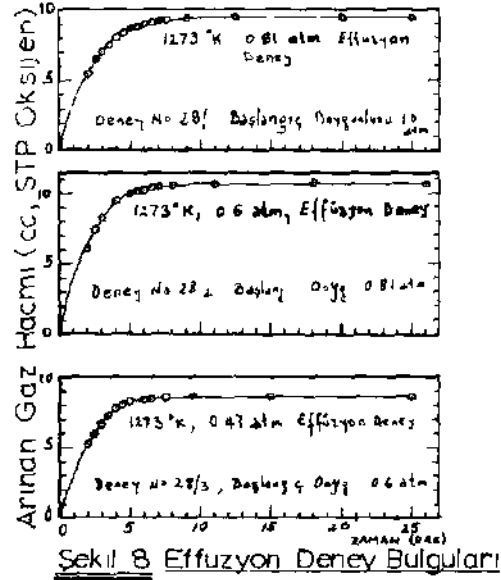
Şekil 5'te gösterilen araç kullanılarak sıvı gümüş - oksijen sisteminde asborpsiyon ve desorpsiyonun hızları incelenmiştir (1, 2). Isıtıcı olarak giriş gücü takriben 450 KVA, çıkış gücü

25 KW, devamlı işleme frekansı takriben 450 KHz olan bir General Electric elektrom kendüksiyon firmı kullanılmıştır.

Deneyler 1000 ile 1150 C arasında yapılmıştır.

Absorpsiyon deneyleri, oksijen gaz basıncını önce sıfırdan 0.2 atm, sonra 0.2 atm'den 0.6 atm ve daha sonra 0.6'dan 1.0 atmosfere artırarak üç kademede yapılmıştır. Sıvı gümüş oksijenle 1.0 atmosferde doyunlaştırıldıktan sonra effüzyon deneyleri başlatılmıştır. Basıncın bu deneyler arasında 0.3 atmosferden fazla düşürülmesi metalde çözünmüş gazın kabarcıklar yaparak çıktığını ve dolayısıyla durgun effüzyonun (quiet effusion) böylelikle incelenemeyeceğini göstermiştir. Kısmen bu nedenle ve kısmen de araçtaki büret kapasitelerinin kısıtlaması nedeniyle effüzyon denemeleri gaz basıncının 1.0 atm'den 0.81 atm'den 0.6 atm ve 0.6 atm'den 0.47 atmosfer basınca indirilmek suretiyle üç kademede yapılmıştır.

Ölçülen değerler ölü hacim için düzeltildikten sonra STP şartlarına dönüştürülmüşlerdir. Bir grup effüzyon deneyi için bu bulgular Şekil 8'deki örnekte gösterilmiştir.



Şekil 8 Effüzyon Deney Bulguları

a) Absorpsiyon ve Effüzyon için Matematik Model
Bütün sıvı metal-gaz ara yüzeyi (cm²) için [14] denklemi,

$$\frac{dn}{dt} = \pm Ak' C_d - C \quad [20]$$

şeklini alacaktır. [20]'nin sağ tarafındaki işaret absorpsiyon için (+), effüzyon için (-)'dir ve k tüm reaksiyon hızı katsayısıdır. Bu diferensiyel denklemin çözümü için sınır şartları, yüzeyden içeriye doğru x yönü üzerinde,

$$\left. \begin{array}{l} C = C_i, \text{ Bütün } x \text{ 'lerde} \quad t = 0 \\ C = C_d, \text{ } x = 0 \text{ 'da} \\ C = C_m, \text{ } x = \delta \text{ da} \end{array} \right\} \begin{array}{l} t > 0 \end{array} \quad [21]$$

olacaktır. Burada C_i, deney başındaki ilk konsantrasyon; C_d, doyumluk konsantrasyonu ve C_m, metalin herhangi bir zamandaki gaz konsantrasyonudur. [20]'deki molekül sayısı (n) kullanılmaya elverişli bir sayı olmadığından onun yerine gaz kütlesi, m kullanılıp bu da STP olarak hacme dönüştürülürse,

$$dm = \frac{dV \times 32}{22.400}$$

$$C_d = \frac{V_d \times 32}{22.400 \times A \times d} \quad [22]$$

$$C = \frac{V \times 32}{22.400 \times A \times d}$$

bağıntıları bulunur. Burada d, kröze içinde metalin derinliği; 32, oksijenin molekül ağırlığı; 22.400 bir molekül gazın hacmi; V ve V_d ise C ve C_d konsantrasyonlarına tekabül eden gaz hacimleridir. Modele göre metal içindeki konsantrasyon profilleri zamanın fonksiyonu olarak Şekil 3'te gösterilmiştir.

[22]'deki değerler [20]'de yerine konursa, effüzyon için,

$$\frac{dV}{dt} = \frac{k}{d} (V - V_d) \quad [23]$$

bulunur. Bu denklem entegre edilip, [21]'deki sınır şartları [22]'deki değerlerle değiştirildikten sonra uygulanırsa,

$$\log \left(\frac{V_1 - V_d}{V_m - V_d} \right) = \frac{k}{2,303 \times d} t \quad [24]$$

bulunur. Absorpsiyon için yine aynı yoldan

$$\log \left(\frac{V_d - V_1}{V_d - V_m} \right) = \frac{k}{2,303 \times d} t \quad [25]$$

denklemini bulunur.

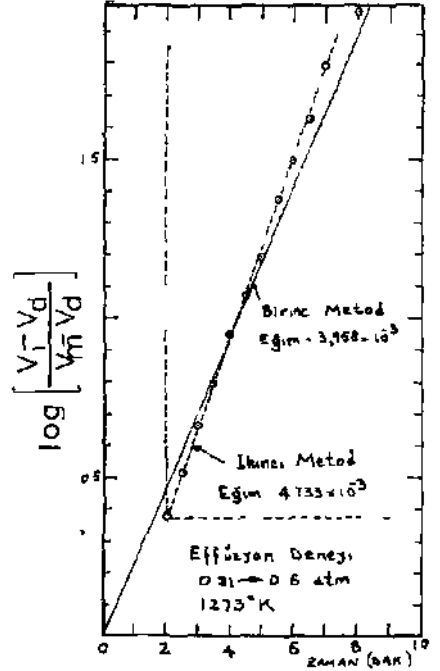
[24] ve [25]'in sol tarafı t zamanına göre bir grafikte gösterilirse, orijinden geçen ve eğimi

$$\frac{k}{2,303 \times d} \quad [26]$$

olan bir doğru elde edilmelidir. Sıvı metalin deney sıcaklığındaki yoğunluğu, ağırlığı ve silindirik krözenin çapından yararlanılarak sıvı metalin kröze içindeki (d) derinliği hesaplanır. Grafikten elde edilen eğimlerden [26] denklemindeki değerler de yerine konulup, k değeri hesaplanır. Böylelikle elde edilen k değerlerinden de, [18] denklemiyle eylemleştirme serbest enerjisi hesaplanır.

b) Matematik Modelden Gerekli Parametrelerin Elde Edilmesi

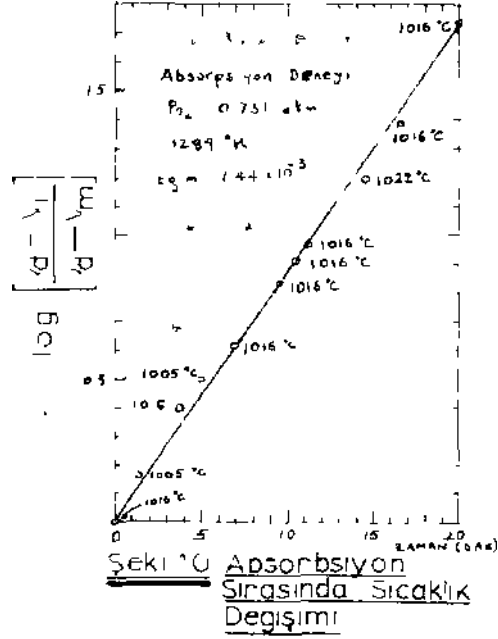
Endüksiyonla karıştırılan sıvı gümüş içinde oksijenin absorpsiyon ve effüzyonunun hızları sıcaklık ve basıncı fonksiyonu olarak incelenmiştir. Effüzyon için [24], absorpsiyon için [25] denklemleri kullanılmıştır. Elde edilen grafiklere örnek olarak effüzyon deneylerinden biri Şekil 9'da gösterilmiştir. Deney bulgularının istenilen doğru üzerine tamamen düşmemesi üzerine deney başlangıcında basınç düşürülürken hava kabarcıklarının teşekkül etmiş olmasından çekinilmiş, deneydeki başlangıçtan sonraki ilk okuma orijin olarak kabul edilerek yeniden değerlendirme yapılmıştır. Deneysel bulgular bu değerlendirme



Şekil 9 Deney Bulgularının Değerlendirilmesi

dırme sonucu, doğrusallığı daha belirgin bir grafik göstermişlerdir. Birinci ve ikinci değerlendirme sonucu elde edilen doğruların eğimleri arasında fark olmamasına rağmen, iki metodun da sonuçları Arrhenius denkleminde kullanıldıklarında ortaya büyük bir farkın çıkmadığı anlaşılmıştır. Absorpsiyon deneyleri için bu gerekmemistir. Bundan sonra reaksiyonun enerjitiğinden dolayı sıvı metalin sıcaklığının reaksiyonun ilk anlarında değişmiş olacağından şüphelenilmiş ve Şekil 7'de gösterilen düzenlemeye gidilerek reaksiyonlar sırasında sıcaklık değişimi daha ince olarak ölçülmüştür. Gerçekten de reaksiyonun ilk anında bir soğuma gözlenmiştir. Deney sırasında sıcaklığın kasten değiştirilmesiyle de sıcaklık düştükçe hızın da azaldığı görülmüştür. Sıcaklığı nisbeten iyi kontrol edilerek yapılan bir absorpsiyon deneyinin sonuçları Şekil 10'da gösterilmiştir.

Absorpsiyon ve effüzyon deneyleri bulguları için Şekil 9'dan elde edilen eğim, her deney için yukarıda anlatıldığı gibi



değerlendirilip reaksiyon hız katsayısı, k hesap edilmiştir. Bulunan değerler her doyunluk basıncı için ayrı ayrı Arrhenius grafiği olarak incelenmiş ve en küçük kareler metodu ile [18] denkleminde eylemleştirme serbest enerjisi AG ile eksponensiyel öncesi faktör k_0 hesaplanmıştır. Gerek effüzyon ve gerekse absorpsiyon için bunlar arasında yapılan istatistik karşılaştırma, $1/190$ güvence düzeyinde (confidence level) bir fark görülmediği anlaşılmıştır. Bundan dolayı effüzyon deneyleri ve absorpsiyon deneyleri bir araya toplanmış ve Şekil 11'de gösterilen sonuç elde edilmiştir. Zoellner (23) in absorpsiyon hızı için bulguları da karşılaştırma için şekil üzerinde gösterilmiştir. Bütün effüzyon deneyleri için Arrhenius denklemi

$$k = 0.44 \exp \left(\frac{-8400 \pm 1900}{RT} \right) \text{ (cm/saniye)} \quad [27]$$

olarak hesab edilmiştir.

Ayrıca gümüş içinde çözünen oksijenin doyunluk değerleri, Mizikar'ın denklemi (Denklem 7) ile karşılaştırılmış ve

bulguların bu denklemlerle hesap edilen değerlerle deneysel hata sınırları içinde uyduğu görülmüştür.

c) Deneysel Bulguların Tartışması

Arrhenius grafiğinin incelenen sıcaklık sınırları içinde bir doğru vermesi, bu sıcaklıklar arasında tek reaksiyon mekanizmasının geçerli olduğunu göstermektedir. Üstelik hız katsayısının basınca bağlı olmaması da bu mekanizmanın yüzey reaksiyonu olmadığını belirtmektedir.

Mizikar ve diğerleri (6) ile Shah ve Parlée (5) oksijenin sıvı gümüş içinde yayılımını incelemişler ve sırasıyla, yayılım için,

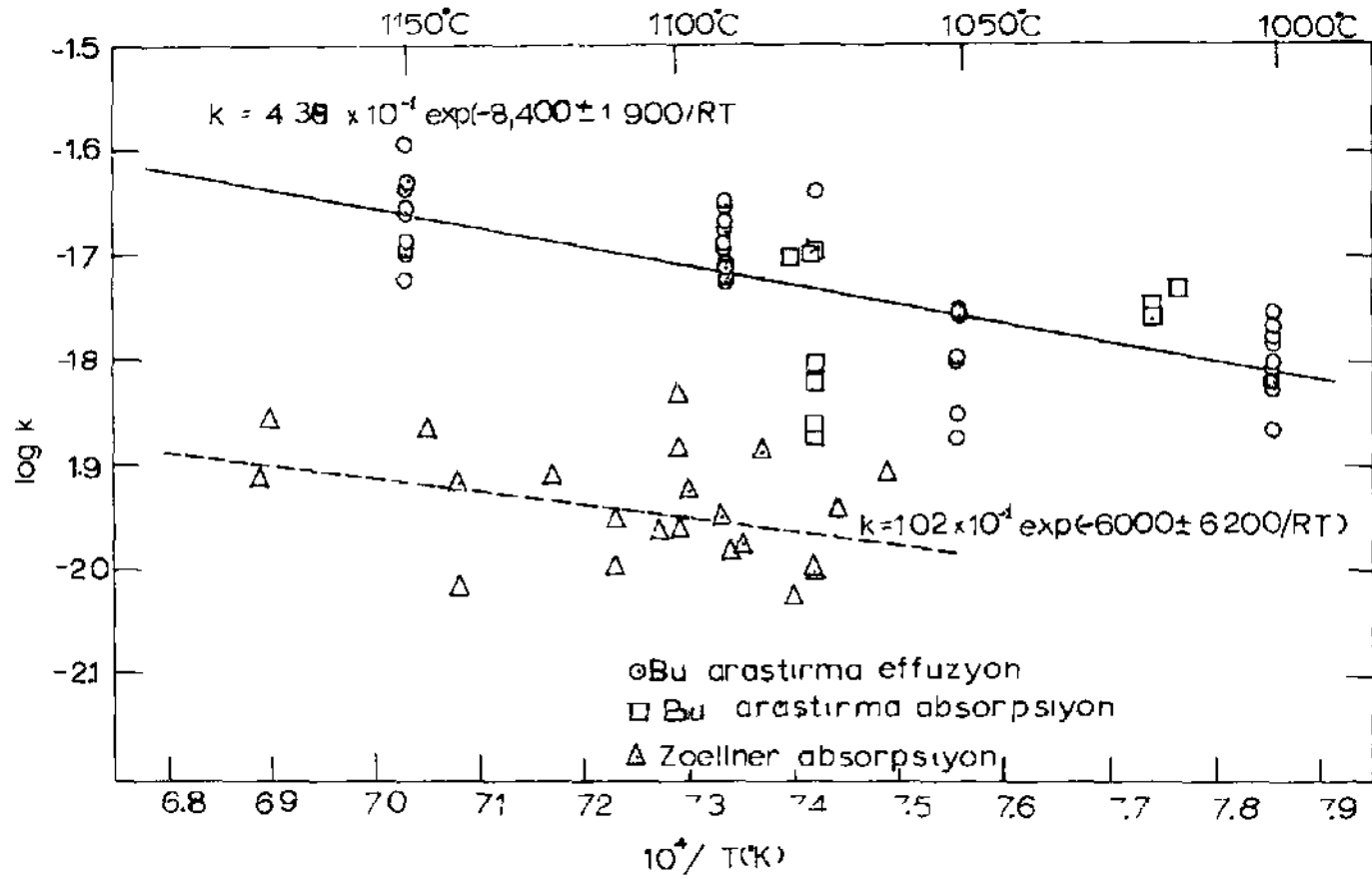
$$D = 22 \times 15 \exp\left(\frac{-7900-1400}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sn}. \quad [28]$$

$$D = (14.7^1) 10^{-*} \exp\left(\frac{-7100 \pm 3200}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sn} \quad [29]$$

Arrhenius denklemlerini bulmuşlardır. Bu araştırma sonucu bulunan eylemleştirme serbest enerjisinin (8400—1900 kal/mol), oksijenin sıvı gümüş içindeki yayılımı için bulunan ve daha sıhhatli olduğunu zannettiğimiz [28]'deki eylemleştirme serbest enerjisine (7900-1400 kal/mol) çok yakın olması da reaksiyon hızının yayılma ile kontrol edildiğini göstermektedir. Zoellner (23) in değerlerinden hesapladığımız Arrhenius denklemindeki

$$k = 0.1 \exp\left(\frac{-6000 \pm 6200}{RT}\right) \quad [30]$$

eylemleştirme serbest enerjisi (6000-6200 kal/mol) bizim değerlerimize yakın olmakla beraber, belirsizlik (uncertainty) faktörünün asıl sayıdan fazla olması nedeniyle muhtemelen hatalıdır. Şekülde de görüldüğü gibi, bu sonucuda daha dar bir sıcaklık bölgesi incelenmiştir. Ayrıca bu incelemedeki bulguların bizimkilerden genel olarak farklı olması ise muhtemelen aynı endüksiyon fırını ile yapılmasına rağmen daha farklı bir ısıtma sistemi ve dolayısıyla daha farklı bir karıştırma sistemi kullanılmasına bağlıdır.



Şekil 11. k Kinetik katsayısının Arrhenius Grafiği

Deney sonuçlarının hem effüzyon ve hem de absorpsiyon reaksiyonları için ayrı olması bu iki reaksiyonun da aynı mekanizma ile cereyan ettiğini göstermektedir.

Effüzyon ve absorpsiyon reaksiyonlarının hızlarının yüzey kimyasal reaksiyonu ile değil de yayınma hızı ile kontrol edildiğinin ortaya çıkması gerçekte matematik modelin Denklem [16] olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bu denklemden

$$k = \frac{D}{\delta} \quad [31]$$

olduğu bulunur, k ve D için Arrhemius bağıntıları kullanılırsa,

$$\delta = \frac{D}{k} = \frac{D_0 \exp(\Delta G_D / RT)}{k_0 \exp(\Delta G_K / RT)} \quad [32]$$

bulunur. Burada ΔG_D ve ΔG_K , sırasıyla, yayınma ve absorpsiyon - effüzyon için eylemleştirmeye serbest enerjileridir. Absorpsiyon-effüzyon reaksiyonlarının yayınma ile kontrol edildikleri gerçekten doğru ise $\Delta G_D = \Delta G_K$ olmalıdır. Dolayısıyla [32]

$$\delta = \frac{D_0}{k_0} \quad [33]$$

şekline dönüşür. Bunun sonucu ise, sabit bir karıştırma düzeni ve sıvı metal geometrisi için Nerast tabakası kalınlığının sabit kaldığı yanı sıcaklıkla değişmediğidir. Gerçekten de bütün effüzyon deneyleri için, yine %90 güvence düzeyinde $\delta = (6.12 \cdot 1.23) \times 10^{-8}$ cm bulunmuştur. Bu sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelendiğinden

$$\delta \text{ (cm)} = 0.00724 - 0.83 \times 10^{-6} T \text{ (°K)} \quad [34]$$

denklemden de görüleceği gibi sıcaklığın katsayısının pek önemsiz olduğu bulunmuştur.

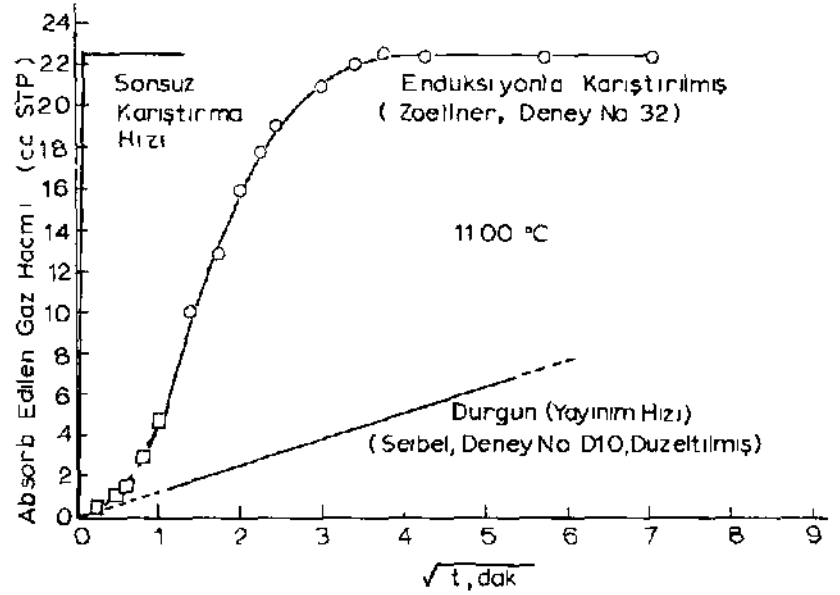
6. Sonuç

Gaz - sıvı metal reaksiyonlarının incelenmesi Üe bilimsel olduğu kadar teknik gelişmelere de yol açılacağı, yeni yöntemler

geliştirilebileceği ortadadır. Olayların nedenini ve oluş tarzını inceleyip anlamak, bunlardan genellemelere gidip gerekli yasaları bulup çıkarmak bilimin amacı ve görevidir. Ancak böylelikle yeni gelişmelere yol açılabilir. Ortaya çıkan yasalarla yepyeni bir sistem üzerinde tahminler yapılabilir. Bunun da teknolojiye katkısı zannedildiği kadar uzakta olan bir şey değildir. Örneğin yurdumuz açısından özellikle üzerinde durulması gereken iki örnek verelim. Yurdumuzda halen Özel amaçlara uygun çelikler pek az üretilmektedir. Oysa çeliklerin içinde çözünen özellikle oksijen, azot ve hidrojen gazlarının alaşım elementlerini fazlaca etkilediği, dayanıklılığı düşürdüğü vs. bilinmektedir. Dolayısıyla Özel çelikler üretiminde çeşitli safhalar sırasında ortamın atmosferinin dikkatle kontrol edilmesi ortaya çıkmaktadır.

İkinci örneğimizi yine çelik sanayiinden verelim. Çelik kütüklerin soğuması sırasında, sıvı metal içindeki gaz çözünürlüğünün katı metal içindekinden fazla olması nedeniyle, sıvı metal içinde çözünmüş gaz dışarıya çıkmak istemekte fakat dış yüzeyler daha çabuk donmuş olduğundan kabarcıklar yaparak kütük içinde kalmaktadırlar. Bu ise haddeleme sırasında metal ve enerji kaybına sebebiyet vermektedir.

Verilen örneklerden de anlaşılacağı gibi amaç, metallürjik işlemler sırasında gazların sıvı metaller içinde çözünen miktarı azaltmaktır. Yapılan araştırmalardan bu amaca ulaşmak için önemli faktörlerin sıcaklık ve gaz kısmî basıncı olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu faktörlere ek olarak, gazların sıvı metaller içinde yayınma hızlarının, bir kerre çözünmüş gazların giderilmesinde bir dar boğaz teşkil ettiği ortaya çıkmaktadır. Bu dar boğazı genişletmenin tedbiri ise "sıvı metan" türlü biçimlerde daha geniş bir yüzey ve daha ince yayınma kalınlığı yaratacak şekilde hareket ettirmek, karıştırmaktır. Şekil 12'de gösterilen grafik karıştırılan ve karıştırılmayan sıvı metal - gaz reaksiyon hızlarını karşılaştırmaktadır. Üretim sırasında metali karıştırmanın etkin yollarından birinin de endüksiyon akımı ile ısıtma olduğu hatırlanırsa endüksiyon fırınlarının daha temiz metal ve alaşımların üretilmesindeki önemi daha çok ortaya çıkmaktadır.



Sekil 12 Oksijenin Sıvı Gümüşte Absorbsiyonu Hızına Karıştırmanın Etkisi (-15 cm Çap Kroze, 0.2 atm Absorbsiyon Basıncı) (Zoellner ve Parlee'ye Göre)

7. Teşekkür

Bu yayın, yazarının Stanford Üniversitesi, Stanford, Kaliforniya A.B.D.'nde yaptığı M.S. çalışmasından yararlanılarak hazırlanmıştır. Çalışma, National Science Foundation, A.B.D.'nden alınan maddî destekle yapılmış idi. Çalışmayı yöneten Profesör Dr. Norman A. D. Parlee'ye gösterdiği yakın ilgiden dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca yazıyı okuyup eleştiren Doç. Dr. Gürol Ataman ve gerekli resimlerin çizilmesinde yardımlarını esirgemeyen öğrencilerim Ş. Eroğlu ve M. Öner'e teşekkürlerimi sunarım. Bu yazının yetişmesi için dışardan gelen malzememi benimle birlikte bekleyen 3. Madencilik Bilimsel ve Teknik Kongresi yöneticilerine de bu sabırlarından dolayı teşekkür etmek benim için bir borçtur.

Bibliyografik Tanıtım

1. Utine, M. T. ve Parlée, N. A. D.: Trans. TMS-AIME, vol. 242, s. 1458 (1968).
2. Utine, M. T.: M.S. tezi, Stanford University (1967).
3. Parlée, N. A. D.; Sacris, E. M. ve Zoellner, C.: J. Metals, Ocak 1966, s. 120.
4. Shah, I. D. ve Parlée, N. A. D.: Trans. TMS-AIME, vol. 239, s. 763 (1967).
5. Parlée, N. A. D. ve Sacris, E. M.: Trans. TMS-AIME, vol. 233, s. 1918 (1965).
6. Mizikar, E. A.; Grace, R. E. ve Parlée, N. A. D.: Trans. Am. Inst. Metals, vol. 56, s. 101 (1963).
7. Sieverts, A. ve Hagenacker, J.: Z. physik. Chem., vol. 68, s. 115 (1909).
8. Donnan, F. G. ve Shaw, T. W. A.: J. Soc. Chem. Ind., vol. 129, s. 987 (1910).
9. Darken, L. S. ve Gurry, R. W.: Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill Book Co., New York (1953).
10. AIME kitabı, Electric Furnace Steelmaking, vol. II., Interscience Publishers, New York (1963).
11. AIME kitabı, Physical Chemistry of Process Metallurgy, vol. 1 ve 2, Interscience Publishers, New York (1961).
12. Elliot, A. ve Gleiser, F.: Thermochemistry of Steelmaking, Addison-Wesley Book Co., New York (1960).
13. Karnaukhov, M. M. ve Morozov, A. N.: Bull. de l'Académie des Sciences de L'URSS, No. 6, s. 735 (1947).
14. Pehlke, R. D. ve Elliot, J. F.: a) Trans. TMS-AIME, vol. 218, s. 1088 (1960); b) Trans. TMS-AIME, vol. 277, s. 844 (1963).
15. Humbert, J. C. ve Elliot, J. F.: Trans. TMS-AIME, vol. 218, s. 1076 (1960).
16. El-Tayeb, N. M. M.: Ph. D. tezi, Stanford University (1966).
17. Depuydt, P. A.: Ph. D. tezi, Stanford University (1970).
18. Lee, X.: Ph. D. tezi, Stanford University (1971).
19. Benner, B.: MS. tezi, Stanford University (1971).
20. Mizikar, E. A.: M.S. tezi, Purdue University (1962).
21. Kosakevitch, P. ve Urbain, G.: Memoirs Sei. de la Revue de Metallurgie, vol. 60, s. 143 (1963).
22. von Bogdandy, L.: Gas - Metal Kinetics in Steelmaking, The Chipmann Conference on Steelmaking, The MIT Press (1965).
23. Zoellner, C.: M.S. tezi, Stanford University (1965).

