KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTRİK ARK FIRINI CURUFUNUN GRİT MALZEMESİ OLARAK KULLANIMI İÇİN KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS

Metalurji ve Malzeme Müh. Fulya GÜNDOĞAN KAHRIMAN

Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Şeyda POLAT

KOCAELİ, 2008

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTRİK ARK FIRINI CURUFUNUN GRİT MALZEMESİ OLARAK KULLANIMI İÇİN KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS

Metalurji ve Malzeme Müh. Fulya GÜNDOĞAN KAHRIMAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 03 Temmuz 2008
Tezin Savunulduğu Tarih: 22 Temmuz 2008

Tez Danışmanı	Üye	Üye
Yrd. Doç. Dr. Şeyda POLAT	Prof. Dr. Şadi KARAGÖZ	Doç. Dr. Ahmet KARAASLAN
(.....)	(.....)	(.....)

KOCAELİ, 2008

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Demir çelik üretimi sırasında elde edilen curufun, değerlendirilmesi amacıyla, boyalar ve benzeri uygulamalar öncesinde malzeme yüzeylerinin hazırlanmasında grit malzeme olarak kullanımı söz konusudur. Bu doğrultuda elektrik ark fırınından elde edilen curuf ile yapılan deneysel uygulamaları içeren bu çalışmanın diğer çalışmalara katkı sağlamasını dilerim.

Bana tez çalışmam sürecinde destek veren danışmanım sayın Yrd. Doç. Dr. Şeyda POLAT'a ve KOÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı sayın Prof. Dr. Şadi KARAGÖZ'e teşekkür ederim. Tez çalışmalarıma katkılarından dolayı KOÜ Kimya Mühendisliği Bölümünde görevli Uzm. Serap GÜMÜŞ'e ve BRİSA A.Ş. Mikroinceleme laboratuvarı sorumlusu Uzm. Attila ALKAN'a şükranlarımı sunarım. Bana her zaman en büyük yardım ve desteği veren babam Feyzi GÜNDOĞAN'a ve annem Seval GÜNDOĞAN'a sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen eşim Hakan KAHRIMAN'a minnet duygularımı dile getiriyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ xii
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR xiv
ÖZET xv
İNGİLİZCE ÖZET xvi
1. GİRİŞ 1
1.1. Ham Demir Üretimi 2
1.1.1. Metalurjik kok 2
1.1.2. Demir cevherleri 8
1.1.3. Flakslar (Curuf yapıcı katkılar) 13
1.2. Sinterleme 16
2. YÜKSEK FIRINDA HAM DEMİR ÜRETİMİ 22
2.1. Yüksek Fırın Şarjı 22
2.2. Yüksek Fırın Yapısı 26
2.3. Yüksek Fırındaki Kimyasal Olaylar 28
2.4. Yüksek Fırın Ürünleri 38
3. ÇELİK ÜRETİMİ 43
3.1. Bessemer Yöntemi 44
3.2. Thomas (Bazik Bessemer) Yöntemi 47
3.3. Siemens-Martin Yöntemi 48
3.4. Bazik Oksijen Fırını (BOF) 55
3.5. Elektrik Fırınları 75
3.5.1. Elektrik ark fırını 76
3.5.2. İndüksiyon fırını 86
4. CURUFLAR 89
4.1. Yüksek Fırın Curufu 89
4.1.1. Malzeme özellikleri 99
4.1.1.1. Fiziksel özellikler 99
4.1.1.2. Kimyasal özellikler 100
4.1.1.3. Mekanik özellikler 101
4.1.1.4. Diğer özellikler 102
4.1.2. Yüksek fırın curufunun kullanım alanları 102
4.2. Çelik Curufları 106
4.2.1. Malzeme özellikleri 110
4.2.1.1. Fiziksel özellikler 111
4.2.1.2. Kimyasal özellikler 111
4.2.1.3. Mekanik özellikler 112
4.2.1.4. Termal özellikler 113
4.2.2. Çelik curufunun kullanım alanları 113
4.2.2.1. Metalurjik curufların yüzey temizleme işlemlerinde grit olarak kullanımı 117

4.2.2.2. Çimento katkısı olarak kullanımı 119
4.2.2.3. Atık suyun arıtılmasında kullanımı 121
5. DENEYSEL ÇALIŞMA 122
5.1. Curuf Malzemelerinin Karakterizasyonu 122
5.1.1. Işık mikroskobu ve SEM/EDX incelemeleri 122
5.1.2. Görüntü analizi uygulaması 159
5.1.3. Mikrosertliklerin incelenmesi 162
5.2. Curuf Matriks Bileşimi ve GİSAŞ Grit Malzemelerinin Karşılaştırılması 164
5.2.1. Boyut dağılımı 165
5.2.2. Şekil faktörü 172
5.2.3. Sertlik 174
5.2.4. X-Işın floresans (XRF) analizleri 174
6. SONUÇLAR VE İRDELEME 181
KAYNAKÇA 182
ÖZGEÇMİŞ 185

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Manyetit minerali [4] 9
Şekil 1.2. Hematit minerali [4] 10
Şekil 1.3. Limonit minerali [4] 10
Şekil 1.4. Siderit minerali [4] 11
Şekil 1.5. Pirit minerali [4] 11
Şekil 2.1. Yüksek fırın kısımları, sıcaklık dağılımı ve meydana gelen reaksiyonlar [6, 7, 8]. 26
Şekil 2.2 Yüksek fırın yüksekliği boyunca gaz ve katı sıcaklık dağılımları ve üç ana bölgede oluşan kimyasal reaksiyonlar [9]. 31
Şekil 2.3. Malzeme akışı, yanma bölgesi vb. gösteren fırın kesiti [9]. 32
Şekil 2.4. Operasyon sırasında soğutulmuş fırının kesit görüntüsü. Gaz akışının kok yatakları arasından geçtiği görülmektedir [9]. 33
Şekil 2.5. Shenango Furnace Company (U.S.A.)'da 1996 yılında ve Mansbach Metal Company (U.S.A.)'da 1994 yılında kurulan pik makinaları [11]. 40
Şekil 2.6. Yüksek fırın gaz temizleme tesisleri [2]. 41
Şekil 3.1. Workington Iron and Steel Company'de 1872 yılına kadar kullanılan Bessemer konvertörü [12]. 45
Şekil 3.2. Bessemer yöntemine ait akış diyagramı [13]. 46
Şekil 3.3. Bazik Siemens-Martin fırınının boyuna kesiti [2]. 49
Şekil 3.4. Siemens-Martin fırınının enine kesiti [2]. 49
Şekil 3.5. BOF konvertörü [14]. 57
Şekil 3.6. Tipik BOF konvertörü kesiti [14]. 57
Şekil 3.7. BOF konvertör boyut sembolleri [14]. 59
Şekil 3.8. 250 tonluk bir BOF'ta sıvı metal % silisyumuna bağlı hurda şarj oranı [14]. 63
Şekil 3.9. BOF'ta sıvı metal % silisyumuna bağlı olarak hurda şarj oranı [14]. 64
Şekil 3.10. Refrakterde aşınma ile girdi MgO arasındaki ilişki [14]. 65
Şekil 3.11. Sıvı demirde oksijen çözünürlüğü [14]. 68
Şekil 3.12. Kompleks curufta FeO aktivitesi [14] 68
Şekil 3.13. [Si] ve [O] denge durumu [14] 70
Şekil 3.14. 1550-1650 °C aralığında denge indeksi K'nın basit ve kompleks curuf bazikliğine göre değişimi [14]. 71
Şekil 3.15. BOF'ta kükürt dağılımına curuf bazikliğinin etkisi [14]. 73
Şekil 3.16. BOF'ta empüritelerin çıkarımı [14]. 73
Şekil 3.17. Üç ayrı tip BOF prosesinin özellikleri [14]. 75
Şekil 3.18. Direkt ark tipi elektrik fırınının kesiti [2]. 76
Şekil 3.19. Pota fırınının kesit resminden bir görünüş [15]. 79
Şekil 3.20. Yüksek frekanslı indüksiyon fırını [16]. 87
Şekil 4.1. Yüksek fırın curufunun üretimi [18]. 89
Şekil 4.2. Curuf bazitesinin curuf hacmiyle değişimi [9]. 95
Şekil 4.3. Yüksek fırın ve hava soğutma çukuru [20]. 97
Şekil 4.4. Hava ile soğutulan yüksek fırın curufları [21]. 97
Şekil 4.5. Peletlenmiş yüksek fırın curufu [21] 98

Şekil 4.6. Öğütülmüş yüksek fırın curufu [21]. 98
Şekil 4.7. Hava ile soğutulmuş yüksek fırın curufunun demir yolu molozu olarak kullanımı [19]. 103
Şekil 4.8. Genleştirilmiş yüksek fırın curufunun hafif duvar ünitelerinde kullanımı [19]. 103
Şekil 4.9. Öğütülmüş yüksek fırın curufunun otoyol temelinde kullanımı [20]. 103
Şekil 4.10. Yüksek fırın curufu ilaveli cam yünü [22]. 106
Şekil 4.11. Modern entegre çelik fabrikasında curuf üretiminin genel görünüşü [23]. 109
Şekil 4.12. Çelik curufunun kullanım alanlarının şematik gösterimi [24]. 114
Şekil 4.13. Çelik curufunun kirli yeraltı suyunu arıtmak için geçirgen reaktif bariyer olarak kullanımı [19]. 121
Şekil 5.1. 4571 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 123
Şekil 5.2. 4571 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 123
Şekil 5.3. 4571 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 124
Şekil 5.4. 4571 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri dendritik bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 124
Şekil 5.5. 4571 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri dendritik bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 124
Şekil 5.6. 4571 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 125
Şekil 5.7. 4571 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 125
Şekil 5.8. 4571 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 125
Şekil 5.9. 4571 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 126
Şekil 5.10. 4571 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 126
Şekil 5.11. 4571 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 126
Şekil 5.12. 4571 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 127
Şekil 5.13. 6563 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 127

Şekil 5.14. 6563 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 127
Şekil 5.15. 6563 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 128
Şekil 5.16. 6563 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 128
Şekil 5.17. 6563 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 128
Şekil 5.18. 6563 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 129
Şekil 5.19. 6563 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 129
Şekil 5.20. 6563 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 129
Şekil 5.21. 6563 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 130
Şekil 5.22. 6563 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 130
Şekil 5.23. 6563 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 130
Şekil 5.24. 6563 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 131
Şekil 5.25. 6564 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 131
Şekil 5.26. 6564 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 131
Şekil 5.27. 6564 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 132
Şekil 5.28. 6564 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 132
Şekil 5.29. 6564 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 132
Şekil 5.30. 6564 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 133

Şekil 5.31. 6564 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 133
Şekil 5.32. 6564 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 133
Şekil 5.33. 6564 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 134
Şekil 5.34. 6564 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 134
Şekil 5.35. 6564 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 134
Şekil 5.36. 6564 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 135
Şekil 5.37. 6566 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 135
Şekil 5.38. 6566 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 135
Şekil 5.39. 6566 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 136
Şekil 5.40. 6566 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 136
Şekil 5.41. 6566 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 136
Şekil 5.42. 6566 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 137
Şekil 5.43. 6566 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 137
Şekil 5.44. 6566 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 137
Şekil 5.45. 6566 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 138
Şekil 5.46. 6566 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 138
Şekil 5.47. 6566 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 138
Şekil 5.48. 6566 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 139

Şekil 5.49. 6569 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 139
Şekil 5.50. 6569 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 139
Şekil 5.51. 6569 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 140
Şekil 5.52. 6569 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 140
Şekil 5.53. 6569 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 140
Şekil 5.54. 6569 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 141
Şekil 5.55. 6569 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 141
Şekil 5.56. 6569 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 141
Şekil 5.57. 6569 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 142
Şekil 5.58. 6569 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 142
Şekil 5.59. 6569 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 142
Şekil 5.60. 6569 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 143
Şekil 5.61. 6574 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 143
Şekil 5.62. 6574 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 143
Şekil 5.63. 6574 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 144
Şekil 5.64. 6574 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 144
Şekil 5.65. 6574 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 144
Şekil 5.66. 6574 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 145

Şekil 5.67. 6574 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 145
Şekil 5.68. 6574 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 145
Şekil 5.69. 6574 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 146
Şekil 5.70. 6574 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 146
Şekil 5.71. 6574 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 146
Şekil 5.72. 6574 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 147
Şekil 5.73. 6575 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 147
Şekil 5.74. 6575 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 147
Şekil 5.75. 6575 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 148
Şekil 5.76. 6575 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 148
Şekil 5.77. 6575 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 148
Şekil 5.78. 6575 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 149
Şekil 5.79. 6575 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 149
Şekil 5.80. 6575 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 149
Şekil 5.81. 6575 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 150
Şekil 5.82. 6575 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 150
Şekil 5.83. 6575 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 150
Şekil 5.84. 6575 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 151

Şekil 5.85. 6577 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 151
Şekil 5.86. 6577 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 151
Şekil 5.87. 6577 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 152
Şekil 5.88. 6577 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 152
Şekil 5.89. 6577 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 152
Şekil 5.90. 6577 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 153
Şekil 5.91. 6577 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 153
Şekil 5.92. 6577 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 153
Şekil 5.93. 6577 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 154
Şekil 5.94. 6577 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 154
Şekil 5.95. 6577 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 154
Şekil 5.96. 6577 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 155
Şekil 5.97. 6578 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 155
Şekil 5.98. 6578 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 155
Şekil 5.99. 6578 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 156
Şekil 5.100. 6578 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 156
Şekil 5.101. 6578 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 156

Şekil 5.102. 6578 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 157
Şekil 5.103. 6578 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 157
Şekil 5.104. 6578 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu. 157
Şekil 5.105. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait elektrik ark fırını curuf numunesinin matriks fazlarını gösteren üçlü faz diyagramını. 158
Şekil 5.106. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait elektrik ark fırını curuf numunesinin matriks fazları ve bazik oksit fazlarını gösteren üçlü faz diyagramını. 159
Şekil 5.107. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait elektrik ark fırını curufunda bulunan metal fazın görüntü analizi sırasında alınan örnek görüntüsü. 160
Şekil 5.108. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen elektrik ark fırını curuflarının ve GİSAŞ nikel curufunun elek analizi sonucunun karşılaştırılması 165
Şekil 5.109. 30 dakika öğütülen dokuz ayrı dökümden elde edilen curufun elek analizi sonucu. 166
Şekil 5.110. 60 dakika öğütülen birinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu. 167
Şekil 5.111. 60 dakika öğütülen ikinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu. 168
Şekil 5.112. 30 dakika öğütülen birinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu. 169
Şekil 5.113. 30 dakika öğütülen ikinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu. 170
Şekil 5.114. 15 dakika öğütülen birinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu. 171
Şekil 5.115. 15 dakika öğütülen ikinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu. 172
Şekil 5.116. GİSAŞ Gemi İnşaat San. Tic. A.Ş. tarafından yüzey temizleme işleminde kullanılan grit malzemesinde bulunan nikel curufunun Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü. 173
Şekil 5.117. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait curufların karıştırıldıktan sonra çekilen Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü. 173
Şekil 5.119. 5-13 E/keV enerji aralığında curufların XRF analizi grafiği. 175
Şekil 5.121. XRF analizi yapılan üç curuf için analiz değerlerine göre elementel olarak çizilen üçlü faz diyagramı. 180

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Demir minerallerinin sınıflandırılması [2]..... 9
Tablo 1.2. Fluspatın Tipik Bileşimi (Kuru Esasına Göre) [2]..... 15
Tablo 2.1 Pik demir cinsleri [2]. 39
Tablo 3.1. İşletme parametrelerine göre BOF konvertör ebatları [14]. 58
Tablo 3.2. Döküm tonajına göre konvertör ebatları [14]. 59
Tablo 3.3. Çeşitli büyüklüklerdeki BOF'larda tipik şarj [14]. 61
Tablo 3.4. Önemli çelik yapım reaksiyonları [14]. 62
Tablo 4.1. Yüksek fırın curuflarının tipik fiziksel özellikleri [17]. 99
Tablo 4.2. Yüksek fırın curufunun tipik kompozisyonu [17]. 101
Tablo 4.3. Hava ile soğutulmuş yüksek fırın curufunun tipik mekanik özellikleri [17]. 102
Tablo 4.4. Çelik curufunun kimyasal kompozisyonu (% ağırlıkça) [24]..... 107
Tablo 4.5. Çelik curuflarının doğal agregatlar ile karşılaştırmalı olarak verilmiş teknik özellikleri [24]. 110
Tablo 4.6. Çelik curufunun tipik fiziksel özellikleri [23]. 111
Tablo 4.7. Tipik çelik curuf kimyasal kompozisyonu [23]. 111
Tablo 4.8. Çelik curufunun tipik mekanik özellikleri [23]. 113
Tablo 4.9. Demir curufu bazlı gritlerin taşıması gereken özellikler ve değerleri [26]. 118
Tablo 5.1. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait elektrik ark fırını curufunda bulunan metal fazların görüntü analizi sonuçları. 160
Tablo 5.2. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait elektrik ark fırını curufunda bulunan bazik oksit fazların görüntü analizi sonuçları. 161
Tablo 5.3. 4571 kodlu curuf numunesine ait Vickers mikrosertlik (HV0.1) ölçüm sonuçları. 162
Tablo 5.4. 6563 kodlu curuf numunesine ait Vickers mikrosertlik (HV0.1) ölçüm sonuçları. 162
Tablo 5.5. 6564 kodlu curuf numunesine ait Vickers mikrosertlik (HV0.1) ölçüm sonuçları. 162
Tablo 5.6. 6566 kodlu curuf numunesine ait Vickers mikrosertlik (HV0.1) ölçüm sonuçları. 163
Tablo 5.7. 6569 kodlu curuf numunesine ait Vickers mikrosertlik (HV0.1) ölçüm sonuçları. 163
Tablo 5.8. 6574 kodlu curuf numunesine ait Vickers mikrosertlik (HV0.1) ölçüm sonuçları. 163
Tablo 5.9. 6575 kodlu curuf numunesine ait Vickers mikrosertlik (HV0.1) ölçüm sonuçları. 163
Tablo 5.10. 6577 kodlu curuf numunesine ait Vickers mikrosertlik (HV0.1) ölçüm sonuçları. 164
Tablo 5.11. 6578 kodlu curuf numunesine ait Vickers mikrosertlik (HV0.1) ölçüm sonuçları. 164
Tablo 5.12. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen elektrik ark fırını curuflarının ve GİSAŞ nikel curufunun elek analizi sonucunun karşılaştırılması..... 165

Tablo 5.13. 30 dakika öğütülen dokuz ayrı dökümden elde edilen curufun elek analizi sonucu. 166
Tablo 5.14. 60 dakika öğütülen birinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu. 167
Tablo 5.15. 60 dakika öğütülen ikinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu. 168
Tablo 5.16. 30 dakika öğütülen birinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu. 169
Tablo 5.17. 30 dakika öğütülen ikinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu. 170
Tablo 5.18. 15 dakika öğütülen birinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu. 171
Tablo 5.19. 15 dakika öğütülen ikinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu. 172
Tablo 5.20. GİSAŞ Gemi İnşaat San. Tic. A.Ş.'nin kullandığı nikelli curuf içeren grit malzeme ile Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'de üretilen demir esaslı curufun Vickers mikrosertlik (HV0.1) değerleri. 174
Tablo 5.21. GİSAŞ Gemi İnşaat San. Tic. A.Ş.'ye ait nikelli curuf numunesinin (Nikelli Curuf 1) XRF analiz sonucu. 176
Tablo 5.22. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait elektrik ark fırını curufu numunesinin XRF analiz sonucu. 177
Tablo 5.23. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den sonradan gelen ve bileşimleri ve mikroyapıları ilk gelen dokuz ayrı döküm curufu ile aynı olan curuf numunesinin XRF analiz sonucu. 178
Tablo 5.24. GİSAŞ Gemi İnşaat San. Tic. A.Ş.'ye ait nikelli curuf numunesinin mutlak XRF analiz sonucu. 179
Tablo 5.25. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait elektrik ark fırını curufu numunesinin mutlak XRF analiz sonucu. 179
Tablo 5.26. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den sonradan gelen ve bileşimleri ve mikroyapıları ilk gelen dokuz ayrı döküm curufu ile aynı olan curuf numunesinin mutlak XRF analiz sonucu. 179

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

Simgeler

ΔH	: Reakisyon entalpisi
$\%\eta$	: CO'un CO_2'ye dönüşüm yüzdesi
K	: Reaksiyon denge sabiti
λ	: Curuf bileşiminin denge sabitine etki parametresi

Kısaltmalar

BOF	: Bazik oksijen fırını
EAF	: Elektrik ark fırını
USA	: The United States of America (Amerika Birleşik Devletleri)
ÜÜ-BOF	: Üstten üflemeli bazik oksijen fırını
AÜ-BOF	: Alttan üflemeli bazik oksijen fırını
BİP-BOF	: Birleştirilmiş üfleme pratiğine sahip bazik oksijen fırını
B/A	: Curuf baziklik/asitlik oranı
ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzeme Derneği)
CBR	: The California bearing ratio (Kaliforniya Taşıma Oranı)
ISO	: International Standards Organization (Uluslararası Standartlar Kurumu)
N/Fe	: Demir fırını curufu griti
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Tarama Elektron Mikroskobu)
EDX	: Energy Dispersive X-ray Analysis (Enerji Dağılım X-ışın Analizi)
XRF	: X-Ray Fluorescence Analysis (X-ışın Floresans Analizi)

ELEKTRİK ARK FIRINI CURUFUNUN GRİT MALZEMESİ OLARAK KULLANIMI İÇİN KARAKTERİZASYONU

Fulya GÜNDOĞAN KAHRIMAN

Anahtar kelimeler: Curuf, Grit Malzeme

Özet: Bu çalışmanın amacı, demir çelik üretimi sırasında yan ürün olarak elde edilen curufların değerlendirilmesi amacıyla yüzey temizleme işlemlerinde grit malzeme olarak kullanımının araştırılmasıdır. Bu doğrultuda, curuf bileşenlerinden matriks fazının grit malzemesi olarak kullanımının uygun olup olmadığını belirlemek amacıyla elektrik ark fırını curufları kullanılarak ışık mikroskobu ve tarama elektron mikroskobu ile mikroyapı incelemeleri yapılmış, EDX analizi ile kimyasal bileşimleri saptanmış ve mikroyapıdaki fazların mikrosertlikleri ölçülmüştür. Piyasada yüzey temizleme işlemlerinde kullanılmakta olan grit malzeme ile karşılaştırma yapmak amacıyla; elektrik ark fırını curufu bilyalı değirmende öğütülmüştür ve boyut dağılımı, şekil ve sertlik faktörlerine göre kıyaslama yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, curuf bileşenlerinden matriks fazının grit malzemesi olarak kullanımının uygun olduğunu göstermiştir.

CHARACTERIZATION OF ELECTRICAL ARC FURNACE SLAG TO BE USED AS GRIT MATERIAL

Fulya GÜNDOĞAN KAHRIMAN

Keywords: Slag, Grit Material

Abstract: The aim of this study is to investigate the possibility of using slag, which is recovered by production of steel, as a grit material for the surface cleaning processes. In this context; in order to find out whether the utilization of the matrix phase of slag components as a grit material is appropriate or not; the microstructure analysis of the slag, which is the by-product of the electric arc furnace, was made by both light and scanning electron microscope, the chemical components were determined by EDX analysis and also the microhardness values of the phases in the microstructure were measured. In order to compare the by-product slag and the grit material used in conventional surface cleaning process, the slag of the electric arc furnace was ground in a ball mill, and the comparison was made according to the dimensional dispersion, shape and hardness factors. The results obtained show that the usage of matrix phase of the slag components as a grit material is acceptable.

1. GİRİŞ

Demir ve çelik elde etmek için günümüze gelinceye kadar pek çok yöntem geliştirilmiştir. Kullanılan ilk yöntemde, odun kömürünün yakılması ile oluşan redükleyici karbonmonoksit gazı aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi demir cevheri tepkimeye girerek sonuçta demir elde edilmiştir. Bu reaksiyon [1]:

$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2 \tag{1.1}$$

denklemi ile gösterilebilir.

1350'li yıllarda ilkel yüksek fırınlar kullanılarak pik veya ham demir üretilmeye başlanmıştır. 1800'lü yıllarda çelik üretiminde büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. Özellikle, 1855 yılında uygulanmaya başlanan Bessemer yöntemi ve daha sonra uygulanan Siemens-Martin yöntemi sayesinde çelik üretiminde büyük artışlar sağlanmıştır. Demir ve özellikle çelik üretiminde meydana gelen hızlı gelişmeler sonucunda endüstri devrimi gerçekleşmiş, üretim araçlarındaki niteliksel gelişmeler ile de teknoloji alanında da ileriye doğru adımlar atılmıştır. Günümüzde ise demir ve çelik sanayi sektörünün temel girdisi haline gelmiş, demir çelik üretimi ve tüketimi ülkelerin gelişmişlik düzeyinin bir ölçüsü olarak kabul edilmiştir [1].

Dünyadaki demir üretiminin % 95'i yüksek fırın yöntemiyle gerçekleştirilmektedir. Yüksek fırınlar, kok tüketimini azaltmak ve günlük üretim kapasitesini artırmak amacıyla sürekli olarak geliştirilmektedir. Gelişen teknoloji ile birlikte artan çelik talebini karşılamak amacıyla büyük hacimli yüksek fırınlar yapılmış olup, bu fırınlarda günde 5000 tonluk üretime ulaşmıştır [1].

Ham demir (pik demir) yüksek fırında üretilir. Bu işlem için demir cevheri, katkı maddeleri, yakıt ve hava kullanılır. Demir cevheri; demir oksitler, demir karbonatlar ile bunların içerdikleri SiO_2, Mn, P, S ve Al_2O_3 gibi katkı maddelerinden oluşur. En önemli demir cevherleri aşağıda verilmiştir [1].

Hematit: % 40–60 Fe içerir ve kırmızı renklidir.

Manyetit: % 50–70 oranında Fe içerir.

Limonit: % 30–40 Fe içerir.

Siderit: % 30–40 Fe içerir.

1.1. Ham Demir Üretimi

1.1.1. Metalurjik kok

Demir oksitten ekonomik olarak metalik demir elde etmek için en uygun indirgen karbondur. Daha önceleri bu amaç için izabeye uygun karbon içerdiğinden ve uygun fiziksel özellikte olduğundan odunun damıtılması ile elde edilen odun kömürü kullanılırdı. Fakat bugün büyük modern yüksek fırınlarada demir izabesi için gerekli karbon koklaşmaya uygun kömürlerin 900 °C-1100 °C'de damıtılmasından elde edilmektedir [2].

Kömür esas itibariyle bitkisel maddelerin rutubetli bir ortamda ve hava olmaksızın kısmi ayrışması ve jeolojik hareketler ile sıcaklık ve basınç değişimlerine tabi olması sonucunda meydana gelmiştir. Kömürün başlıca elemanları karbon ve hidrojendir, ayrıca az miktarda kükürt, oksijen ve azot içerir. Bunlardan başka kömür yanıcı olmayan bileşikler de içerir. Bunlara "kül" denir. Kömür, havasız kapalı bir yerde yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında kömürdeki kimyasal bileşikler bozunarak gaz haline geçer, geride karbonlu bir madde ve kül kalır. Buna "kok" denir [2].

Kok bitümlü kömürlerin kuru damıtılması neticesinde elde edilir. Kok görünüş itibariyle gözeneklidir. Metalurjik kokun bileşimi gibi fiziksel özellikleri de kullanılan kömüre koklaşma sıcaklığına bağlıdır. Bütün bitümlü kömürler kok üretimine uygun olmadığı gibi koklaşmaya uygun bütün kömürler de metalurjik olarak kullanmaya uygun, aynı sağlamlıkta gözenekli kok vermezler. Bazı kömürler diğerleri ile karıştırılmadan kendi başlarına oldukça iyi kok üretimine uygundur. Bazıları ise yalnız karıştırılarak kullanılır. Kok üretim tipi ve metodu da yüksek fırında kullanılacak kokun kalite ve randımanına fazlasıyla etki eder [2].

Kok kömürleri üretildikleri yönteme göre başlıca düşük, orta ve yüksek sıcaklık koku olmak üzere üç türe ayrılırlar. Metalurjik kok üstün fiziksel özelliklere sahip olması

için yüksek sıcaklıklarda üretilir. Koklaşmaya uygun üstün vasıflı bir kömür bile düşük sıcaklıkta (500-900 °C) koklaştırılırsa metalurjik amaçlar için uygun değildir.

Genel olarak en iyi yüksek fırın koku pulverize edilmiş ve harmanlanmış fazla uçucu madde ve az uçucu madde içeren kömürlerin karışımından yüksek sıcaklıkta üniform bir ısıtma ile elde edilir [2].

Yüksek fırınlarda kullanılacak kok sevkiyatta parçalanmayacak ve yüksek fırının ağır şarjının basıncı altında ezilmeyecek kadar sağlam ve dayanıklı olmalıdır. Bunun yanısıra toz ve ince parçaları içermemeli ve istenilen yanma hızı ile yanması için kok parçaları çok büyük olmamalıdır. Bu fiziksel özelikler koklaşmaya uygun bir kömürde koklaşma yöntemi ile kontrol edilir. Kömür fırına şarj edilip ısıtıldığında 315-475 °C'de plastik hale gelir. Bitümlü kömür bu sıcaklık aralığına ısıtıldığında uçucu maddeler önce hızlı olarak sonra 950 °C'ye kadar daha yavaş olarak kömürden çıkarlar. Plastik sınırdan sonra yavaş ısıtma kokun sertliğini biraz arttırır. Kok parçalarının boyutu büyük ölçüde şarj edilen kömürün boyutuna bağlıdır. İyi bir metalurjik kokun kimyasal bileşiminde çok az uçucu madde ve kütlece/ağırlıkça % 85-90 karbon bulunur. Koktaki uçucu madde miktarı % 2'yi aşmaz. Geri kalan kül, kükürt ve fosfordur. Yüksek fırında izabe esnasında koktaki fosforun hemen hepsi ve kükürdün bir kısmı pik demire geçer. Kül ise curufa geçer. Bu bakımdan kokun yüksek fosfor ve kükürt içermesi istenmez. Genel olarak koktaki fosfor miktarı yüksek değildir ve hemen daima % 0.05'in altındadır. Kükürt ise % 0.6-2.0 aralığında olabilir, fakat pik demire geçmesi bakımından mümkün olduğu kadar düşük olması istenir. Koktaki kül miktarı çok iyi kalitelerde % 6 civarındadır, düşük kalite koklarda % 14-16 olabilir, fakat özellikle % 8-12 arasındadır. Koktaki kül miktarı kömür koklaşmadan önce yıkamaya tabi tutularak azaltılabilir. Metalurjik fırınların ekonomik olarak işletilmesinde düşük kül miktarının büyük önemi vardır [2].

Metalurjik kok, kırılmış kömürün havasız ortamda 14-19 saat süreyle dar koklaştırma kamaralarında ısıtılmasıyla elde edilmektedir. Isıtma sırasında, öncelikle kömür yumuşamakta, eriyerek aynı zamanda hidrokarbonlar bozunmakta ve tekrar katılaşarak, poröz, sert, katı kok oluşmaktadır. Karbonizasyon prosesi geniş bir sıcaklık aralığında olmakta ve kömürün farklı komponentleri değişik sıcaklıklarda

karmaşık fiziko-kimyasal reaksiyonlar vermektedir. Dolayısıyla karbonizasyon esnasında kömürün geçirdiği değişiklikleri, içerdiği farklı komponentlere ve sıcaklığa bağlı olarak açıklamak mümkündür [3].

Kömür, başlıca reaktif ve inert bileşiklerden oluşmaktadır. Karbonizasyon sırasında reaktif ve inert komponentler, reaktif vitrinoid, semi-fusinoid, eksinoid ve resinoid olup, inert komponentler ise inert vitrinoid, inert semi-fusinoid, mikrinoid ve mineral maddelerden oluşmaktadır. Reaktif komponentler inert komponentlere oranla ışığı daha fazla yansıtmakta olup, ısıtıldığı zaman yumuşamakta, eriyerek oldukça akışkan bir hale gelmektedir. Karbonizasyon esnasında eriyen reaktif komponentler, inert komponentleri bağlayarak sağlam bir kütle oluşturmaktadır. Ancak iyi kalitede kok üretimi için reaktif ve inert komponentlerin kömür içerisinde uygun oranda bulunması gerekmektedir. İnert komponent miktarındaki yetersizlik kok mukavemetini azaltmaktadır. Çünkü koklaşma esnasında gaz çıkışı nedeniyle kömür bünyesinde büyük boşluklar oluşmakta, eğer yeteri kadar inert komponent bulunmuyorsa meydana gelen çok gözenekli yapı kok sağlamlığını düşürmektedir. İnert komponentlerin çok fazla olması halinde de aynı durum ortaya çıkmakta, inert komponentleri saracak yeterli reaktif komponent olmaması nedeniyle elde edilen kokun mukavemeti düşük olmaktadır. Bu nedenle maksimum kok mukavemeti elde etmek için inert maseral miktarıyla reaktif maseral miktarı arasında optimal bir oran vardır.

Koklaştırma prosesinin 300 °C'ye kadar olan ilk basamağında kömürdeki oksijen, karbondioksit ve suya dönüşerek gaz halinde uzaklaşmaktadır. Bu nedenle karbonizasyonun bu ilk basamağını kömürün kömürleşme sürecinin bir devamı olarak düşünmek mümkündür. 300 °C ile 400 °C sıcaklık aralığında kömürdeki reaktif komponentler yumuşamakta ve gaz çıkışı başlamaktadır. Kömür içindeki hidrokarbonlar ve bazı gruplar bozunarak, düşük molekül ağırlıklı bileşiklere dönüşmekte ve ortamdan gaz halinde uzaklaşmaktadır. 450 °C civarında gaz çıkışı nedeniyle oluşan kabarcıklar büyüyerek erimemiş inert bileşikleri iterek birbirlerine yaklaştırmaktadır. Bu sıcaklıkta akışkan halde bulunan reaktif komponentler inert maddelerin üzerinde sıvı bir film oluşturarak, erimemiş partiküllerin içinde dağıldığı ergimiş bir kütle oluşmaktadır. Yumuşama ve erime basamağında plastik tabakanın genişliği ve sıcaklık aralığı kritik olup, bu basamak bozunmayı ve bozunma sonunda

oluşan uçucu maddelerin yoğunlaşmasını, dolayısıyla inert bileşiklerin birbirleriyle bağlanmasını kontrol etmektedir. Kömürün yeterli miktarda yumuşama ve erime göstermediği durumlarda uçucu maddeler yoğunlaşarak çatlakların oluşmasına ve dolayısıyla zayıf kok üretimine neden olmaktadır.

Ergimiş plastik kütle 500-600 °C arasında katılaşarak poröz-katı semikok vermektedir. Kokun yapısındaki gözenek ve çatlaklar, eriyerek semikok halinde katılaşmış kütlenin 1000 °C'ye kadar ısıtılması esnasında meydana gelen büzülmeden kaynaklanmaktadır. Kokta çatlakların oluşmasına neden olan bir diğer etken de koklaşma süresidir. Hızlı ısıtma ile çok sayıda küçük çatlaklar oluşmakta ve elde edilen kokun mekanik sağlamlığı düşük olmaktadır.

Kokun yüksek fırın operasyonundaki fonksiyonları:

Yüksek fırın prosesi; demir cevherinin, aşağıdan yukarıya doğru hareket eden gazlarla ısıtılması ve fırın boyunca aşağıya doğru hareket ederken indirgenmesi şeklinde düşünülebilir. Bu karmaşık proseste, kokun yüksek fırın içerisindeki esas fonksiyonları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

a. Üflenen sıcak hava içindeki oksijen ile reaksiyona girerek demir cevheri ve curufun eritilmesi ve demir cevherinin indirgenmesi için gerekli ısının bir kısmını sağlar (kalorifik fonksiyonu);

b. Oksijen ve karbondioksit ile reaksiyona girerek proses için gerekli indirgeyici gazları üretir (kimyasal fonksiyonu);

c. Ergimiş metal ve curufun fırın içinde aşağıya hareketini önlemeyecek, aynı zamanda indirgeyici sıcak gazların yüksek fırın içerisinde homojen dağılmasına imkan tanıyacak, sağlam, poröz ve geçirgen bir yatak oluşturur (mekanik fonksiyonu).

Belirtilen rollerden yola çıkarak, ideal bir yüksek fırın kokunun maksimum oranda karbon içermesi, düşük küllü ve kükürtlü olması, karbondioksit ve su buharına karşı reaktivitenin belli sınırlar içinde kalması, uygun porozitede, dar bir parça dağılımında ve özellikle mekanik olarak sağlam olması arzu edilir. Yüksek fırın teknolojisindeki son gelişmelerle tüyerlerden yüksek sıcaklıkta hava üflenerek ve

yakıt enjeksiyonu yapılarak ilk iki fonksiyonun önemi azaltılmıştır. Bir ton pik demir için 440 kg kok sarfiyatı ve 1300 °C üfleme sıcaklığıyla işletilen modern bir yüksek fırında gerekli olan ısının % 40'ından fazlası kızgın hava üflenerek sağlanmaktadır. Bir takım hidrokarbonların enjeksiyonu ile de indirgeyici gaz miktarı artırılmaktadır. Böylece kokun kalorifik ve kimyasal fonksiyonlarının yüksek fırın operasyonundaki rolü azaltılmaktadır.

Modern yüksek fırın teknolojisindeki eğilim, kokun mekanik fonksiyonlarının diğer fonksiyonlarına göre daha fazla önem kazanması doğrultusundadır. Fiziko-mekanik özellikleri yetersiz olan bir kokun yaratacağı problemler şunlardır [3]:

a. Yüksek fırın gazında toz miktarının artması,

b. Yumuşama ve erime tabakalarının düzensiz bir şekilde dağılması ve geçirgenliğin azalması,

c. Kırılmış ve ufalanmış kok parçalarının artması, ergimiş demir ve curufun süzülerek akmasına engel olacağı için fırın duvarlarında ısı birikmesine neden olması,

d. Merkezi kok kolonunda çok zayıf bir ısı dağılımı olacağından, fırının alt kısmında sıcaklık düşmelerinin meydana gelmesi.

Mevcut demir-çelik tesislerinde kok üretimi, % 80-85'i 3 mm tane boyutunun altına kırılan koklaşabilir kömürler veya bu kömürlere en fazla % 5-10 oranında koklaşmayan kömürlerin ilavesiyle hazırlanan karışımın kok kamaralarında karbonize edilmesi ile yapılmaktadır.

Konvansiyonel yatay kok fırınları karbonizasyon gazlarının yakılmasıyla indirekt ısıtılan, dik açılı kamaralardan oluşmaktadır. Bu kamaraların genişliği 38-50 cm'dir. Yan duvarlardan ısıtılan kamaraların her iki tarafında kapılar olup, kömür üstteki deliklerden şarj edilmektedir. Koklaşma süresi sonunda ön ve arka kapılar açılmakta, kok fırınından söndürme arabasına itilmekte ve üzerine su püskürtülerek söndürülmektedir.

Kömür karışımlarının hazırlanmasında en önemli nokta karışım kompozisyonunun

saptanmasıdır. Elde edilecek kokun yapısı ve özellikleri esas olarak kömür harmanının kompozisyonuna bağlıdır. Karışımı oluşturan kömürler arasındaki yaş farkı ne kadar fazla olursa, kok yapısı da o ölçüde heterojen olmaktadır. Basit harmanlama yönteminde; harmanlanacak kömür sayısı, karışımın ortalama uçucu madde miktarı, kömürlerin tane irilikleri, karışımdaki nem miktarı ve diğer katkı maddeleri elde edilecek kokun sağlamlığını etkileyecek değişkenlerdir.

Geliştirilmiş briket şarj yönteminde (Sumi-Coal System), koklaşan ve koklaşmayan kömürler gerekli tane boyuna kırılır ve bağlayıcı (katran ve zift) ile birlikte karıştırılır. Yoğurucuda, buhar enjeksiyonu ile yumuşayan bağlayıcı, kömür taneciklerinin arasına girerek etraflarını sarar. Bu karışım roll-preslerde briketlendikten sonra toplam şarj içerisinde % 30-35 briket, % 65-70 ince kırılmış kömürle karıştırılarak klasik kok kamaralarına verilir.

Genel olarak, konvansiyonel kok fırınları itici makina (süngü) ile boşaltılmaktadırlar. Konvensiyonel bir fırına % 100 briketlenmiş kömürün verilmesi halinde, fırın duvarlarını parçalamadan kokun boşaltılması mümkün olmamaktadır. Bu sebeple klasik kok fırınlarına toplam şarjın % 35-40'ından fazla briket vermek mümkün değildir.

Sumi-Coal sisteminin uygulanmasıyla % 20-30 oranında az koklaşan veya koklaşmayan kömürler kullanılmakta ve iyi kalitede ürün elde edilmektedir. Bu sistemle elde edilen koklar 5000 m^3'lük en büyük yüksek fırınlarda dahi, başarıyla kullanılmaktadır.

Briket karışım yöntemiyle kok sağlamlığı birçok sebeplerden dolayı artmaktadır. Briketlerin içinde kömür parçacıklarının birbirlerine yakınlığı, basit harmanlamaya göre daha fazla olması nedeniyle briketleşmiş kömürün koklaşma özelliği artmaktadır. Çünkü, koklaşma sırasında kömürün büzülmesi azalmakta, kömür parçacıkları arasındaki kekleşme olayı daha yoğun bir şekilde olmakta ve piroliz sıcaklıklarının yükselmesiyle kekleşen komponent miktarı artmaktadır. Bunlann yanında briketleme yöntemi ile şarjın yığın yoğunluğu yükselmekte ve buna bağlı olarak da kok sağlamlığı artmaktadır.

Kömürün kekleşmesi ile genleşme ve şişme karakteri birbiriyle yakından ilgilidir.

İnce kırılmış kömür arasında bulunan briketler 300 °C'den sonra hızla şişmekte ve en fazla genleşme 400 °C civarında olmaktadır. Diğer taraftan, briket içinde yumuşama-erime bölgesindeki gaz basıncı, karıştırıldığı kırılmış kömüre göre üç kat daha fazladır. Bunlara bağlı olarak, briket ince kömür karışımı kok kamarasında karbonize edildiğinde, briketler yumuşama ve erime sırasında belirgin bir gaz çıkışıyla genleşmekte ve kendilerini çevreleyen ince kömür taneciklerini sıkıştırarak aralarındaki kohezyon kuvvetini artırıp, kompakt bir yapı oluşturmaktadır. Dolayısıyla kok mukavemetinde belirli bir artma olmaktadır.

Geliştirilmiş briket şarj yönteminin avantajları:

a. Briket şarj yöntemiyle az koklaşan veya koklaşmayan kömürler metalurjik kok üretiminde belirli oranlarda kullanılabilirler,

b. Koklaşma prosesi ısıl açıdan daha verimlidir,

c. Kok fabrikalarının verimliliği büyük ölçüde artırılabilir,

d. Değişik özellikteki kömürler kamara içerisinde daha homojen olarak dağıldığı için elde edilen kokun mukavemeti daha yüksek olmaktadır [3].

1.1.2. Demir cevherleri

Demir ve çelik üretimi için kullanılan bir çok hammadde içinde tonaj ve değer itibariyle en önemlisi demir cevheridir.

Yerkabuğunun takriben % 5'ini teşkil eden demir çok geniş sahalara yayılmış ve bol miktarda bulunan metallerden biridir. Demire saf halde ancak gök taşlarında rastlanır. Bunun haricinde demir tabiatta mineral halinde bulunur. Bir çok demir minerali olmasına rağmen ticari değeri olup demir üretim kaynağı olarak kullanılan birkaç demir minerali vardır. Demir ve demir mamullerinin elde edildiği önemli miktarda demir içeren bu mineraller demir cevherleri olarak sınıflandırılır.

Demir cevherlerinin sınıflandırılmasında kullanılan birçok metot vardır. Bu metotlardan en fazla kullanılanı demir minerallerini kimyasal bileşimlerine göre oksitler, karbonatlar ve sülfürler olarak sınıflandırmaktır. Tablo 1.1'de çeşitli demir minerallerinin kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırılmaları, isimleri, kimyasal

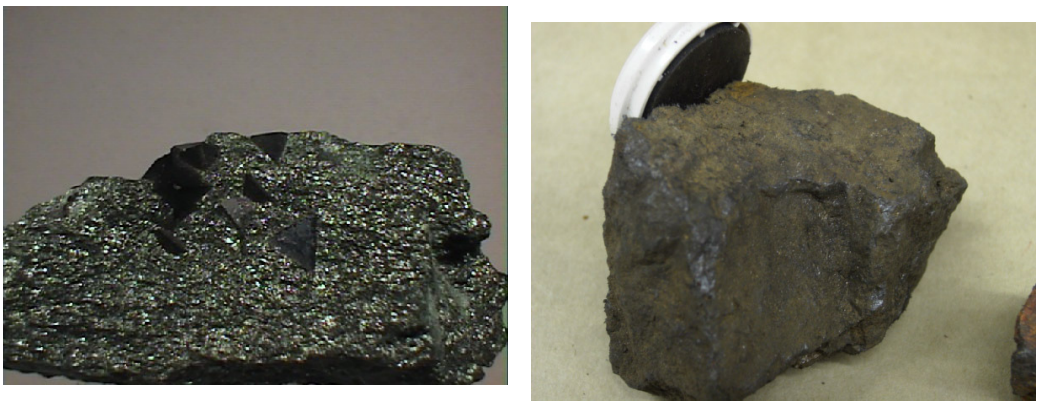
formülleri, renkleri ve beyaz porselen üzerinde bıraktıkları çizgi renkleri bulunmaktadır [2].

Tablo 1.1. Demir minerallerinin sınıflandırılması [2].

Sınıfı	Mineral İsmi	Kimyasal Bileşim	Renk	Çizgi Rengi
Oksit	Manyetit	Fe_3O_4	Koyu gri-siyah	Siyah
	Hematit	Fe_2O_3	Kırmızı	Kırmızı
	Limonit	$FeO(OH).xH_2O$	Kahve, sarımsı kahve, sarı	Sarımsı kahve
Karbonat	Siderit	$FeCO_3$	Donuk sarı, kahvemsi siyah, kahvemsi kırmızı	Beyaz
Sülfür	Pirit	FeS_2	Pirinç Sarısı	Grimsi veya kahvemsi siyah

Oksit mineraller en önemli demir üretim kaynaklarıdır. Bunları sırasıyla karbonat ve sülfür mineralleri takip eder. Tablo 1.1'de verilen kimyasal bileşimler saf mineraller içindir. Genel olarak ticari cevherlerin veya konsantrelerin demir içeriği gang veya diğer yabancı maddelerden ötürü daha düşüktür.

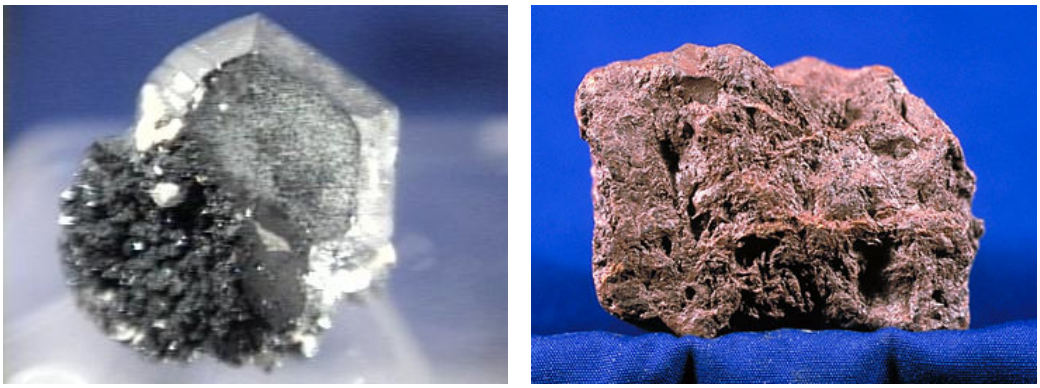
Manyetit: Kimyasal bileşimi Fe_3O_4 olan manyetit % 72.4 demir ve % 27.6 oksijen içerir. Rengi koyu griden siyaha kadar değişir. Özgül ağırlığı 4.9-5.2'dir. Mıknatıs tarafından kuvvetle çekilir. Manyetitin bu özelliği çok önemlidir. Bu özellikten faydanılarak manyetik ayırıcı veya manyetik seperatör vasıtası ile manyetit gangtan ayrılır ve yüksek kalite konsantre elde edilebilir [2]. Şekil 1.1 manyetit mineralini göstermektedir [4].



Şekil 1.1. Manyetit minerali [4]

Hematit: Kimyasal bileşimi Fe_2O_3 olan hematit % 69.94 demir ve % 30.06 oksijen içerir. Rengi kırmızı, özgül ağırlığı 4.5-5.3'dür [2]. Şekil 1.2 hematit mineralini

göstermektedir [4].



Şekil 1.2. Hematit minerali [4]

Limonit: Kimyasal bileşimi genel olarak $FeO(OH).xH_2O$ şeklinde gösterilen limonit, manyetit ve hematitten daha düşük kalitelidir. Rengi sarıdan kahverengiye kadar değişebilir. Özgül ağırlığı 3.6-4.0'dır [2]. Şekil 1.3 limonit mineralini göstermektedir [4].

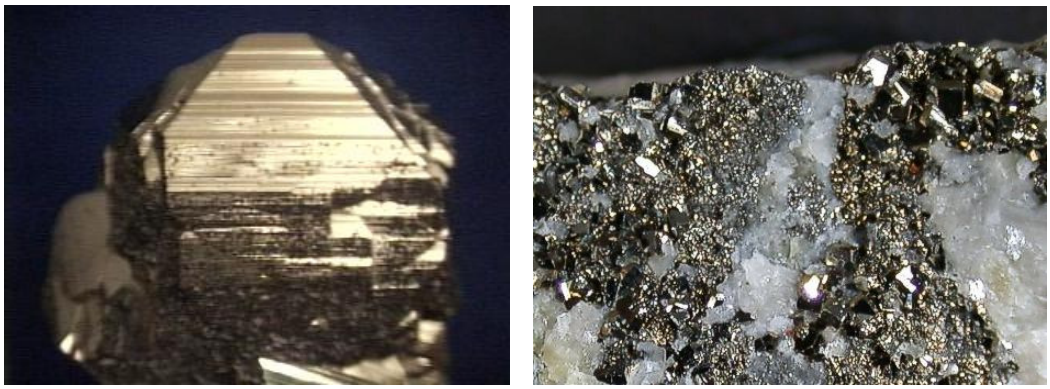
Şekil 1.3. Limonit minerali [4]

Siderit: Kimyasal bileşimi $FeCO_3$ olan siderit % 48.2 demir ve % 51.8 CO_2 içerir. Rengi beyazdan yeşilimsi griye kadar değişebilir. Özgül ağırlığı 3.7-3.9'dur. Siderit ekseriya değişik miktarlarda kalsiyum, magnezyum ve mangan içerir [2]. Şekil 1.4 siderit mineralini göstermektedir [4].

Şekil 1.4. Siderit minerali [4]

Karbonat cevherler çoğu zaman yüksek fırına verilmeden önce kalsine edilirler.

Pirit: Demir birçok sülfür minerallerinde bulunur, fakat esas demir sülfür minerali pirittir. Kimyasal bileşimi FeS_2 olan olan pirit % 46.6 demir ve % 53.4 kükürt içerir. Rengi pirinç sarısıdır. Özgül ağırlığı 4.8-5.1'dir [2]. Şekil 1.5 pirit mineralini göstermektedir [4].



Şekil 1.5. Pirit minerali [4]

Demir sülfür mineralleri daha çok kükürt üretim kaynağı olduklarından önemlidir. Bu mineraller ayrıca bakır, gümüş, altın ve nikel gibi kıymetli metalleri içerir. Kıymetli metaller ve kükürt alındıktan sonra demir yan ürün olarak elde edilir.

Gang: Demir cevherinde gangın bileşimi zengin bir demir cevherinin kıymetini düşürdüğü gibi bazen de fakir bir demir cevherinin kıymetini arttırır. Gangı oluşturan maddeler üç grupta toplanabilir [2]:

a. Yüksek fırında izabede hiçbir şekilde pik demirin bileşimine girmeyen maddeler: Bunlar aluminyum oksit, kireç ve magnezyum oksittir. Bazı şartlar altında

aluminyum oksit curuf oluşumunda zorluk gösterir. Kireç ve magnezyum oksit (magnezia), silisyum oksit (silika) ile birleşerek curufu oluşturur. Bazen kalkerli bir cevher kullanmak daha faydalı olabilir, zira kalkerli cevher gereken miktarda silisyum oksitli cevherle karıştırılıp yüksek fırına şarj edildiğinde ayrıca fırına kireçtaşı ilavesine gerek kalmaz. Buna "self-fluxing" denir. Cevherde gang olarak fazla miktarda kireç bulunması cevherin demir tenörünü azaltırsa da kalkerli ve silisyum oksitli cevherlerin uygun karışımı fırına verilecek curuf yapıcı ilave maddesini azaltır. Böylece demirce zengin cevher ile çalışılıyormuş gibi iyi bir verim elde edilir.

b. Yüksek fırında izabede kısmen pik (ham) demirin bileşimine giren maddeler:

Bunlar, silisyum, magnezyum ve kükürttür. Bu elemanların pik demire ne kadar miktarda geçeceği fırına yapılan ilave maddelerin miktarına ve işletme şartlarına bağlıdır.

c. Yüksek fırında izabede tamamen pik demirin bileşimine giren elemanlar:

Bunlar fosfor ve arseniktir. Demir cevherinde bulunan bütün fosfor ve arsenik pik demire geçer.

Demir cevherlerinde en fazla rastlanan yabancı maddeler silisyum ve fosfordur. Bunların miktarı ne kadar az olursa cevherde o kadar kıymetli olur. Cevherde fazla silisyum bulunması istenmez. Fazla silisyum curuf teşekkülü için fırına fazla ilave maddesi şarjını gerektirir. Fosfor ve kükürt ise demir ve çeliğin özellikleri üzerine kötü etki eder. İsveç cevherleri hemen hiç fosfor ve kükürt içermez.

Bir demir cevherinin değeri birçok faktöre bağlıdır. Gangın demir cevherinin kalitesine olan etkisinin yanında bir demir cevherinin değeri madenden çıkartma fiyatına, koklaşabilen kömür ve kireçtaşı gibi diğer esas hammaddelere kıyasla yerine, demir ve çelik mamullerinin satıldığı merkeze ve hammaddeler ile mamullerin taşıma kolaylıklarına bağlıdır. Bu sebeplerden, fiziksel ve kimyasal bakımdan istenilen özelliklerde olan bir demir cevheri yeri bakımından karlı olarak işletmeye uygun olmayabilir. Diğer taraftan, daha düşük tenörlü bir cevher, uygun yeri bakımından yüksek tenörlü cevherlerle karıştırılarak izabe edilir. Buna göre bir

demir cevherinin değeri, yerine, tenörüne, gangın bileşimine bağlıdır. Bu üç önemli faktöre ilave olarak demir cevherinin değerine etki eden diğer önemli bir faktör demir cevherini izabeye hazırlama işlemidir [2].

Madenden gelen cevherlerin büyük bir kısmı ön hazırlama işleminden geçmeden yüksek fırında kullanılabilecek haldedir. Bununla beraber, birçok cevher izabeye daha uygun hale getirilmesi için bazı hazırlama işlemlerini gerektirir. Bu işlemler cevherlerin değeri üzerine çok etki eder. İri parça halindeki cevherleri şarj etmeden önce kırmak, ince cevherleri ise sinterleyerek granule etmek veya briket haline getirmek gerekir. Karbonat esaslı cevherler yüksek fırına şarj edilmeden önce kalsine edilir ve çoğunlukla kullanılmadan önce kırılır ve sinterlenir.

Bazı düşük tenörlü cevherler öğütülür, kavrulur ve bundan sonra manyetik olarak konsantre edilir. Kolayca parçalanan yumuşak cevherler yüksek fırında zorluk çıkartır. Bunlar kullanılmadan önce öğütülür ve sinterlenir [2].

1.1.3. Flakslar (Curuf yapıcı katkılar)

Flakslar (curuf yapıcı katkılar) beraberinde metalin bir erime sonucunda, kimyasal olarak birleştiği veya fiziksel olarak karıştığı yabancı maddelerden (cevherden) ayrıldığı bütün metalurjik işlemlere "izabe" denir. Demir izabesinde yabancı maddeler bakımından bu her iki durum daima mevcut olduğundan, ham demir üretimi iki işlem gerektirir:

1) Metalin bileşik olarak bulunduğu elemanlardan ayrılması: redüksiyon

2) Metalin mekanik olarak karıştığı maddelerden (gangtan) ayrılması

Demir cevherlerinde bulunan ve curufa geçmesi istenen yabancı maddelerin çoğu refrakter cinsinden olup yüksek ısılarda ergir. Bu maddeler iyice ergimedikleri takdirde izabe işlemini geciktirir ve metal ile gangın ayrılmasını önler. Flaksların birinci görevi bu maddelerin daha kolay ergimesini sağlamaktır.

Bazı elementler demir ile tamamen benzer tarzda redüklenir ve demirin içinde ergir veya demir ile kimyasal olarak birleşir. Hammaddede demir ile bileşik halde bulunan diğer bazı elementler metali tercih ederek birleşecekleri diğer madde olmaksızın

demirden ayrılmaz.

Flaksların ikinci görevi bu elementlerin veya bileşiklerin metali tercih ederek birleşecekleri bir maddeyi temin etmek ve metalin serbest hale geçmesini sağlamaktır [2].

Bir izabe veya tasfiye işlemine giren hemen bütün curuf yapıcı maddeler aralarında bileşikler oluşturmak için birbirleriyle reaksiyona girmeleri bakımından "asidik" veya "bazik (alkalin)" olarak sınıflandırılır. İzabe ve tasfiye işlemlerindeki yüksek sıcaklıklarda en aktif bazik maddeler kalsiyum, magnezyum ve sodyum bileşikleridir. Buna karşılık en aktif asidik maddeler silisyum ve fosfor bileşikleridir. Bunlara ilave olarak amfoter karakterli bazı bileşikler de vardır. Bu bileşikler şartlara göre asit veya baz olarak hareket eder.

Flaksların görevlerinden biri istenmeyen yabancı maddelerle kimyasal olarak birleşerek kolay ergir bir curuf yapmak olduğundan bazik yabancı maddeleri gidermek için asidik bir flaks, asidik bileşikleri gidermek için bazik bir flaks kullanılır. Genel olarak, asidik ve bazik maddeler arasındaki reaksiyon neticesinde oluşan curufun erime noktası reaksiyona giren bileşiklerden daha düşüktür. Böylece bir flaksın birinci görevi olan yabancı maddeleri daha kolay erir hale getirmek sağlanmış olur.

Bir çok cevherde hem asidik hem bazik yabancı maddeler bulunmasına rağmen, asidik karakterli olanlar biraz daha fazladır.

Asidik flakslar: Silisyum oksit (SiO_2), asidik çelik üretimi yöntemlerinde flaks olarak kullanılan tek maddedir. Silisyum kumu ve kuvartz halinde büyük miktarlarda oldukça saf halde bulunur.

Bazik flakslar: En çok kullanılan bazik flaks kireçtaşıdır. Bunu dolamit takip eder. Kireçtaşı esas olarak $CaCO_3$, dolomit $(Ca, Mg)CO_3$'dır.

Hemen hemen bütün demir cevherleri CaO+MgO gibi bazik oksitler ile beraber SiO_2 de içerir. SiO_2 miktarı bazik oksitlerin bağlayabileceğinden daha fazladır. Cevherdeki bu fazla silisyumu curufa alabilmek için yüksek fırına kireçtaşı vermek gerekir. Kireçtaşı parça halinde yüksek fırına şarj edildiği gibi, cevher sinterlenip de

kulanılacağı zaman öğütülüp uygun oranda sinter karışımına da ilave edilebilir. Bu takdirde flaks, yüksek fırına şarj edilmeden önce cevherdeki bazı yabancı maddelerle birleşir ve bu nedenle yüksek fırında gerekenden daha az kireçtaşı kullanılır.

Fırının normal çalışmasında, kireçtaşı fırın içindeki şarjın yaklaşık olarak yarısına geldiğinde ayrışır.

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \tag{1.2}$$

CO_2 yukarı çıkar, geri kalan CaO fırının daha aşağı kısımlarında bir curuf yapıcı olur.

Yüksek fırında kullanılacak kireçtaşının mümkün olduğu kadar az silisyum içermesi istenir. Kullanılan kireçtaşının kimyasal bileşimi normalde % 1.2-3.4 SiO_2, % 0.3-0.6 Fe, % 0.006-0.033 P, % 0.6-1.7 H_2O, % 0.7-0.9 Al_2O_3, % 51.4-53.9 CaO ve % 0.7-1.7 MgO sınırları içindedir.

Çelik üretiminde kireçtaşı kalsine edilerek kullanılır. Buna "yanmış kireç" denir. Aluminyum oksit (Al_2O_3) flaks olarak nadiren kullanılır, fakat yabancı madde olarak birçok hammadde ve dolayısıyla curufta bulunur. Şartlara bağlı olarak curufta asit veya baz olarak hareket eder; örneğin yüksek silisyumlu curuflarda aluminyum silikat, buna karşılık fazla miktarda CaO olduğu zaman kalsiyum aluminat yapar.

Nötr flakslar: Curufları daha akışkan yapmak için düşük ergime noktası olan nötr maddeler ilave edilebilir. Bu iş için en fazla kullanılan madde fluspat (fluorspat)'dır. Fluspatın tipik bir bileşimi Tablo 1.2'de verilmektedir. Bileşimdeki en aktif madde kalsiyum florür (CaF_2)'dür.

Tablo 1.2. Fluspatın Tipik Bileşimi (Kuru Esasına Göre) [2].

Bileşimdeki Maddeler	Yüzde
CaF_2	81.0
SiO_2	4.75
Al_2O_3, Fe_2O_3	1.00
S	1.00
$CaCO_3$	kalan

Flakslar kullanılmadan önce kurutulur ve istenilen ebatlara kırılır. Çelik üretiminde ergimiş haldeki curufa ilave edilen fluspat ve yanmış kireç gibi maddelerin bir an önce ergiyerek reaksiyona girmesi için tane boyutunun küçük olması istenir. Sinterlemede veya doğrudan yüksek fırında kullanılacak kireçtaşını dikkatli olarak uygun tane boyutuna getirmek gerekir; çünkü kireçtaşının kalsinasyon hızı tane boyutuna bağlıdır. Küçük taneler daha kısa zamanda kalsine olur. Tane boyutu büyüdükçe kalsinasyon süresi artar. Bunun sonucunda, kireçtaşı tane boyutuna bağlı olarak, yüksek fırında şarjın çeşitli seviyelerinde ayrışabilir.

Genel olarak, sinterlemede kullanılacak kireçtaşının tane boyutunun 3 mm'nin altında, yüksek fırında kullanılacak kireçtaşının ise 5-10 cm arasında olması istenir [2].

1.2. Sinterleme

İnce toz boyutlu cevherlerin aglomerasyon yolu ile yüksek fırın için istenen parça iriliğine, mukavemete ve gaz geçirgenliğine sahip duruma getirilmesi işlemidir. Sinterlemede, ince toz kütlesi içindeki partiküllerin atomları, ısının etkisi sonucu oluşan çekimle birbirine bağlanır. Sinterleşme genellikle ince toz malzemesinin erime noktasının altında meydana gelir. Sıcaklığın artması ile toz kütlesinin sertliği artarken elektriksel direnci ve gözenekliliği azalır. Tane yapısında bazı değişiklikler olur ve yeniden kristalleşme ile tane büyümesi meydana gelir [5].

Sinterlemenin amaçlarından biri, sinterleme esnasında cevherin kimyasal yapısında zararlı miktarda bulunan elementleri gidermektir. Sinterlenme sonucunda elde edilen mamul cevherin yüksek fırına şarj edilmesi halinde yüksek fırın ham demir kapasitesinde artış olur, ayrıca kok sarfiyatında ve oluşacak curuf ve baca tozlarının miktarlarında da azalmalar gözlenir.

Bunların yanısıra genellikle demir izabe tesislerinde yüksek fırınlarda değerlendirilemeyen üretim ve nakliye sırasında oluşan 0-30 mm boyutlarındaki kok tozu birikmektedir. Sinterleme bu kok tozunun değerlendirilmesini de sağlar.

Parça demir cevheri, yüksek fırına belirli bir tane iriliğinde verilir. Bu nedenle iri parçalar kırılır ve bu kırma işlemi esnasında belirli oranlarda tozlanmalar olur.

Bunun yanısıra taşıma, doldurma, boşaltma esnasında da sinterlenmesi gerekli ince cevher tozu meydana gelir. Bu bakımdan hemen hemen her yüksek fırın tesisinde bir de sinterleme tesisi bulunmaktadır.

Sinterleme için demir cevheri tozuna (0-8 mm), gerekli katkı maddeleri (CaO+MgO) ve kok tozu ilave edilmekte ve karışım tromel ve betonyer tipi bir karıştırıcıya verilmektedir. Karıştırıcıda katı kompanentlerin iyice karışmasının yanısıra toz halindeki çok ince taneciklerin topaklanması da sağlanmaktadır. Bu nedenle karıştırıcıya belirli oranda nem de verilmektedir.

Karıştırıcıda iyice karışıp topaklanan malzemeler, bantlar vasıtasıyla sinterleme fırınına gitmektedir. Bu fırın genellikle döner ızgaralı fırın tipindedir. Izgara üzerine önce, 10-20 mm kalınlığında ince sinter verilir. Böylece, hem ızgara açıklıklarının kapanması sağlanır ve hem de ızgaralar yüksek sıcaklıktan korunur.

Izgara üzerine yüklenen malzeme ateşleme başlığı altından geçerken karışım içindeki kok ateşlenir ve yanmaya başlar. Izgara ilerledikçe üstten verilen hava vasıtasıyla yanma alt kısma doğru ilerler. Yanma zonunda sıcaklık, 1300-1400 °C'ye kadar çıkmaktadır. Bu sıcaklık nedeniyle, cevher ve katkı maddeleri, sıcaklıkla parçalanarak içeriklerini kaybetmekte ve taneler arasında sinter bağları kurulmaktadır. Sıcaklıkla parçalanan içeriklerden bir kısmı kükürt gibi yüksek fırında istenmeyen içeriklerdir. Bunun yanısıra bu maddelerin çıkması sonucu sinter gözenekliliği artmakta ve cevherin reaksiyon özelliği yükselmektedir.

Döner ızgaralı fırının sonuna doğru sinterleme işlemi tamamlanmaktadır. Aglomere partiküller sinter fırını terk ettikten sonra kırma ve eleme işlemine tabi tutulmaktadır. Çok ince (6 mm altı) sınıflar sinterlemeye tekrar gönderilirken 6-20 mm arası fraksiyonun bir kısmı ızgara altlığı olarak kullanılır.

Sinter ızgara fırını üzerine, 12-30 cm kalınlığında malzeme verilmektedir. Belirli bir zaman sonra bu kalınlıktaki sinter malzemesi üzerinde; sinter zonu, yanma ve sinterleşme zonu, kalsinasyon zonu, kuruma ve ön ısınma zonu, yaş malzeme, sinter yatağı zonları oluşmaktadır.

Sinter zonu: Sinterleşme tamamlanmıştır ve alttan emilen hava, bu zonu

soğutmaktadır.

Yanma ve sinterleşme zonu: Kok tozu yanmakta ve bu zonu kızdırmaktadır (1300-1400 °C). Sıcaklığın etkisiyle, curuf yapıcılar ergimekte ve cevher taneleri arasında curuf köprüleri oluşmaktadır. Bunun yanında cevher taneleri arasında sinter köprüleri de bu bölgede oluşmaktadır. Ayrıca, yanma sonucu meydana gelen CO_2 ortamda mevcut C ile reaksiyona girerek, CO gazı oluşmakta ve bu gaz da hematitin (Fe_2O_3) bir kısmını manyetite (Fe_3O_4) indirgemektedir. Kükürdün, SO_2'ye oksitlenmesi ve atılması da bu zonda gerçekleşmektedir.

Kalsinasyon zonu: Bu zonda karbonatlar parçalanmakta ve sıcak gaz içinde kalan bir miktar CO gazı hematiti manyetite indirgemektedir. Bunun yanında, sıcaklığın etkisiyle büyük parçalar çatlamaya başlamaktadır.

Kuruma ve ön ısınma zonu: Bu zonda sinterlenecek malzeme önce kurumakta ve sonra belirli bir sıcaklığa kadar ısınmaktadır. Bu ısınma sonucu, bazı termik parçalanmalar meydana gelmektedir.

Yaş malzeme: Bu bölge henüz kurumadığı gibi, yukarıda nemle yüklenen gazdan da bir miktar nem almaktadır. Bu bölgenin hava geçirgenliği iyi olmalıdır.

Sinterleme olayını 3 aşamada toparlayabiliriz. Birinci aşamada sinter şarjının ateşlemeye kadar olan hazırlanma ve sinter ızgarasına yerleştirme olayları gerçekleşmektedir. Bu aşamada sinter şarjında herhangi bir termik değişme meydana gelmemektedir. İkinci aşama, sinter yatağının ateşlenmesinden başlayarak, gittikçe artan sıcaklık sonucunda yatağın tamamen kurumasına kadar devam eden aşamadır. Üçüncü aşama, sinter yatağının tamamen kuruduktan sonra şarj içindeki yakıtın yanması sonucu artan sıcaklıkla yatağın kısmi ergimesi, yakıtın tamamen yanıp sıcaklığın düşmesi ile soğuması ve donması aşamasıdır. Erimeyle donma arasında geçen zaman ne kadar kısa ise sinterleme hızı da o kadar fazla demektir.

Sinterleme aşamalarında gelişen olaylardan görüldüğü üzere sinterleme süresine, buna bağlı olarak da sinterlemenin kapasitesine etki eden en büyük faktör; sinterlenecek olan yatağın gaz geçirgenliğidir. Yatağın gaz geçirgenliğinin ne çok yüksek ne de çok düşük olması istenir. Çünkü yüksek gaz geçirgenliği, sıcak

gazlardan cevher taneciklerine olan ısı nakli için gerekli zamanı kısaltır, düşük gaz geçirgenliği ise, şarj içindeki yakıt malzemesinin yanmasını önlemiş olur

Sinter harmanı hazırlanmasındaki amaç, demir cevherini yüksek fırın için uygun hale getirmektir. Aynı zamanda cevher içerisinde bulunan bazı element ve bileşiklerin ortamdan çıkarılması da sinterleme sırasında cevhere katılan kireçtaşı, dolomit gibi ilave maddelerle sağlanır. Ayrıca sistemin kendi yapısından gelen sinter tozu da ilave edilir. Sinterleme işleminin olabilmesi için yeterli miktarda katı yakıtın harmana karıştırılması gerekir.

Sinter = cevher + dolomit/kireçtaşı + sinter tozu + katı yakıt

Harman karışımına giren maddelerin özellikleri iyi bilinir ve buna göre hareket edilerek üretilen sinter bileşiminin kalitesi artırılır [5].

Harman malzemelerinin özellikleri:

a. Cevher Özellikleri: Cevherin demir tenörü arttıkça cevher değer kazanır. Çünkü bir ton pik üretmek için yüksek fırına verilecek karışım miktarı tenör artması ile azalır. Bu da az masraf yani daha az yakıtla daha fazla üretim demektir. Bu noktada cevherle ilgili en önemli konu cevherde bulunan asit ve baz özelliğindeki maddelerin belirli bir oranı içermesidir. Cevher içerisinde bulunan bazik karakterli maddeleri CaO, MgO, CuO olarak belirtebiliriz.

Demir cevherinin yapısında bulunan S, As gibi elementler okside olup sinterleme kademesinde sinterin yapısını terk ederler. K_2O ve Na_2O sinterin yapısında kalır. Yüksek fırında bu bileşikler 900-1000 °C civarında buharlaşırlar ve fırın külahında sıcaklık 700 °C olduğu zaman aşağı inerler.

Bu işlem devamlı tekrarlandığından fırın içinde devamlı sodyum- ve potasyum oksit (daha çok da potasyum oksit) birikmesi olur. Bu da yüksek fırının üst kademesinde potasyum oksit kemerinin oluşmasına neden olur. Sodyum oksit ve potasyum okside alkaliler denir. Alkalilerin fırından sodyumklorür ve potasyumklorür olarak veya NaF, KF oluşumu ile atılması için CaF_2 veya $CaCl_2$ sinter harmanına direkt olarak ilave edilmelidir.

b. Dolomit Özellikleri: Sinter harmanına dolomit eklenmesindeki amaç, harman içinde asit–baz dengesini sağlamaktır. Asit–baz dengesinde ilk etap $MgO–Al_2O_3$ dengesidir. Kullanılan cevher yüksek oranda kil içeriyorsa $MgO/Al_2O_3=1$ dengesini sağlamak için dolomit kullanılır. Eksik MgO miktarını tamamlayacak şekilde dolomit hesaplanarak harmana katılmalıdır.

c. Kireçtaşı Özellikleri: Sinter için kullanılan kireçtaşı yarı kristalindir. Kimyasal yapısında % 52-55 CaO, % 0-2 MgO, % 1-1.6 SiO_2, % 1-2 nem bulunur. Yüksek oranda CaO içerdiği için CaO/SiO_2 dengesini sağlamak amacıyla sinter harmanına katılır. Bu oranın 1.22 olması istenir. CaO/SiO_2 oranına küçük baziklik oranı denir. $CaO+MgO+CuO/SiO_2+Al_2O_3$ oranına da büyük baziklik oranı denir. Her ikisi de genel olarak baziklik olarak tanımlanır.

Küçük baziklik 0.90'dan büyük olursa sinterleme sırasında açığa çıkan S yanmadan CaS oluşturur. Bu madde kalıcı özellik gösterir. Ancak 1570 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta erimeye başladığından dolayı sinterde istenmeyen bir maddedir. Bu nedenle sinter harmanı oranlanırken baziklikle kükürt yakma oranları beraber düşünülmelidir.

d. Kok tozu Özellikleri: Sinterlemede kok tozu katı yakıt olarak kullanılmaktadır. Kok tozu kok fabrikasından alınır. % 12-17 oranında nem içerir. Kuru olarak % 14-20 kül bırakır. Külünde %50 SiO_2, %5 CaO, % 5 Fe, % 7-8 Al_2O_3 bulunur. Kok tozu % 80-86 yanıcı madde içerir. İyi koklaşmışsa içinde benzol, fenol gibi uçucular olmaz. Harmana katılması gereken kok miktarı % 4'dür. Kok fiziksel olarak da sinterlemeye etki eder. Kok çok büyük olursa yanma iyi olmayacağı için sinter bozuk çıkar. Genel olarak kokun 0-3 mm arasında olması istenir.

e. Sinter tozu Özellikleri: Sinter tozları sıcak elek altı ve soğuk elek altından elektrofiltre tozlarından, zincirli konveyörlerde toplanan tozlardan, yüksek fırınlardan bunker altından yapılan elemede elek altından alınan tozlardan oluşur. Yapısal ve kimyasal özellik bakımından sinterin bütün özelliklerini taşır. Sinterleme sırasında bu tozların boyutları büyütülmüş olur.

Sinterleme harmanı içerisindeki sinter tozunun miktarı ve kalitesi sinterleme işleminin sonuçlarına büyük ölçüde etki eder. Bu nedenle sinter tozunun 80 °C'ye

kadar soğutulmuş olması ve içindeki nem oranının % 5'i geçmemesi gereklidir.

f. Sinter Yatak Malzemesi Özellikleri: Sinterleme sırasında düz soğutucudan sonra sinter soğuk elekte elenir. Elek üstü sinter direkt olarak yüksek fırına gönderilir. Elek altı ise sinter tozu ve yatak malzemesi olarak ayrılır. Elek altı sinter tekrar yatak malzeme eleğine alınır.

Sinter yatak altı malzemesinin kullanılma sebepleri şunlardır:

a. Izgaralar yüksek sıcaklıktan korunmuş olur.

b. Sinter kütlesinin ızgara ve peletlere yapışması önlenir.

c. Harman içindeki toz malzemeler emici kasalara dökülüp verim düşüklüğüne sebep olmaları önlenir [5].

2. YÜKSEK FIRINDA HAM DEMİR ÜRETİMİ

2.1. Yüksek Fırın Şarjı

Cevher, flaks ve kok birbirini izleyen partiler halinde uygun oranlarda yüksek fırına şarj edilir. Fırın daima dolu tutulur ve yeni hammadde, curuf ve pik demirin erime sonunda oluşum hızı ile aynı oranda fırına ilave edilir. Hammaddelerin fiziksel özellikleri ve şarjın fırın içinde dağılım şekli çok önemlidir. Yüksek fırın çalışması esas olarak, aşağı doğru inen katı maddeler ile yukarı doğru çıkan gazlar arasındaki kimyasal reaksiyonlar sonucunda olmaktadır. Bu nedenle, fırındaki hammaddelerin tane aralıklarından üniform bir gaz akımının geçebilmesi için şarjın üniform bir şekilde gözenekli olması gerekir. Bir yüksek fırın tamamen ince malzeme ile şarj edilemez, çünkü ince malzemenin çoğu gaz akımı ile fırından dışarı sürüklenir. Bir kısım ince malzeme ise yukarı çıkan gazların yolunu tıkayarak kanallanmasına neden olacak şekilde toplanır ve şarjın bir kısmının soğuk kalmasına ve erimemesine neden olur [2].

Cevher olarak oksit halindeki demir cevherleri kullanılır. Fırına az miktar sinter veya konsantre de verilebilir. Büyük parçalar çok yavaş eridiklerinden fırına verilen cevherin tane boyutu 10 cm'den daha küçüktür [2].

Demir izabesinde en çok kullanılan flaks kireçtaşıdır. Kireçtaşı fırında CaO ve CO_2 olmak üzere ayrışır. CaO cevherde ve kokun külünde bulunan silisyum oksitli maddelerle birleşerek akışkan bir curuf yapar. Akışkan bir curuf yapmak için asidik ve bazik gang minerallerini uygun oranlarda içeren cevherler ayrıca flaks ilavesini gerektirmez. Buna "self-fluxing" denir. Böyle cevherler nadirdir, fakat birçok cevherlerde asidik ve gang mineralleri bir arada bulunur. Yüksek fırında kullanılacak kireçtaşı, genel olarak tane boyutu 5-10 cm arasında olacak şekilde kırılır [2].

Kok yüksek fırında kullanmak için ideal bir yakıttır. Yüksek fırına şarj edilecek kokun istenen hızda yanması için tane boyutunun 10 cm'den küçük olması ve ince taneleri içermemesi istenir. Kok sert, gözenekli ve yüksek fırın şarjının ağırlığı

altında ezilmeyecek kadar sağlam olmalıdır [2].

Yakıt hariç olmak üzere şarj edilen hammadde ağırlığına fırın yükü "Burden" denir.

Yüksek fırının normal çalışmasında en önemli faktörlerden biri şarjdaki iri ve ince tanelerin fırın içinde dağılımlarıdır. Şarjın fırın içine homojen olarak dağıtılması için birçok şarj metodu ve cevher hazırlama işlemi denenmiştir [2].

Yüksek fırını yüklemek için biri küçük, diğeri büyük olmak üzere iki çandan meydana gelen bir sistem kullanılmaktadır. İkinci çanaçılıp malzeme fırına dökülürken ince taneler dikey olarak düşer, iri taneler fırının kenar ve ortasına doğru yuvarlanır [2]. İri taneleri içeren bölgeler gazların geçmesine daha az mukavemet gösterir. Bu sebepten bu kısımlarda daha yüksek sıcaklıklara erişilir ve şarj muntazam olmayan bir şekilde aşağı doğru iner. Bu hatalı şarj neticesinde fırın içinde aynı seviyedeki bölgelerde çok farklı sıcaklıklara rastlanır. Bunu önlemenin tek yolu fırına aynı tane boyutundaki malzemeleri şarj etmektir [2].

Bütün metalurjik işlemlerde bir şarj bilançosu veya malzeme bilançosu yapılır. Fırına veya sisteme verilen her elemanın aynı miktarda, sistemden çıkan ürünlerin içinde bulunması gerekir. Bütün hamaddelerin ve ürünlerin kesin analizleri ve ağırlıkları bilinirse malzeme bilançosunu yapmak kolaydır. Bununla beraber, birçok durumda bazı bilgiler eksiktir ve malzeme bilançosunu yapmak için bir takım tahminlerde bulunmak gerekir [2].

Bir yüksek fırının düzgün çalışması büyük ölçüde fırını doğru olarak yüklemeye bağlıdır. İstenilen bileşimde pik demir üretmek için şarj edilecek cevher veya flaks miktarlarını hesaplamak gerekir. Ekonomik bakımdan izabeden elde edilen en önemli ürün metal, ancak fırın operatörüne göre curuftur. Genel olarak metal, curufa nazaran daha düşük ısıda erir. Şayet curuf kolayca ergir ve akışkan olursa metali üretirken nadiren güçlükle karşılaşılır. Bu bakımdan izabe fırınlarının işletilmesinde en önemli husus, istenilen özelliklere sahip bir curuf üretmek için fırın şarjının ayarlanmasıdır [2].

Karar verilecek ilk iş üretilecek curufun bileşimidir. Eski tecrübelerle birlikte çeşitli curufların akışkanlığı ve erime noktaları hakındaki bilgiler fırın operatörüne yapması

gereken curufun bileşimi ve sınırları hakkında fikir verir. Fırın operatörü her zaman istediği cevher ve flaksı bulamaz, ayrıca elinde bulunan hammaddelerin hepsini yararlı bir şekilde kullanarak şarjını ayarlaması gerekir. Bütün bunlar problemi güçleştirir [2].

Örneğin:

1. Bir yüksek fırında daha iyi kaliteli diğer bir cevherden çok daha ucuz olduğu için belirli bir cevherin mümkün olduğu kadar fazla kullanılması istenebilir.

2. Elde yüksek fosforlu bir cevher varsa, pik demirin fosfor içeriğini istenilen sınırın altında tutabilmek için, bunu uygun oranda düşük fosforlu bir cevherle karıştırmak gerekebilir.

Operatörün izabede kullanılacak yakıt miktarını, hangi yabancı maddelerin metale karışacağını, hangilerinin curufa geçeceğini, baca gazları ile hangi maddelerin sürükleneceğini, baca tozu miktarını v.s. bilmesi gerekir. Bütün bu sorulara yanıt verdikten sonra fırın şarjını hesaplamaya hazır olur.

Şarj hesabına örnek verecek olursak [2]:

Bir yüksek fırında; % 60 Fe, % 10 SiO_2, % 4 CaO bileşiminde bir cevher karışımı izabe edilmektedir.

Kullanılan flaks % 92 $CaCO_3$ ve % 8 SiO_2, kok % 90 C, % 7 SiO_2 ve % 3 CaO içermektedir.

İstenen: % 95 Fe, % 4 C ve % 1 Si içeren 1000 kg pik demir ve silisyumdioksidin kalsiyum oksite oranı 1/2 olan (SiO_2/CaO=1/2) bir curuf üretmek için şarj edilmesi gereken cevher ve flaks miktarı.

Bir ton pik demir üretmek için 950 kg kok kullanıldığı farz edilmektedir.

Çözüm:

Pikdeki Fe miktarı $1000x0.95 = 950$ kg Fe (2.1)

Gerekli cevher $\frac{950}{0.60} = 1582 \text{ kg}$ (2.2)

Pik demire girecek Si $1000x0.01 = 10 \text{ kg Si}$ (2.3)

Pik demire girecek Si için redüklenecek SiO_2 $10x\frac{60}{28} = 21.4 \text{ kg } SiO_2$ (2.4)

Cevherden gelen SiO_2 $1582x0.10 = 158.2 \text{ kg } SiO_2$ (2.5)

Koktan gelen SiO_2 $950x0.07 = 66.6 \text{ kg } SiO_2$ (2.6)

Cevherden gelen CaO $1582x0.04 = 63.3 \text{ kg CaO}$ (2.7)

Koktan gelen CaO $950x0.03 = 28.5 \text{ kg CaO}$ (2.8)

$\%\ 92\ CaCO_3 = 92x\frac{56}{100} = \%51.5\ \text{CaO}$ (2.9)

Buna göre flaksta bulunan CaO ağırlığı = 0.515x kg (2.10)

Flaksta bulunan SiO_2 ağırlığı= 0.08 x kg'dır.

$\frac{CaO}{SiO_2} = \frac{2}{1}$ olması istendiğine göre; (2.11)

$$\frac{158.2 + 66.6 + 0.08x - 21.4}{63.3 + 28.5 + 0.515x} = \frac{1}{2} \quad (2.12)$$

$$\frac{203.4 + 0.08x}{91.8 + 0.515x} = \frac{1}{2} \quad (2.13)$$

$$406.8 + 0.16x = 91.8 + 0.515x \quad (2.14)$$

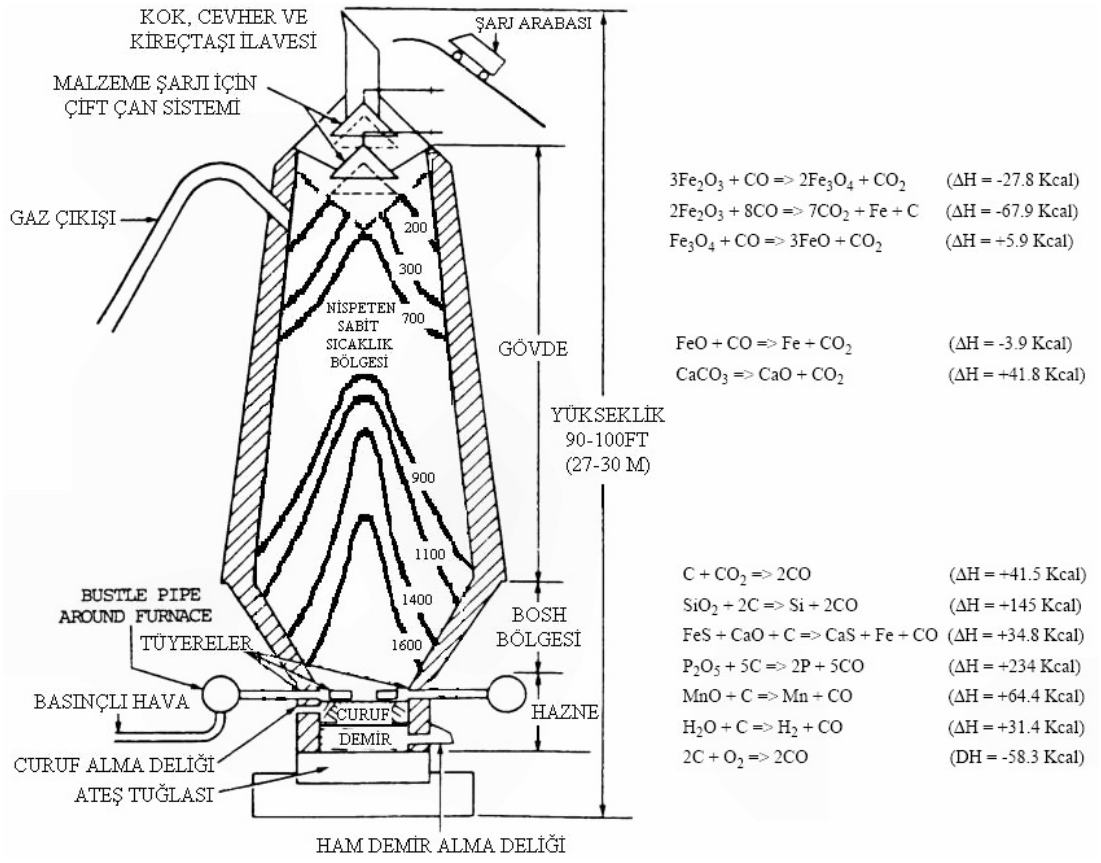
$$0.355x = 315 \quad (2.15)$$

$$x = 887 \text{ kg flaks} \quad (2.16)$$

Sonuç olarak şarj; 887 kg flaks, 1582 kg cevher, 950 kg kok'tan meydana gelecektir [2].

2.2. Yüksek Fırın Yapısı

Şekil 2.1'de yüksek fırın kısımları, sıcaklık dağılımı ve meydana gelen reaksiyonlar gösterilmektedir [6, 7, 8]. Silindirik tepe kısmı boğaz (throat) olarak adlandırılır ve hemen altında gövde (stack) vardır. Gövde fırının beline kadar çap ile birlikte genişler. Çap bosh denilen kısımda azalır ve en alttaki hazne kısmı ile birleşir. Ergimiş metal ve curuf bu kısımda (hazne) toplanır. Üst kısımdaki açıklık, yükselen gazlarla redüklenmek üzere yaklaşık 25 m'lik bir mesafeyi katedecek olan malzemenin şarj edilmesini sağlamak amacıyla çanlı sistem veya diğer yeni sistemler (çansız tepe ekipmanı) ile donatılmıştır. Gövde kısmı ise böylece toplam yüksekliğinin 3/5 oranı kadar genişler. Gövdenin genişleyen kısmı termal olarak genleşmiş gazın ve atılan malzemelerin düzgün şekilde inmesini sağlar. Fırının en geniş kısmı silindirik olan belidir (belly bölgesi) ve dolayısıyla curufun ve metalin ergimesi ve sıvılaşması bu bölgede başlar. Bosh ters bir koni şeklindedir. Tabanı bel ile, tepesi ise hazne ile birleşir [9].



Şekil 2.1. Yüksek fırın kısımları, sıcaklık dağılımı ve meydana gelen reaksiyonlar [6, 7, 8].

Hava, su soğutmalı tüyerler ile hazne civarında içeri üflenir ve 1.5-2.5 atm basınç ile püskürtülür. Hazne kısmına ise saniyede 150-300 metre hız ile girer [9].

Fırının profili yani şekli ve boyutları; kullanılan çalışma yöntemine, üflenen havanın sıcaklığına ve malzemelere bağlıdır. Gövdenin (stack), belly'nin (gövde ve bosh bölgesi arasında kalan sabit çaptaki bölge), bosh'un ve bosh açısının genişliği, fırın içindeki malzemenin düzgün bir şekilde inmesine veya üflenen havanın mümkün olduğu kadar düzgün dağılımına yardımcı olacak şekilde seçilmelidir. Modern kapasiteli fırınlarda kısa ve geniş bosh'a doğru eğilim vardır [9].

Sıcak metalin alındığı delik (döküm deliği) hazne tabanının 50-150 cm, curufun alındığı delik döküm deliğinin 1 m yukarısındadır. Blowdan gelen soğuk hava sobalarda ısıtılarak, bustle pipe (simit/hava dağıtım borusu) ile tüyerlere dağıtılır [9].

Fırının tepesinde yüksek fırın gazının atmosfere atılmasını önlemek ve düzgün dağılımını sağlamak amacıyla konulmuş tepe ekipmanı vardır. Küçük ve büyük çanı içerir. Bir tanesi malzemeleri fırına veya büyük çana boşaltırken öteki kapalı olur. Bu önceden belirlenmiş şarj programına göre olur. Büyük çan dolunca yavaş yavaş yükü fırına döker. Şarj edilen malzeme düzgün bir şekilde dağılmalıdır. Bu yükselen gazların düzgün dağılımı için gereklidir. Dağılım modeli, kullanılan malzemenin büyüklüğüne ve diğer fiziksel özelliklerine, çanın çapına ve açısına ve şarj yüksekliğine bağlıdır. Malzeme fırın içine şarj edildikten sonra yığın oluşturduğundan malzemenin düzgün şarj edilmesi verimlilik, yakıt tasarrufu ve fırının düzgün çalışması yönünden çok önemlidir [9].

Fırının tuğla örgüsü ataşe dayanıklı tuğlalardan oluşur. Bosh gibi alt ve daha sıcak kısımlar zengin aluminyum (% 40-50) ateş tuğlaları ile kaplanmalıdır. Üst bölgelerde ise tuğlaların sadece aşınmaya karşı dayanıklılık göstermeleri yeterlidir. Isısal olarak en hassas kısmı haznedir ve hazne tabanı yüksek aluminyum silikatlı veya karbon tuğlalar ile örülür. Tuğla ömrü, tepeden hazneye kadar döşenmiş soğutma plakaları, hazne soğutma suları ve /veya taban soğutma havası ile artırılır [9].

Şarj malzemelerinin arasında tüyerlerin seviyesine kadar katı kalan tek madde koktur. Proses için gerekli ısıyı sağlaması redükleyici olmasının yanı sıra, sıcak metal ve curufun sıvı halde olduğu bosh bölgesinde mekanik dayanıklılık sağlar.

Maden ve curuf hazneye doğru kok parçacıklarının boşluklarından akar. Yüksek fırında üretilen 1 ton pik demir başına tüketilen kok miktarı 1000 kg ile en az 450-500 kg arasında değişir [9].

Düşük kok oranı bazik sinter ve pelet kullanımı ile yüksek hava sıcaklığı ve düzenli gaz dağılımından elde edilir [9].

Fırına tüyerlerden giren sıcak hava, kok karbonunu tüyerlerin hemen önünde yakarak CO_2 oluşturur. Yanma sonucunda elde edilen büyük ısı, üflenen havanın sıcaklığına bağlı olmak üzere 1800-2000 °C civarında bir alev sıcaklığı verir. 1000 °C üzerinde CO_2 kararsız olduğundan dolayı kokun karbonu ile reaksiyona girip $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ oluşturur. Böylece tüyer gazında CO ve azot bulunur. Kuru hava kullanıldığında tüyer gazı CO ve % 65 N_2 (havaya oranla daha düşük) içerir. Bu sıcak indirgeyici gaz aktif kok yatağından bosh ve gövdeye doğru yükselir ve demir oksitleri indirger [9].

2.3. Yüksek Fırındaki Kimyasal Olaylar

Yüksek fırın iki tane önemli fonksiyona sahiptir. Birincisi, demirle bileşik halde bulunan oksijenin ayrılmasıdır. Bu da kokun içinde bulunan karbonun kimyasal reaksiyonları sonucunda CO oluşturması ve CO'inde demir oksitle reaksiyona girmesi sonucu sağlanır. İkincisi, metali curuftan ayırmaktır [10].

Ekonomik açıdan prosesin mümkün olan en düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi gerekmektedir. Şarj malzemeleri tamamen ergimeden önce indirgenme işlemi tamamlandığından dolayı, minimum sıcaklık, curuf ve metalin ergime sıcaklığı ile tanımlanır. Saf demir 1537 °C'de ergir. Fakat bu sıcaklık katkı malzemelerinin eklenmesi ile düşer (demirin ergime sıcaklığı 1200 °C, curufun ergime sıcaklığı T>1200 °C) [10].

a. Gaz-Katı Reaksiyonu [10]:

$C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$ ΔH<0 (Ekzotermik) Tüyerlerin önünde (2.17)

$CO_2(g) + C(k) = 2CO(g)$ ΔH>0 (Endotermik) Raceweyin dışında (Bu reaksiyon

\+ "Solution Loss" reaksiyonu olarak isimlendirilir) (2.18)

$2C(k) + O_2(g) = 2CO$ ΔH>0 Toplam Reaksiyon (2.19)
(Boudouard Reaksiyonu)

b. Demir Oksitlerin İndirgenmesi [9, 10]:

Demir oksitler üç çeşittir. Hematit (Fe_2O_3), manyetit (Fe_3O_4) ve vüstit (FeO). Bu oksitler kısımlar halinde indirgenirler. Bunların CO ile reaksiyonları, CO/CO_2 oran dengeleri ve 900 °C'da CO kullanım faktörü aşağıda belirtilmiştir [9].

CO'un CO_2'ye dönüşüm yüzdesi aşağıda gösterilmiştir [9, 10]:

$$\%\eta = \%CO_2 / \%(CO + CO_2) \quad (2.20)$$

	CO/CO_2	$\%\eta$	
$3Fe_2O_3(k) + CO(g) = 2Fe_3O_4(k) + CO_2(s)$	0	100	(2.21)
$Fe_3O_4(k) + CO(s) = 3FeO(k) + CO_2(g)$	0.25	80	(2.22)
$FeO(k) + CO(s) = Fe(k) + CO_2(s)$ İndirekt Reaksiyon	2.3	30	(2.23)

$CO_2(g) + C(s) = 2CO(g) - 41210kcal$ Solution Loss Reaksiyonu (2.24)

$FeO(k) + C(k) = Fe(s) + CO(s) - 37220kcal$ (2.25)

Yüksek fırın ters akımlı bir proses olduğundan yüksek CO içeren tüyer gazı, demire indirgenmek için yüksek indirgeme potansiyeli isteyen FeO ile tepkimeye girer. Sonuçta düşük potansiyelli gaz yükselirken daha az CO/CO_2 oranı isteyen manyetit ve hematit ile karşı karşıya gelir. Böylece vüstitin indirgenmesi demir oksit indirgenmesinde en önemli sırayı alır [9].

(2.21), (2.22), (2.23) reaksiyonları dolaylı (indirekt) veya gazlı reaksiyonlar olarak

adlandırılır ve ürünleri CO_2'dir [9].

Sıcaklığın 1000 °C'yi aştığı herhangi bir zonda redüklenmemiş FeO mevcut ise, reaksiyon (2.23) sonucu açığa çıkan CO_2, reaksiyon (2.24) gereği süratle karbon tarafından indirgenir [9].

Reaksiyon (2.24) "Boudouard reaksiyonu" veya karbon gazlaştırma reaksiyonu olarak bilinen yüksek derecede endotermik aynı zamanda da CO kullanımını bozan bir reaksiyondur. Reaksiyon (2.25) ise direkt indirgeme reaksiyonu olarak adlandırılır ve dolaylı (endirekt) indirgemeye kıyasla endotermiktir (ısı alan). Fakat ayrılan her mol oksijen başına daha az karbon tüketir, çünkü ürün CO bir sonraki dolaylı indirgeme reaksiyonunda yerini alacaktır [9].

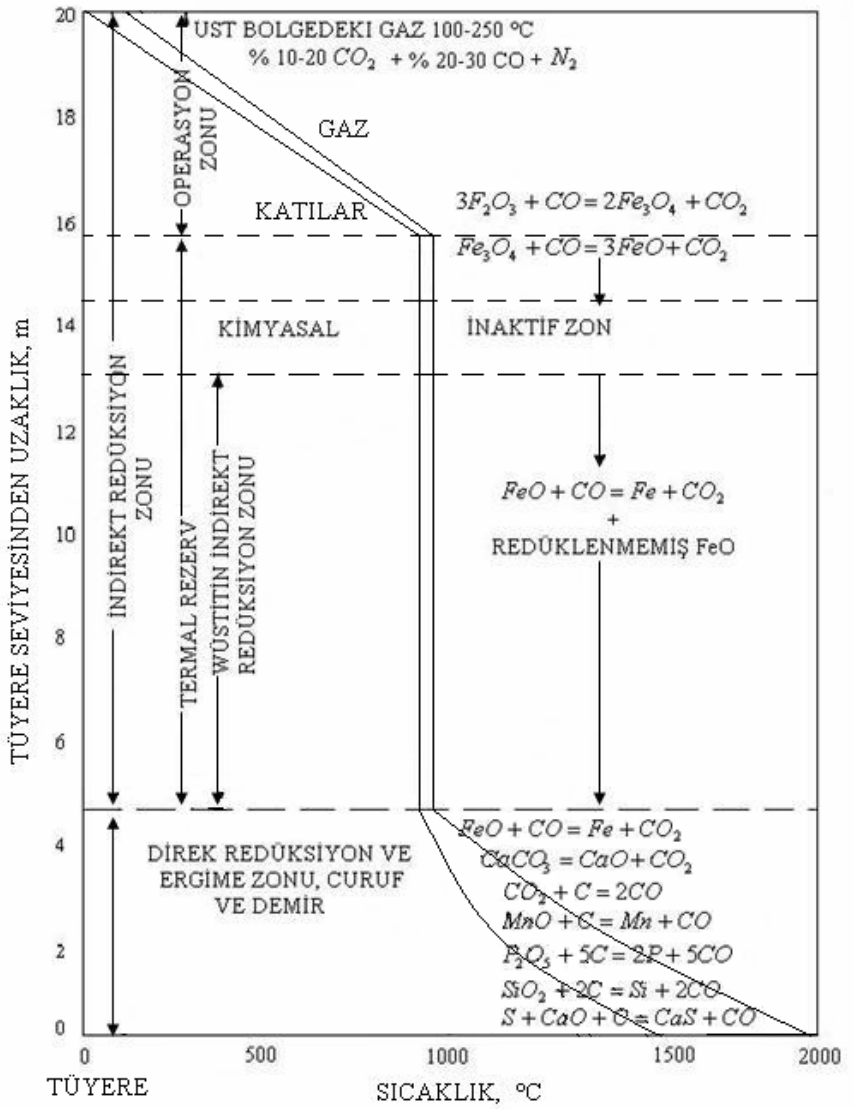
1800-2000 °C'lik bir alev sıcaklığı olan tüyer gazı, yükselerek fırının çıkış noktasında 150-200 °C'a düşerken, şarj malzemeleri ise aşağıya doğru olan hareketlerinde 1400-1450 °C'a ulaşırlar [9].

c. Alt Bölgedeki Reaksiyonlar

Alt bölge ve ergime bölgesi tüyer seviyesinden 3-5 metre yukarıya doğru uzanır. Bu bölgede ergimiş malzemenin sıcaklığı 1400-1450 °C'a ulaşır ve gaz sıcaklığı 800-1000 °C'a düşer [9].

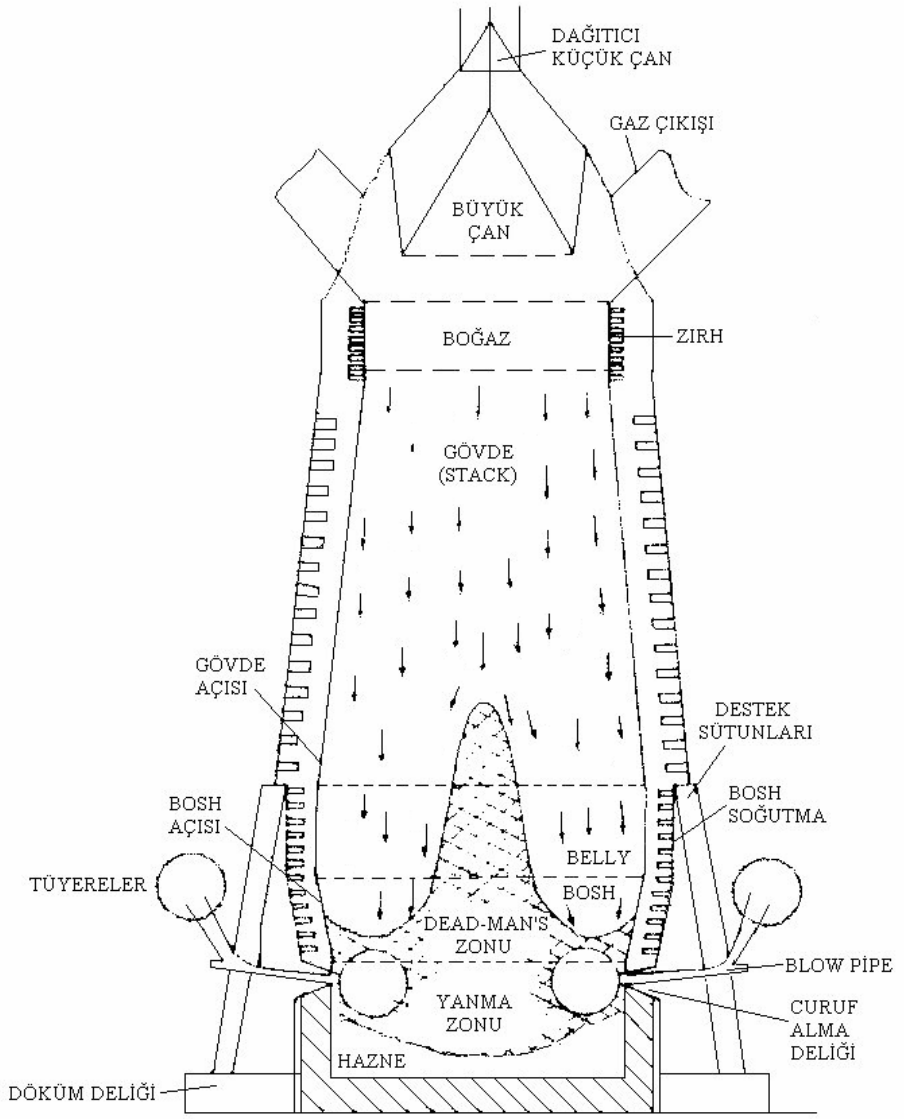
Kokun tüyerlerin önünde yanması haznenin çevresinde sürekli olarak boşluk oluşmasını (Raceway) ve malzemenin aşağı akmasını sağlar [9].

Şekil 2.2 yüksek fırın yüksekliği boyunca gaz ve katı sıcaklık dağılımları ve üç ana bölgede oluşan kimyasal reaksiyonları göstermektedir [9].



Şekil 2.2 Yüksek fırın yüksekliği boyunca gaz ve katı sıcaklık dağılımları ve üç ana bölgede oluşan kimyasal reaksiyonlar [9].

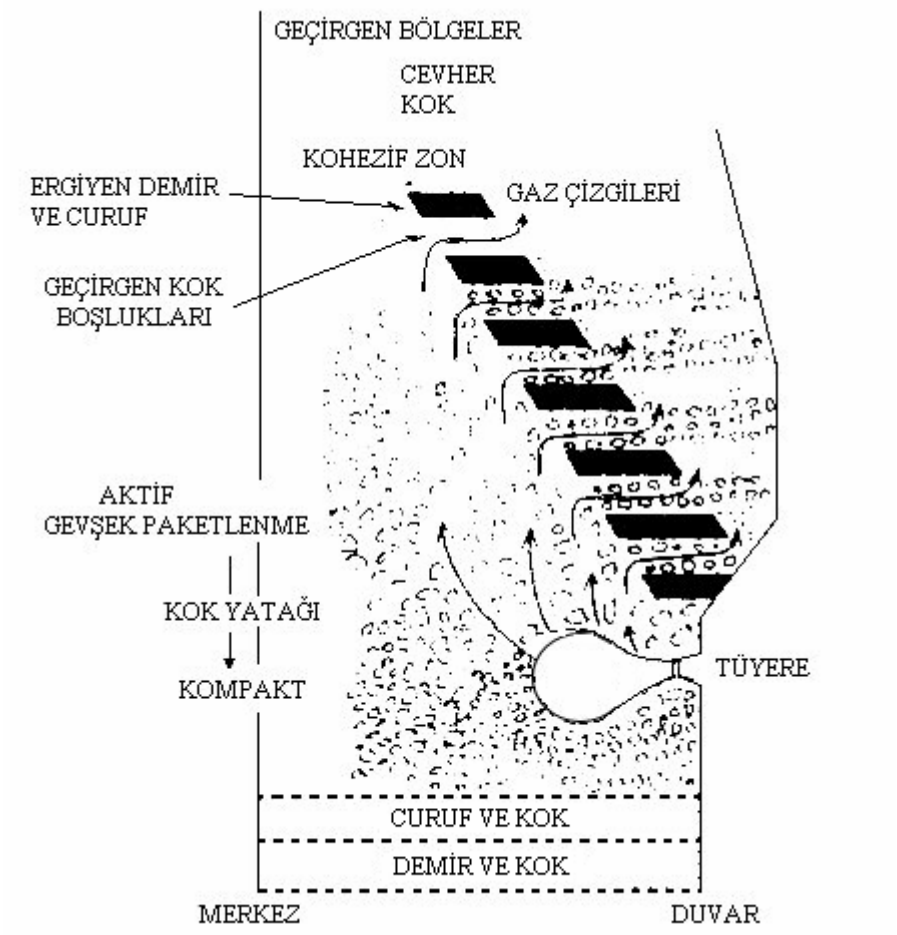
Yanma bölgesinin şekli ve boyutu düzgün gaz dağılımı ve şarj malzemelerinin inişi için önemlidir. Yanma bölgesi havanın kinetik enerjisine bağlı olarak 1-2 metre kalınlığındadır. Böylece gerçek aktif alan 1-2 metre kalınlığında haznenin etrafında bir ring oluşturur ve Raceway'in önünde sıkı dolgulu kok sütunu vardır. Bu bölge "dead-man bölgesi" olarak adlandırılır (Şekil 2.3). Kok sütunu ya haznedeki sıvı demirin üstünde yüzer yada haznenin tabanına ulaşabildiği kadar ulaşır. Bir miktar curuf ve demir, kok parçacıklarının aralarına sıkışırlar ve dökümle birlikte akıp giderler [9].



Şekil 2.3. Malzeme akışı, yanma bölgesi vb. gösteren fırın kesiti [9].

Flaks ile karışmış gang malzemeleri belly kısmında kısmen erimeye başlar. Burada 1200 °C'de birbirine karışmayan iki faz oluşmaya başlar, daha sonra bu iki sıvı faz birbirinden ayrılırlar, raceway'in üzerindeki kokun boşluklarına doğru süzülürler ve haznede toplanırlar. Tüyer gazı kok yatağının boşluğuna doğru yükseldiğinden raceway ters akımlı sıvı gaz değişimini andırır. Kok da mekanik destek sağlar. Malzemenin akışı bu bölgede çok önemlidir, çünkü kayma tehlikesi vardır. Çalışırken gözlem ve deneyler için dondurulan fırınlarda gevşek dolgulu kok sütununun alt şafta doğru uzadığı teşhis edilmiştir. Gevşek dolgulu kok kütlesi yumuşama-erime zonu ve yükselen gazların geçişin engelleyen yarı ergimiş curuf ve demir ile kok katmanlarından oluşan kohezif zonu ile çevrelenmiştir [9].

Geçirgen kok katmanı, kok boşluklarından oluşur. Bu kok boşlukları bir gaz dağıtıcısı olarak davranır ve gazın duvarlara yatay bir biçimde akmasını sağlar. Özellikle büyük fırınlarda kok katmanlarının geçirgen ve kırılmaya karşı dayanıklı olmaları gerekmektedir. Şekil 2.4'de erime bölgesi ile gazın kok katmanları arasında dağılımını göstermektedir [9].



Şekil 2.4. Operasyon sırasında soğutulmuş fırının kesit görüntüsü. Gaz akışının kok yatakları arasından geçtiği görülmektedir [9].

İlk curuf, bosh curufu yapmak üzere kireçtaşı toplar ve daha sonra koktaki kül tüyerlerde ayrılır ve her ikisi birden hazne curufunu oluştururlar. Bu curufun fırın dışına alınabilmesi için akışkan olması gerekmektedir. Curuf kompozisyonu 1400-1450 °C arasında sıvı olacak şekilde seçilmelidir ve curufun akmaya karşı direnci 1500 °C'de 10 poise olmalıdır. Bunun sonucunda curufun baziklik oranı [9]:

$$\frac{(\%CaO + \%MgO)}{(\%SiO_2 + \%Al_2O_3)} = 0.9 - 1.2 \tag{2.26}$$

Curufta FeO mevcut değildir, çünkü redüklenmemiş FeO ya haznede kok katmanı ile temas edince ya da kohezif zondan süzülürken tamamen indirgenir [9].

Curufun akması için gerekli olan en düşük hazne sıcaklığına kritik hazne sıcaklığı denir ve 1500-1550 °C arasındadır [9].

Bu bölgedeki diğer reaksiyonlar:

1. Kireçtaşının endotermik yakılması $CaCO_3 = CaO + CO_2$ (2.27)

2. FeO'nun direkt endotermik indirgenmesi $FeO + C = Fe + CO$ (2.28)

3. SiO_2'nin direkt endotermik indirgenmesi $SiO_2 + 2C(k) = Si + 2CO$ (2.29)

4. MnO'nun direkt endotermik indirgenmesi $MnO + C = Mn + CO$ (2.30)

5. P_2O_5'in direkt endotermik indirgenmesi $P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO$ (2.31)

6. Kükürdün endotermik ayrılışı $FeS + CaO + C = CaS + Fe + CO$ (2.32)

7. Karbonun endotermik yanması $C + O_2(hava) = CO_2N_2$ (2.33)

8. CO_2'nin endotermik indirgenmesi $CO_2 + C = 2CO$ (>1000 °C) (2.34)

9. Havadaki nemin endotermik indirgenmesi $C + H_2O = CO + H_2$ (>1000 °C) (2.35)

Al, Mg ve Ca oksitlerini indirgemek son derece zor olduğundan dolayı bunların oksit olarak curufa geçme ihtimelleri çok fazladır. Pb, Cu, P oksitleri kolaylıkla indirgenebilir ve metal fazına geçerler, fakat bunlar çelik üretim prosesi açısından zararlıdır. Si, Mn, Ti oksitlerinin indirgenmesi ne kolay ne de zordur. Bu yüzden bunlar hem curufa hem de metale geçerler [10].

d. Elementlerin Dağılımı [10]:

1. Mangan:

Mangan istenmeyen element değildir. Çelik üretim prosesi açısından problem yaratmaz. Sıcak maden içerisindeki Mn miktarı sıcaklıkla birlikte artar [10].

$$MnO(s) + C(s) = Mn(1) + CO(g) \quad (2.30)$$

$$MnO(s) + C(s) = Mn(\%) + CO(g) \quad (2.36)$$

2. Silisyum:

Pik demirin en önemli elementlerinden biridir. Çelik yapımında empüriteler oksitlendiklerinden dolayı; silisyum da silisyum okside oksitlenir ve bu reaksiyon sonucunda ısı açığa çıkar. Diğer taraftan SiO_2 asidik olduğundan dolayı, CaO/SiO_2>2:5 oranını sağlayabilmek için daha fazla SiO_2 için, daha fazla CaO eklemek zorunda kalınır. Bu oranı kontrol edebilmek için öncelikle sıcak metalin silisyum miktarı kontrol edilmelidir [10].

$$(SiO) + C = Si + CO(g) \quad (2.37)$$

$$SiO_2(k) + 2C(k) = Si + 2CO(g) \quad (2.29)$$

3. Karbon

Demirin ergimiş metalle birlikte curuf katmanı içinden geçerken tamamen karbona doymuş olma ihtimali fazladır. Kok kolonu curuf içinden geçerek fırının tabanına kadar uzanır. Karbon, demir doygunluğunu sağlamak amacıyla burada da demirle reaksiyona girmeye devam eder. Karbon curufta çözünmez. Sıcaklık arttıkça metaldeki karbon miktarı da artar [10].

4. Kükürt

Çelikte, Fe-O-S birbirleriyle temas halinde geldiklerinde, düşük erime sıcaklığına sahip olan demir-oksit-sülfürler (sülfürler) oluşur. Bu değişken kompozisyona sahip, değişken bir fazdır. Bu sülfürler haddeleme sıcaklığında tane sınırlarında erirler ve haddelenen malzemenin kırılmasına neden olurlar. İngotun haddeleme işlemi sırasında kırılmasına "hot shortness (kızıl kırılganlık)" denir. Bu durumu engellemenin ilk basamağı yüksek fırın prosesinde başlar. Sülfür kapasitesi şu şekilde belirlenir [10]:

$$LogCs = -5.57 + 1.39(R) \quad (2.38)$$

$$R = \frac{N_{CaO} + (N_{MgO} / 2)}{N_{SiO_2} + (N_{Al_2O_3} / 3)} \quad (2.39)$$

N= Mol fraksiyonu

5. Gang Bileşiklerinin Etkileri

Gang bileşikleri; silikatlar n.FeO.SiO_2, aluminatlar, kromatlar, hidratlar $Fe(OH)_n$, karbonatlar $FeCO_3$'dan oluşur [10].

Bunların parçalanmaları ısı alan reaksiyonlar sonucunda oluşur. Bu yüzden ekstra ısıya ve koka ihtiyaç duyulur. Hacim değişiminden dolayı şarj malzemeleri parçacıklarında çatlaklar oluşur. Yani gang bileşiklerinin geçirgenliği düşer. Kireçtaşının parçalanması: Doğada CaO saf olarak bulunmaz, $CaCO_3$ olarak bulunur ve parçalanma reaksiyonu sonucunda CaO oluşur [10]:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad \Delta H>0 \quad (2.27)$$

CO_2 dışarı atılır ve CaO curufa geçer bu reaksiyon 900 °C'de oluşur. Reaksiyon endotermik olduğundan dolayı ısıya gerek vardır. Kok tüketiminin artmasına neden olur. Bundan dolayı $CaCO_3$ kalsinasyonu fırının dışında yapılmalıdır [10].

6. Problem Elementler

Bunlar; alkaliler (K, Na) ve Zn, As, Pb, Ti gibi fırın içine şarj yoluyla girip problem çıkaran elementlerdir. Alkaliler, SiO_2 ile birleşerek K_2SiO_2, Na_2SiO_3 gibi bazik oksitler oluştururlar. Bunlar çok stabil oksitlerdir, indirgenmeleri zordur [10].

$$(K_2O) + C = 2K(g) + CO(g) \quad (2.40)$$

$$2K(g) + 4CO(g) + N_2(s) = 2KCN + 2CO_2(g) \quad (2.41)$$

$$4K(g) + CO_2(g) = 2K_2O(k) + C(k) \quad (2.42)$$

$$2K(g) + 2CO_2(s) = K_2CO_3(k) + CO(s) \quad (2.43)$$

Eğer sıcaklık; T<610 °C ise katı KCN

Eğer sıcaklık T>610 °C ise sıvı KCN oluşur.

KCN, K_2CO_3, K_2O çok küçük boyutlardadır. Bu küçük parçacıkların bir kısmı refraktere yapışır, bir kısmı da gazla dışarı atılır. Eğer bu bileşikler refrakterin üzerinde kalırsa, sıvı KCN refrakterin içine girerek tahrip olmasına neden olur. Cevher ve kokun üzerine yapışarak ve bunları da duvara yapıştırarak Skaffold oluşmasına da neden olur. En büyük problem burada yaşanır [10].

e. Orta Bölgedeki Reaksiyonlar

Bu bölge üst bölgenin altından (stok seviyesinden 4-6 metre aşağı) tüyer seviyesinin 3-5 metre üstüne kadardır. Bu bölgenin sıcaklık aralığı 800-1000 °C'tır. Gaz ve katı sıcaklıklarının hemen hemen eşit olduğu orta bölgeye izotermal veya termal rezerv bölgesi denir. Çoğu indirekt reaksiyonlar bu bölgede olduğundan indirekt indirgenme bölgesi de denir. İyi çalışan bir fırında bu alan fırın hacminin % 50-60'ını kapsar. Reaksiyon (2.21)-(2.23)'de gösterildiği gibi demir oksitlerin indirgenmesi bu bölgede olur. Bu bölgenin genişliği çok önemlidir. Çünkü vüstit mümkün olduğu kadar fazla indirekt reaksiyon yöntemi ile elde edilmelidir. Bu bölgenin başlangıcı endotermik reaksiyonların başladığı, ısı tranfer etkisine ve homojen gaz dağılımına bağlıdır [9].

Modern yüksek fırınlarda çeşitli seviyelerde probların yerleştirilmesiyle ve alınan gaz numunelerinin değerlendirilmesiyle orta bölgede mevcut kimyasal bakımdan aktif olmayan bir zonun varlığı ortaya çıkarılmıştır. Bu zonda gaz kompozisyonu çok az değişmektedir, cevher ile gaz arasında çok az oksijen değişimi olmaktadır buna göre Fe-FeO dengesini gösterecek CO/CO_2 oranı 2.3'tür [9].

Bu bölgede meydana gelen bir diğer reaksiyon su-gaz değişim reaksiyonu olarak bilinir.

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \tag{2.44}$$

Bu reaksiyon CO'dan daha aktif indirgeyici olan hidrojeni üretir. Nem demir oksitlerin hidrojen ile indirgenmesi ile oluşur. Hidrojen rutubetli havadan, buhar ve/veya hidrokarbonlar kullanıldığı zaman oluşur [9].

f. Üst Bölgedeki Reaksiyonlar

Fırının üst bölgesinde, diğer bir deyişle ön ısıtma veya hazırlama bölgesinde orta bölgeden yükselen gazın sıcaklığı süratli bir şekilde 800-1000 °C'den 100-250 °C'ye düşer. Katıların sıcaklığı ise çevre sıcaklığından dolayı 800 °C'ye kadar yükselir [9].

Bu bölgede meydana gelen önemli reaksiyonlar şunlardır:

1. Karbonatların (kalsiyum hariç) parçalanmaları,

2. Burden'in nem ve hidratının buharlaştırılması

3. Karbon bozunması, $2CO = CO_2 + C$ (2.45)

4. Hematit ve manyetitin kısmi yada bütünüyle oksitlerine indirgenmesi.

Burden'in tepeden tüyer seviyesine inmesi 6-8 saat sürer. Her üç bölgede şarjların ne kadar süre kaldıkları tam olarak bilinemez. Gaz ise fırında 1 veya 10 saniye gibi süre kalır [9].

2.4. Yüksek Fırın Ürünleri

Yüksek fırına şarj edilen cevher, kok ve kireçtaşına karşılık fırından pik demir, curuf ve gaz elde edilir [2].

1. Pik Demir:

Çelik üretimi için en önemli hammadde olduğu gibi dökümhanelerde de çeşitli dökme demirlerin üretiminde kullanılır [2].

Yüksek fırından elde edilen ve % 90'dan fazla demir içeren demir-karbon alaşımına "Pik Demir" denir. Pik demirleri genel olarak % 3-4.5 C ile beraber % 0.2'den % 3.5'e kadar Si ve değişik miktarlarda Mn, P, ve S içerirler. Bu alaşımlar yüksek karbon içeriğinden dolayı dövülmez ve kaynaklanamaz. Erime noktaları 1150 °C ile 1250 °C arasındadır. % 4.3 C içeren bir pik demir 1130 °C'de tamamen ergir [2].

Yüksek fırında hazırlanan muhtelif pik demirleri başlıca iki grupta toplanabilir:

a. Çelik Pikleri: Yüksek fırından çıkan ve çelik üretiminde kullanılacak pik demir doğrudan çelikhaneye gönderilir ve sıvı halde kullanılır. Buna "sıcak metal" denir. Çelik pikleri çelik üretim yöntemlerine uygun olarak muhtelif bileşimlerde üretilirler. Tablo 2.1'de muhtelif çelik pikleri bileşimleri verilmektedir. Bu bileşimlerde görülen Mn, Si, S ve P yüksek fırın işletme şartlarına göre değişik oranlarda pik demire geçer [2].

Tablo 2.1 Pik demir cinsleri [2].

	BİLEŞİM				
Cinsi	% C	% Si	% Mn	% S	% P
Çelik Pikleri					
Bazik Pik	3.5-4.40	maks. 1.50	1.00-2.00	maks. 0.50	maks. 0.40
Asidik Pik	4.15-4.40	0.70-1.50	0.50-2.50	maks. 0.045	maks. 0.05
BOF Piki	maks. 4.5	0.90-1.30	1.30-1.80	maks. 0.05	maks. 0.15
Döküm Pikleri					
H_1 (DökümHematit Piki)	maks. 4.5	2.30-3.00	1.70-2.00	maks. 0.05	maks. 0.15
H_2 (DökümHematit Piki)	maks. 4.5	1.70-2.30	1.20-1.70	maks. 0.05	maks. 0.15
Temper Döküm	3.0-4.50	0.75-3.50	0.50-1.25	maks. 0.05	0.10-0.30

Pik demire geçen Mn miktarı şarj edilen cevherdeki Mn miktarına bağlıdır. Genel olarak Mn'ın % 65-75'i pik demirin bileşimine girer. Geri kalan redüklenmeyen Mn ise curufa geçer [2].

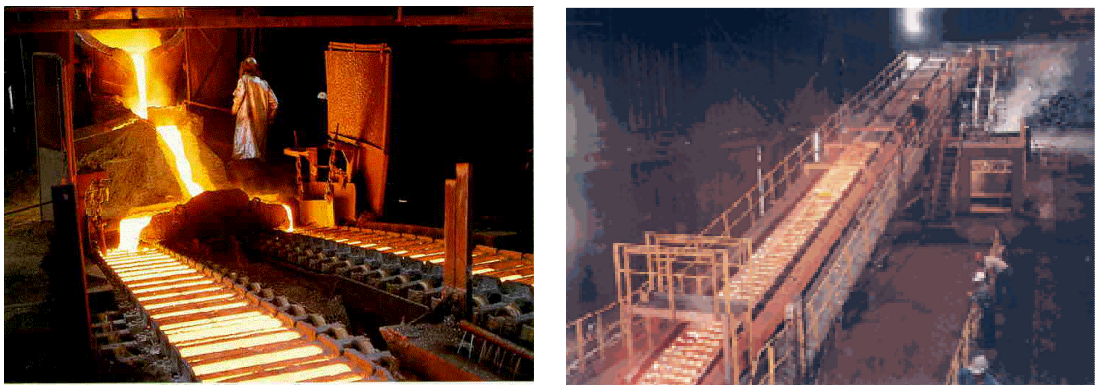
Cevher, kok ve flaksta bulunan SiO_2'nin büyük bir kısmı curufa geçer. SiO_2'nin redüklenmesi yüksek sıcaklığa ve kuvvetli redükleyici şartlara bağlıdır. Bu bakımdan sıcak metali Si içeriği sıcak metalin sıcaklığı ile orantılıdır [2].

Özellikle kok ve cevherde bulunan kükürt, demir ile birleşerek FeS ve kalsiyumla birleşerek CaS yapar. FeS sıcak metale ve CaS curufa geçer. Düşük kükürtlü pik demir üretmek için sıcak metal sıcaklığını ve curufun baziklik derecesini arttırmak gerekir. Bu durumda, kükürdün çoğu CaS haline geçer. Çelik üretiminde kükürdün giderilmesi güç olduğundan düşük kükürtlü pik demir üretimi çok önemlidir [2].

Şarjda bulunan fosforun hepsi redüklenerek sıcak metale geçer. Bu bakımdan düşük fosforlu cevher kullanmak gerekir [2].

b. Döküm Pikleri: Döküm pikleri dökme demir üretiminde kullanılır. Yüksek fırından alınan sıvı döküm piki küçük kalıplara dökülür ve dökümhanelere gönderilir. Dökme demir, muhtelif döküm piklerinin ve hurdaların karıştırılıp beraberce tekrar eritilmesiyle elde edilir. Bu eritme işlemi için en fazla "kupol ocağı" kullanılır [2].

Dökme demir üretimi gibi muhtelif amaçlar için pik demir katı halde istendiğinde küçük kalıplara dökülür. Sıvı pik demirin döküldüğü kalıplar sonsuz bir zincir üzerine bağlanmıştır. Kalıpları taşıyan zincir ilerledikçe katılaşma devem eder ve katılaşan pik blokları sistemin sonundan bir vagona aktarılır ve boşalan kalıplar zincirin altından geri döner. Pik demirin kalıplara yapışmaması için kalıpların içine kireç püskürtülür. Bu tesise "pik makinası" denir [2]. Şekil 2.5'de pik makinası gösterilmektedir [11].



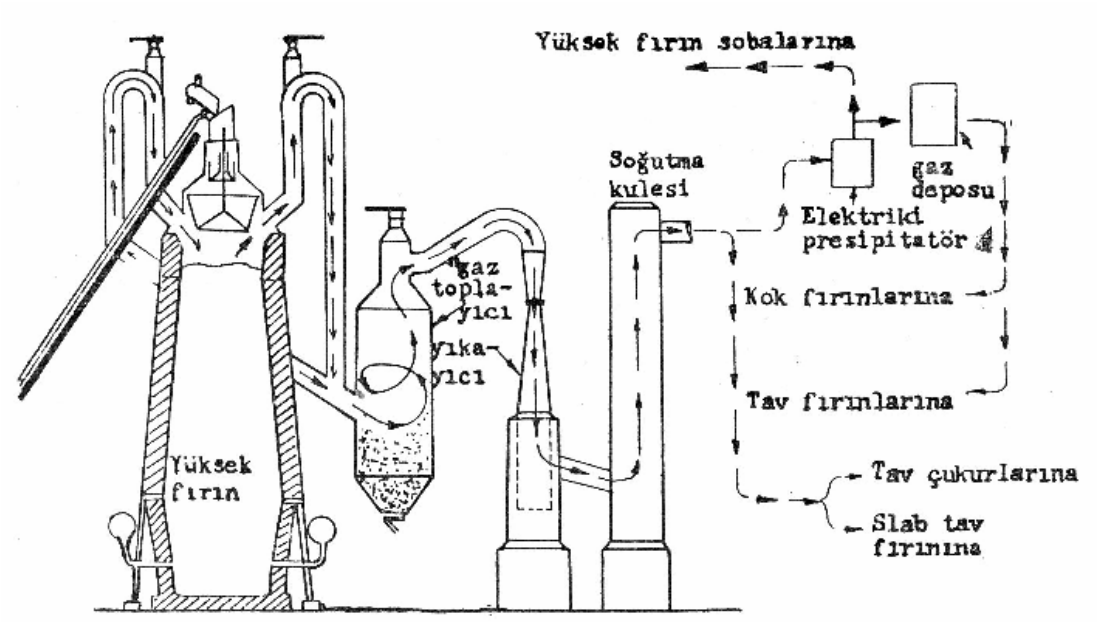
Şekil 2.5. Shenango Furnace Company (U.S.A.)'da 1996 yılında ve Mansbach Metal Company (U.S.A.)'da 1994 yılında kurulan pik makinaları [11].

2. Yüksek Fırın Gazı: Gazlar yüksek fırında erime bölgesini terkederken, yalnız N_2 ve CO ile su buharının ayrışmasından meydana gelen az bir miktar H_2 içerir. Bu gazlar yukarı çıkıp şarj arasından geçerken demir oksitlerin redüklenmesinden ötürü CO'in bir kısmı CO_2'e oksitlenir ve kireçtaşının ayrışmasından bir miktar CO_2'de bu gazlara ilave olur. Böylece yüksek fırını terk eden gazlar ortalama % 13-16 CO_2, % 22-27 CO, % 3-5 H_2 ve % 56-57 N_2 içerir [2].

Demir oksitlerin tam olarak redüklenmesi için ortamda bir CO fazlası olması gerekir, bu sebepten ötürü fırından çıkan gazlarda çok miktarda CO bulunur. Bu durum fırın operatörü bakımından bir ısı kaybı olmakla beraber demir oksitlerin tam redüklenmesini sağlamak için gereklidir. Yüksek fırının iyi çalışması halinde CO/CO_2 oranı 1.5-1.7 arasında bulunur [2].

Yüksek fırın aynı zamanda çok miktarda gaz üretir. 1000 tonluk bir fırın günde ısı değeri takriben 900 cal/m^3 olan 4 milyon metreküp gaz üretir ve bu gaz içerisinde 40-50 ton kadar toz taşır. Yüksek fırın gazının kalorifik değeri şarj edilen kokun kalorifik değerinin takriben % 40-45'i kadardır. Değerli bir yakıt olan bu gazın kullanılabilmesi için önce içinde bulunan tozdan temizlenmesi gerekir [2].

Şekil 2.6'da yüksek fırın gazının temizlenmesinde kullanılan tesisler gösterilmektedir. Yüksek fırını terk eden gazlar bir boru vasıtasıyla üst kısımdan toz toplayıcıya verilir. Burada gazın hızı ve dolayısıyla toz taşıma kabiliyeti azalır ve gaz içindeki tozun büyük bir kısmını bırakır. Kullanılan cevher cinsine ve gazın hacmine bağlı olarak toz toplayıcının verimi takriben % 65-75 arasındadır [2].



Şekil 2.6. Yüksek fırın gaz temizleme tesisleri [2].

Yüksek fırın gazındaki toz parçacıklarının boyutu 2 mm'den birkaç mikrona kadar değişir. 20 mesh'ten küçük olan parçacıklar toz toplayıcıda çökelmeyip gaz ile beraber sürüklenir. Toz toplayıcıdan çıkan gaz yıkayıcıya gelir. Burada gaz akımına su püskürtülerek içindeki parçacıklar ıslatılır, ıslanan parçacıklar ağırlaşır ve su ile sürüklenir. Yıkayıcıda gazın içindeki tozun % 90-95'i giderilir. Gaz buradan soğutma kulesine geçer ve üzerine su püskürtülerek sıcaklığı azaltılır. Soğuyan gaz bundan sonra rutubetinin giderilmesi için rutubet alıcı cihaz verilir [2].

Temizlenmiş gazın 1/4'ü yüksek fırına üflenen havayı ısıtan sobaları ısıtmada ve geri

kalanı kok fırınlarında, ingot ve tav çukurlarında ve tav fırınlarında kullanılır. Elde edilen toz ise briket yapılarak veya sinterlenerek tekrara yüksek fırına şarj edilir [2].

3. Curuf: Yüksek fırın curufları başlıca kireç, aluminyum oksit ve silikattan ibarettir. Ayrıca az miktarlarda magnezit, mangan oksit, demir oksit ve kalsiyum sülfür içerir. Curufların kimyasal bileşimleri ortalama % 30-35 SiO_2, % 35-45 CaO, % 10-15 Al_2O_3, % 2-10 MgO, % 0.1-1.2 Mn, % 0.2-0.4 Fe, % 1.0-2.0 S şeklindedir [2].

Bu sınırlar içinde olan curuflar 1300-1400 °C civarında ergir. İyi bir curuf mümkün olduğu kadar düşük ısıda erimeli ve demir damlalarının curuf tabakası içinden süzülebilmesi için yeterli derecede akışkan olmalıdır. Her iki özellik uygun bir kimyasal bileşimle sağlanır [2].

Genel olarak yüksek fırından her dökümde iki defa, yaklaşık 3 saatte bir, curuf alınır ve 1 ton sıcak metale karşılık 0.2-0.4 ton curuf elde edilir [2].

3. ÇELİK ÜRETİMİ

Çeliğin geniş kullanım sahası büyük tonajlarda üretimini gerektirir. Bu bakımdan çelik üretim yöntemleri üretim metalurjisinde en önemli yeri kapsamaktadır. Çelik üretiminde kullanılan bir çok farklı yöntem ve her yönteminde değişik şekilleri vardır. Bununla beraber değişik yöntemlerde faydalanılan temel prensipler aynıdır. Pik demir normal olarak % 4 karbon içermesine karşılık çelikler en fazla % 1.70'e kadar karbon içerir ve % 0.80 karbonlu bir çelik üretmek için karbonun giderilmesi gerekir. Mangan, silisyum, fosfor ve kükürt içinde aynı durum söz konusudur; bu elemanlarda pik demir içinde çelikte müsaade edilebilecek miktardan daha fazla miktarda bulunur. Bunun için çelik üretimi esas olarak bir arındırma işlemidir [2].

Bütün çelik üretim yöntemleri, kullanılan pik demirin bileşimine ve elde etmek istenilen çeliğin özelliklerine göre "asidik yöntem" ve "bazik yöntem" olmak üzere iki büyük sınıfa ayrılır. Asidik veya bazik yöntemle, karbon, mangan ve silisyum oldukça kolay giderilir. Pik demirde P ve S yüzdeleri düşük, buna karşılık Si nispeten yüksek olduğu takdirde asidik yöntem tercih edilir. Fosfor ve kükürt ise yalnız bazik yöntemle giderilebilir. Bazik yöntemde fırına ilave edilen kireç ile bazik bir curuf yapılır. Arıtma işlemi esnasında bu curuf fosfor ve kükürt ile bileşikler oluşturarak bunları içine alır. Yapılan curufların kimyasal karakterine göre fırınların uygun kimyasal bileşimde refrakterlerle astarlanması gerekir. Bazik yöntemle çalışıldığında fırın veya ocak bazik refrakterlerle astarlanır. Aksi takdirde, curuf astarla birleşerek astarın çabuk aşınmasına sebep olur [2].

Bütün çelik üretim yöntemlerinde pik demiri çeliğe dönüştürmede oksitleme prensibi kullanılır. Herhangi bir vasıta ile sıcak metale verilen havanın oksijeni veya özel olarak hazırlanmış saf oksijen C, Mn, P gibi istenmeyen elementlerle (S hariç) birleşir ve bu arada bir miktarda Fe oksitlenir. Kükürt ise yeterli derecede bazik bir curuf ile yüksek sıcaklıkta giderilebilir. Meydana gelen oksitlerden gaz halinde olanlar banyodan uzaklaşır ve bacaya gider, sıvı halde olanlar ise ilave edilen katkı maddeleri ile birleşerek curuf oluşturur. Pik demirin temizlenmesi ilerledikçe

banyonun erime noktası da yükselir. Tasfiye sonunda çeliğin içinde kalan demir oksitin redüklenmesi gerekir. Bu amaçla, ergimiş çeliğe aluminyum, ferrosilisyum gibi dezoksidasyon maddeleri ilave edilir. Dezoksidasyon maddelerinin ilavesi genellikle çelik potaya alınırken ve kısmen de kalıplara dökülürken yapılır [2].

3.1. Bessemer Yöntemi

Bessemer yöntemi, yaklaşık olarak aynı yıllarda İngiliz Henry Bessemer ve Amerikalı William Kelly tarafından bulunmuştur. Henry Bessemer 1850-1855 yılları arasında sıvı pik demir üzerine hava üfleyerek çelik elde etmeye çalışmış ve 1855 yılında armut şeklinde bir konvertör kurarak alttan hava üflemek suretiyle çelik üretimi patentini almıştır. Amerikalı William Kelly de uzun çalışmaları neticesinde 1856 yılında Bessemer'in patentine benzeyen bir patent almıştır [2].

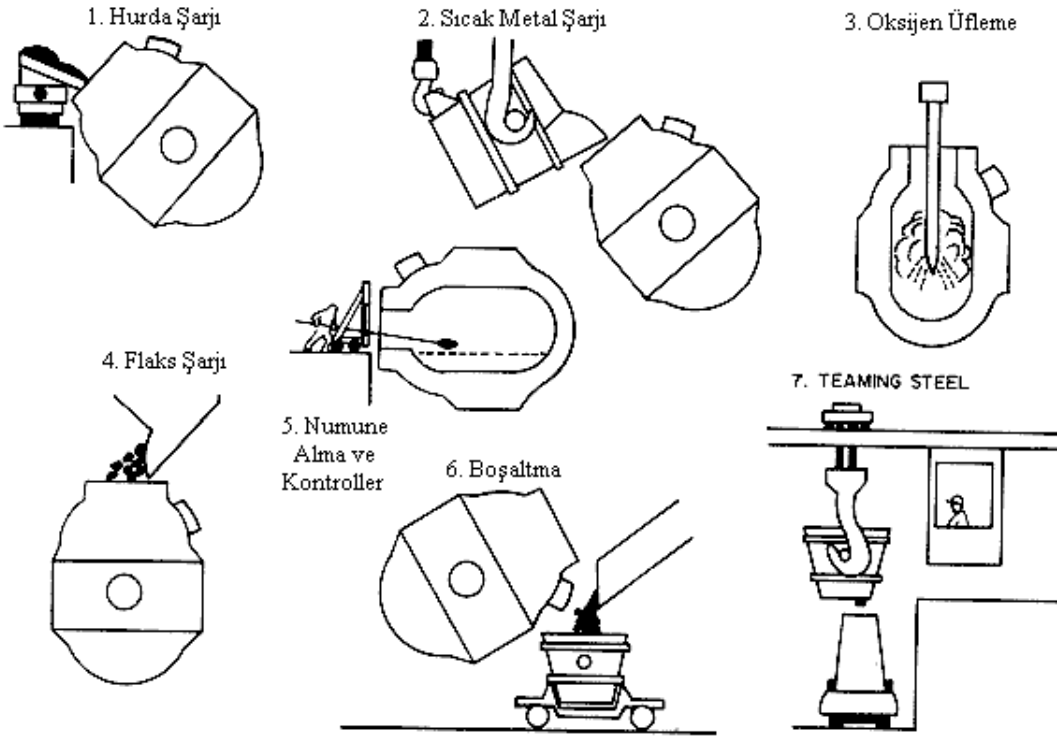
Bu yöntem en büyük keşiflerden biri olarak kabul edilmektedir. Bessemer yöntemi, yüksek karbonlu pik demirden düşük maliyetle düşük karbonlu demir esaslı alaşımların üretimini sağlayan ilk yöntemdir. Keşfi sanayi ve medeniyette bir dönüm noktası olmuş ve hakiki çelik devri Bessemer yönteminin keşfi ile başlamıştır [2].

Bessemer konvertörü üstü kesik koni biçiminde silindirik bir kap olup içi refrakter malzeme ile astarlanmıştır ve genel olarak 10-25 ton ergimiş metal alacak büyüklüktedir [2]. Şekil 3.1'de bir Bessemer konvertörü görülmektedir [12]. Konvertörün tabanında metal banyosuna basınçlı hava üflemek için delikler (tüyerler) vardır, tabanın altında ise hava kutusu bulunur. 1.5-2.0 kg/mm^2 bir basınç altında üflenen hava bu kutudan tüyerlere taksim olur. Konvertör yatay bir eksen etrafında 180° kadar dönebilecek şekilde iki yatak üzerine oturtulmuştur. Bu yataklardan birine bağlanmış otomatik bir vana vasıtasıyla basınçlı havanın fırına verilmesi sağlanır. Konvertör yatay durumda iken hava otomatik olarak kesilir, tekrar dikey konuma geldiğinde hava derhal açılır. Asidik Bessemer konvertörleri kuvarsit (SiO_2) veya bundan yapılan tuğlalar ile astarlanır. Konvertörün taban kısmı daha çabuk aşındığından genel olarak ayrı yapılır ve havanın girdiği kısım parça parça çıkarılarak tamir edilebilir veya taban tamamen değiştirilebilir. Bazik konvertörler yanmış dolomit veya magnezit ile astarlanır. Bunlara "Thomas konvertörü" denir [2].

Şekil 3.1. Workington Iron and Steel Company'de 1872 yılına kadar kullanılan Bessemer konvertörü [12].

Yüksek fırından veya karıştırıcıdan alınan sıcak metal pota ile konvertörün ağzından boşaltılır. Yüksek fırından alınan fazla miktardaki sıcak metali konvertörde kullanmak üzere sıcak olarak muhafaza etmek için yapılmış içi refrakter astarlı büyük silindirik tanklara "karıştırıcı" denir. Genel olarak sıcaklığı kontrol etmek için konvertöre bir miktar hurda ilave edilir. Ayrıca başka bir ilave yapılmaz. Asidik Bessemer yöntemiyle çelik üretiminde fosfor ve kükürt giderilemediğinden, % 4.0 C, % 1.0-1.75 Si, maks. % 0.70 Mn, maks. % 0.10 P, maks. % 0.05 S bileşim sınırlarındaki düşük fosfor, düşük kükürt içeren pik demir kullanılır [2].

Konvertör eğilerek sıcak metal şarj edildikten sonra hava açılır ve konvertör dikey duruma getirilir [2]. Şekil 3.2'de Bessemer yönteminin akış diyagramı gösterilmektedir [13].



Şekil 3.2. Bessemer yöntemine ait akış diyagramı [13].

İzabenin ilk kademesinde; fırının ağzında hiç alev gözükmez. Bu sürede ergimiş pik demir ile temas eden soğuk hava, demiri FeO şeklinde oksitler ve FeO'da banyo içinde dağılarak süratle silisyum ve manganı oksitler [2].

$$2Fe + O_2 \rightarrow 2FeO \tag{3.1}$$

$$2FeO + Si \rightarrow 2Fe + SiO_2 \tag{3.2}$$

$$FeO + Mn \rightarrow Fe + MnO \tag{3.3}$$

Bu reaksiyonlar ısı verici olduklarından banyonun sıcaklığını oldukça yükseltir. SiO_2, MnO ve bir miktar FeO birleşerek curufu meydana getirir [2].

İzabenin ikinci kademesinde; mangan ve silisyumun büyük bir kısmı oksitlendikten sonra karbon yanmaya başlar [2].

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO \tag{3.4}$$

CO konvertörün ağzına geldiğinde yanarak CO_2 meydana getirir ve uzun bir aleve sebep olur. Bu alev azaldığı zaman konvertör devrilir, hava kesilir ve metal potaya

alınır. Karbonun yanması sırasında meydana gelen ısı banyonun sıcaklığını korumaya yeterlidir [2].

Bütün üfleme süresi 15 dakika kadardır ve bu zaman sonunda bütün karbon, mangan ve silisyum oksitlenerek giderilir. Tasfiye işlemi bu kadar süratli olduğundan istenilen bileşimde çelik üretimi ve uygun bir döküm sıcaklığı için üflemenin uygun bir zamanda kesilmesi gerekir. Üflemenin kesileceği an konvertörün ağzından çıkan alevin görünüşü ile tespit edilir [2].

Üflenen metalde kalan oksijeni gidermek için, içine ferromangan, ferrosilisyum, aluminyum gibi dezoksidasyon maddeleri ilave edilir. Bu ilavenin bir kısmı konvertöre ve geri kalanı da potaya yapılır. Ayrıca çeliğin istenilen yüzdede karbon içermesi için gerekli miktarda karbon ilave edilir. Dezoksidasyon ve karbon ilavesi işlemi tamamlandıktan sonra çelik, ingotlara dökülmeye hazır konuma gelir [2].

Bessemer yöntemi genel olarak düşük karbonlu çeliklerin üretiminde kullanılmaktadır [2].

3.2. Thomas (Bazik Bessemer) Yöntemi

Pik demir yüksek fosfor içerdiği takdirde, bazik Bessemer konvertörü kullanılır. Asidik Bessemer konvertörlerinin kuvarsit (SiO_2) ile astarlanmasına karşılık bazik Bessemer (Thomas) konvertörü yanmış dolomit veya magnezit ile astarlanır. Thomas yönteminde izabe sırasında çok bazik bir curuf yapılır; bu curuf fosfor oksidi bileşimine alır. Asidik bir curuf ise fosfor oksitle birleşmez. Üfleme sırasında Mn, Si ve C tamamen oksitleninceye kadar P oksitlenmez. Konvertörün ağzında görülen karbon alevi azaldığı zaman kısa bir müddet fosforun yanması için üfleme yapılır [2].

$$4P + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5 \tag{3.5}$$

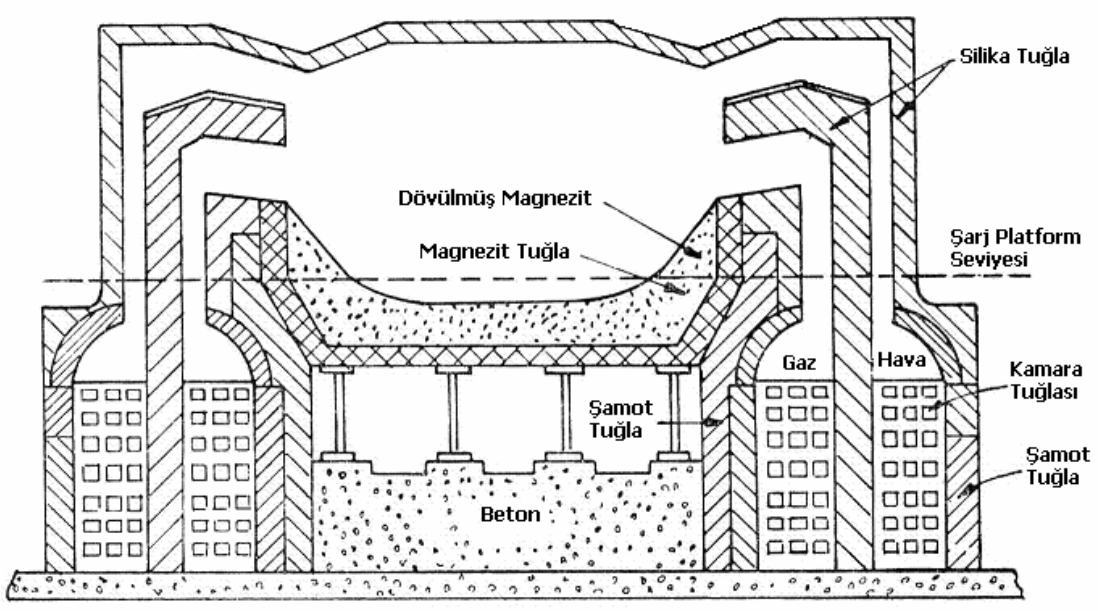
Oluşan fosfor pentaoksit ilave edilen kireç ile birleşerek kalsiyum fosfat halinde curufa geçer. Curufun yeterli derecede bazik olması için şarj edilen pik demirin % 15-20'si kadar kireç ilave edilir. Elde edilen curuf su ile soğutulup öğütüldükten sonra gübre olarak kullanılır ve Thomas yönteminin kıymetli bir yan ürününü oluşturur [2].

3.3. Siemens-Martin Yöntemi

Bessemer yönteminin keşfinden hemen sonra William Siemens fırın sıcaklığını arttıran rejeneratif sistemi bulmuş ve 1860-1870 yılları arasında bu sistemi çelik fırınlarına uygulamıştır. Rejeneratif sistemde gaz yakıt ve hava fırında birleşip yanmadan önce içi refrakter tuğlalar ile örtülü kamaralarda ısınmakta ve fırında yanan gazlar bacaya gitmeden önce fırının diğer tarafındaki kamaralardan geçerek bunları ısıtmaktadır. Siemens çelik yapmak için ilgili fırında önceleri çelik hurdaları eritmiştir. Daha sonra pik demir ve demir cevheri kullanarak çelik üretmiştir. Daha sonra Martin adında bir Fransız pik demir ve çelik hurdası kullanmak suretiyle Siemens yöntemini değiştirmiştir. Modern uygulamada çelik hurdası, pik demir ve demir cevheri kullanıldığından bu yönteme "Siemens-Martin Yöntemi" denilmiştir. Siemens-Martin yöntemi fırının ocak kısmının yapıldığı refrakterin cinsine bağlı olarak "asidik" ve "bazik" olmak üzere ikiye ayrılır [2]:

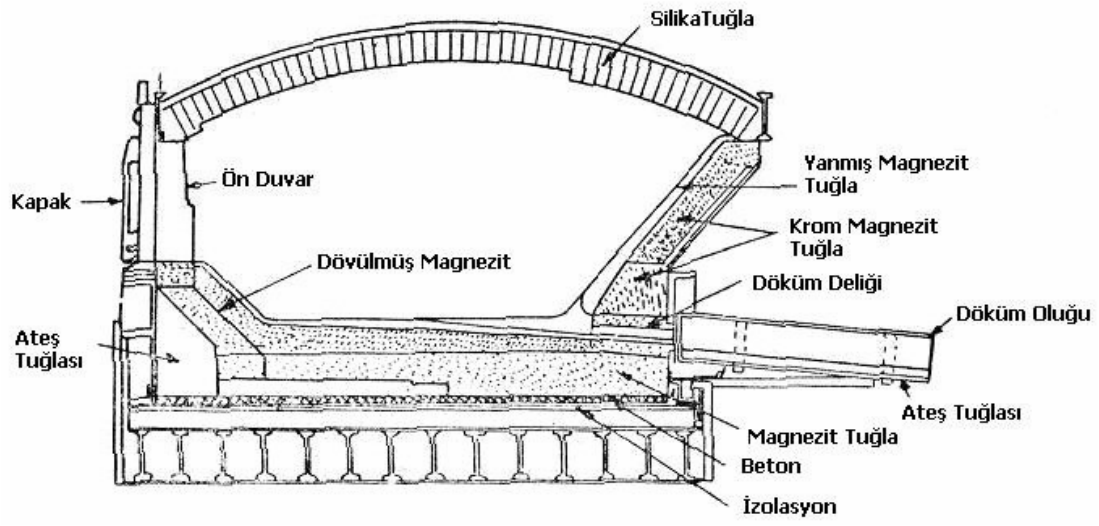
1. Bazik Siemens-Martin Yöntemi: Demir cevherleri ve bundan ötürü pik demir yüksek fosfor içerdiği takdirde bazik Siemens-Martin yöntemi kullanılmaktadır. Fosfor asit yöntemle giderilememektedir. Siemens-Martin yöntemi Bessemer ve BOF'a (Bazik Oksijen Fırını) nazaran çok daha yavaş olmakla beraber, tam istenilen bileşime ve sıcaklığa erişilinceye kadar çeliğin fırında tutulabilmesi bakımından, daha iyi kalite çelik yapılabilmesi imkanı sağlar. Ayrıca izabede istenildiği kadar hurda kullanılabilme imkanı bu yöntemin sağladığı büyük bir avantajdır [2].

Bazik Siemens-Martin fırını esas itibariyle refrakter tuğlalardan örülmüş bir reverber fırınıdır. Fırının dış kısmında, dört bir tarafında çelik konstrüksiyon vardır. Siemens-Martin fırınları 15 tondan 350 ton kapasiteye kadar çeşitli büyüklükte inşa edilmektedir. 100 tonluk bir fırının ocak kısmı yaklaşık olarak 6x24 m ebatında ve 60-75 cm derinliktedir. Şekil 3.3'de bazik bir Siemens-Martin fırını görülmektedir [2].



Şekil 3.3. Bazik Siemens-Martin fırınının boyuna kesiti [2].

Fırının ocak kısmı tabandan itibaren sırasıyla izolasyon tuğlası, magnezit veya krom tuğlası ve dövülmüş magnezitten yapılır. Ayrıca curufla temas eden her yer magnezit veya krom refrakterlerle örülüdür. Fırının tavanı kemer şeklindedir ve genellikle askı sistemine göre magnezit veya silisyum tuğlalardan yapılır. Şekil 3.4'de fırının enine kesitinde bu tuğla dizilişi görülmektedir. Siemens-Martin fırınlarında kullanılan refrakterler erişilen yüksek sıcaklıktan ötürü çok ağır şartlara tabi olmaktadır [2].



Şekil 3.4. Siemens-Martin fırınının enine kesiti [2].

Şarj platformu seviyesinin altında havayı ve gaz yakıtı ısıtan ve kamara denilen rejeneratör bulunur. Bunların içi petek şeklinde refrakter tuğlalarla örülmüştür.

Fırının her iki tarafında iki kamara vardır; bunlardan biri gazı diğeri havayı ısıtmak için kullanılır. Fırının bir tarafındaki kamaralardan verilen gaz ve hava bu kamaralardan geçerek sıcak refrakterlerle temas eder ve 1200 °C'a kadar ısınır. Isınan gaz ve hava fırına geldiğinde birleşerek yanar. Bu yanma neticesinde 1700 °C civarında bir ısı elde edilir. Sıcak yanma gazları banyo yüzeyini yalıyarak diğer taraftaki kamaralardan geçer ve bunları ısıttıktan sonra bacaya gider. Bir müddet sonra hava ve gazın geçtiği kamaralar soğuyup yanma gazlarının geçtiği kamaralar ısınacağından gaz ve hava akımının yönü değiştirilir ve kamaralar böylece sıra ile kullanılır [2].

Fırının ön cephesinde şarj kapıları bulunur. Bu kapıların adedi fırının büyüklüğüne göre değişir, modern fırınlarda genel olarak beş kapı vardır. Hidrolik veya mekanik olarak kaldırılıp indirilebilen bu kapılar ateş tuğlasından örülür ve su ile soğutulur, orta kısımlarında bir gözetleme deliği vardır [2].

Döküm deliği ise fırının arka tarafında bulunur. Bütün soğuk malzeme şarj kutularına konarak bir vinç ile fırına yüklenir. Sıcak metal ise bir yolluk vasıtasıyla potadan fırına aktarılır [2].

Siemens–Martin fırınlarında yakıt olarak doğal gaz, kok gazı, yüksek fırın gazı, suni gaz, pülverize kömür, fuel-oil ve katran kullanılır. Kullanılan gazın mümkün olduğu kadar temiz ve az kükürt içermesi istenir. Siemens–Martin fırınlarında yakıt tüketimi üretilen çeliğin maliyetinin % 4'ü kadardır [2].

Kullanılan hammadde oranlarına göre, tamamen sıcak metal, sıcak metal ve sıvı çelik, çelik hurdası ve sıcak metal (bir miktar katı pik demiri ile), çelik hurdası ve katı pik demir, çelik hurdası olmak üzere 5 tip şarj vardır. Tamamen sıcak metal şarjı nadiren kullanılan bir tiptir. Sıcak metal ve sıvı çelik şarjında % 100 sıcak metal yerine, sıcak metalin bir kısmı Bessemer konvertöründe üflendikten sonra Siemens–Martin fırınında kullanılır. Çelik hurdası ve sıcak metal şarjı en fazla kullanılan şarj tipidir. Ayrıca şarja bir miktar katı pik demir de ilave edilebilir. Kendi yüksek fırını olan ve kendi çeliğini haddeleyen bütün fabrikalar bu şarj tipini kullanmaktadır [2].

a. Elli-elli şarjı: Şarj % 50 sıcak metal, % 50 hurdadan meydana gelir.

b. Fazla sıcak metal şarjı: Şarjda % 55-80 arasında sıcak metal vardır. Hurda az kullanlır. Hurdanın büyük bir kısmı yerine demir cevheri şarj edilir. Bu bakımdan cevherin fiziksel özelliği ve kimyasal bileşimi önemlidir.

Çelik hurdası ve katı pik demiri şarjı yüksek fırın olmayan yerlerde ve hurdanın ucuz olduğu zaman kullanılan bir şarj tipidir.

Pik demir bulunmadığı veya kullanılmayacak kadar pahalı olduğu zaman Siemens–Martin fırını % 100 hurda ile çalıştırılabilir [2].

En çok kullanılan çelik hurdası ve sıcak metal şarjında fırına önce katı maddeler yüklenir ve sıcak metal şarj edilmeden önce yeterli bir süre ısıtılır. Genellikle fırına önce curuf yapıcı olarak kireçtaşı ve bunun üzerinede hurda şarj edilir. Cevher kullanılacağı zaman kireçtaşı üzerine serilir. Bazı hallerde fırının tabanını örtecek şekilde önce hurda ve üzerine de kireçtaşı şarj edilir. Kullanılan kireçtaşı miktarı genel olarak toplam metalik şarjın % 5-6'ı arasında olup toplam şarjdaki silisyum, fosfor, kükürt ve kireçtaşı ve cevherdeki silisyum oksit miktarına bağlıdır. Kireçtaşı yerine yanmış kireç kullanılırsa eşdeğer curuf yapıcı tesiri elde etmek için % 3-4 yanmış kireç kullanmak gerekir [2].

Şarj edilmesi gereken cevher miktarını tespit etmek için Siemens–Martin yönteminde oksijenin bulunabileceği kaynakları gözden geçirmek gerekir. Bu kaynaklar şunlardır [2]:

a. Şarjın ısıtılması sırasında meydana gelen tufal, hurdaların üzerindeki pas,

b. Kireçtaşının ayrışması neticesinde meydana gelen karbondioksit (CO_2),

c. Metalin direkt oksitlenmesine sebep olan fırına verilen sıcak havanın oksijeni,

d. Curuftaki oksitleyici oksitler: FeO, MnO v.s. (CaO, Al_2O_3, MgO oksitleyici değildir. Bunlar kararlı oksitlerdir),

e. Demir cevheri, tufal, sinterlenmiş cevher, briket cevher.

Şarj edilecek cevher miktarı banyo tamamen eridiği anda oksijenin bulunabileceği kaynaklardan gelebilecek oksijen ile banyoda istenen karbon miktarına bağlıdır.

Kullanılan cevher miktarı % 0-25 arasında değişir. Fazla miktarda sıcak metal kullanılırsa fazla cevher kullanılır. Toplam şarjdaki sıcak metal oranı % 45'den fazla olduğu zaman banyoda fazla miktarda karbon bulunacağından şarj tamamen erdikten sonra önemli miktarda cevher ilavesi gerekir. Banyodaki yüksek karbonu yakmak için demir cevheri ilave edileceği zaman banyonun yeterli derecede ısınmış olması önemlidir. Aksi halde, döküm süresi gereğinden fazla uzar [2].

Katı pik demir, hurda şarjından hemen sonra ve hatta hurda kısmen eridikten sonra ilave edilir. Buna karşılık sıvı pik demirin (sıcak metalin) çelik hurdası erimeye başlayıp yeterli derecede oksitlendiği an ilave edilmesi gerekir. Sıcak metal şarjı gecikirse hurda fazlaca oksitlenir ve neticede banyonun karbon yüzdesi düşük olur. Sıcak metal erken şarj edilirse hurda ile temas edince soğur ve buda döküm süresinin uzamasına neden olur [2].

Hurda eridikçe fırının atmosferi hurdayı oksitler. Hurda ne kadar hafif olursa erime sırasında o kadar fazla oksitenir. Şarjdaki demir oksitlerde (tufal, cevher ve hurda üzerindeki pas) banyoyu oksitlenmeye meyleder. Hurda erimeye başlayınca sıcak metal ilave edilir. Şardaki kireç ve demir oksitler ile sıcak metaldeki silisyum, mangan, karbon ve fosfor arasında hızlı reaksiyon başlar. Önce silisyum ve mangan oksitlenir ve curufun bir kısmını oluşturur. Bu elementlerin büyük bir kısmı oksitlendikten sonra karbon yanmaya başlar. En son olarak fosfor oksitlenir. Kükürt ise kalsiyum ile birleşerek CaS halinde curufa geçer. Oksitlenme reaksiyonları sırasıyla şöyledir [2]:

$$Si + 2FeO \rightarrow SiO_2 + 2Fe \qquad \Delta H\text{=-70200 cal} \tag{3.2}$$

$$Mn + FeO \rightarrow MnO + Fe \qquad \Delta H\text{=-26800 cal} \tag{3.3}$$

$$C + FeO \rightarrow CO + Fe \qquad \Delta H\text{=-37600 cal} \tag{3.6}$$

$$2P + 5FeO \rightarrow P_2O_5 + 5Fe \qquad \Delta H\text{=-45600 cal} \tag{3.7}$$

Si, Mn, P'un reaksiyonları kuvvetli ekzotermikdir (ısı veren) ve hurdanın erimesine yardım eder [2].

Karbonun oksitlenmesiyle oluşan CO banyodan çıktıkça metali şiddetli olarak karıştırır. Buna "cevher kaynaması" denir. Cevher kaynaması devam ederken, oksitlenen silisyum, demir ve mangan silisyumlu bir curuf oluşur ve banyonun üstüne çıkar. Bu curuf kireçtaşının ayrışmasından önce oluştuğundan az miktarda CaO içerir. Buna "ham curuf" veya "ilk curuf" denir. Ham curuf oldukça ağdalıdır ve çıkan gaz kabarcıklar ile kalın bir köpük oluşur. Bu curuf istenilen seviyeye geldiğinde fırının ön cephesindeki orta kapıdan bir oluk vasıtasıyla dışarı alınır ve bir vagona boşaltılır. Ham curuf ile fosfor, silisyum (oksit olarak) ve kükürdün (sülfür olarak) önemli kısmı fırından alınır [2].

Banyodaki karbon yüzdesi azaldıkça ve sıcaklık yükseldikçe cevher kaynaması azalır veya karakterini değiştirir. Bu arada kireçtaşının ayrışması hızlanır ve "kireç kaynaması" başlar [2].

$$CaCO_3(k) \Leftrightarrow CaO(k) + CO_2(g) \tag{3.8}$$

Bu reaksiyon yaklaşık olarak 800 °C civarında başlar, fakat endotermik (ısı alan) olduğundan ve kireçtaşı büyük parçalar şeklinde şarj edildiğinden yüksek sıcaklıklarda bile yavaş olarak gelişir. Meydana gelen CO_2 gazı banyoyu şiddetli olarak karıştırır, katı kireç banyonun yüzeyine çıkar. CO_2 gazı çıkışı sırasında banyodaki karbonun bir kısmı CO'e oksitlenir. Yüzeye çıkan kireç parçaları (CaO) yavaş yavaş erir ve daha önce Mn, Si, P ve Fe'in oksitlenmesiyle meydana gelen curufta FeO ve MnO'in yerini alır. Böylece curuf daha bazik bir hale gelir ve bunun neticesinde daha fazla fosfor oksit ve silisyum oksit bağlar. Bu arada kirecin erimesini kolaylaştırmak için genellikle fluspat gibi flaks maddeleri ilave edilir. Kireç kaynaması ayrıca, banyonun sıcaklığının ve kimyasal bileşiminin tabandan yüzeye kadar aynı olmasını sağlar [2].

Kaynama devresi bittiği veya kaynama azaldığı zaman banyo içindeki ametallerin büyük bir kısmı oksitlenmiş olur ve banyonun üzeri bazik bir curuf tabakası ile kaplanır. Bundan sonra işleme devresi veya tasfiye devresi başlar. Tavsiye devresinin amaçları şunlardır [2]:

a. Banyodaki P ve S yüzdesini istenilen maksimum değerin altına düşürmek,

b. Karbonu mümkün olduğu kadar çabuk gidermek,

c. Üretilecek çelik cinsine ve bileşimine uygun banyo sıcaklığı, karbon ve oksijen yüzdesi elde etmek, akışkanlığı ve bileşimi uygun curuf yapmak.

İşleme devresinde banyo curuf tarafından oksitlenir. Metal banyosu ve curuf FeO'in bir kısmı fırını ısıtan gazlar tarfından devamlı olarak oksitlenerek Fe_2O_3 meydana getirir. Fe_2O_3 metal banyosundaki karbon ve diğer elementler tarafından redüklenir ve tekrar FeO meydana gelir. Böylece curuf fırın atmosferinden banyoya oksijen taşıyarak tasfiye reaksiyonlarının ilerlemesini sağlar. Banyodaki karbon miktarı azaldıkça çeliğin erime noktası yükselir. Bu ise banyonun akışkanlığını istenen seviyede tutabilmek için banyoya daha fazla ısı verilmesini gerektirir. bu durumda yakıt ve hava akımının yönü daha sık değiştirilir [2].

Banyonun döküm sırasında karbon yüzdesi son derece önemlidir. Siemens-Martin yöntemi fırından döküm sırasında % 0.02'den % 1.0'a kadar karbon içeren çeliklerin yapımında kullanılmaktadır. En son potaya ilave edilen ferromangan, ferrosilisyum gibi ferro-alaşımlar karbon içerdiğinden karbonun istenilen değerden yüksek çıkmaması için genel olarak banyodaki karbon çelikte arzu edilen karbon yüzdesinin bir miktar altında olacak şekilde oksitlenir [2].

Siemens-Martin fırınlarında şardan döküme kadar geçen zaman fırına, fırının yeni veya eski oluşuna, kullanılan şarjın ve yakıtın karakterine bağlı olarak 10-20 saat arasında değişir [2].

Bazik Siemens-Martin çeliğinin döküm sıcaklığı çeliğin cinsine ve bileşimine bağlı olarak 1600 °C civarındadır. Çelik döküme hazır duruma geldiği zaman, fırın şarj edilemeden önce kil ve dolomitle kapatılan döküm deliği kazılarak açılır ve oksijenle yakılarak büyütülebilir veya patlayıcı bir madde kullanarak kolaylıkla açılabilir. Döküm deliği açıldıktan sonra fırındaki çelik döküm oluğundan bir potaya boşalır. Döküm deliği fırının en dip kısmında bulunduğundan çeliğin büyük bir kısmı curuftan önce fırından akar. Curufun nispeten geç gelmesi potaya kok, alaşım ve deoksidasyon maddeleri ilavesini mümkün kılar. Bu maddelerin curuf ile temas etmesi istenmez, zira bu maddeler curufta bulunan fosfor oksidin bir kısmını redükleyerek fosforun tekrar çeliğe geçmesine sebep olabilir. Ayrıca, bu maddelerin

çelik içinde erime ve çözünmesini geciktirir ve verimi azaltır. Fırındaki bütün çelik potaya dolduktan sonra fırından akmaya devam eden curuf, potanın üst kısmında bulunan bir oluk vasıtasıyla curuf potasına aktarılır [2].

Pota dökümden sonra vinç vasıtasıyla kaldırılır ve çelik, ingot kalıplarına dökülmek üzere ingot döküm alanına getirilir [2].

Çelik ve curuf fırından alındıktan sonra fırının tabanı ve yan duvarları gözden geçirilir ve temizlenir. Tabana bir önceki dökümden kaybolanı karşılamak üzere kalsine dolomit atılır. Döküm deliği kapatılır. Böylece fırın diğer bir şarja hazır duruma geçer [2].

2. Asidik Siemens-Martin Yöntemi: Asidik Siemens-Martin frını yapılış ve işletme bakımından bazik fırına çok benzer, yalnız asidik fırının ocak kısmı silisyum kumu gibi asidik bir refrakterle astarlanır. Ocak kısmının asidik karakterde olması bazik bir curuf yapılmasını önler. Asidik curufta fosfor ve kükürt giderilemediğinden asit yöntemle çelik üretiminde şarjın fosfor ve kükürt yüzdesinin düşük olması gerekir. Bu bakımdan daha yüksek kaliteli hammaddeler kullanılır [2].

Tipik bir asidik Siemens-Martin curufunda % 15 FeO, % 21 MnO, % 53 SiO_2, % 4 CaO ve az miktarlarda Al_2O_3 v.s. bulunur. Curufta FeO ile SiO_2'nin birleşmesinden ötürü asidik bir curuf, içinde eşit miktarda demir oksit bulunan bazik bir curufa nazaran daha az oksitleyicidir. Bunun sonucunda, banyoda bazik yönteme nazaran daha az oksijen bulunur ve dökümün sonunda daha az deoksidasyon maddesi kullanılır. Bu sebepten ötürü asidik yöntemle daha temiz çelik üretildiği kabul edilmektedir [2].

3.4. Bazik Oksijen Fırını (BOF)

Bazik oksijen fırını yönteminin en önemli özelliği, sıvı pikin istenilen bileşim ve sıcaklığa getirilmesinde ilave enerjiye ihtiyaç duyulmamasıdır. Armut biçimli, konvertör olarak adlandırılan fırına dik olarak yukarıdan indirilen ve lans denilen bir boru ile metal banyosuna saf oksijen üflenerek, C, Mn, P, Si gibi elementlerin yakılması ile hem bu elementlerin banyo içindeki yüzdeleri azaltılmakta, hem de gerekenden fazla ısı elde edilerek hurda eritme de sağlanmaktadır. BOF yönteminin

diğer fırınlara göre avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz [14]:

a. Arıtma hızlılığı,

b. Düşük işçilik maliyeti,

c. Az refrakter tüketimi,

d. İşlem sırasında ortaya çıkan duman ve gazların kontrol kolaylığı,

e. Yüksek kalitede ürün eldesi,

f. Tam otomatik olarak çalıştırılabilmesi,

g. Üretim sürekliliği.

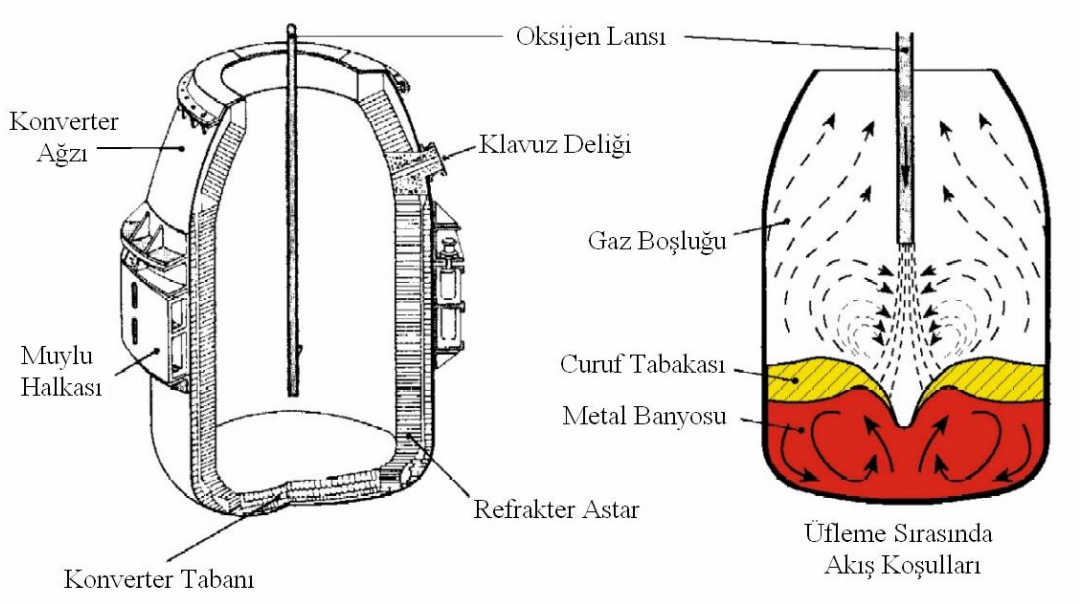
Bu avantajları sağlayan, diğer yöntemlere göre ön plana çıkan unsurlar ise şunlardır:

a. Arıtma işleminde saf oksijen kullanılması,

b. Alltan üfleme veya oksitleyici curuf kullanmak yerine üstten lans ile üfleme yapılması,

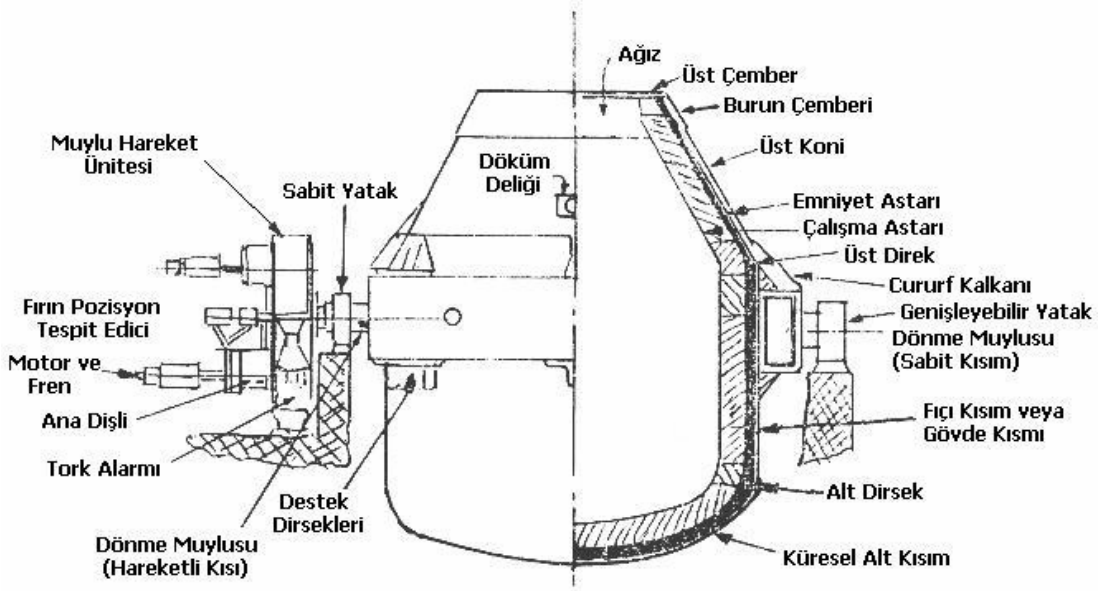
c. Fırın tabanının sabit olması, diğer yöntemlere göre daha az bakım ve onarım gerktirmesi.

Konvertör, Bessemer'in alttan üflemeli ilk biçiminden bugüne kadar bazı değişiklere uğramışsa da temel biçimini korumuştur. Şekil 3.5, BOF konvertörünün şeklini göstermektedir [14].



Şekil 3.5. BOF konvertörü [14].

Modern bir konvertörün kesiti ve kısımları Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Tipik BOF konvertörü kesiti [14].

Genellikle bir konvertör dizaynını etkileyen faktörler şunlardır [14]:

a. Döküm Tonajı: BOF döküm tonajı tüm dizayn parametrelerini etkiler. Döküm tonajının belirlenmesi ise daha çok işletmenin kuruluş aşamasında hedeflediği üretim ile ilgilidir, yani planlamaya bağlıdır. İşletmenin hedeflediği kapasiteye bağlı olarak ya düşük döküm tonajlı bir kaç BOF veya yüksek döküm tonajlı bir veya iki BOF'un planması yapılır. Bundan sonra dizayn parametreleri tonaja bağlı olarak belirlenir.

b. BOF'un Ebatları: Konvertörlerle yıllarca yapılan çalışmalar sonunda, döküm tonajına ve işletme olanaklarına göre bir takım ebatlar ampirik olarak ifade edilmiştir. İstatistiksel değerlendirmelerle elde edilen formüller Tablo 3.1'de ve Tablo 3.2'de verilmektedir. Tablo 3.2'deki formül sembollerinin konvertördeki gösterimi Şekil 3.7'de gösterilmektedir [14].

Tablo 3.1. İşletme parametrelerine göre BOF konvertör ebatları [14].

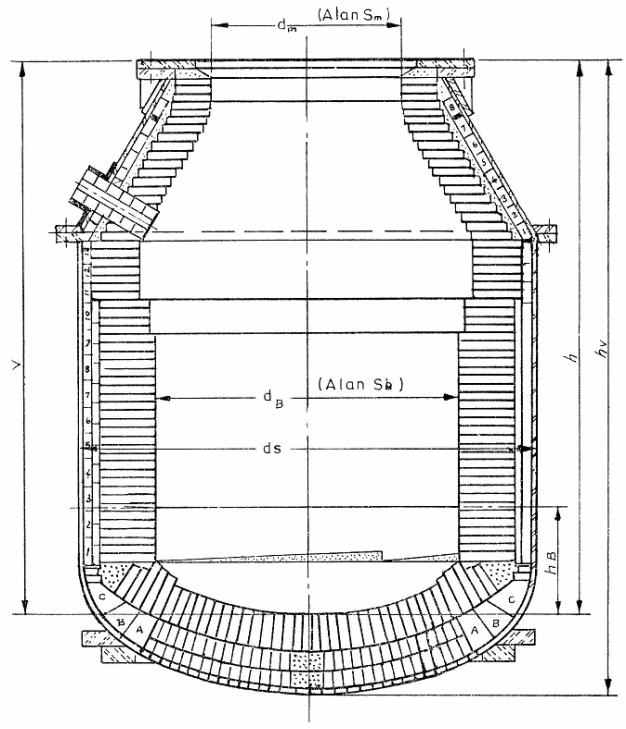
KISIM	SEMBOL	FORMÜL	BİRİM*
Ateşleme için çalışan hacmi	V_{Ws}	$(0.00246\frac{d^2F}{n})0.1$	m^3
Köpürme için çalışma hacmi	V_{Wf}	$(3.26d\sqrt{\frac{F}{n}})0.1$	m^3
Serbest hacim	V	$\left[0.16d^2h\left(2+\frac{h}{d}\right)\right]0.1$	m^3
Üfleme sırasında hurda erime süresi	t_m	$\frac{(F)^{0.6}(n)^{0.4}(S)^{0.333}}{C(d_B)^{2.2}(T)^{0.2}}$	%
Gerekli banyo çapı	d_B	$0.408\left[(F)^{1.5}(n)(T)^{-0.5}\right]^{0.182}$	m
c= Hurda yüzey alanı, $(hacim)^{2/3}$ d=Astarlı durumda iç çap, ft h=Astarlı iç yükseklik, ft n= Lans nozulu delik sayısı F=Oksijen debisi, ft^3/dk S=Hurda miktarı, ton T=Döküm tonajı, t V=Astarlı durumda iç serbest hacim			
* Orjinal kaynakta birim sütunundaki birimler ft olarak verilmiş olup burada m değerine çevrilmiştir.			

Tablo 3.2. Döküm tonajına göre konvertör ebatları [14].

KISIM	SEMBOL	FORMÜL	BİRİM*
Ağız çapı	d_m	$(3.61+0.0265T)0.3048$	m
Gövde çapı	d_s	$(14.47+0.0438T)0.3048$	m
Metal banyosu çapı	d_B	(8.60+0.0437T)0.3048	m
Fırın yüksekliği	h_v	(22.74+0.0402T)0.3048	m
Faydalı yükseklik	h	$(19.69+0.0381T)0.3048$	m
Banyo derinliği	h_B	$(3.025+0.0105T)0.3048$	m
Özgül hacim	V/T	8.077	m^3/ton
Banyo yürü	B_1	(0.6155+0.000818T)10	Ton/m^2
Yükseklik/Gövde çapı	H_v/d_s	$1.53-0.000953T$	-
Faydalı yük/Banyo çapı	h/d_B	$2.11-0.00253T$	-

d_{mu} = Ağız çapı, m
d_B = Banyo çapı, m
d_G = Gövde çapı, a dış, i iç, m
h_B = Metal banyosu yüksekliği, m
h_N = Astarlı iç yükseklik, m
h_G = Dıştan BOF yüksekliği, m
V/T= Özgül hacim, m^3/ton
BB = Banyo ağırlığı, t/m^2

* Orjinal kaynakta birim sütunundaki birimler ft olarak verilmiş olup burada m değerine çevrilmiştir.



Şekil 3.7. BOF konvertör boyut sembolleri [14].

Döküm tonajına bağlı olarak ve işletme olanakları (nozul delik sayısı, hurda tipi, astar kalınlığı v.b.) göz önüne alınarak bu formüller yardımı ile konvertör ebatları saptanabilir [14].

c. Gövde şekli: Armutu andıran konvertörde, konik kısım üstte, silindir kısım ortada, küresel kısım ise alttadır. Konik kısım açısı, fırın yüksekliği, çapı ve astar kalınlığını etkileyeceğinden dikkatlice seçilmelidir. Çok dar açılı ise hurda yüklemede güçlükle karşılaşılır. Açı fazla ise, konik kısım yüksekliği de artacağından, döküm ve numune alma sırasında güçlükler çıkar. Genellikle konik kısım açısı 57-69° arasında ise de, bir çok fırında bu açı 60° ±3 değerindedir.

d. Fırın dönme hızı: Maksimum dönme hızı işletmenin ihtiyacına göre değişir. 1 devir/dakikadan az olabildiği gibi, 2 devir/dakika kadar da olabilir. Hız seçimine bağlı olarak motor, fren ve diğer ekipmanlar belirlenir. Seçilen hız, fırın ivmesinden oluşacak dinamik gerimleri de etkiler.

e. Kendiliğinden doğrulma veya üst ağırlık merkezi: Konvertör ağırlık merkezi dönme ekseni altında ise, dikey durumdan herhangi bir sapmada tekrar eski durumunu alır. Ağırlık merkezinin dönme ekseninin üzerinde olması durumunda ise (refrakter aşınmasından dolayı üst kısma kayabilir) fırın ters pozisyona geçmek isteyecektir. Dönme için gerekli tork, ağırlık merkezi ile dönme ekseni arasındaki uzaklığa bağlıdır. Ağırlık merkezi dönme ekseni üst kısmında olan fırınlarda dönme için daha az kuvvet gerekirken, devrilmesinin önlenebilmesi için iyi bir frenleme sistemine ihtiyaç vardır. Genel olarak tüm konvertörler ağırlık merkezi dönme ekseni alt kısmında olacak şekilde dizayn edilirler.

f. Refrakter profili: Koni, silindir ve küresel kısımlarda kullanılacak refrakter cinsi ve astar kalınlığı konvertörün ağırlık merkezi ve astar aşınmasında önemli yer tutar. Refrakter malzemelerinin ısısal genleşmesi fırın gövdesine yapılan basıncı etkileyeceğinden, astar kalınlığı ve refrakterleri seçerken dikkatli olunmalıdır.

g. Konstrüksiyon malzemesi seçimi: Gövde ve diğer kısımların malzemelerinin seçimi dikkatle yapılmalıdır. Yüksek sıcaklıkta yeterli fiziksel dayanç, çok iyi sürünme direnci, yüksek süneklik ve yorulma sınırı, iyi kaynaklanabilme, şekillenebilme, yeterli tokluk, temin edilebilme kolaylığı ve ekonomiklik, malzeme

seçiminde göz önünde bulundurulması gereken önemli noktalardır [14].

Oksijenle çelik üretim yönteminde kullanılan hammaddeler şu şekilde gruplanabilir:

a. Sıvı Pik Demir: Yüksek fırından alınan sıvı metal torpido veya transfer potası ile çelikhaneye taşınır. Genellikle üstü açık transfer potaları yerine, ısı izolasyonunun daha iyi olduğu torpidolar taşımacılıkta tercih edilir.

Yüksek fırın döküm sıcaklığı 2700-2800 °F kadardır. BOF'a şarj edilene kadar geçen sürede yaklaşık 200 °F'lık sıcaklık kaybına uğrar. BOF'a şarjdan önce sıcaklık ölçümü, sıcak metal şarj potasına torpidolardan sıvı pik boşaldıktan sonra ısıl çift ile yapılır. Sıcak metal bileşimi, şarj pratiğini, curuf yapıcı miktarını ve curuf bileşimini etkileyeceğinden önemlidir. Çeşitli işletmelerde kullanılan sıcak metal bileşimleri Tablo 3.3'de gösterilmektedir [14].

Tablo 3.3. Çeşitli büyüklüklerdeki BOF'larda tipik şarj [14].

Döküm tonajı	Sıcak metal bileşimi				Şarjda % Sıcak Metal	Şarjda soğuk hurda		Curuf yapıcılar (g/ton) ***		
	% Si	% Mn	% S	% P		% Pik	% Çelik	Y. Kireç	D. Kireç	Fluspat
77	1.04	0.89	0.025	0.048	74.5	-	25.5	56246.4	10886.4	7711.2
108	0.94	0.30	0.023	0.079	72.6	-	25.4*	53797	-	5760.7
200	0.79	0.68	0.026	0.080	72.2	-	27.7**	59058.7	-	4399.9
252	0.91	0.86	0.024	0.060	68.5	4.2	27.3	56382.5	13744.1	1769
335	1.16	0.77	0.030	0.080	65.5	2.6	31.2	57062.9	8300.9	4218.5
* Şarjda ayrıca % 2.0 cevher var ** Şarjda ayrıca % 0.1 cevher var ***Orjinal kaynakta curuf yapıcılar lb/ton olarak verilmiş olup burada g/ton olarak verilmiştir.										

Geniş aralıklı sıcak metal bileşimi; % 3.7-4.4 C, % 0.4-2.5 Mn, % 0.3-1.7 Si, % 0.03-0.08 S, maks. % 0.30 P şeklindedir.

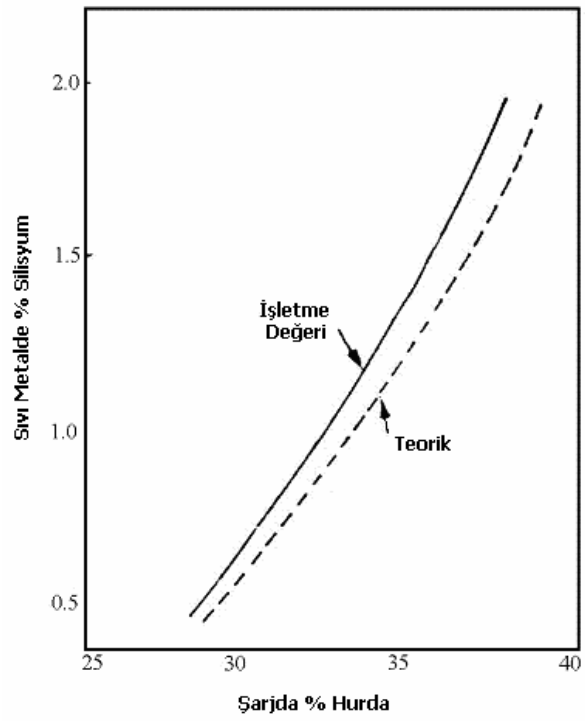
1. Karbon: Yüksek fırın sıcak metalin temel elementi olan karbon, gereken proses ısısının karşılanmasında önemli rol oynar. Sıcak metaldeki miktarı diğer elementler tarafından, özellikle de silisyum tarafından etkilenir. % 1 Si içeren bir sıcak metalde % 4.2-4.6 C bulunur. Karbon ve diğer elementlerin oksitlenme ısıları ve çelik yapım reaksiyonları Tablo 3.4'de gösterilmektedir. Konvertör içinde gaz miktarının % 85-90'ı CO, % 10-15'i ise CO_2 şeklindedir [14].

Tablo 3.4. Önemli çelik yapım reaksiyonları [14].

REAKSİYONLAR	77 °F (25 °C)'de BTU
$Fe_3C + 1/2O_2 = 3Fe + CO$	-4861/1b.C
$Fe_3C + O_2 = 3Fe + CO_2$	-15007/1b.C
$CO + 1/2O_2 = CO_2$	-4348/1b.C
$Fe_3Si + O_2 = 3Fe + SiO_2$	-12677/1b.Si
$Mn + 1/2O_2 = MnO$	-3015/b.Mn
$2P + 5/2O_2 = P_2O_5$	-10365/1b.P
$Fe + 1/2O_2 = FeO$	-2057/1b.Fe
$Fe_2O_3 = 2Fe + 3/2O_2$	+2219/1b.Fe_2O_3
$2CaO + SiO_4 = Ca_2SiO_4$	-485/1b.CaO
$3CaO + SiO_2 = Ca_2SiO_5$	-289/1b.CaO

2. Silisyum: Sıcak metal şarjını, hurda şarjını ve curuf yapıcıların şarj miktarını etkileyen, oksijen ile reaksiyonu sonucu proses için gerekli ısıyı veren ve BOF curufunda asidik kısmın temelini oluşturan elementtir. Curuf miktarı ve bazikliğinin belirlenmesinde çok önemlidir. Sıcak metal % Si'da meydana gelecek değişiklik curuf yapıcı kullanımını etkiler. Yüksek Si değeri yanmış kireç kullanımını arttırır. Curuf hacminin artışı ile birlikte BOF verimliliği de düşer [14].

Sıcak metal % Si'u işletme pratiklerine göre farklılık gösterirse de, genellikle % 0.80-1.0 arasında olması tercih edilir. Uygun % Si'un belirlenmesinde, yüksek fırın ve BOF açısından ekonomik faktörler göz önünde tutulmalıdır. Sıcak metal % Si'a bağlı olarak hurda şarj oranı Şekil 3.8'de verilmektedir. Eğer işletmede sıcak metal üretimi yetersiz ise, yüksek silisyumlu sıcak metal kullanılarak daha fazla hurda ile çelik üretimini arttırmak mümkündür. Bu yöntem özellikle hurdanın bol ve ucuz temin edilebildiği yerlerde önem kazanır.



Şekil 3.8. 250 tonluk bir BOF'ta sıvı metal % silisyumuna bağlı hurda şarj oranı [14].

3. Mangan: Sıcak metalde % 0.25-2.15 oranında bulunan, oksijenle reaksiyonu ısı verici olan bir elementtir. Yüksek manganlı sıcak metal şarj uygulamasında, banyo kalıntı manganı yüksektir. Konvertör metal banyosunda kalıntı manganın yüksek olması, bazı kaliteler için Fe-Mn katkısını gereksiz kılar. Bu ise Fe-Mn'ın deokside edici özelliğinden faydalanılmasını engeller. MnO curuf akışkanlığını artırdığı için yüksek manganlı çalışmada oldukça akışkan bir curuf oluşur. Fluspat, kolemanit gibi curuf akışkanlaştırıcılara gerek duyulmazken, yanmış kirecin bir an önce çözünmesi sağlanır. Fakat, fazla akışkan curufla çalışmada fırın taşmasından dolayı verimde düşme olur. Düşük manganlı sıcak metalle çalışmada ise fırın ateşlemesinde sorun çıkacağı gibi, viskozitesi yüksek curuf oluşur. Metal banyosundan sıçrayan parçacıkların oksijen lansı üzerine yapışması ve bazen lansın devre dışı kalması düşük manganlı çalışmada görülebilen sorunlardır [14].

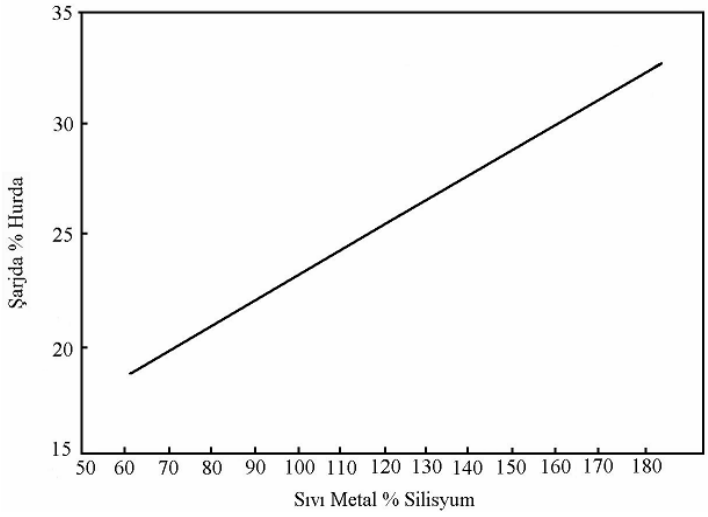
Oksijenle reaksiyonu ısı verici olduğundan, hurdanın bol ve ucuz olduğu yerlerde yüksek mangan değerleriyle çalışma tercih edilebilir.

4. Kükürt: Çelik kalitesini bozan, çelik üretimini etkileyen kükürt, BOF ve şarj edilecek sıcak metalde mümkün olduğunca düşük tutulmalıdır. Sıcak metaldeki kükürdün yaklaşık % 90'ının yüksek fırına şarj edilen koktan geldiği düşünülürse,

yüksek fırın pratiği daha iyi anlaşılır. BOF yönteminde kükürdün, metal-curuf reaksiyonları ile giderilmesi, yöntemin özü gereği yüksek değildir. Bundan dolayı şarj edilecek sıcak metalde kükürtün düşük olmasına dikkat edilir. Bu amaçla ya sıcak metalin yüksek fırından düşük kükürtlü olarak alınmasına çalışılır ya da BOF'a şarjdan önce kükürt giderme işlemi uygulanır. Konvertörden döküm sonrası pota işlemleri de çelik kükürdünü azaltmada kullanılır. BOF'a kükürt girdisinin bir kaynağı da, yüksek fırın curufudur [14].

5. Fosfor: Genellikle BOF'a şarj edilen sıcak metalde fosfor değeri düşüktür. Yüksek fırında kullanılan cevhere bağlı olarak sıcak metalde % 0.034-0.34 oranında bulunur. BOF için şarjdakinde ise genellikle % 0.10 civarındadır. BOF yönteminde girdi fosforun % 90'ı giderilir. Yüksek fosforlu sıcak metal ile çalışmada çift curuf yapım pratiği uygulanarak fosfor giderilmesi sağlanır.

b. Hurda veya Soğutucular: Sıcak metalde Fe, C, Mn, Si ve fosforun oksijen ile yakılmaları sonucu oldukça fazla miktarda ısı açığa çıkar. Bu, fırın astarını olumsuz yönde etkilediği gibi, metal banyo sıcaklığını da döküm için elverişsiz bir değere yükseltir. Bundan dolayı BOF yönteminde bu fazla ısı soğutucular kullanılarak alınmaya çalışılır. Soğutucu veya hurda kullanımının bir başka amacı da, konvertör döküm tonajını artırmaktır. En yaygın olarak kullanılan hurdalar çelik ve pik hurdalarıdır. Konvertöre hurda şarj oranı sıcak metal % silisyumuna bağlı olarak belirlenir (Şekil 3.9) [14].



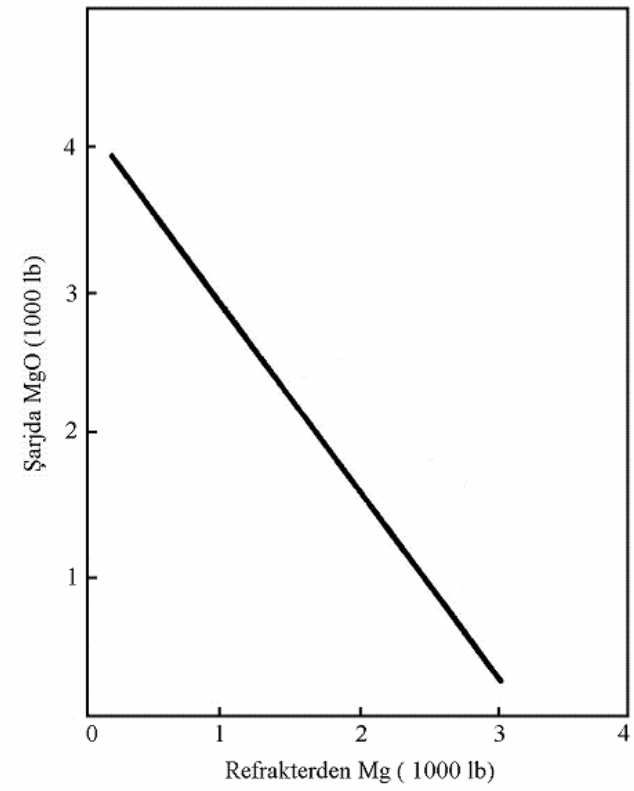
Şekil 3.9. BOF'ta sıvı metal % silisyumuna bağlı olarak hurda şarj oranı [14].

c. Curuf Yapıcılar: Empüriteleri ve oksitlenen elementleri toplayan,

dekarbürizasyonu hızlandıran curuf, çelik yapımının vazgeçilmez bir unsurudur. İyi bir çelik iyi bir curufla elde edilir. BOF yönteminde curuf oluşma hızı, Siemens-Martin fırınına göre yüksektir. Dolayısıyla, uygun curuf yapıcıların seçilmesi önemlidir. Genel olarak BOF'da kullanılan curuf yapıcılar şunlardır [14]:

1. Yüksek CaO'lu kireç: Ana curuf yapıcı olan yanmış kireç, curuf bazikliği açısından da önemlidir. İçerdiği CaO temel bazik oksittir. Genellikle aktif CaO'in % 90'dan fazla olması istenirse de bu, temin edildiği yerel kaynaklara göre % 80-95 arasında değişir. Tipik yanmış kireç bileşimi; % 0.50-2.00 SiO_2, % 86.0-92.0 CaO, % 1.0-3.0 MgO, % 0.04-0.10 S, yanma kaybı % (LOI) 0.50-1.50 şeklindedir.

2. Dolomitik yanmış kireç: Toplam curuf şarjının % 30-40'ı oranında kullanılır. Dolomitik yanmış kirecin kullanılmadığı BOF'larda curufta % 2-4 MgO bulunurken, % 15 dolomitik kireç kullanıldığında MgO % 4-6'ya çıkar. Curufta MgO artışı konvertör ömrünü olumlu yönde etkiler (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Refrakterde aşınma ile girdi MgO arasındaki ilişki [14].

Tipik BOF dolomitik yanmış kireç bileşimi; % 0.05-1.5 SiO_2, % 59-55 CaO, % 36-41 MgO, % 0.10-0.04 S, yanma kaybı % 0.50-2.00 şeklindedir.

3. Fluspat ve benzeri curuf yapıcılar (yardımcı): Fluspat veya kalsiyum florür (CaF_2) uzun yıllardır, Siemens-Martin fırını ve BOF'larda yardımcı curuf yapıcı malzeme olarak kullanılmaktadır. Yardımcı curuf yapıcıların görevi, yanmış kireç çözünürlüğünü arttırmak ve hızlandırmaktır. Fluspat ve kolemanitten başka yüksek CaO'lu yanmış kireç, dolomitik yanmış kireç, Al_2O_3, Fe_2O_3 veya Fe_3O_4, mangan oksitler veya diğer oksit veya bileşikler değişik miktarlarda karıştırılarak sinterlenmiş veya basınçla briketlenmiş olarak yardımcı curuf yapıcı olarak kullanılabilirler.

Demir üretiminde, demir oksitler karbona doymuş metalik demire redüklenir. Si, Mn, P, S gibi empüriteler de sıvı demir içersinde bulunur. Çelik üretimi ise oksitlenme reaksiyonları ile gerçekleşir. BOF yönteminde C, Mn, P, Si oksijenle reaksiyona girer ve oksitlenerek metal banyosundan uzaklaşırken S de curuf yapıcılara bağlanır.

BOF'ta iki tip oksitlenme reaksiyonu meydana gelir. Doğrudan oksijenle temasla ve FeO'nun metal banyosuna oksijen vermesi ile olur. Üflenen oksijenin doğrudan metal ile temas ettiği bölgede, sıcaklık 2000-2500 °C'ye ulaşır. Bu yüksek sıcaklıkta, gaz-metal emülsiyonunda hızlı oksitlenme reaksiyonları oluşur. Si, Mn, P, C ve Fe'in bir kısmı oksitlenir. Oksitlenen demirin (FeO), metal banyosuna oksijen vermesi ile oksitlenme reaksiyonları devam eder [14].

Çelik üretim yöntemi ne olursa olsun, reaksiyonlar gaz-curuf-metal fazlarında oluşur. Özellikle curuf bileşimi reaksiyonların gerçekleşmesini etkiler. BOF curufunun bileşeni CaO'tir (yaklaşık % 40-50). % 3-8 MgO ve MnO bulunur. Yüksek fosforlu sıcak metal kullanımında % 8-12 SiO_2 bulunurken, düşük fosforlu çalışmada % 15-20 kadardır. Al_2O_3, TiO_2 ve Cr_2O_3'ün toplamı % 2'yi bulur. Curufun iki önemli özelliği reaksiyonlar ve çelik yapımında etkilidir [14]:

a. Curuf bazikliği: SiO_2, P_2O_5, Al_2O_3 gibi kafes yapısı oluşturan anyon kompleksler asidik oksit, CaO, MgO, MnO, FeO gibi kafes yapısını bozarak değiştiren oksitler bazik oksitlerdir. Bazik oksitlerin, asidik oksitlere oranı curufun bazikliğini gösterir.

Basit curufta yani SiO_2 ve CaO'in temel olduğu curufta aşağıdaki oran bazikliği verir:

$$V = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \tag{3.9}$$

Fakat endüstride bu iki temel curuf bileşeninden başka MgO, P_2O_5 gibi oksitler de bulunduğundan curuf bazikliği şu şekilde ifade edilebilir (Mol bazında CaO, MgO'ya eşit kabul edilir. Ağırlıkça 1.4x % MgO=% CaO'dur. Mol bazında ½ P_2O_5, SiO_2'ye eşdeğer kabul edilir. Ağırlıkça 0.84x % P_2O_5=% SiO_2'dir):

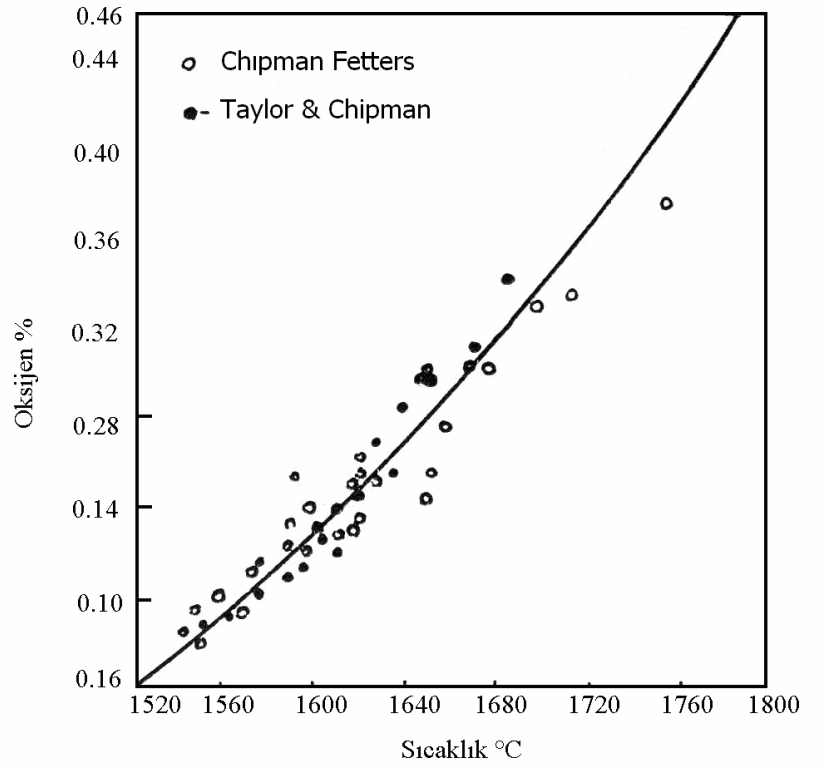
$$V = \frac{\%CaO + 1.4\%MgO}{\%SiO_2 + 0.84\%P_2O_5} \tag{3.10}$$

Düşük fosforlu sıcak metal BOF için tercih edileceğinden BOF curuf bazikliği, Denklem 3.9'daki gibi ifade edilir. P ve S giderilmesinin başarılı olması için BOF'ta curuf bazikliği minimum 3 olmalıdır [14].

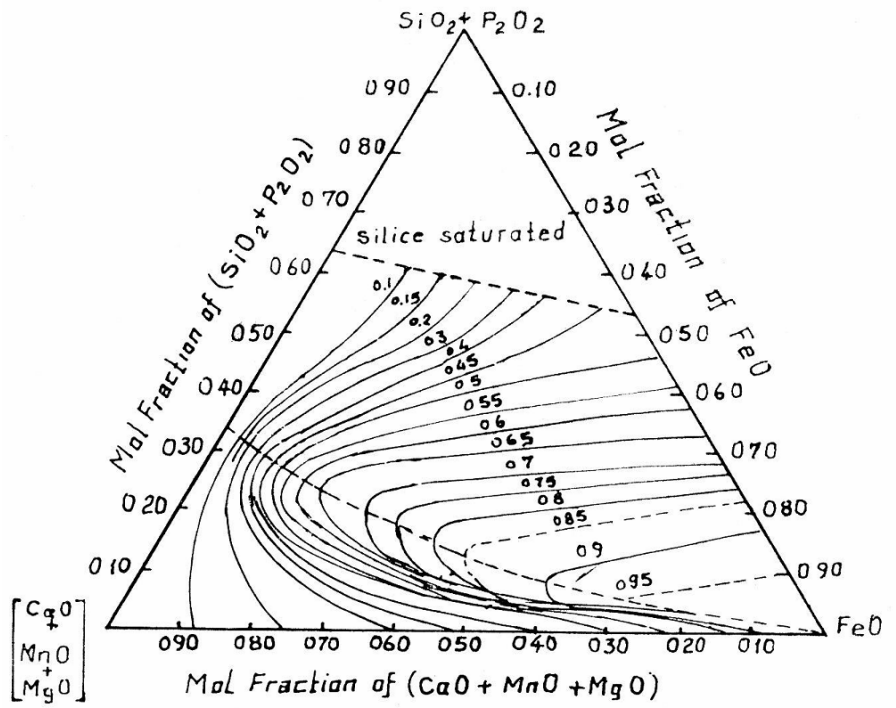
b. Curuf oksitlenme düzeyi: Curuf FeO oranı (curuf içindeki FeO konsantrasyonu (FeO) olarak gösterilmiştir) çelik yapımı için oldukça önemlidir. Aşağıdaki reaksiyona göre metal banyosuna oksijen verir (a: aktivite) [14]:

$$(FeO) = Fe + O \quad (\log \frac{[\%O]}{a_{FeO}}) = -\frac{6320}{T} + 2.734 \tag{3.11}$$

Oksitlenme düzeyi, oksitlenme reaksiyonlarını hızlandırıcı niteliktedir. 1600 °C'de FeO doymuş sıvı demir % 0.23 oksijen içerir (Şekil 3.11). Curuf bileşimine göre FeO aktivitesinden yararlanılarak (Şekil 3.12) ve yukardaki eşitliği kullanarak, BOF metal banyosunda oksijen miktarı tahmin edilebilir [14].



Şekil 3.11. Sıvı demirde oksijen çözünürlüğü [14].



Şekil 3.12. Kompleks curufta FeO aktivitesi [14].

BOF raeksiyonları şöyledir:

a. Karbon-oksijen reaksiyonu: C-O reaksiyonunun genel gösterim şekli :

$$[C]+[O]=CO(g) \tag{3.12}$$

biçimindedir.

Denge sabiti (K):

$$K=\frac{P_{CO}}{a_C a_O}, \qquad \log K=\frac{1168}{T}+2.07 \tag{3.13}$$

C-O reaksiyonu, yani dekarbürizasyon, doğrudan oksijen jeti altında, fırın refrakterine yakın kısımda ve curuf metal emülsiyonunda meydana gelir. Karbon çıkarım oranı, BOF yönteminde, yaklaşık % 10 C/saat kadar yüksek olduğundan, çelik yapım süresi oldukça kısadır [14].

b. Silisyum-Oksijen reaksiyonu: Sıcak metalde [% Si], BOF hurda şarj oranını, gereken curuf yapıcı miktarını ve fırın ısı dengesini etkileyen bir elementtir. Si-O reaksiyonu ısı vericidir. Reaksiyon sonucu, curufun asidik kısmının temelini oluşturan SiO_2 meydana gelir [14].

Si-O reaksiyonu şu şekilde ifade edilir ([Si] metal içindeki Si konsantrasyonunu, (SiO_2) ise curuf içindeki SiO_2 konsantarsyonunu göstermektedir):

$$[Si]+2[O]=(SiO_2) \tag{3.14}$$

veya $[Si]+2[FeO]=(SiO_2)+2[Fe]$ (3.15)

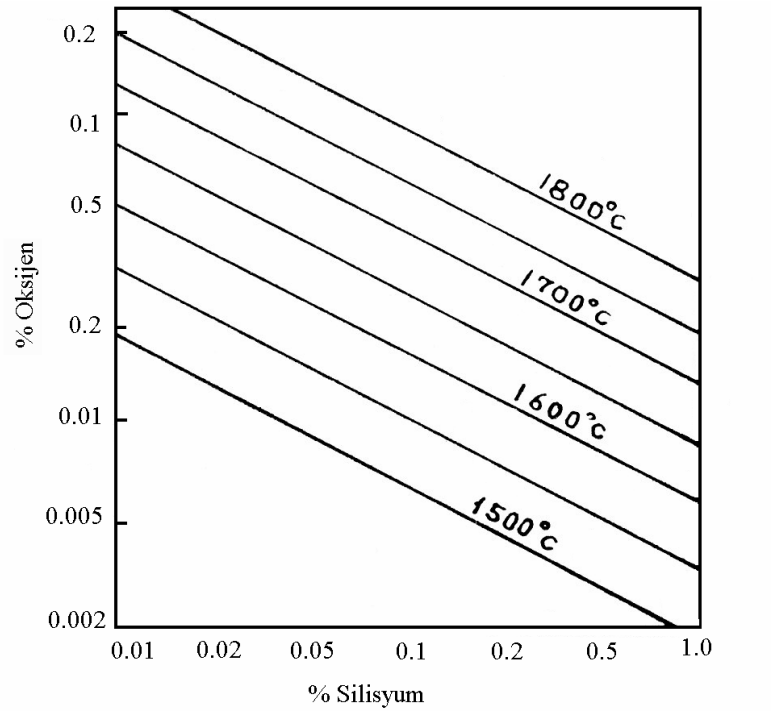
1600 °C'de $[\%Si][\%O]^2=2.2x10^{-5}$ (3.16)

Üfleme başladıktan sonra başlayan reaksiyon 3-5 dakika içinde tamamlanır. Genellikle üfleme sonunda banyoda % 0.005 Si veya daha aşağıya düşürülmüş bir değer olur. Silisyum başlangıçta hemen oksitlenerek asidik curuf oluşturduğundan, yanmış kirecin bir an önce çözeltiye alınması önem kazanır.

Değişik sıcaklıklarda metal banyosu içerisindeki [% O] ve [% Si] dengesi Şekil 3.13'de gösterilmektedir. Oksitlenme reaksiyonu sonucu oluşan (SiO_2), curufta (CaO) ile reaksiyona girer [14].

$$(SiO_2) + 2(CaO) = Ca_2SiO_4 \tag{3.17}$$

veya $(SiO_2) + 2(O^{-2}) + 2(Ca^{+2}) = 2(Ca^{+2}) + (SiO_4{}^{-4})$ (3.18)



Şekil 3.13. [Si] ve [O] denge durumu [14].

c. Mangan-Oksijen reaksiyonu: Mn-O reaksiyonu iki şekilde ifade edilir [14]:

$$[Mn] + [O] = (MnO) \tag{3.19}$$

veya $[Mn] + (FeO) = [Fe] + (MnO)$ (3.3)

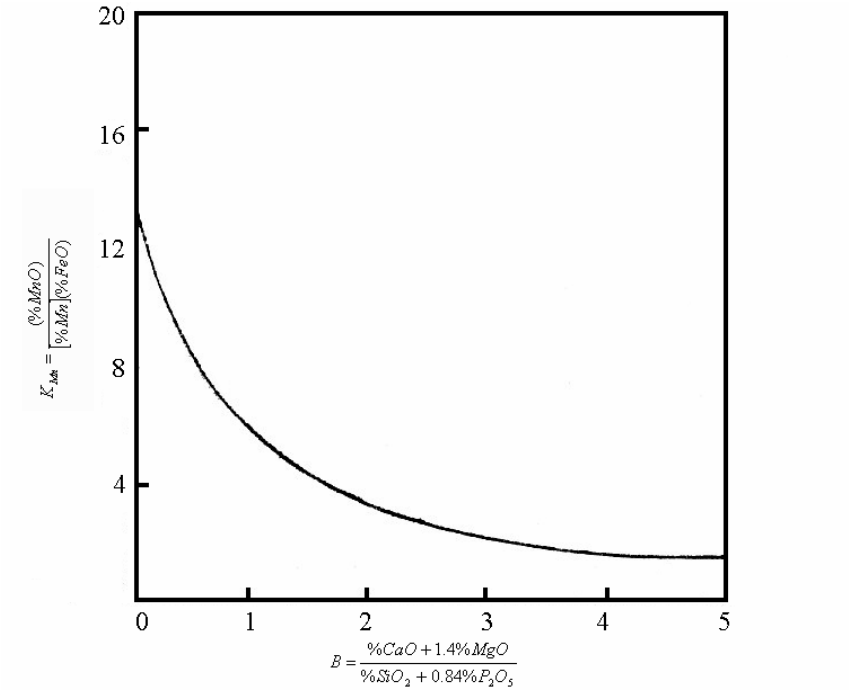
Reaksiyon denge sabiti:

$$K = \frac{a_{MnO}}{a_{MnO}\, a_{FeO}},\ \log K = \frac{8695}{T} - 3.93 \tag{3.20}$$

K değerinin yerine ağırlıkça % ve aktivite katsayıları (γ) kullanıldığında denge sabiti:

$$K = \left(\frac{\gamma_{FeO}}{\gamma_{MnO}}\right) = \frac{(\%MnO)}{[MnO]\ (FeO)} \tag{3.21}$$

olacaktır. K'nın basit ve kompleks curuf bazikliğine göre değişimi Şekil 3.14'de verilmektedir.



Şekil 3.14. 1550-1650 °C aralığında denge indeksi K'nın basit ve kompleks curuf bazikliğine göre değişimi [14].

d. Fosfor-Oksijen reaksiyonu: P-O reaksiyonu şu şekilde yazılabilir [14]:

$$2[P]+5[O]+3(O^{-2})=2(PO_4)^{-3} \tag{3.22}$$

$$2[P]+5[O]=(P_2O_5) \tag{3.23}$$

Reaksiyon denge sabiti, [% O] ve [% P]'un konsantrasyonlarının az olduğu göz önüne alınarak şu şekilde ifade edilir:

$$K=\frac{a_{P_2O_5}}{[\%P]^2[\%O]^5},\ \log K=\frac{36850}{T}-29.07 \tag{3.24}$$

Fosfor dağılımının, curufta % CaO ve % FeO'ya bağlı olarak değişimi aşağıdaki gibidir:

$$\log\frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]}=\frac{22350}{T}-24.8+7\log(CaO)+2.5\log(\%FeO_t) \tag{3.25}$$

$\frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2}$ yerine $\frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]}$'nin tercih edilmesinin nedeni, bu oranın geniş aralıklı

metal ve curuf kompozisyonu için kullanışlı olmasıdır. Fosfor tasfiyesi, curuf bazikliği ve FeO'nun artışı ile artar. Yüksek fosforlu sıcak metal kullanımında [Si]'un olumsuz etkisinden dolayı, 0.5'ten daha düşük olması istenir. Curuf bileşimindeki değişme, fosforun geriye sıvı çelik içerisine dönmesine neden olabilir [14].

e. Kükürt reaksiyonu: BOF'ta kükürt giderilmesi curuf metal reaksiyonları ile sağlanır. Genelde kükürdün CaO'ce CaS şeklinde transferinin olduğu kabul edilir.

Reaksiyon şu şekilde ifade edilir [14]:

$$[S]+\left(O^{-2}\right)=[O]+\left(S^{-2}\right) \tag{3.26}$$

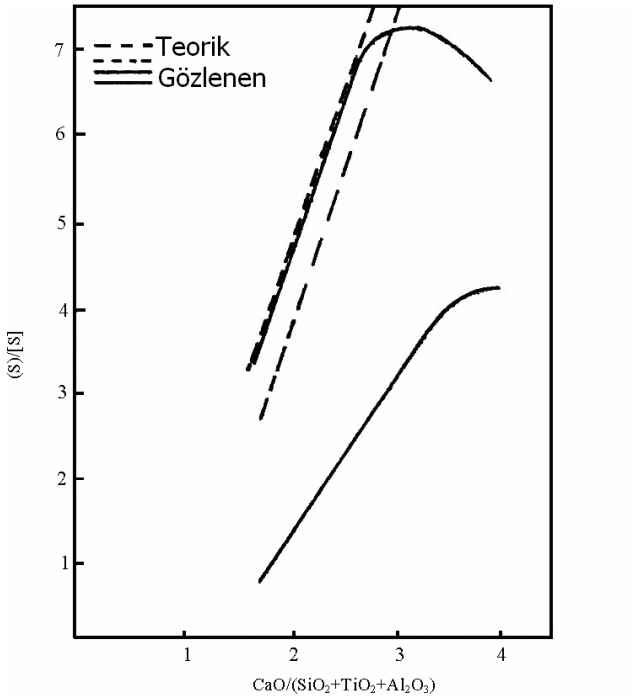
$$K_s=(N_s)\frac{[a_0]}{[a_s]} \tag{3.27}$$

Yapılan çalışmalarda kükürdün curuf-metal arasındaki dağılımının metal içerisinde oksijenin azalması ile artış gösterdiği belirlenmiştir. Denge sabiti K_s'nin sıcaklık ve curuf bileşimi tarafından değişiminde, curuf bileşiminin etkisi λ parametresiyle gösterilmektedir [14]:

$$\lambda=\frac{1}{N_{SiO_2}+1.5N_{P_2O_5}+N_{Al_2O_3}} \text{ (N=Mol miktarı)} \tag{3.28}$$

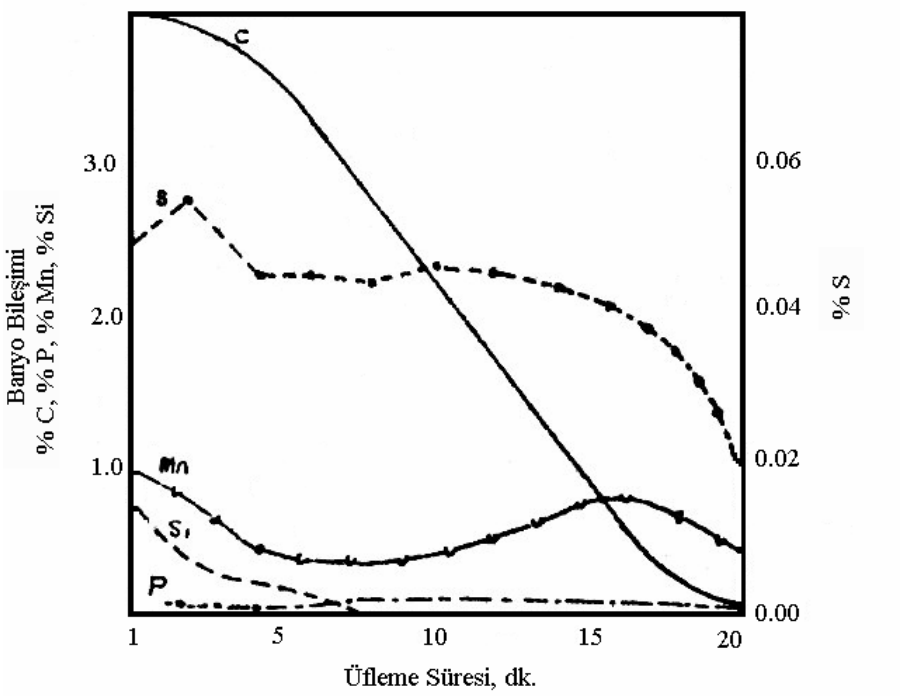
Bazikliğin artışı (λ'ın artışı) veya sıcaklığın artışı ile dağılım oranı ($\frac{(\%S)}{[\%S]}$) artış gösterir, fakat sıcaklığın etkisi azdır. Kükürt giderilmesini etkileyen önemli faktörlereden birisi de banyonun oksitlenme derecesidir. (% S)/[% S] oranı, curuf (% FeO)'i ile ters orantılıdır.

BOF çelik üretim yönteminde (% S)/[% S] oranı nadir olarak 10'un üstüne çıkar. Şekil 3.15'de teorik ve pratik dağılım oranları belirtilmektedir. Çelik üretiminde kükürt sorunu, girdi kükürt azaltılarak çözülebilir veya üretim sonrası pota işlemleri ile çelik içerisinde düşük düzeye inmesine çalışılır [14].



Şekil 3.15. BOF'ta kükürt dağılımına curuf bazikliğinin etkisi [14].

Metal banyosunda C, Mn, P, Si ve S'ün üfleme süresi içerisinde azalma durumu Şekil 3.16'da gösterilmektedir [14].



Şekil 3.16. BOF'ta empüritelerin çıkarımı [14].

Oksijen ile çelik üretimi teknolojisindeki gelişmeleri üç temel aktivite karakterize etmiştir:

a. Üstten üflemeli BOF (ÜÜ-BOF)

b. Alttan üflemeli BOF (AÜ-BOF)

c. Birleştirilmiş üfleme pratiğine sahip BOF (BİP-BOF)

ÜÜ-BOF'larda rafinasyon kapasitesinin arttırılması için hem alttan hem de üstten üfleme yapılabileceği gösterildikten sonra birleştirilmiş üfleme tekniği olarak adlandırılan bir pratik geliştirilmiştir.

AÜ-BOF prosesinde metal banyosunun güçlü bir şekilde karıştırılması, ÜÜ-BOF prosesine göre aşağıdaki avantajları sağlamıştır:

1. Yüksek Fe verimliliği,

2. Curuf-metal reaksiyonunun hızlanması (Yüksek oranda P ve S giderme),

3. Demir oksitlenmesinin azalması (Dolayısıyla curufa metal kaybının önlenmesi),

4. Demir alaşımlarında verim artışı,

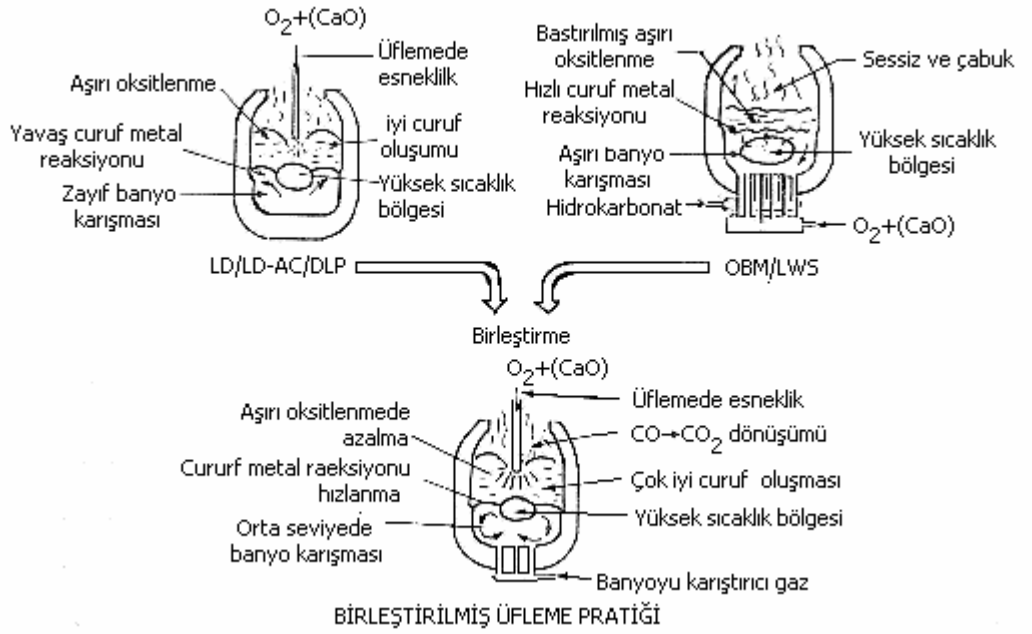
5. Düşük azot seviyesi,

6. Taşma ve sıçramaların olmaması,

7. Reaksiyonların tekrar edilebilirliği,

8. Üretim Artışı.

Herbir BOF tekniğinin temel özellikleri Şekil 3.17'de gösterilmektedir.



Şekil 3.17. Üç ayrı tip BOF prosesinin özellikleri [14].

AÜ-BOF prosesinin gelişmesini etkileyen en önemli faktör, sıvı metalin rafinasyonu sırasındaki karışımın iyi olmasıdır. Buna rağmen ÜÜ-BOF prosesi AÜ-BOF prosesine göre şu avantajlara sahiptir:

1. Üfleme pratiğindeki esneklik ve banyoya oksijen verilmesinde kararlılık,

2. Curuf oluşumunun kontrolünün kolay olması,

3. Hurda tüketimindeki esneklik,

4. Refrakter ömrünün uzun olması.

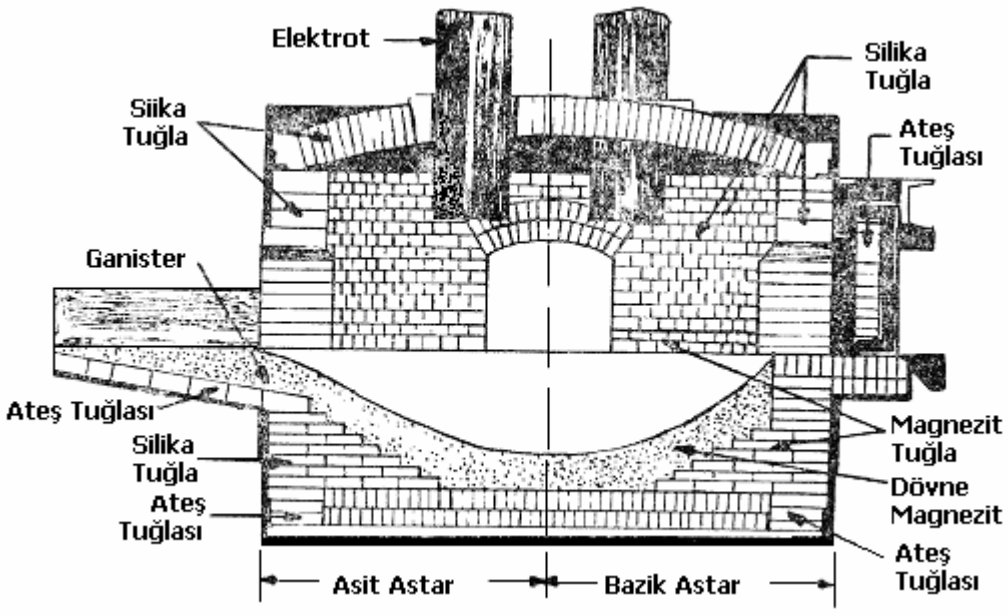
3.5. Elektrik Fırınları

Çelik üretiminde ısı kaynağı olarak elektrik akımının kullanılması ilk defa 1870 yılında William Siemens tarafından uygulanmıştır. Bundan sonra bu alanda gelişmeler devam etmiş ve elektrik fırınları çelik üretiminde bugünkü yerini almıştır. Çelik üretiminde kullanılan iki tip fırın vardır [2].

3.5.1. Elektrik ark fırını

Elektirk ark fırınları direkt ark ve indirekt ark tipi olmak üzere iki gruba ayrılır. Direkt ark tipi fırınlarda ark, metal banyosu üzerinde asılı bulunan elektrotlar ile metal arasında, indirekt ark tipi fırınlarda elektrotlar arasında meydana gelir. Direkt ark fırınları çelik sanayiinde çok daha fazla kullanılmaktadır. Direkt ark tipi fırın ilk defa Heroult tarafından kullanıldığı için bu fırınlara "Heroult fırını" denir [2].

Şekil 3.18'de bir direkt elektrik ark fırını gösterilmektedir. Fırın asidik veya bazik olarak astarlanabilir. Bazik yöntemle çalışıldığında fırının taban kısmı ve curufla temas eden yerler magnezit veya yanmış dolomitle astarlanır. Asidik yöntemde silisyum tuğla kullanılır. Fırının kemer şeklindeki tavan kısmı asidik ve bazik yöntemde genellikle silisyum tuğladan örülür. Heroult fırınları dişli bir devirme tertibatı üzerinde iki taraf devrilebilecek tipte inşaa edilir. Bir taraftan çelik, diğer taraftan curuf alınır [2].



Şekil 3.18. Direkt ark tipi elektrik fırınının kesiti [2].

Ekseri fırınlarda üç elektrot kullanılır. Bu maksatla fırının tavanında üç delik bulunur. Elektrotlar oldukça iyi iletken ve çok iyi bir reaktör olan karbon veya grafitten yapılır. Silindir şeklinde olan bu elektrotların çapları 30 cm'den 60 cm'e kadar olabilir. Grafit elektrotlar karbon elektrotlardan daha pahalıdır, fakat elektrik iletkenlikleri karbon elektrotlardan yaklaşık olarak dört kat daha fazladır. Ayrıca

grafit elektrotlar çok daha yavaş oksitlenir. Hemen hemen bütün elektrik fırınlarında grafit elektrotlar kullanılmaktadır. Elektrotların her biri üç fazlı bir akımın bir fazına bağlanır ve her elektrot, elektrotla banyo arasında bir ark oluşturacak şekilde bir motor vasıtasıyla banyo üzerine indirilir. Banyo elektrotlar arasında iletken rolü oynar. Elektrik akımı bir elektrottan girer, bir ark ile metalik şarja geçer, katı veya sıvı şarjı katettikten sonra tekrar bir ark ile diğer elektrottan döner. Elektrik devresine konan transformatörler vasıtasıyla eritmenin muhtelif kademelerinde 85 volt ile 290 volt arasındaki gerilimlerde çalışılır. Direkt ark fırınları 1 tondan 100 tona kadar çeşitli kapasitelerde inşa edilmektedir. Kapasitesi 60 tondan küçük fırınlarda üç, daha büyük fırınlarda altı elektrot vardır [2].

Modern elektrik ark fırınları üstten şarj edilmektedir. Bu fırınlarda tavan ve elektrotları taşıyan tartibat bir motor veya hidrolik bir cihaz vasıtasıyla kaldırılır ve yan taraf döndürülür. Fırın böylece üstten kolaylıkla şarj edilebilecek duruma gelir. Eski fırınlarda ise tavan sabittir, bu fırınlar yan taraflarında bulunan bir kapıdan şarj edilir [2].

Genel olarak, elektrik fırınları pik demirden çelik üretmek için kullanılmaz. Elektrik fırınında çelik üretimi, a) çelik hurdalarını eritmek, tasfiye etmek ve bileşimini ayarlamak, b) sıvı halde elektrik fırınına şarj edilen Siemens Martin çeliğini tasfiye etmek ve bileşimini ayarlamak suretiyle yapılır [2].

Hurdadan çelik üretileceği zaman uygun kimyasal bileşimdeki çelik hurdaları fırına şarj edilir, elektrotlar şarja yakın bir mesafeye kadar indirilir. Hurda ile elektrot arasında arkın meydana gelmesiyle erime başlar. İlk şarj tamamen eridikten sonra fırında istenilen miktar kadar malzeme oluncaya kadar yeniden katı veya sıvı maddeler ilave edilir. Bazik astarlı fırında büyük şarj eridikten sonra curuf yapmak için bir miktar fluspatla beraber yanmış kireç ilave edilir. Oluşan bu curuf çok bazik olduğu gibi hurdalar üzerinde bulunan ve erime sırasında oluşan demir oksiti de bileşimine aldığından çok oksitleyicidir, mangan ve fosfor curufa geçer. Bu curuf fırından alınır ve kireç, kok tozu ve fluspat ilavesiyle bazik fakat redükleyici karakterde yeni bir curuf yapılır. Bu ikinci curuf banyoyu deokside eder ve kükürdün CaS şeklinde curufa geçmesini sağlar. İlave edilen kok tozu ve kireç elektrik arkının tesiriyle curufta bir miktar kalsiyum karbür meydana getirir, bu da kükürdün CaS

şeklinde bağlanmasını kolaylaştırır [2].

Bu son tasfiye safhasında fırında redükleyici bir curuf olması fırına ilave edilen alaşım maddelerinin randımanının yüksek olmasını sağlar. Banyo istenilen bileşime getirildikten ve deokside edildikten sonra curuf alınır ve çelik döküm sıcaklığına getirilerek döküm potasına alınır. Sıvı haldeki Siemens Martin çeliğinin bazik elektrik fırınında tasfiyesi (çifte tasfiye veya dubleks yöntemi) yapılacağı zaman tasfiye işlemi ekseriyetle redükleyici curuf safhasından başlar. Bu uygulamada çelik üretimi için geçen zaman soğuk şarja nazaran daha azdır [2].

Asidik astarlı Heroult fırınları esas olarak çelik dökümler ve nadiren ingot üretimi için kullanılır. Bütün asit yöntemlerde olduğu gibi asidik astarlı elektrik fırınları ile de fosfor ve kükürt giderilmez. Bu bakımdan fırına şarj edilen hammaddelerin dikkatli olarak seçilmesi gerekir [2].

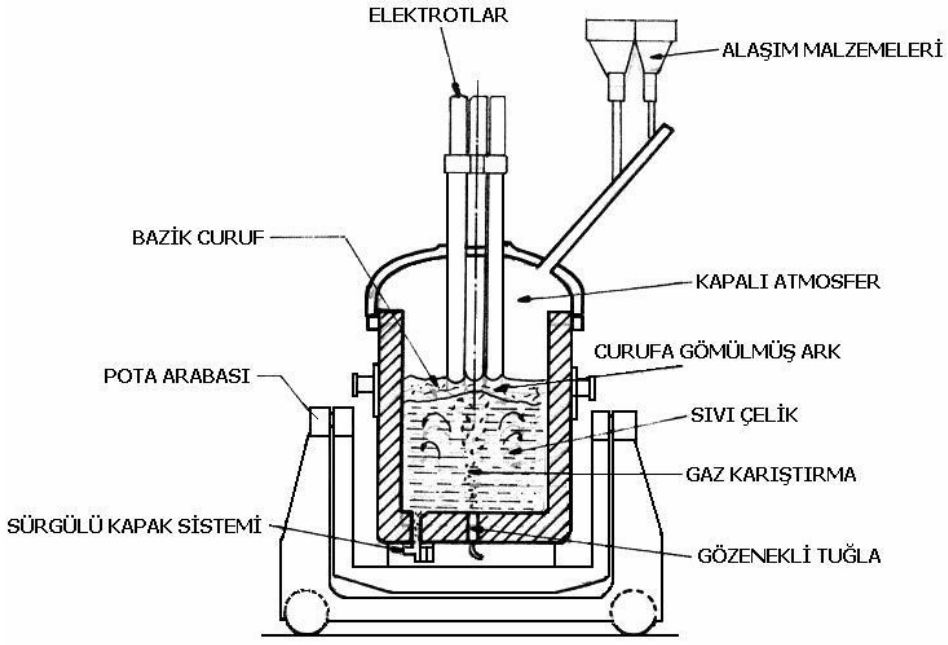
Elektrikle eritmenin en büyük dezavantajı, elektriğin vermiş olduğu ısının yakıtın ısısından daha pahalı olmasıdır. Bu sebepten şarjın fırın içinde kalma süresini kısaltmak ve şarj eriyip istenilen sıcaklığa gelir gelmez dökmek için fırına şarj edilen hurdaların istenilen çelik bileşimine uygun olarak seçilmesi gerekir. Ayrıca, karbon giderme işlemini hızlandırmak için, banyoya verilen tufal veya demir oksitler yerine, saf oksijen kullanılabilir. Oksijen su ile soğutulan bir boru ile basınçla banyoya verilmektedir. Elektrik yöntemiyle üretilen çelik Siemens Martin, bazik oksijen ve Bessemer yöntemiyle üretilen çelikten daha kalitelidir. Bu sebepten elektrik fırınlarında yüksek alaşımlı çelikler, takım çelikleri, paslanmaz çelikler ve diğer özel çelikler yapılmaktadır [2].

Pota Metalurjisi :

Son yıllarda ark fırınlarında çelik üretim işleminde değişiklik yapılarak pota metalurjisi işlemine geçilmiştir. Çelik üretim safhalarının hepsini ark fırınlarında tamamlamayıp bir kısmının potada yapılması gibi bir uygulamaya başlanmıştır. Zaman kazanma dolayısıyla üretim artışı sağlama, elektrik sarfiyatı, elektrik ve refrakter tüketimi v.s. bakımlarından çok daha avantajlı olmaktadır. Pota metalurjisinin esası, elektrik ark fırınında erime tamamlandıktan ve belli bir sıcaklık seviyesine ulaştıktan sonra sıvı çelik potaya alınmaktadır. Elektrik ark fırınına hemen

yeni bir şarj yapılarak erime işlemine devam edilirken diğer bütün çelik üretim aşamaları potada gerçekleştirilmektedir. Diğer bir ifade ile numune alma, analiz sonuçlarına göre alaşımlama, sıcaklık ayarlama, kükürt giderme, karıştırma v.s. gibi çelik üretim aşamalarının hepsi potada tamamlanmaktadır [15].

Bu işlemlerin potada gerçekleştirilmesi sayesinde ise daha kaliteli çelik elde edilmektedir. Şekil 3.19'da bir pota fırınının kesit resmi görülmektedir [15].



Şekil 3.19. Pota fırınının kesit resminden bir görünüş [15].

Pota metalurjisinde kullanılan elemanlar şunlardır:

1. Pota: Elektrik ark fırınında eriyen sıvı metal buna boşaltılır. Potada, yüksek sıcaklığa dayanıklı refrakter astar vardır. Alaşımlama ve diğer bütün çelik yapım işlemleri burada gerçekleştirilir [15].

2. Pota nakil arabası: Potanın istasyonlar arasında nakil işi sağlanır.

3. Otomatik numune alma ve sıcaklık ölçme: Çelik banyosunun tamamını temsil edecek şekilde numune alma ve sıcaklık ölçme işini görür. Bazı çelikhanelerde sıcaklık ölçme ve numune alma işi otomatik değildir, el ile gerçekleştirilir. Otomatik sistem sayesinde kimyasal analiz ve sıcaklık kontrolü daha hassas yapılabilmektedir.

4. Karıştırma sistemi: Pota tabanından argon veya azot üfleyerek potadaki çelik

merkezi ile yüzeyi arasında homojen kimyasal bileşim ve sıcaklık dağılımı temini için sıvı çelik banyosu karıştırılır. Bu işlemin bir faydası da çeliği kirletici kalıntıların bir kısmının pota yüzeyine yukarı yüzdürülerek curufa gönderilmesi sağlanır.

5. Vakum sistemi: Çelikteki gazları gidermek, metalik olmayan kalıntıların özellikle oksijen kökenli olanların sayısını azaltmak ve daha temiz çelik yapmak için gereklidir [15].

6. Isıtma sistemi: Potada çelik üretim aşamalarında gerekli sıcaklık kaybını karşılama ve döküm sıcaklığını ayarlamak için elektrik ark fırınına benzer bir sistemi vardır. Elektrotlar, elektrot tutucuları ve su soğutmalı kabloları mevcuttur. Potadaki bu ısıtma sistemi sayesinde ark fırınında daha düşük sıcaklıklarda çalışma imkanı olmaktadır. Bu durumda ark fırınında refrakter tuğla sarfiyatı da azalmaktadır.

7. Curuf sıyırma sistemi: Üst kısımda oluşan curuf ile alttaki sıvı çelik banyosu arasında tersinir reaksiyonlar olur. Oksijen üfleme ve kükürt giderme aşamalarında sözü edilen curuf miktarı daha da artar. Kireç ilavesiyle curufun baziklik derecesi ayarlanırken oksijen alıcılar kulllanılarak indirgen curuf karakteri sağlanır. Bu sırada curuf hacminde artış devam eder. Çelik kalitesini iyileştirmek için bu curuf zaman zaman sıyrılarak alınır [15].

8. Oksijen üfleme sistemi: Sıvı banyodan karbon, fosfor gibi bazı elementlerin miktarını azaltmak, diğer bir deyişle oksitleyerek bir kısmını gaz halinde atmosfere diğer kısmını da curufa göndermek yani oksitleyici curuf elde etmek için sıvı çelik banyosuna oksijen üflenir. Karbon oksitlenerek gaz halinde banyoyu terk ederken hidrojen gibi çelikte istenmeyen bazı gazları beraberinde süpürür. Ayrıca çeliği kirleten bazı maddelerin curufa katılması sağlanır. Daha sonra test sonuçlarına göre karbon değeri grafit ilavesiyle istenen değere tekrar ayarlanır [15].

9. Toz enjekte sistemi: Bazen çok düşük kükürtlü çeliklerin üretilmesi istenmektedir. Bu durumda baziklik oranı çok yüksek ve çok iyi kalite curufla çalışılsa bile kükürt düşürme sınırlı olabilmektedir. Böyle şartlarda toz enjekte sistemi ile kükürde afinitesi yüksek bazı elementlerin tozları sıvı çelik içerisine püskürtülür. Bu elementler, örneğin Ca kükürt ile bileşik yaparlar (kalsiyum enjeksiyon). Çelik banyosunun karıştırılması ve oluşan kükürtlü bileşiklerin yoğunluklarının çeliğe

nazaran çok düşük olması sayesinde yüzeye çıkarak curufa geçerler. Böylece, çelikteki kükürdün istenen seviyelere düşürülmesi sağlanır [15].

10. Alaşım ilave sistemi: Pota fırınının üst tarafında fırından daha yüksek bir seviyede alaşım maddeleri ilavesi için bir sistem vardır. Bu sistemde, bunker, taşıyıcı band veya oluklar v.s. vardır. Gerekli cins ve miktarlarda alaşım maddeleri bu sistem vasıtasıyla çelik banyosuna ilave edilir [15].

11. Pota ön ısıtma sistemi: Sıvı çelik pota fırınına alınmadan önce potanın çok iyi ısıtılmış olması gerekir (1000-1100 °C). Öyleki çelik likidüs sıcaklığının yaklaşık 130 °C üzerinde iken bu potaya alınırsa potadaki çelik sıcaklığı likidüs üzerinde 70 °C civarında olur. Başka bir ifade ile sıvı çelik elektrik ark fırınından pota fırınına alındığı sürede 50-70 °C kadar bir kayıp olmalıdır. Bu aşamada potadaki çeliğin sıcaklığı ölçülür ve hemen enerji verilerek potadaki çeliğin sıcaklığı döküm sıcaklığına ayarlanır [15].

Pota metalurjisinin amaçları şunlardır [15]:

1. Üretim artışı sağlanması: Metalurjik arıtma işlemleri elektrik ark fırını yerine pota fırınında yapılır. Kimyasal analiz için numuneler pota fırınından alınır. Alaşım ilaveleri elektrik ark fırınından pota fırınına döküm sırasında başlar ve pota fırınında tamamlanır. Döküm sıcaklığı pota fırınında ayarlanır. Kısacası, elektrik ark fırını eritme fırını olarak kullanılmış olur. Elektrik ark fırınında eriyen sıvı metal belli bir sıcaklığa ulaştıktan sonra pota fırınına alınarak çelik üretim aşamaları pota fırınında gerçekleştiririlir. Elektrik ark fırınından sıvı metal alınır alınmaz elektirk ark fırınına hemen hurda şarjı yapılır. Sonuçta pota fırını uygulaması ile üretim akışı sağlanmış olur [15].

2. Refrakter tüketiminin azaltılması: Pota metalurjisi uygulamasında elektrik ark fırınından daha düşük sıcaklıklarda sıvı metali potaya alma ve döküm sıcaklığını pota fırınında ayarlama imkanı olduğu için elektrik ark fırını astar ömrü artmaktadır. Dolayısıyla refrakter tüketiminde tasarruf sağlanmaktadır [15].

3. Alaşım maddeleri tüketiminin azalması: Pota metalurjisinde alaşım malzemeleri verimi daha yüksek çıkmaktadır. Ayrıca pota fırınında elektirk ark fırınına nazaran

kimyasal bileşimi kontrol altında tutmak daha kolaydır. Dar kimyasal bileşim aralığında çalışma imkanı vardır. Bu nedenlerle alaşım maddeleri tüketiminde tasarruf sağlanmaktadır [15].

4. Döküm sıcaklığının hassas ayarlanması: Pota metalurjisinde sıcaklık kontrolü daha kolay yapıldığından amaçlanan döküm sıcaklığını tuturmak daha kolay olmaktadır.

5. Daha etkin arıtma yapılması: Pota fırınında yapay curuf uygulaması yapılabilir. istenen özelliklerdeki bu curuf, arıtma (rafinasyon) işleminin daha etkili olmasına yardımcı olur. Sonuçta daha temiz çelik elde edilmiş olur. Çünkü çeliği kirleten bir takım kalıntıların çeliği terkedip bu curufa geçmesi için gerekli özelliklere bu curuf sahiptir [15].

6. Azot üfleme ile daha temiz çelik elde edilmesi: Pota fırınının tabanından yapılan azot (veya argon) ile üfleme sayesinde sıvı çelik banyosunda bir bir karıştırma hareketi meydana gelir. Yoğunluklarının çeliğe göre çok düşük olması nedeniyle pota yüzeyine çıkmaya çalışan metalik olmayan kalıntıların (kontaminasyon: kirleticiler) gazın karıştırma hareketiyle yukarı doğru yüzmeleri kolaylaşır ve çelik banyoyu terk edip üst taraftaki curufa geçerler. Bu sayede sıvı çelikteki kirleticilerde bir azalma olur. Sonuçta daha temiz bir çelik elde edilmiş olur [15].

7. Homojen sıcaklık ve kimyasal bileşim sağlanması: Katkı maddeleri eridikten sonra alaşımdaki elementlerin miktarı potadaki sıvı çeliğin her noktasında aynı dağılımı göstermektedir. Oysaki, elektrik ark fırınında alaşım ilavelerinden sonra birbirinden uzakta iki ayrı noktadan alınan numunelerde farklı analiz değerleri çıkabilmaktedir. Benzer şekilde pota fırınında birbirinden uzak noktalarda örneğin merkez ile yüzey arasındaki noktalarda sıcaklık farkı bulunmamaktadır. Tersine elektrik ark fırınında ise merkez ile yüzey arasında büyük oranda sıcaklık farkı olabilmektedir [15].

Üretilen çeliğin cinsine bağlı olarak erime sıcaklığının 120-150 °C üzerinde iken döküm elektrik ark fırınından pota fırınına boşaltılır. Boşaltma sırasında gerekli alaşım malzemeleri ve curuf yapıcılar sıvı çelik akıntısına verilir. Sonra potaya alınan çeliği karıştırmak için dakikada 185 litre seviyesinde bir debi ile pota tabanındaki gözenekli tuğla vasıtasıyla azot üflenir. Bu arada elektrik ark fırını dik konuma getirilir. Pota fırını ise pota arabasına bindirilir. Pota fırınındaki çeliğin

sıcaklığı ölçülür. Potadaki çeliğin tamamını temsil edecek şekilde numune alınır. Potanın iyi ısıtılması (900-1100 °C) durumunda potadaki sıvı çeliğin erime sıcaklığının 70-100 °C üzerinde bir sıcaklığa çıkartılması yeterlidir [15].

Sıcaklık ölçme ve numune alma işleminden sonra enerji vermeye devam edilir. Bu sırada azot debisi dakikada 135 litreye düşürülür. İlk numune analizi geldiğinde karbon ve silisyum ilaveleri hedeflenen C ve Si aralığının alt sınırına yakın olacak şekilde yapılır. Manganın çözünmesi daha geç olduğundan mangan ilavesi ikinci numunenin analiz değerlerine göre yapılır. Kükürt düştükten ve istenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra enerji ve azot üflemesi kesilerek döküme geçilir [15].

Çelikteki kükürdün curufa geçmesi için gerekli reaksiyonlar sıvı metal ve curuf ara yüzeyinde meydana gelir. Bu reaksiyonlar; CaO (curuf)+FeS (çelik)↔CaS (curuf)+FeO (curuf) şeklinde olur ve tersinirdir. Mevcut termodinamik şartlara göre sağ veya sol tarafa yön değiştirebilir. Curuftaki FeO, dolayısıyla oksijen miktarı arttıkça çelikteki oksijen miktarı da artmaktadır. Çelik deokside edilirken bu oksijen, kararlı bileşikler halinde curufa gönderilerek etkisizleştirilmektedir [15].

Bu reaksiyonlar sırasında oluşan CaS ise mutlaka reaksiyon bölgesinden curuf bünyesine uzaklaştırılmalıdır. Bu uzaklaştırma işlemi ise büyük oranda iyi bir karıştırma işlemi ile gerçekleşmektedir. Böylece sıvı çelikteki kükürdün curufa gönderilmesi olayı devam eder. Curuftaki kükürdün çelikteki kükürde oranı ne kadar yüksek olursa o kadar çok kükürt curufa geçmiş olur. Bu oranı mümkün olduğu kadar yüksek tutmak için [15],

a. Curuf baziklik oranının (bazik oksitlerin asidik oksitlere oranı):3 olacak şekilde ayarlanması,

b. Etkili iyi bir karıştırmanın sağlanması,

c. Çelikteki oksijenin dönüştürülmesi,

d. Curuf hacminin fazla tutulması,

e. Curufunun akışkanlığının arttırılması. Bunun için belli miktarda CaF_2 (kalsiyum florit) veya kalsiyum borat (kolemanit) curufa katılır.

İyi kalite çelik yapabilmek ve çeliğin kükürdünü mümkün olduğu kadar düşürebilmek ancak çok iyi curuf yapabilmekle mümkündür. Curuf yapıcıların birbiri içinde çözünmesi ve metal banyodaki kalıntıların (çeliği kirleticilerin) mümkün olduğu kadar tamamının curufa geçirilmesi gerekir. Curuf yapımında en iyi yöntem curuf yapıcıların akışa verilmesidir. Bazik curufun ana bileşeni olan kireçten (CaO) ton çelik başına 6 kg ve curufun erime noktasını düşürerek akşıkanlığı sağlayan kalsiyum floritten (CaF_2) ton çelik başına 0.5 kg civarında kullanılır. Ancak kireçteki aktif CaO yüksek ve kükürt düşük diğer taraftan floritteki aktif CaF_2 yüksek ve SiO_2 düşük yani her iki curuf yapıcı metalurjik vasıta olmalıdır. Bu şartlarda yapılan curuf yeterli bazikliğe ve akışkanlığa sahip olduğundan mümkün olduğu kadar temiz çelik ve etkili bir kükürt giderme temin edilir [15].

Ark fırınından pota fırınına curuf kaçarsa pota fırınında yapmaya çalışılan curufun oksijeni (FeO) yükselecektir. Bu durumda ton çelik başına 0.5 kg civarında kalsiyum karpit (Ca_2C) kullanılarak curuf deokside edilmelidir [15].

Azot sıvı çelikte reaksiyonlara katılmamaktadır. Sıvı çeliğe azot üflenirse karıştırma işleminden sonra yine azot olarak sıvı çeliği terk etmektedir ve çeliğin azot analizinde herhangi bir artış olmamaktadır. Argon ve diğer asal gazlara kıyasla çok ucuz olduğu için karıştırma işleminde yaygın olarak azot kullanılmaktadır. Karıştırma işlemiyle [15]:

a. Kimyasal bileşimin potanın heryerinde aynı olması (analiz homojenliği),

b. Sıcaklığın potadaki sıvı çeliğin her noktasında aynı olması yani pota merkezi ile pota yüzeyi arasındaki sıcaklık farkının giderilmesi (ısı homojenliği),

c. Çeliği kirleten kalıntıların özellikle oksitlerin pota yüzeyine yüzdürülerek curufa gönderilmesi,

d. Potadaki metalurjik reaksiyonların hızlandırılması sağlanır.

Azot üfleme debisi, pota yüzeyindeki curuf tabakasının parçalanarak dağılmasını dolayısıyla sıvı çeliğin atmosfere açılmasını önleyecek seviyede ayarlanmalıdır. Sıvı banyo üzerindeki curuf örtüsü açılırsa çelik atmosferdeki oksijenle temasa geçer ve bünyesine oksijen alır. Bu durumda kükürt tasfiyesi zorlaşır. 80 tonluk bir pota fırını

için azot debisi dakikada 180 litreye çıkartılabilir [15].

Debinin gereğinden yüksek olmasının zararı gözenekli tuğla etrafındaki pota refrakter astarının hızla aşınması dolayısıyla astar ömrünün kısalmasıdır.

Alaşım malzemeleri oldukça pahalıdır. Çeliğin maliyetinde önemli bir yer tutar. Alaşım malzemelerinin sıvı çeliğe ilave edilişi sırasında oksitlenerek fire vermesi önlenmelidir. Diğer bir ifadeyle mümkün olabilecek en yüksek verim elde edilecek şekilde alaşımlandırma yapılmalıdır. Bunu sağlamak için [15]:

a. Alaşım malzemelerinin curufla teması mümkün olduğu kadar az olmalıdır,

b. Sıvı çeliğin ve curufun mümkün olduğu kadar az oksijen içermesi gerekir,

c. Alaşım elementlerinin sıvı çelik içinde mümkün olan en yüksek hızla çözünürlüğü gerçekleştirilmelidir. Örneğin, karıştırma işlemi çözünürlüğü hızlandırır.

Alaşım maddeleri sıvı banyoya ilave edildiğinde bu maddelerin cins ve miktarlarına bağlı olarak sıcaklık etkilenir. Bu etkilenme, o alaşım elementinin erime sırasında aldığı ısı ile yaptığı reaksiyonlarda meydana getirdiği ısı farkına göre gerçekleşir. Örneğin, sıvı çelik ağırlığının % 1 miktarı kadar ilave edildiğinde % 75'lik FeSi'in aldığı ve verdiği ısı hemen hemen birbirini karşılamakta ve çelikte sıcaklık değişimi olmamaktadır. Standart FeMn için ise benzer durumda çelikteki sıcaklık değişimi -23 °C civarında olmaktadır [15].

Alaşım maddeleri ilave edildikten sonra kimyasal analiz için numune alınırsa temsil edici olmaz. Bu nedenle alaşım maddeleri ilavesinden sonra 5 dakika süre karıştırma yapılarak alınacak numune ortalama analizi temsil edici olur [15].

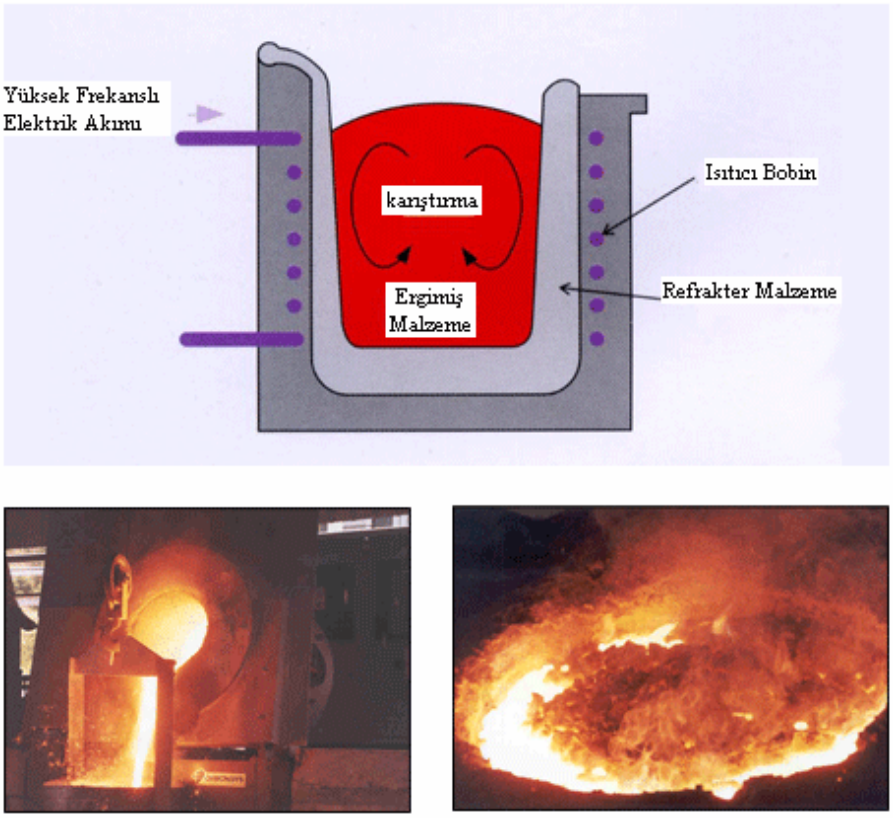
Pota fırınında sıcaklık kontrolü çok hassas olarak yapılabilir. Dolayısıyla uygun döküm sıcaklığı ayarlanabilir. Bu durum pota metalurjisinin avantajlarından biridir. Ancak alaşım maddeleri ilavesinden hemen sonra veya elektrotlar kaldırıldıktan hemen sonra yapılacak ölçümler hatalı olur. Bu nedenle sıcaklık ölçme işlemi için, alaşım malzemeleri ilavesinden hemen sonra 2 dakika ve elektrotlar kaldırıldıktan sonra da 20-30 saniye beklenmelidir. Döküm sıcaklığı döküm şartlarını ve çelik kalitesini etkiler. Dolayısıyla döküm sıcaklığı seviyesi doğru ayarlanmalı ve

ölçülmelidir. Bu nedenle sıvı çelik sürekli döküm makinasında dökülecekse sıcaklık değerinin doğruluğundan emin olmak için en az iki kere ölçüm yapılmalıdır [15].

3.5.2. İndüksiyon fırını

Bir indüksiyon fırını esas olarak bir transformatör olup üzeri primer bir bobin ile sarılı olan pota içindeki metalik şarj sekonder bobin rolü oynar. Primer bobinden alternatif bir akım geçirildiği zaman sekonder bobine çok daha şiddetli bir akım indüklenir. Sekonder olan metalik şarjın şiddetli akıma karşı direnci neticesinde bir ısı meydana gelir. Bu sebepten ısınma hızı şarjın direncine bağlıdır. Şarjın direnci ne kadar fazla olursa ısınma o kadar hızlı olur. Örneğin; indüksiyon yolu ile bakırı ısıtmak demiri ısıtmaktan daha güçtür. Çünkü bakırın iletkenliği fazla, direnci azdır. Diğer taraftan, ısıtılacak maddenin içine bir akım indüklenebilmesi için mutlaka iletken olması gerekir. Bir indüksiyon fırınında iletken olmayan bir maddenin eritilmesi istenirse, şarjı içeren potanın grafit gibi iletken bir maddeden yapılmış olması gerekir. Bu durumda pota sekonder bobin rolü oynar [2].

Primer bobin ekseriyetle potayı saran ve su ile soğutulan bakır borulardan meydana gelir [2]. Çelik üretiminde en fazla kullanılan indüksiyon fırını, Şekil 3.20'de görülen yüksek frekanslı indüksiyon fırınıdır [16].



Şekil 3.20. Yüksek frekanslı indüksiyon fırını [16].

Bu fırın asidik veya bazik bir refrakterden yapılmış silindirik bir pota ile bu potanın etrafını saran ve su ile soğutulan bakır borulu primer bir bobinden ibarettir. Pota içindeki şarj sekonder rolü oynar. Fırının en dışında çelik bir zarf ve devirme tartibatı vardır [2].

Şarj hurda, ferromangan, ferrosilisyum ve diğer ferro-alaşımlardan meydana gelir. Pota şarj edildikten sonra yüksek frekanslı primer akım verilmesi ile şarja şiddetli bir sekonder akım indüklenir. Şarjın direncinden ötürü bu akım süratli ısınmaya sebep olur [2].

335 kw'lık bir güç sarfiyatı ile bir saatten az bir zamanda 50 kg metal eritilebilmektedir. Şarj eridikten sonra akımın karıştırma tesiri ile meydana gelen anaforlar banyonun mükemmel bir şekilde karışmasını ve yeknesak olmasını sağlar [2].

İndüksiyon fırınlarında eritme sırasında curuf yapılmaz. Bu fırınlar tasfiyeden ziyade, dikkatli olarak seçilmiş maddeleri, bileşimlerinde bir değişiklik yapmaksızın eritmek için kullanılır. Bu bakımdan indüksiyon fırınında çelik üretimi, pota

yöntemine benzemektedir [2].

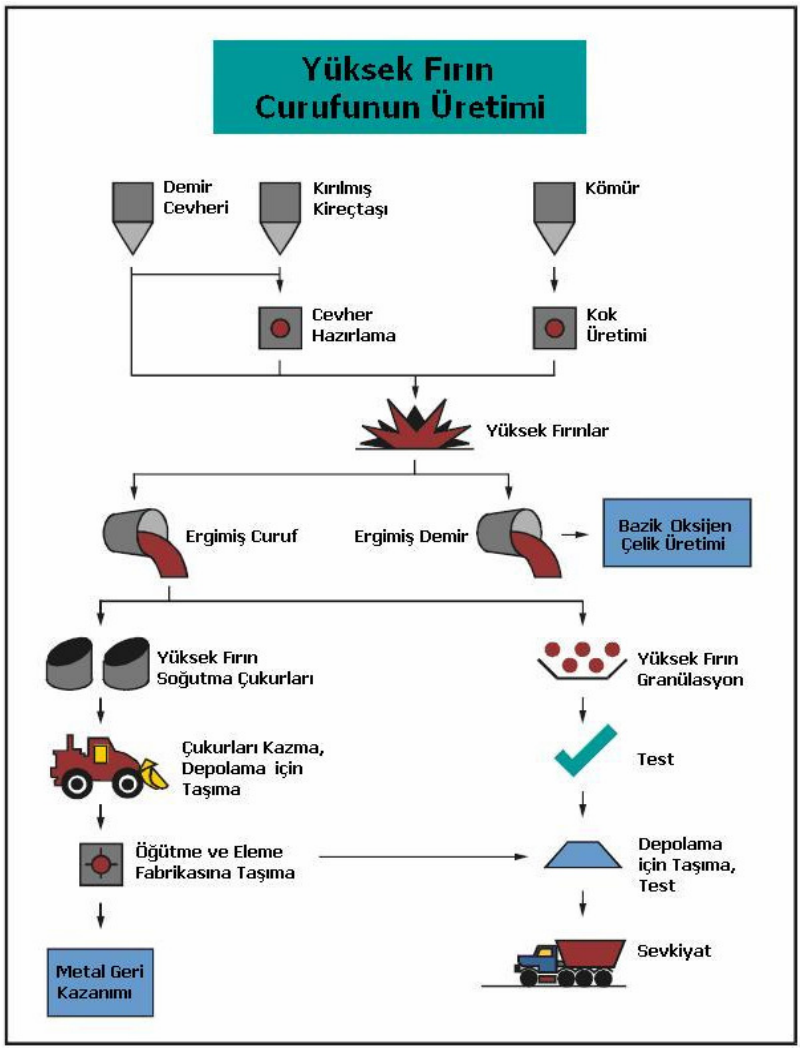
İndüksiyon fırınları, ark fırınları gibi büyük değildir. Kapasiteleri sınırlıdır. Kuruluş masrafları gerekli elektrik cihazlarından ötürü fazladır. Ancak elektrot sarfiyatının olmaması ve ısının doğrudan doğruya şarjın içinde meydana gelmesinden ötürü elektrik randımanının yüksek olması sebebiyle indüksiyon fırınları ark tipi fırınlardan daha ekonomiktir.

İndüksiyon fırınlarında yüksek hız takım çelikleri, çok düşük karbonlu alaşımlar ve diğer özel çelikler üretilmektedir [2].

4. CURUFLAR

4.1. Yüksek Fırın Curufu

Yüksek fırın curufu; demir üretimi prosesinde üretilen metalik olmayan yan üründür. Bu curuf, temel olarak silikatlar, alumina silikatlar ve kalsiyum-alumina-silikatlardan oluşur. Şarjdan gelen çok miktarda kükürdü içeren ergimiş curuf, demir üretiminin kütlece/ağırlıkça yaklaşık % 20'sini kapsar [17]. Şekil 4.1, yüksek fırına beslenen hammaddeleri ve yüksek fırın ürünlerinin üretimini şematik olarak göstermektedir [18].



Şekil 4.1. Yüksek fırın curufunun üretimi [18].

Yüksek fırın hammaddeleri, gang mineralleri, kok külü ve flakslarla birlikte kireç ve magnezyum oksit içerir. Termal mineral oksitler alumina ve silisyum oksittir. Bunlar flaks eklenmesiyle atılır. Sonuçta oluşan sıvı curuf, ergimiş demirin içinde çözünmez ve daha hafif olduğu için bir katman şeklinde metalin üzerinde birikir. Bazik flakslar sadece asidik bileşenlerin erime noktasını düşürmek için gerekli değildir, aynı zamanda curufun yeteri kadar sıvılaşmasını ve Mn, Si, S kontrolü ile metalin kalitesinin kontrolünü de sağlar. % 95-96 seviyesinde bulunan dört ana metal oksidin haricinde (bunlar kireç, magnezyum oksit, alumina ve silisyum) hammaddeye bağlı olarak az miktarlarda başka oksitlerde vardır. Bunlar genellikle FeO, MnO, FeS, CaS ve alkali silikatlardır [9].

Her zaman ideali yakalamak mümkün olmasa da uygun curuf kompozisyonu ve sıcaklığı, fırının yakıt tüketimini ve performansını olumlu yönde etkiler ve şu özellikleri kontrol eder [9]:

1. Metalin sıcaklığı,

2. Metal kalitesi, yani C, Si, Mn, S ve FeO dağılımı,

3. Homojenlik,

4. Burden malzemelerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki ve sıcaklıktaki dalgalanmaların kontrolü,

5. Çalışma şartları altında yüksek (S)/[S] oranını sağlayarak kükürt giderimi,

6. Düşük viskozite, curuf çalışma sıcaklığında fırından kolaylıkla akıp gidebilmektedir. Akışkanlığı iyi olmalıdır. Curuf akışkanlığının iyi olması yakıt ekonomisini olumlu yönde etkiler.

7. Stok ve fırın gazının rahat hareketi, bu durum fiziksel özellikler birincil ve bosh curufunun erime bölgesinin yeriyle kontrol edilir. Ayrıca fırın veriminin ve kalitenin artmasını sağlar,

8. Curuf kompozisyonu uygun olduğu durumda, çimento sanayiinde ve yol yapımında kullanılır.

Diğer taraftan birincil ve bosh curufun oluşması, çalışma şartları ve diğer şartlar tarafından etkilenir. Bunlar alev sıcaklığı, malzemelerin tepedeki dağılımı, cevherin indirgenebilirliği, curuf hacmi, sinter ve pelet (asidik flaklı yada süper flakslı) demir bazlı şarj malzemelerinin yumuşama sıcaklığı, kok külü miktarı, fırın astarı vb. şartlardır. Bütün çalışma şartları düzgün fırın rejimini sağladığı zaman, maksimum üretim, minimum curuf hacmi, minimum kükürt ve yakıt tüketimi sağlar [9].

Yüksek fırında curuf oluşumu bölgeleri 3 kısma ayrılır [9]:

1. Birincil curuf füzyon bölgesi,

2. Bosh curufu füzyon bölgesi,

3. Final curuf ve hazne curufu bölgesi.

1. Birincil ve Bosh Curufu Oluşumu

Gang malzemeleri ile birlikte olan demir oksitlerin kısmen indirgenmesi, alumina silikatlarla birlikte kolaylıkla eriyebilen bileşikler oluşturur. Birincil curufun yumuşama ve erime bölgesi fırının yatay kesitine bağlı olduğu gibi dikey yönde sıcaklık dağılımına da bağlıdır. Yumuşama ve erime aralığının yeri ve sıcaklığı, gaz akışı, verimlilik ve fırın rejimi açısından büyük önem taşır. Oluşan ilk curufun özellikleri ve davranışı şarj malzemelerinin mineralojisine ve tabiatına bağlıdır. Yani şarj malzemeleri ham cevher, asidik ve bazik topaklar halinde bulunabilir. Bunlar temel olarak aşağıda anlatılmıştır [9].

a. Ham Cevher: Ham cevher ve kireçtaşı şarj edildiğinde, kireçtaşının kalsinasyonu ve asimilasyonu yavaş yavaş olur ve bosh, tüyer ve hazne bölgeleri gibi sıcak bölgelerde tamamlanır. Sonuç olarak oluşan ilk curuf asidiktir. Esas olarak indirgenmemiş FeO, gang, silisyum, biraz mangan oksit ile birlikte alumina içerir. Füzyon sıcaklığı FeO miktarına bağlıdır [9].

Cevher yüksek indirgenme özelliğine sahip olduğu zaman curufun FeO yüzdesi düşüktür ve sıcaklığı yüksektir (1200-1350 °C). Diğer taraftan zengin cevherlerde ve düşük curuf hacminde yüksek indirgenebilirliğe ve düşük füzyon sıcaklığına sahip olsa bile (1200 °C) FeO yüzdesi diğerine göre düşüktür. Birincil curuf aşağı doğru

akarken direkt indirgenmeden ve füzyon sıcaklığının artmasından dolayı FeO yüzdesi düşer. Curufun aşağıya inişi sırasında artan sıcaklık füzyon sıcaklığının artışı ile orantılı değilse curuf yeniden katılaşabilir. Fakat gerçek pratiklerde MnO'in olması ve kireç ile magnezyum oksitin emilmesi, curufun hazneye geçişi sırasında onu sıcak tutar. MnO'in serbest enerjisi FeO'inkine göre daha azdır. Bosh ve hazne bölgelerinde kısmi olarak yüksek sıcaklıklarda indirgenen ferro-alumina-silikat, sıvılaşma sıcaklığı düşük olmasına rağmen çok viskozdur. Kirecin erimesi ve viskoz curuf tarafından ısının emilmesi çok yavaş olur. Ham cevherdeki burden pratiği heterojendir ve sıcaklık dağılımı düzenli değildir. Curuf kompozisyonunda ve curuf oluşum bölgesinde yaygınlık olabilir. Katılaşma sıcaklıklarındaki ve viskozitedeki değişiklikler kütlesel birikim oluşumuna ve düzenli olamayan fırın operasyonuna neden olabilir. Bu tip değişiklikler malzemenin beslemeden düzensiz inişine ve gaz dağılımına, yanlış malzeme dağılımına neden olur [9].

İdeal olan birinci curufun yumuşaması, erimesi ve çökmesinin belly bölgesinde olmasıdır. Fakat erime sıcaklığı, erime bölgesi ve hatta curuf kompozisyonu zaman ve yere göre sabit değildir [9].

Küçük boyutlu ve düşük yumuşama sıcaklığına sahip cevherlerin merkeze şarj edilmesiyle elde edilen kenarlardan güçlü gaz akışı gang malzemelerinin yumuşamasını ve erimesini 700-800 °C'de bile sağlar. Yumuşayabilirlik verimliliği kısıtlayan bir faktör olabilir. Cevherin sinterlenmesi erime sıcaklığını düşürür ve erime aralığını daraltır [9].

b. Asidik Sinter: Asidik sinterde birincil curuf önceden oluşur ve onun minerolojik kompozisyonu, yumuşama erime sıcaklıkları ve diğer fiziksel özellikler az yada çok önceden belirlenmiştir. Homojenliğinden dolayı ham cevhere göre daha dar aralıkta ve yavaş yavaş yumuşar. Fakat asidik curufun fiziksel tabiatı aynıdır. O daha az indirgenebilir olmakta, MnO ile birlikte daha fazla FeO taşımaktadır [9].

Bu tip curuflar (özellikle fazla FeO taşıyanlar) fırın açısından dezavantajdır. Geniş füzyon aralığı ve yüksek sıcaklığı fırının yüksek seviyelerinde ağır viskoz kütlenin oluşumunu arttırır. Bu da gaz akışını olumsuz yönde etkiler. Sonuç olarak asidik sinter, ham cevhere göre daha iyi bir şarj malzemesidir [9].

c. Bazik Sinter: Bazik sinter, FeO miktarının azalmasından ve indirgenebilirliği çok yüksek olmasından dolayı yüksek ve dar sıcaklık aralığında aniden yumuşar. Erir erimez yüksek bir akışkanlığa sahip olur. Bu durum üretim hızının ve kalitenin artmasına neden olur. Hızlı erimesinin dezavantajı olarak sıcak hava sıcaklığı ve rutubetinden dolayı yeniden katılaşma tehlikesi doğabilir [9].

d. Sıvılaşma sıcaklığı ve Viskozite: Birincil curufun sıvılaşma sıcaklığı ferro alumina silikat sistemin bileşiklerine bağlıdır. Çok bileşikli sistemlerin sıvılaşma sıcaklığının tespit edilmesi çok zordur. Fakat düşük miktardaki kireç ve magnezyum oksit sıvılaşma sıcaklığını düşürmekte, miktarları arttıkça da sıvılaşma sıcaklığını artırmaktadır [9].

Ferro alumina silikatların sıvılaşma sıcaklıkları sadece FeO miktarına bağlı değil aynı zamanda silisyum alumina oranına da bağlıdır [9].

Kirecin çözünmesi ve bosh curufunun daha sonrada hazne curufunun oluşması optimum silisyum/alumina oranında daha düzgün ve sağlıklı olacaktır. Aksi durumda FeO yüzdesine bağlı olarak yüksek refrakter özelliğine sahip curuf ve düzensiz fırın operasyonu ortaya çıkacaktır. Çünkü füzyon sıcaklığı yüksek ve düşük oranlara göre yükselecektir [9].

Birincil curufun viskozitesi stok bölgesindeki malzemelerin inişinde, kirecin çözünme hızında ve bosh bölgesinin yapışkansızlığı üzerine rol oynar. % 10-30 Fe-O içeren curuflarda viskozite 5-25 arasındadır. Oynamalar büyük oranda kompozisyona bağlıdır. Yeterli MnO'in bulunmadığı durumlarda düşük Mn'lı demir yapmak için curuf MgO eklenmesiyle akışkan tutulmak zorundadır. Kendinden flakslı sinterlerden elde edilen birincil curufun viskozitesi FeO ve MnO'nun bulunmadığı durumlarda bile 1-2 Poise'dir. MnO asidik curufların bile akışkanlık kazanmasında yardımcıdır. B/A'sı CaO/SiO_2=0.6-0.8 olan curufların viskozitesini 2-5 kat düşürür. Bu da 0.3-0.9 baziteye sahip asidik curufla çalışmasına müsaade eder [9].

Modern yüksek fırınlar düşük curuf hacmiyle ve önceden flakslanmış magnezyum oksit ve yüksek FeO içeren curufla çalışmaktadır [9].

e. Sıcak hava sıcaklığının etkisi: Yüksek hava sıcaklığının curuf füzyon bölgesini bellyden bosha indirgemesinden dolayı düşük dayanıklı, yüksek indirgenebilirlik özelliğine sahip (çok düşük % FeO) cevherlerin kullanılması tehlike yaratır. Çünkü düşük FeO'lü yüksek viskoziteye sahip curuf bellyde değil boshda oluşacaktır. Askılanmalarından dolayı dayanıksız cevher kullanımı son derece zordur. Boshtaki askılanmalar hava sıcaklığı düşürülerek giderilebilir. Bu durumda füzyon bölgesi yukarılara çıkar [9].

2. Bosh Curufunun Oluşumu

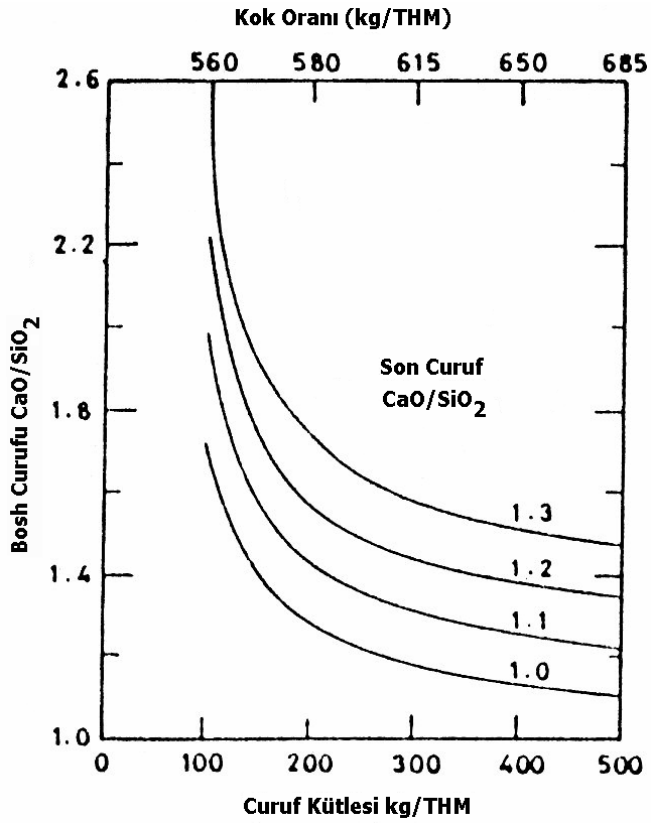
Birincil curufun kireç miktarı düşüktür ve asidik tarafdadır. Kirecin emilmesi yavaştır fakat süreklidir ve sadece tüyer seviyesi gibi sıcak bölgelerde tamamlanır. FeO'in indirgenmesi alt ve sıcak bölgelerde hızlıdır ve tüyerlerin üstünde hemen hemen tamamlanır. Bosh curufu nihai curufa göre daha bazik olacaktır. Çünkü koktaki asidik bileşikler sadece tüyer bölgesinde emilirler. Bosh curuf kompozisyonu büyük oranda fırın hareketine ve şarj edilen fırın cevherine, mangan cevherine, sinter ve kireçtaşına bağlıdır. Kireçle kaplanmış curuf sık sık görülür. Demir oksit genellikle düşüktür (% 5), % 10-20 gibi yüksek değerde de olabilir. Zenginleştirilmiş cevherler, flakslanmış yada süper flakslanmış aglomere curufta FeO miktarı çok düşüktür (% 1-5 gibi). Demirin % 90-95'i belly ve üst shaft bölgesinde indirgenmiştir [9].

Zengin cevherler, yüksek kok oranı, yüksek kükürt yükü ve yüksek metalik silisyum ile yüksek kok külü miktarı için bosh curufu bazitesi yüksektir. Diğer taraftan dayanıksız cevherlerde nihai ve bosh curufu B/A'ları arasındaki fark çok azdır. Zengin cevherlerde ve düşük kok oranlarında bosh curufu bazitesi yüksek olacaktır. Yüksek curuf B/A'sının kükürt giderimine yararı olmasına rağmen bu tip curuflar sıvılaşma sıcaklığının yüksek olmasından dolayı daha fazla viskozdur ve fırın hareketini olumsuz yönde etkiler ve dolayısıyla da üretim hızı yavaşlar. Genellikle eğer bosh curufu B/A'sı çok yüksek değilse MgO kullanımı ile fırın hareketi daha düzenli hale gelir [9].

Bosh curufu B/A'sı nihai silisyum miktarının da bir fonksiyonudur. Çoğu silisyum tüyerlerin üzerinde silisyumdan indirgenir. Bundan dolayı tüyerlerin üzerinde ne

kadar çok silisyum metali indirgenirse bosh bölgesindeki silisyum daha az olacaktır ve bosh curufu B/A'sı da artacaktır [9].

Sabit nihai curuf B/A'sı için curuf hacmine göre bosh curufu B/A'ların değişimi Şekil 4.2'de gösterilmiştir [9].



Şekil 4.2. Curuf bazitesinin curuf hacmiyle değişimi [9].

Bosh curufunun B/A'sı ve sıvılaşma sıcaklığının nihai metal kükürdü üzerine etkisi vardır. Yüksek curuf B/A'sı kükürt giderimi için yardımcı olur [9].

Bosh curufu, B/A'sının fırın verimliliği ve metal kalitesi açısından önemi büyüktür. En önemli özellikleri şunlardır [9]:

1. Yüksek akışkanlık: Bosh gazının, kok parçacıkları arasından kolaylıkla hareket etmesini sağlar.

2. Dar füzyon aralığı: Fırının alt kısımlarında basınç düşmelerini önler.

3. Yüksek füzyon sıcaklığı: Malzemelerin hazne bölgesine girmeden önce ön ısınmasına neden olur.

4. Yüksek B/A; metalde düşük Si ve S elde edilir.

5. (2 ve 4) şıklarının gerçekleşmesiyle metal silisyumunu yada düzgün fırın çalışmasını olumsuz yönde etkilemeden hava sıcaklığında en yüksek değere ulaşabilir.

3. Nihai yada Hazne Curufu

Hazne curufu kirecin çözünmesinden ve yanma sonucu ortaya çıkan kok külünden oluşur. Curuf oluşumu aşağı yukarı yanma bölgesinde tamamlanır. Curuf metalle birlikte hazneye akar ve burada birikir. Demir damlacıkları curuf katmanından geçerken curuf-metal reaksiyonu sonucu S, Mn ve Si curuf metal arasında dengeye ulaşır. Hazne curufunun yapısı kompozisyonu ve hacmi pik demirin kompozisyonu ve fırının verimliliğini kontrol eder. Curuf kontrolünün en önemli amacı, pik demir kükürdünün kontrolüdür [9].

Kükürt pik demirin kalitesinde kilit rol oynar. Düşük P'li, düşük Si'li ve yüksek S'lü demir üretmek ekonomik değildir. CaO, SiO_2, Al_2O_3, MgO olarak çok geniş bir curuf kompozisyonu vardır. Curuf hazne sıcaklıklarında (1450-1500 °C) düşük viskoziteye sahip homojen bir sıvı halindedir. Curuf, minimum baziklik oranı değeri ve curuf hacminin altında ise; optimum curuf kompozisyonu, minimum kükürt, minimum curuf hacmi ve maksimum verimlilik ile minimum yakıt oranını sağlayacak şekilde yapılmalıdır [9].

Curuf oluşturan bileşikleri, istenen demir kalitesi ve verimli fırın üretimi açısından çok uygun bir şekilde oluşturmak gerekmektedir [9].

Soğutma yöntemine göre, 3 tip yüksek fırın curufu vardır:

1. Hava ile Soğutulan Yüksek Fırın Curufu:

Ergimiş curuf, fırına yakın bir çukura veya büyük potalara konur [19]. Şekil 4.3 yüksek fırın ve hava soğutma çukurunu göstermektedir [20]. Soğuma, katılaşan kütleye su spreyleri ile su püskürtülerek hızlandırılabilir. Daha sonra katılaşma mevcut atmosferik koşullar altında meydana gelir. Bundan sonra çukur doldurulur ve

işleme için yeterli derecede soğutulur. Curuf kazılır, kırılır ve arzu edilen agregat boyutlarına elenir [19].

Şekil 4.3. Yüksek fırın ve hava soğutma çukuru [20].

Şekil 4.4'de hava ile soğutulan yüksek fırın curufu gösterilmektedir [21].

Şekil 4.4. Hava ile soğutulan yüksek fırın curufları [21].

2. Peletlenmiş (Genleştirilmiş veya Köpürmüş) Yüksek Fırın Curufu:

Curufun kontrollü miktarda su veya buhar ile işlem görmesi; katılaşmayı hızlandırır ve curufun gözenekli ve kabarcıklı yapısını arttırır ve hafif ürün elde edilir. Makina veya çukur proseslerinin her ikisi de su ve ergimiş curufu karıştırmak için kullanılabilir. Katılaşmış ve genleştirilmiş curuf, hafif agregat olarak kullanmak için kırılır ve elenir [19].

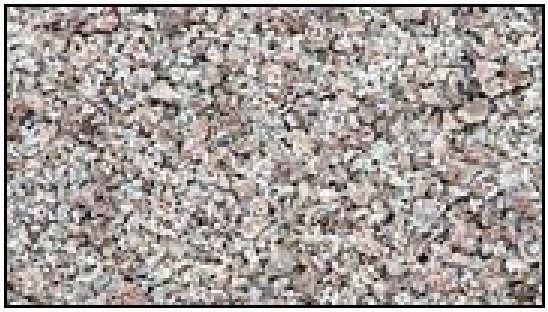
Şekil 4.5'de genleştirilmiş yüksek fırın curufu gösterilmektedir [21].

Şekil 4.5. Peletlenmiş yüksek fırın curufu [21].

3. Öğütülmüş Yüksek Fırın Curufu

Ergimiş curuf, hızlıca camsı bir forma soğutulur. Bu proses en hızlı soğutma prosesidir ve az kristalizasyon meydana gelir veya hiç kristalizasyon meydana gelmez. Öğütülmüş yüksek fırın curufu kırılır ve elenir veya çeşitli uygulamalar için pulverize edilir [19].

Şekil 4.6'da öğütülmüş yüksek fırın curufu gösterilmektedir [21].



Şekil 4.6. Öğütülmüş yüksek fırın curufu [21].

4.1.1. Malzeme özellikleri

4.1.1.1. Fiziksel özellikler

Tablo 4.1'de, hava ile soğutulmuş, genleştirilmiş ve peletlenmiş yüksek fırın curuflarının bazı fiziksel özellikleri listelenmektedir [17].

Tablo 4.1. Yüksek fırın curuflarının tipik fiziksel özellikleri [17].

Özellik	Curuf Tipi ve Değer		
	Hava ile soğutulan	Genleştirilmiş	Peletlenmiş
Özgül ağırlık (g/cm^3)	2.0-2.5	-	-
Sıkıştırılmış birim ağırlık (g/cm^3)*	17.9 – 21.8 (1.1 – 1.4)	(12.8 – 16.6) (0.8 - 1)	13.4 (0.8)
Soğurma (%)	1- 6	-	-
* Orjinal kaynakta sıkıştırılmış birim ağırlık lb/ft^3 olarak verilmiş olup burada g/cm^3 değerine çevrilmiştir.			

Hava ile Soğutulan Yüksek Fırın Curufu:

Kırılmış haldeki hava ile soğutulmuş yüksek fırın curufu blokvaridir, hemen hemen kübiktir ve pürüzlü, gözenekli yüzeyler ile konkoidal kırılmalarla camsı yüzeyler arasında değişen bir yapıya sahiptir. Demir üretim prosesine bağlı olarak yüksek fırın curufunun fiziksel özelliklerinde değişiklik görülebilir. Örneğin, son zamanlarda üretilen hava ile soğutulmuş yüksek fırın curufu 1940 kg/m^3 (120 lb/ft^3) kadar yüksek birim ağırlığa sıkıştırılabildiği belirlenmiştir. Yüksek birim ağırlıklar, curufta artan metal ve demir içeriğinden dolayı ve yüksek miktarda hurda metal ilaveli yüksek fırınlarda üretilen curuflarda oluşur [17].

Hava ile soğutulmuş yüksek fırın curufunun su absorpsiyonu % 6 kadar yüksek olabilir. Her ne kadar hava ile soğutulmuş yüksek fırın curufu bu yüksek soğurma değerlerini sergilese de, gerçekte az miktarda su curuf gözeneklerine girdiğinden ve yüzeydeki sığ çukurcuklarda tutulduğundan hava ile soğutulmuş yüksek fırın curufu kolayca kurutulabilir [17].

Genleştirilmiş Yüksek Fırın Curufu:

CaO'in hidratasyonu sonucunda ağırlık arttığından 'genleşme' tabiri kullanılır. Kırılmış haldeki genleştirilmiş yüksek fırın curufu blokvaridir, hemen hemen kübik

şeklindedir ve hava ile soğutulmuş yüksek fırın curufundakinden daha pürüzlü yüzeye sahiptir. Genleştirilmiş yüksek fırın curufunun relatif kütlesel yoğunluğunu doğru olarak saptamak zordur fakat yaklaşık olarak hava ile soğutulmuş curufun yoğunluğunun % 70'i kadardır. Genleştirilmiş yüksek fırın curuf agregatları için tipik sıkıştırılmış birim ağırlıkları 800 kg/m^3 ile 1040 kg/m^3 arasındadır [17].

Peletlenmiş Yüksek Fırın Curufu:

Hava ile soğutulmuş ve genleştirilmiş yüksek fırın curufundan farklı olarak, peletlenmiş yüksek fırın curufu düzgün bir yapıya sahiptir. Sonuç olarak, porozite ve su absorpsiyonu hava ile soğutulmuş ve genleştirilmiş yüksek fırın curufundan daha düşüktür. Pelet boyutları 0.1 mm ile 13 mm arasındadır ve ürünün kütlesi -9.5 mm ile +1.0 mm arasındadır. Peletlenmiş yüksek fırın curufu yaklaşık 840 kg/m^3 birim ağırlığa sahiptir [17].

Granüle Edilmiş Yüksek Fırın Curufu:

Granüle edilmiş yüksek fırın curufu, kimyasal kompozisyon ve üretim yöntemine bağlı olarak camsı granüler malzemedir. Öğütme ile partikül boyutu, Portland çimento betonunda ilave çimento malzemesi olarak kullanılmasını sağlayacak çimento inceliğine düşürülür [17].

4.1.1.2. Kimyasal özellikler

Tablo 4.2, yüksek fırın curufunun tipik kimyasal kompozisyonunu göstermektedir. Tablo 4.2'de gösterilen veriler; Kuzey Amerika'da üretilen yüksek fırın curuflarının kimyasal kompozisyonlarının yıllar boyunca nispeten tutarlı olduğunu göstermektedir [17].

Tablo 4.2. Yüksek fırın curufunun tipik kompozisyonu [17].

Bileşen	Kompozisyon, %							
	1949[a.]		**1957**[a.]		**1968**[a.]		**1985**[a.]	
	Ortalama değer	± σ	Ortalama değer	± σ	Ortalama değer	± σ	Ortalama değer	± σ
Kalsiyum Oksit (CaO)	41	34-48	41	31-47	39	32-44	39	34-43
Silisyum Oksit (SiO_2)	36	31-45	36	31-44	36	32-40	36	27-38
Aluminyum Oksit (Al_2O_3)	13	10-17	13	8-18	12	8-20	10	7-12
Magnezyum Oksit (MgO)	7	1-15	7	2-16	11	2-19	12	7-15
Demir Oksit (FeO veya Fe_2O_3)	0.5	0.1-1.0	0.5	0.2-0.9	0.4	0.2-0.9	0.5	0.2-1.6
Mangan Oksit (MnO)	0.8	0.1-1.4	0.8	0.2-2.3	0.5	0.2-2.0	0.44	0.15-0.76
Kükürt (S)	1.5	0.9-2.3	1.6	0.7-2.3	1.4	0.6-2.3	1.4	1.0-1.9

[a] Verilerin kaynağı National Slag Association'dır. 1949 (22 kaynak); 1957 (29 kaynak); 1968 (30 kaynak) and 1985 (18 kaynak).
±σ : standart sapma aralığı

Uygun inceliğe öğütüldüğünde, kimyasal kompozisyon ve sırlı curufların camsı yapısı su ile karıştırıldığında, bu sırlı curuflar çimento hidrasyon ürünleriyle reaksiyona girer. Bu çimento reaksiyonlarının büyüklüğü; kimyasal kompozisyona, cam içeriğine ve curufun içeriğine bağlıdır. Öğütülmüş granüle yüksek fırın curufu ve su arasındaki kimyasal reaksiyon yavaştır, fakat kalsiyum hidroksit, alkaliler ve alçının ($CaSO_4$) varlığı ile büyük oranda artar [17].

Bu çimento özelliklerinden dolayı, öğütülerek granüle edilmiş yüksek fırın curufu, Portland çimento ile curuf karıştırılarak veya karıştırılmış çimento üretmek (çimento üretimi sırasında) için hidratlaşmış kireç ile curufu karıştırarak veya mineral ilavesi olarak Portland çimento betonuna curuf eklenerek ilave çimento malzemesi olarak kullanılabilir [17].

Yüksek fırın curufu biraz alkalindir ve çözeltiye alındığında pH'ı 8-10 arasındadır. Yüksek fırın curufu az miktarda elementel kükürt (% 1-2) içermesine rağmen, çözeltiye alındığında bundan süzülen sıvı daha fazla bazik (alkalin) olma eğilimi gösterir [17].

4.1.1.3. Mekanik özellikler

Üretilen tüm curuf tipleri, agregat malzemesi olarak kullanılır. Hava ile soğutulmuş yüksek fırın curufu, iyi abrazyon direnci, iyi sağlamlık karakteristikleri ve yüksek

taşıma mukavemeti gibi istenen mekanik özellikler sergiler. Tablo 4.3, hava ile soğutulmuş yüksek fırın curufunun tipik mekanik özelliklerinin listesini göstermektedir [17].

Tablo 4.3. Hava ile soğutulmuş yüksek fırın curufunun tipik mekanik özellikleri [17].

Özellik	Değer
Los Angeles Aşınma (ASTM C131)*	% 35 - 45
Sodyum Sülfat dayanıklılık kaybı (ASTM C88)	% 12
İç Sürtünme Açısı	40 - 45
Sertlik (mineral sertliği Moh's skalası ile ölçülmüş)**	5 - 6
Kaliforniya Taşıma Oranı (CBR), en yüksek boyut 19 mm (3/4 in)***	% 250'ye kadar
* Bu test agregatların aşınmaya karşı dayanıklılığını gösterir. ** Aynı skalada ölçülen dolomitin sertliği 3-4'tür. *** Öğütülmüş kiraçtaşı için tipik CBR değeri %100'dür. Bu yöntem zeminin otoyol yapımına uygun özellikleri taşıyıp taşımadığını belirlemek için kullanılır. Belirli bir yoğunluk ve nem içeriğindeki zeminin taşıyabildiği kesme kuvvetini ölçme esasına dayanır.	

4.1.1.4. Diğer özellikler

Fazla gözenekli yapılarından dolayı, yüksek fırın curuf agregatları, konvansiyonel agregatlardan daha düşük ısıl iletkenliğe sahiptir. Bunların yalıtım değeri, kaldırım tabanlarında soğuğa karşı hassas ve hassas olmayan topraklar arasında geçiş işlemleri gibi uygulamalarda avantajlıdır [17].

4.1.2. Yüksek fırın curufunun kullanım alanları

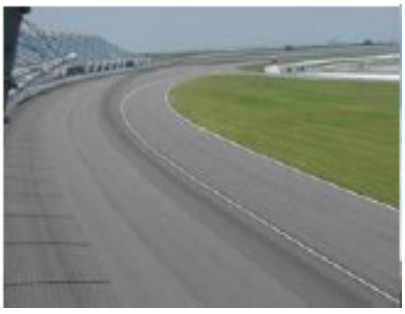
Sınıflandırılmış haldeki hava ile soğutulmuş yüksek fırın curuf agregatı; kaldırımlarda, çimentoda, duvar ünitelerinde, makadam yüzeylerde, bitümlü kaldırımlarda, altlık direnç yüzeylerinde, demiryolu molozunda (Şekil 4.7), kırma taşlı filtre ortamında, çatı malzemesi agregatında, maden yünü yalıtımında ve her tür dolguda kullanılır [19].

Şekil 4.7. Hava ile soğutulmuş yüksek fırın curufunun demir yolu molozu olarak kullanımı [19].

Genleştirilmiş yüksek fırın curufu, hafif duvar ünitelerinde, hafif betonda, ateşe dayanıklı konstrüksiyonda, beton duvar içinde dolgu yalıtımında, hafif dolgu ve çimento üretiminde kullanılır (Şekil 4.8) [19].

Şekil 4.8. Genleştirilmiş yüksek fırın curufunun hafif duvar ünitelerinde kullanımı [19].

Öğütülmüş yüksek fırın curufu, otoyol temelinde (Şekil 4.9) kullanılır [20]. Ayrıca boru hattı dolgusunda, tarımsal kireçlemede ve toprağı iyileştirmede, hafif beton blokta, çimento üretiminde ve beton zemin dolgusunda kullanılır [19].



Şekil 4.9. Öğütülmüş yüksek fırın curufunun otoyol temelinde kullanımı [20].

a) Yüksek fırın curufunun seramik sektöründe katma değeri yüksek ürünlerin eldesinde kullanımı :

Farklı içeriğe sahip curuflar, birçok değerli teknik özelliklere sahip değişik mikroyapılı ve minerolojik bileşimli kristalin cam malzemelerin ve yer-duvar karolarının üretiminde kullanılmaktadır. Seramik ürünlerin üretiminde demir çelik curufu gibi atık malzemelerin kullanılabilmesi için kimyasal kompozisyonun uygun özellikte olması ve maliyeti düşürecek özelliklere sahip olması yapılacak çalışma için önemlidir. Endüstriyel atıklar içerisinde büyük gruplar oluşturan yüksek fırın curuflarının ekonomik değerlendirilmesine yönelik çalışmalar gelişmiş Batı ülkelerinde uzun yıllardan beri sürmektedir. Bu durumda, bir milyon dolardan daha yüksek değere sahip geleneksel hammaddelerin yerine endüstriyel curufun girmesi ekonomik katkı sağlamaktadır. Ülkemizde sadece her yıl on binlerce ton curuf atığı demir çelik fabrikalarının içerisindeki ve/veya civarındaki alanlarda stoklanmasına rağmen curufların değerlendirilmesine yönelik çalışmalar istenilen düzeyde yapılmamıştır [22].

Yüksek fırın curufları kimyasal kompozisyonlarından dolayı fazlasıyla cama benzediğinden cam yığınında kullanıldıklarında cam oluşturma prosesinin etkisini artırmaktadır. Ancak curuf içerdiği demir ve diğer kalıntı maddelerden dolayı koyu renkte ürünler vermektedir. Dolayısı ile renginin açılması ve kaliteli hammadde haline getirilmesi için uygun katkılar gerekmektedir. Demir çelik curufundan, ZnO katkısı ile saydam cam ve ZnO ile beraber kuvars katkısı ile beyaz renk dahil açık renkte cam seramik üretimi yapılarak atık madde olan curuf kaliteli hammadde haline getirilmiştir. Ancak, ZnO'in pahalı bir hammadde olduğu unutulmamalıdır [22].

Bazı demir çelik üreticilerinin curufun kimyasal değişimlerini kontrol altına alamaması bir diğer dezavantajdır. Dolayısıyla, cam yapımında curuf malzemesinin herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmasını asıl engelleyen kimyasal kompozisyonlarının sürekli olarak kontrol edilmemesi ve bundan dolayı sabit bir kompozisyona sahip olmamasıdır [22].

Diğer hammaddelerle karıştırılıp veya ilavesiz kullanılıp alumina veya platin krozelerde, 1300-1500 °C arasında ergitilerek cam elde edilir. Elde edilen bu cam, ısıtılmış kalıplar vasıtasıyla şekillendirilip belirli bir sıcaklıktaki fırında (termal şok

olmaması için) ısıl işlem ile kristallendirildiğinde cam seramik malzemeler oluşur. Curuf, bu cam seramik malzemelerde oluşmaktadır [22].

Hammadde olarak seçilen demir çelik curufuna, çekirdeklendirici katkı maddesi olarak çeşitli oranlarda TiO_2 katılarak kristallendirilen cam seramikler fiziksel özellikleri itibariyle aşınmaya dayanıklı, yüksek sertlik ve mukavemet gerektiren uygulamalarda kullanılır. Özellikle sertlik değeri ile eğme dayanımı değerlerinin daha yüksek olmasından dolayı cam seramik malzemeleri, halen kullanılan yer karosu malzemelerinin yerine geçebilecek aday malzemeler olarak belirlenmiştir. Sulu öğütme yöntemi kullanılarak seramik karo yapmak amacıyla granül haldeki yüksek fırın curufu ve genel olarak kullanılan kil; 0.04'den 0.86'ya değişen CaO/SiO_2 oranlarına bağlı olarak karıştırılmıştır ve sinterlenmiş ürünlerin mikroyapısına daha yüksek mekanik mukavemet sağlayan, termal şok direncini iyileştiren, düşük termal genleşme ve daha yüksek elektriksel özellikleri veren vollastonit fazının oluşumu CaO/SiO_2 oranının 0.1-0.3 olduğu aralık da sağlanmıştır [22].

Yüksek miktarda açığa çıkan endüstriyel atıklardan SiO_2, Al_2O_3, CaO ve MgO'i içeren yüksek fırın curufunun alternatif hammadde olarak kullanımı ile seramik karo üretimi veya çimento üretimi yerine katma değeri yüksek olan frit, cam yünü (Şekil 4.10) ve cam fiber üretiminde kullanılabileceği belirlenmiştir. Bu alanlarda kullanımı durumunda yüksek fırın curufunun değeri yaklaşık olarak 90 USD/ton olacaktır, yani kullanıldığı üründe maliyet azalması sağlayacaktır. Ayrıca, frit, cam yünü veya cam fiber üretiminin hangisinde kullanılırsa kullanılsın geleneksel olarak kullanılan hammaddelere göre kızdırma kaybının düşük olması nedeniyle fırına daha fazla malzeme şarj edilebileceği için aynı miktarda enerji ile daha fazla ürün elde edilebilecek dolayısı ile belli bir ürün miktarı için daha az enerji kullanılacağı için enerjiden tasarruf sağlanacaktır. Daha da önemlisi, enerji tüketiminin azalması ve curufun CO_2 içermemesinden dolayı CO_2 emisyonu da önemli miktarlarda azalacaktır [22].

Şekil 4.10. Yüksek fırın curufu ilaveli cam yünü [22].

Curuf kullanımı bu avantajlarının yanı sıra dezavantajlara da sahiptir; içerdiği demir bazlı bileşiklerden dolayı kullanıldığı ürünün beyazlığını azaltarak sarımsı bir renk vermekte, ayrıca içermiş olduğu kükürtlü bileşiklerin yüksek sıcaklıkta parçalanarak gaz çıkışına sebep olması nedeniyle hatalı ürün elde edilmesine neden olmaktadır. Bu problemleri ortadan kaldırmak için, kullanılan curuf miktarının azaltılması, curufun sülfirik asit çözeltisi ile yıkanması, curufun öğütülerek demirin manyetik yöntemlerle azaltılması (ancak öğütmenin maliyeti artıracağı unutulmamalı) ve curuf sıcakken kükürt giderme yöntemiyle miktarının azaltılması gerekir. Bu açıdan durum değerlendirilmesi yapıldığında özellikle cam yünü üretiminde bu dezavantajların problem yaratmayacağı düşünülebilir. Frit üretiminde, sarılık derecesini etkileyen demiri, sülfirik asit çözeltisi ile veya manyetik yöntemlerle uzaklaştırarak veya yüksek fırın curufu içeren firitlerden elde edilen sırlara boya ilavesi yapılarak renkli sır üretiminde kullanmak daha avantajlı olabilir [22].

4.2. Çelik Curufları

Çelik curufu, çelik üretiminin yan ürünü olarak, çelik üretim fırınlarında empüritelerden ergimiş çeliği ayırma sırasında üretilir. Curuf, ergimiş olarak meydana gelir ve soğutmadan sonra katılaşmada silikat ve oksitlerin kompleks bir çözeltisi olarak oluşur [23].

Günümüzde çeliğin tümü, bazik oksijen prosesi (BOF) kullanılarak entegre çelik fabrikalarında veya elektrik ark fırın (EAF) prosesi kullanılarak özel çelik fabrikalarında üretilir. Bu curuflar, çelik veriminin ağırlıkça % 10-15'i kadardır. Siemens-Martin fırını artık kullanılmaz [23, 24].

Farklı kaynaklardan elde edilen çelik curuflarının kimyasal kompozisyonları Tablo 4.4'de gösterilmektedir. Çelik curuflarında bulunan temel bileşenler CaO, Fe, SiO_2, MgO and MnO'dur. Çelik curuflarındaki Fe normalde, çelik, demir oksit ve demirli mineraller şeklindedir. Bunlar, mineral işleme teknolojisinin uygulanması ile curuftan ayrıştırılabilirler ve daha sonra sinterleme, yüksek fırın ve çelik üretimi için besleme malzemesi olarak geri dönüştürülebilirler. Ayrıca, çelik curuflarında yüksek CaO, MgO ve MnO içeriği, demir-çelik üretim maliyetini düşürmek için kireçtaşı, dolomit ve mangan oksit cevheri yerine kullanılabilir. Bazı demir curufları, demir konsantrasyonundan daha yüksek miktarda P_2O_5 ve S içerirler. Bu da demir curuflarının, demir ve çelik üretim prosesinde direkt geri dönüşümü etkileyebilir [24].

Tablo 4.4. Çelik curufunun kimyasal kompozisyonu (% ağırlıkça) [24].

Ülke	Curuf	Fe_{Toplam}	CaO	MnO	MgO	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	S
Avrupa	Düşük MgO içerikli BOF curufu	14-20	45-55	<5	<3	12-18	<2	<3	AY*
	Yüksek MgO içerikli BOF curufu	15-20	42-50	<5	5-8	12-15	<2	<3	AY
	Düşük MgO içerikli EAF curufu	18-28	30-40	<6	4-8	12-17	<1.5	4-7	AY
	Yüksek MgO içerikli EAF curufu	20-29	23-35	<6	8-15	10-15	<1.5	4-7	AY
Japonya	BOF curufu (konvertör)	17.5	44.3	5.3	6.4	13.8	NR	1.5	0.07
	EAF curufu (elektrik fırın oksidasyonu)	15.2	38.0	6.0	6.0	19.0	NR	7.0	0.38
Çin	BOF curufu	17-27	34-48	1.5-6	2.5-10	9-15	0.9	0.9-2.8	0.2
Amerika	BOF curufu	15-30	40-50	5-10	5-10	10-15	1-3	2	AY

*AY: Analizi yapılamamış.

Çelik curufunun temel mineral fazları; metalik demir, dikalsiyumsilikat ($2CaO.SiO_2$), dikalsiyumferrit ($2CaO.Fe_2O_3$) ve vüstit'dir. Fakat mineral kompozisyonu ve mineral tane boyutu, soğutma yöntemi, kimyasal kompozisyon v.b. etkenlerle değişebilir. Örneğin, yavaş soğuyan tipik BOF curufu, hızlı soğuyana göre daha büyük taneler üretebilir. Yüksek baziklikte ($CaO/SiO_2+P_2O_5>2.5$), trilaksiyumsilisyum ve kireç (CaO) çelik curufunda baskın olur. Çelik curufunda sözü edilen diğer mineraller, periklas (MgO), mangan oksit (MnO), Fe ve Mn montisellit (CaFeSiOa ve

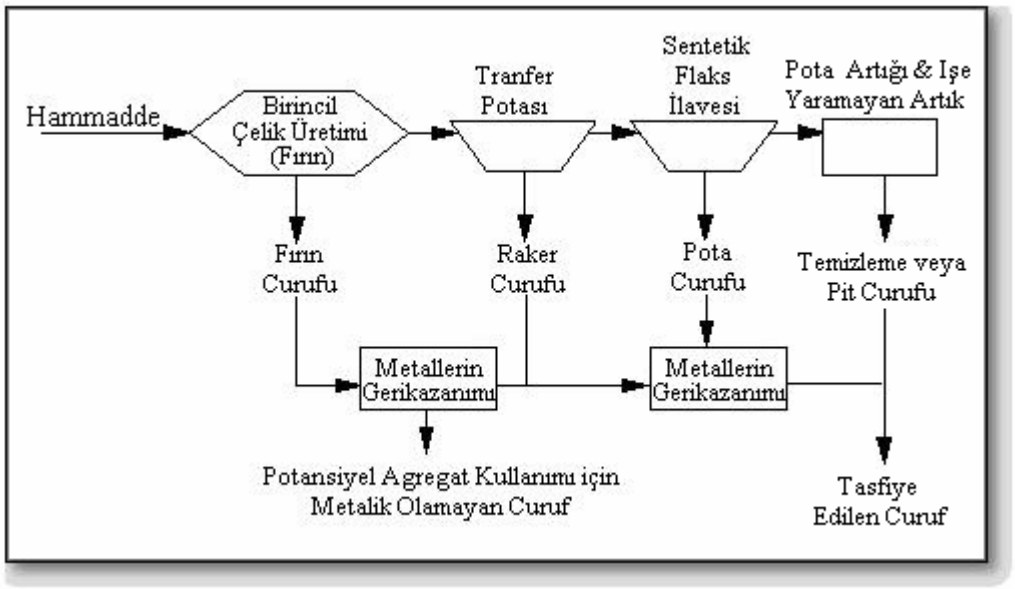
CaMnSiOa) , Mn-kordierit ($(Mg,Fe^{+3})2Al_2Si_5O_{18}$), cam ve (Fe, Mn, Mg) oksit katı çözeltisi içerirler [24].

Bazik oksijen prosesinde, sıcak olan sıvı yüksek fırın metali, hurda, kireç (CaO) ve dolomitik kireçten (CaO, MgO veya "kalsine edilmiş dolomit") oluşan flakslar konvertöre (fırına) şarj edilir. Konvertör içine bir lans sokulur ve yüksek basınçlı oksijen enjekte edilir. Oksijen şarjdaki empüriteleri kaldırır ve bunlarla kombine olur. Bu empüriteler, karbonmonoksit gazı olarak karbon, silisyum, mangan, fosfor ve kireç ve çelik curufu formunu alan kalsine edilmiş dolomit ile kombine olan sıvı oksitler olarak çeşitli demir oksitlerden oluşurlar. Rafinasyon işleminin sonunda, çelik curufu bir pota içinde tutulurken, sıvı çelik bir pota içine boşaltılır ve curuf daha sonra ayrı bir curuf potasına boşaltılır [23].

Elektrik ark fırınında şarj edilen malzeme elektrik akımı ile sıvı duruma ısıtılır. Elektrik akımının metal üretimine elektrokimyasal etkisi yoktur, ergiyen hurda için tamamen uygundur [25].

Üretilen çeliğin bir çok sınıflandırılması vardır ve çelik curufunun özellikleri her bir sınıflandırma için önemli ölçüde değişebilir. Çelik sınıflandırılması çeliğin karbon içeriğine bağlı olarak yüksek, orta ve düşük olarak yapılabilir. Yüksek sınıf çelikler yüksek karbon oranına sahiptir. Çelikte karbon miktarını azaltmak için, çelik üretim prosesinde yüksek oksijen seviyeleri gereklidir. Bu ayrıca, çelikten empüriteleri uzaklaştırmak ve curuf oluşumunu artırmak için artan seviyede kireç ve kalsine edilmiş dolomit (flaks) ilavesi gerektirir [23].

Çelik üretim prosesi sırasında farklı bir kaç çelik curufu tipi vardır. Bu farklı tipler, fırın curufu, raker curufu, sentetik veya pota curufları ve pit veya temizleme curufudur. Şekil 4.11 modern bir çelik fabrikasında farklı curufların genel akış ve üretim diyagramını göstermektedir [23].



Şekil 4.11. Modern entegre çelik fabrikasında curuf üretiminin genel görünüşü [23].

Çelik üretiminin birinci aşaması sırasında üretilen çelik curufu, fırın curufunu gösterir. Çelik curuf agregatının esas kaynağı budur. Fırından alındıktan sonra, ergimiş çelik, halen çelik içinde bulunan ilave empüriteleri kaldırmak amacıyla daha fazla rafinasyon için bir pota içine transfer edilir. Bu işlem, pota rafinasyonu olarak adlandırılır, çünkü işlem taransfer potası içinde tamamlanır. Pota rafinasyonu sırasında, ilave çelik curufları, ergitme için potaya tekrar flaks ilavesi ile üretilir. Bu çelik üretim aşamasında üretilen çelik curufları genellikle raker ve pota curufları olarak adlandırılırlar [23].

Pit curufu ve temizleme curufu, çelik üretim işlemlerinde yaygınca bulunan diğer curuf türleridir. Bunlar genellikle üretim işleminin çeşitli aşamalarında fabrika zeminine düşen çelik curufundan veya potadan alınan curuftan oluşur [23].

Çünkü pota rafinasyon aşaması genellikle yüksek flaks ilavesi gerektirir, bu sentetik curufların özellikleri fırın curuflarınınkinden oldukça farklıdır ve genellikle çelik curuf agregatları olarak işlenmeye uygun değildirler. Bu farklı curuflar, üretilen curuf agregatının kontaminasyonunu önlemek için fırın curuflarından ayrı tutulmalıdır [23].

Curuf kazancına ek olarak, sıvı fırın curufu ve pota curufları genellikle demir içeren metalleri kazanmak için işlemlenir. Bu metaller çelik fabrikasında çelik üretimi sırasında yüksek fırına besleme malzemesi olarak yeniden kullanılabildiğinden, bu

metalleri yeniden kazanma işlemi (konveyör üzerinde manyetik separatör kullanılarak ve/veya vinçli elektromanyetik seperatör kullanılarak yapılır) çelik üretimi için önemlidir [23].

4.2.1. Malzeme özellikleri

Curuf uygulamaları, teknik özellikleri ile yakından ilgilidir. Bunlar ayrıca, kırma ve öğütme gibi curufun işlenmesiyle ilgili önemli verilerdir. Tablo 4.5'de çelik curuflarının bazı özellikleri ve bunların doğal agregatlar ile karşılaştırılması gösterilmektedir [24].

Tablo 4.5. Çelik curuflarının doğal agregatlar ile karşılaştırmalı olarak verilmiş teknik özellikleri [24].

Özellik	Birim	BOF curufu	EAF curufu	Bazalt	Granit
Kütlesel yoğunluk	g/cm^3	3.1-3.7	3.2-3.8	2.8-3.1	2.6-2.8
Kırılan agregatlar üzerinde saptanan etkiye direnç (8-12 mm)	kütle %	10-26	10-26	9-20	12-27
Suyun absorpsiyonu	kütle %	0.2-1.0	0.2-1.0	<0.5	0.3-1.2
Donma/Çözünme direnci (partikül boyutu <5 mm)	kütle %	<1.0	<1.0	<1.0	0.8-2.0
Los Angeles testi (test agregatları: 8-12 mm)*	kütle %	9-18	8-15	-	15-20
Basma mukavemeti	N/mm^2	>100	>100	>250	>120
*Bu test agregatların aşınmaya karşı dayanıklılığını gösterir.					

Tablo 4.5'den görülebildiği gibi [24];

a) Çelik curuflarının yoğunluğu doğal agregatlardan daha yüksektir (çelik curufları yüksek miktarda demir içerir),

b) Çelik curufları sert malzemelerdir (basma mukavemeti granite yakındır),

c) Çelik curuflarının etki direnci doğal agregatlarla (bunlar zor kırılırlar) yaklaşık olarak aynıdır,

d) Los Angeles test değerleri yüksektir (öğütülmeleri zordur). Los Angeles testi sertliğin bir göstergesidir.

Ayrıca, çelik curufları $2CaO.SiO_2$, $3CaO.SiO_2$ ve serbest CaO ve MnO gibi reaktif mineraller içerdiğinden, bunlar su ile sertleşebilen malzemelerdir. Çelik curufları belirli miktarda serbest CaO veya MgO içerdiklerinde, serbest CaO veya MgO'in hidratasyonundan dolayı hacimce stabil değildir [24].

4.2.1.1. Fiziksel özellikler

Çelik curuf agregatları son derece blokvari şekildedir ve pürüzlü yüzey yapısına sahiptir. Bunlar yüksek kütlesel özgül ağırlığa ve fazla derecede olmayan su absorpsiyonuna (% 3'den az) sahiptir. Tablo 4.6'da çelik curufunun bazı tipik fiziksel özellikleri listelenmiştir [23].

Tablo 4.6. Çelik curufunun tipik fiziksel özellikleri [23].

Özellik	Değer
Özgül ağırlık	3.2-3.6
Birim Ağırlık, kg/m^3	1600-1920
Absorpsiyon	% 3'e kadar

4.2.1.2. Kimyasal özellikler

Curufun kimyasal kompozisyonu genellikle X-ışın floresansı (XRF) ile saptanan elementel analizden hesaplanan basit oksit bileşimlerine dayanır. Tablo 4.7'de tipik oksijen fırınından elde edilen çelik curufunda mevcut bileşim aralığı listelenmektedir. Gerçekte tüm çelik curufları bu kimyasal kompozisyon aralığında bulunur, fakat tüm çelik curufları agregat olarak uygun değildir. Daha önemlisi, çelik üretim prosesinde curuf soğutma hızına oldukça bağlı olan, curufun mineralojik oluşumudur [23].

Tablo 4.7. Tipik çelik curuf kimyasal kompozisyonu [23].

Bileşen	Kompozisyon (%)
CaO	40-52
SiO_2	10-19
FeO	10-40 (% 70-80 FeO, % 20-30 Fe_2O_3)
MnO	5-8
MgO	5-10
Al_2O_3	1-3
P_2O_5	0.5-1
S	< 0.1
Metalik Fe	0.5-10

Çelik curufunun soğutma hızı kristalin bileşenlerin oluşacağı yeterli yavaşlıktadır. Ağırlıklı bileşenler, dikalsiyum silikat, trikalsiyum silikat, dikalsiyum ferrit, mervenit ($Ca_3MgSi_2O_8$), kalsiyum aluminat, kalsiyum-magnezyum-demir oksit ve bazı serbest kireç ve serbest magnezyum oksittir (periklas). Bu bileşenlerin relatif oranları çelik üretim yöntemlerine ve çelik curuf soğutma hızına bağlıdır [23].

Serbest kalsiyum ve magnezyum oksitler tamamen çelik curufunda tüketilmez ve nem ile temasta olan sönmemiş kireç (hidratlaşmamış kireç) ve magnezyum oksidin hidratasyonunun, çelik curuflarının genişlemesinin ana nedenleri olduğu teknik literatürde genel bir görüştür. Magnezyum oksit çok daha yavaş hidratlaşırken ve gelişmesi yıllar alabilen uzun süreli genleşmeye katkı sağlarken; serbest kireç hızlıca hidratlaşır ve kısa zamanda (haftalarca) büyük hacim değişiklerine neden olabilir [23].

Çelik curufu biraz alkalindir (bazik), genellikle çözelti pH'ı 8-10 aralığındadır. Çelik curufu çözeltisinin pH değeri aluminyumun veya curufla direk temasta olan galvanizlenmiş çelik boruların korozyona uğrayabildiği seviye olan 11 değerini geçebilir [23].

Su ve atmosfere bağlı olarak çelik curuf agregatlarının genişlemesiyle meydana gelen tufa gibi çökeltiler literatürde bulunmaktadır. Tufa beyazdır, toz halinde çökelti başlıca kalsiyum karbonattan ($CaCO_3$) oluşur. Bu doğal olarak meydana gelir ve genellikle su kütleleri şeklinde bulunur. Çelik curufları ile çökelen tufa, atmosferik karbondioksit ile kombine olan curuf çözeltisine atfedilir. Çelik curuflarındaki serbest kireç, kalsiyum hidroksit ($Ca(OH_2)$) çözeltisi oluşturmak için Cu ile kombine olabilir. Atmosferik karbondiokside maruz kaldığında, kalsit ($CaCO_3$) yüzeysel tufa ve yüzey suyunda toz çökelti şeklinde çökelir. Tufa çökeltileri, asfalt sistemlerinde drenaj yollarını kapamak için kullanılır [23].

4.2.1.3. Mekanik özellikler

İşlenen çelik curufu, agregat kullanımı için iyi aşınma direncine, iyi sağlamlık karakteristiklerine ve yüksek taşıma mukavemetini içeren uygun mekanik özelliklere sahiptir. Tablo 4.8'de çelik curufunun bazı tipik mekanik özellikleri listelenmektedir [23].

Tablo 4.8. Çelik curufunun tipik mekanik özellikleri [23].

Özellik	Değer
Los Angeles Aşınma (ASTM C131), %	20-25
Sodyum Sülfat sağlamlık kaybı (ASTM C88), %	<12
İç sürtünme açısı	40°-50°
Sertlik (Mineral sertliğinin Moh's skalası ile ölçülmesi)*	6-7
Kaliforniya Taşıma Oranı (CBR), % en yüksek boyut 19 mm (3/4 inç)**	300'e kadar
*Aynı skalada ölçülen dolomitin sertliği 3-4'tür. ** Öğütülmüş kireçtaşı için tipik CBR değeri %100'dür.	

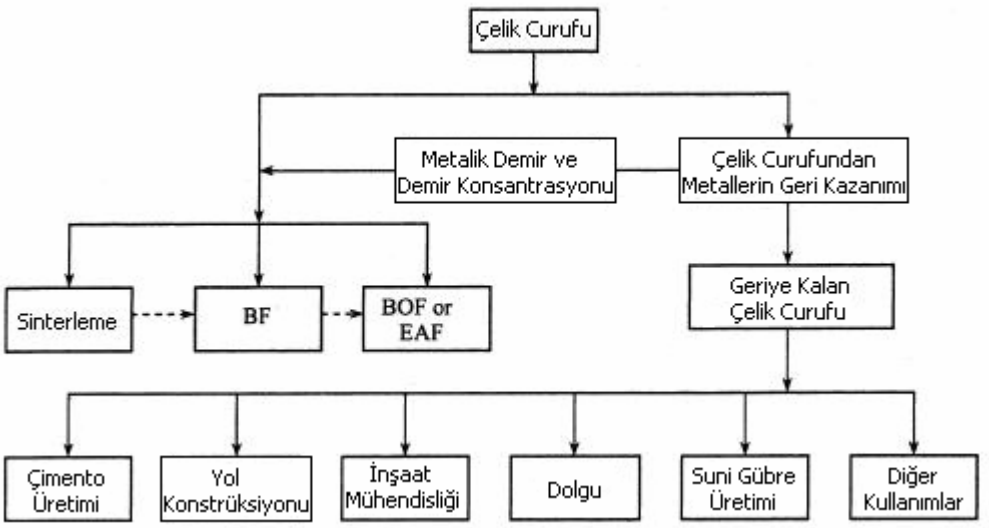
4.2.1.4. Termal özellikler

Bunların yüksek ısı kapasitesinden dolayı, çelik curuf agregatları, konvensiyonel doğal agregatlardan daha uzun süre ısı tutma yeteneğine sahiptirler. Çelik curuf agregatlarının ısı tutma karakteristikleri, soğuk havada yapılacak sıcak karışım asfalt tamir çalışmalarında avantajlı olabilir [23].

4.2.2. Çelik curufunun kullanım alanları

Fırın curufunun çoğu agregat olarak kullanmak için geri dönüştürülürken, diğer operasyonlardan (raker, pota, temizleme, pit curufu) elde edilen fazla miktardaki çelik curufu yalnızca toprak doldurmak için kullanılır [23].

Çelik curufunun birçok alanda kullanımı Şekil 4.12'de özet olarak gösterilmektedir. Temel olarak, kullanımı iki kısma bölünebilir. Birincisi, demir ve çelik üretim prosesindeki çelik curufunun direkt olarak kullanılmasıdır; ikincisi çelik curufundan metallerin geri kazanımını ve sonra demir ve çelik üretimi dışında, geri kalan curufun kullanımını içerir [24].



Şekil 4.12. Çelik curufunun kullanım alanlarının şematik gösterimi [24].

Tablo 4.4'de gösterildiği gibi, çelik curufu yaklaşık % 35-50 CaO ve % 3-10 MgO içerir. Bu, kireçtaşı ve dolomitin yerine sinterlemede, yüksek fırında ve çelik üretim prosesinde flaks olarak direkt bu şekilde kullanılabilir. Bu proseste, çelik curufundaki Fe geri kazanılır. Ayrıca, demir ve çelik üretim prosesinde demir curufunun kullanımı magan oksit cevherini koruyabilir ve çelik curufunda bir miktar MnO bulunduğundan dolayı prosesi geliştirebilir. Bununla birlikte, bazı çelik curufları önemli miktarda, demir ve çelik üretimi için zararlı olan P ve S elementlerini ve yaklaşık olarak % 10-18 SiO_2 içerdiğinden dolayı, demir çelik üretim prosesinde çelik curufunun direkt olarak kullanım miktarı sınırlıdır [24].

Çelik curufunun diğer kısmı (toplam çelik curufunun % 50-90'ı) metal geri kazanımından sonra, demir ve çelik üretim prosesi dışında kullanılmasıyla ilgilidir. Birçok ülkede çelik curufunun yıllık üretiminin yaklaşık % 85-100'ü uygulamada kullanılır [24].

Çelik curufunun pazar kaynağı, çelik üretim tesislerinden elde edilen curufu toplayan curuf işlemcileridir. Curuf işlemcileri, çelik curufu, pota curufu, pit curufu, ve çelik metaliklerini geri kazanmak için kullanılan refrakter malzeme gibi değişik malzemeleri kullanabilir. Bu malzemeler ayrı kaynaklardan olmalıdır ve iyi tanımlanmış işleme uygulamaları, çelik curuf agregatının kontaminasyonunu önleyecek şekilde olmalıdır. Curuf işlemcisi ayrıca son kullanıcının genel agregat gereksinimlerinin bilincinde olmalıdır [23].

Demir ve çelik üretimi dışındaki uygulamasından önce çelik curufu içindeki metaller geri kazanılır. Çelik curufundan metalin geri kazanımı, çelik curufunun boyutunun küçültülmesi, sınıflandırma ve manyetik seperasyon yapılması ve bazen de çelik curufundan fosforun kaldırılmasını kapsar. Çelik curufunun soğuma yöntemine, kimyasal ve mineralojik kompozisyonuna ve uygulamasına bağlı olarak curuf işleme yöntemleri farklıdır. Metalik demiri ve demirli mineralleri çelik curufundan ayırmak ve uygulama için çelik curufunu işlemek için boyutunun küçültülmesi gereklidir. Bu iki yol ile başarılır. Birincisi, kırıcılarla yapılan çoklu kırmadır. Koni kırıcı, çekiçli kırıcı veya darbeli kırıcı ikincil kırma için kullanılırken, çeneli kırıcı genellikle birincil kırma için kullanılır. Rulo kırıcıların bu operasyon için uygun olmadığı bildirilmiştir. Çelik curufunun boyutunun azaltılması için diğer bir yol, tek aşamalı kuru otojen öğütmedir. Bu yöntemin bir avantajı, otojen öğütme makinasına, işlemi kolaylaştırmak için çoklu kırmada çeşitli kırıcıların yerleştirilebilmesidir. Ayrıca, öğütme makinasından boşaltılan metalik demir ürünü % 80 kadar yüksek miktarda Fe içerir. Otojen öğütme, manyetik seperasyon ve eleme ile % 8 metalik demir, % 4-7 demir konsantrasyonu ve % 85 curuf elde edilebilir. Manyetik seperasyon yöntemi, çelik curufundan metalik demiri ve demir minerallerini ayırmak için kullanılır. Yaygın olarak kullanılan manyetik seperasyon makinaları, cross-belt manyetik seperatör, tambur manyetik seperatör ve manyetik makaralı seperatördür. Manyetik seperasyonun verimliliğini geliştirmek için, manyetik seperasyona beslenen çelik curufu sınıflandırılması yapılır. Bu proses için tekli veya çift-katlı vibrasyon eleme kullanılır. Eleme, kırma çevriminde veya farklı uygulamalar için son curuf ürününün sınıflandırılmasında da kullanılır. Bazı çelik curufları önemli miktarda P içerdiğinden (% 1-3), demir çelik üretimine daha fazla curufun geri dönüşümü için fosforun kaldırılması gerekir. Çelik curufundaki fosfor baskın olarak dikalsiyum silikata meydana gelir ve katı çözeltide dikalsiyum ferritte daha az orandadır. Yüksek gradyent manyetik seperasyon, demirden ve mangan oksitli minerallerden fosforlu dikalsiyum silikatı ayırmak için kullanılmıştır. Çelik curufunun yavaş soğutulması, mineral tane büyümesini ve dikalsiyum silikat matriksle bağlantılı ince taneli kristaller olarak meydana gelen kalsiyum fosfatın oluşumunu ilerletir. Bu nedenle, yavaş soğutma minerallerin ayrılmasını ve seperasyon prosesini sağlar. Fosforun yaklaşık % 70'i yüksek gradyent manyetik seperasyon ile yavaş soğutulmuş curuftan kaldırılır [24].

Metalleri geri kazanmak için çelik curufunun işlemlenmesi sadece çelik fabrikasında yeniden kullanmak amacıyla pazar kaynağındaki fazla çeliği kaldırmak için önemli olmasının yanında konstrüksiyon agregatı olarak metalik olmayan çelik curufunun kullanımını kolaylaştırmak için de önemlidir [23].

Çelik curufu agregatları genellikle genişleme eğilimi gösterirler. Bunun nedeni, silikat konstrüksiyonları ile reaksiyona girmeyen ve nemli ortamlarda hidrat haline geçen ve genişleyen serbest kireç ve magnezyum oksitlerin varlığıdır. Bu potansiyel olarak genişleyen konstrüksiyon, çelik curufu içeren ürünlerde problemlere neden olabilir ve bu durum çelik curuf agregatlarının portland çimento betonunda veya beton slabların altında komptakt hale getirilmiş dolgu olarak kullanımı için neden uygun olmadığını gösterir [23].

Agregat olarak kullanmak için ayrılmış çelik curufu, yağışlardan gelen neme maruz bırakılarak ve/veya su püskürtme uygulanarak birkaç ay dışarda stok edilebilir. Böyle depolamanın (yaşlandırma) amacı, potansiyel hidratasyon hasarına ve agregat uygulamalarında malzemenin kulanımından önce genişlemesine izin vermektir. Elementlerin, yeteri kadar maruz kalması için gerekli zaman geniş varyasyon gösterir. Yaygın olan oksitlerin hidratasyonu için gerekli zaman 18 aya kadar olabilir [23].

Agregat olarak çelik curufunun karayolu kullanımı, taneli konstrüksiyon, toprak setler, dolgu, yol şarampolleri ve sıcak karışım asfalt kaldırımda curufun taneli konstrüksiyonda kullanımını içeren uygulamalar ile bir çok durumda standart bir uygulama olarak düşünülür [23].

Curufun konstrüksiyon agregat malzemesi olarak kullanımından önce, çelik curufu özel uygulama için belirlenmiş derece gereksinimlerine uygun olarak öğütülmeli ve elenmelidir. Curuf işlemcileri ayrıca güvenilir nem miktarı kriterini de gerektirebilir (örneğin, sıcak karışım asfalt fabrikasına gönderilmeden önce çelik curuf agregatındaki nemin limit miktarı) [23].

4.2.2.1. Metalurjik curufların yüzey temizleme işlemlerinde grit olarak kullanımı

Bir çok malzeme yüzeyinin temizlenmesindeki geleneksel yollardan biri de basınçlı hava ve aşındırıcı partikül (grit) karışımı ile temizlemedir. Kısaca bu işleme kum raspası adı verilir. Özellikle, boya öncesi çelik konstrüksiyonların ve tersanelerdeki yeni yapılan veya bakımdaki gemi gövdelerinin yüzeylerindeki oksitlerin veya eski boyaların temizlenmesi için kum raspalama en ekonomik ve hızlı metottur. Raspalama işlemi için aşındırıcı tozlar iki kısma ayrılmaktadır Bunlar; metal esaslı ve metal dışı esaslı aşındırıcılardır. Belli bir yüzeyin hazırlanması için en önemli aşama, doğru tip ve ölçüdeki aşındırıcının seçimidir. Birçok raspalama işlemleri yanlış aşındırıcı seçimi yüzünden kaçınılmaz zararlara sebep olabilir. Örneğin, yeni bir çelik yüzeyi temizlemek için kaba aşındırıcı seçildiğinde, yüzeyde kaba profile neden olur. Bu durumda ince bir astar kaba profilin tepe noktalarını kapatmayacaktır ki bu iğne ucu şeklindeki korozyonun temel nedenidir. Diğer taraftan, ince aşındırıcı kullanılmasıyla kalın bir kaplama öncesi az bir profil elde edilir bu da yapışma problemine neden olabilir. En iyi aşındırıcı; ucuz, hızlı temizleyen, tozsuz, düşük harcanma hızlı, toksik olmayan (% 1'den az serbest SiO_2), tekrar kullanılabilen, basit ve güvenli bir şekilde atılabilendir [26].

Curuf bazlı gritler, metal curufları (demir, bakır, nikel) ve kömür curufları olarak sınıflandırılırlar. Genellikle çok sert (~7 Moh's) ve keskin köşelidirler. Curuf bazlı gritler yüzeyi çok çabuk keserler ve birçok durumlarda kum kadar tozlu değildirler [26].

Raspalama işlemi için demir curufu bazlı gritlerin istenilen özellikleri ISO 11126'da belirtilmiştir. Bu standart, partikül boyutu dağılımı, yoğunluk, Moh's sertliği, rutubet içeriği, elektrik direnci ve suda çözünebilen klorlar için değerleri belirler. ISO 11126'ya göre demir curufu gritleri suda granülasyon, kurutma ve eleme ile, mekanik kırma işlemli veya işlemsiz üretilmiş, demir eldesindeki curuf orijininden sentetik bir raspalama gritidir. Temel olarak kalsiyum silikat curufudur. Demir fırını curufu gritleri "Aşındırıcı ISO 11126" ve demir dışı olduğunu gösteren N/Fe kısaltması ile tanımlanmaktadır. Demir fırını curufu gritleri vitrifiye amorf malzemeler olacaktır ki bunlar su absorbe etmezler sadece yüzeyleri su tarafından ıslatılabilir. Demir curufu

gritleri için istenen özelliklerin en önemlisi içerisindeki silisyumun bağlı silisyum olarak bulunmasıdır. Bu curufların içerisinde X-ışın difraksiyonu (XRD) metodu ile belirlenen serbest kristalin silisyum miktarı (quartz, tridimit veya kristobalit) %1'i aşmamalıdır. Ek olarak korozif bileşikler (örneğin: Fe) ve yapıştırmayı engelleyen yabancı maddeler içermemelidir. Demir fırını curufu gritleri için, görünür yoğunluk, Moh's sertliği, rutubet ve suda çözünebilir klorlar gibi ISO 11126'da özel şartlar istenmektedir. Bunlar Tablo 4.9'da verilmektedir. Japonya'da demir ve çelik curuflarının uygulama alanlarındaki en son gelişmeler hakkında yapılan çalışmalarda, demir curuflarının birçok alanlarda kullanılmasının yanında gemi tersanelerinde grit malzemesi olarak da kullanıldığı ve kupol ocağı curufundan grit yapılabileceği belirtilmiştir [26].

Demir curufu bazlı gritlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri ISO 11126'da ve bu özelliklerin test metodları ISO 11127'de belirtilmiştir. Literatüre göre, demir curufu bazlı gritlerin taşıması gereken en önemli özellikler şunlardır [26];

Tablo 4.9. Demir curufu bazlı gritlerin taşıması gereken özellikler ve değerleri [26].

Özellik	İstenen
Suda çözünür klörler	%0.0025 maks.
pH	7.0
Elektrik direnci	25 mS/m
Rutubet	%0.2 maks.
Sertlik	7 Moh's min.
Partikül boyut dağılımı	0.2-2.8 mm
Görünür yoğunluk	3.0-3.3 kg/dm

Klor miktarı, pH ve elektrik direnci değerleri, grit malzemesinin çözünür tuzlarla ne derecede kontaminasyona uğradığının değerlendirilmesi için bir temel teşkil eder. Çözünebilir tuz miktarları raspalanan yüzeyi negatif olarak etkilediği bilinmektedir ve düşük pH asit tuzlarının ortamda olduğunun bir işaretidir. Bu da raspalama sonrası çelik yüzeyde erken paslanmaya ve boya yapışmasına negatif yönde etki eder. Klorların bulunması da aynı etkilere sebep olur. Düşük elektrik direnci (saf suda ölçülen) suda çözünebilen tuzların ortamda olduğunun göstergesidir ve yukarıda açıklandığı gibi erken korozyon ve boyanın zayıf yapışmasına neden olur. ISO 11126 standardına göre suda çözünebilen klorlar maksimum % 0.0025'i geçmemelidir [26].

Serbest silisyum, ~5 µm'den küçük solunum yoluyla alınabilen kristalin silisyum oksit partikülleridir. Nefes darlığına yol açması sebebi ile serbest silisyum oksit % 1'den fazla olmamalıdır [26].

Aşındırıcı grit ile temizlenen yüzeylerin kaplama öncesi tamamen kuru olması gerekmektedir. Dolayısıyla raspalama sırasında gritin de kuru olması şarttır. Bununla beraber raspalama sırasında fazla rutubet gritin topraklaşmasına neden olur. ISO 11126'da maksimum % 0.2 rutubete kadar izin verilmiştir [26].

Sertlik, normal gritler için çizgi testi metodu ile yaklaşık 7 Moh's, yumuşak gritler için 3 veya 4 Moh's değerleri ile sınıflandırılır. Demir curufu esaslı grit için minimum Moh's sertliğinin 6 olması gerekmektedir [26].

Partikül şekli de aynı zamanda profilin yapısına etki edecektir. Partiküller küresel (shot) ve köşeli (grit) olmak üzere iki kısma ayrılırlar. Genellikle, küresel partiküller daha düzgün profil yaparken, keskin köşeli partiküller daha köşeli profil ve yüksek temizleme oranı verirler [26].

Demir curufu esaslı gritlerin standardına göre yoğunluk 3.0 ile 3.3x10 kg/m arasında belirlenmiştir. Yoğunluk temizleme oranını belirleme için önemlidir. Temizleme hızı ivme ve kütle ile belirlendiğinden daha ağır partiküller daha çabuk temizleme eğilimindedirler [26].

Partikül boyutu bir tabanın yüzeyinde yaratılan profilin ana belirleyicisidir. Gritler genellikle üst ve alt eleklerin verilen toleranslarında ISO 11126 ve 11127 standardı ile sınıflandırılırlar. Genel olarak partikül boyutlarının alt sınırı 0.2 mm, üst sınırı ise 2.8 mm'dir [26].

4.2.2.2. Çimento katkısı olarak kullanımı

Yol üst yapısının her bir tabakasında kullanılan malzemeler, yolun öngörülen ömür konfor seviyesinin sağlanması bakımından büyük önem taşırlar. Esnek yol üst yapısını oluşturan bağlayıcı ve agregaların özellikleri esnek üst yapının performansını etkiler. Bu sektörde kullanılan doğal kaynakların kısıtlı olması nedeniyle malzeme maliyetleri yükselmiştir. Bu nedenle endüstriyel atıkların inşaat sektöründe kullanılması çok yönlü yarar sağlayabilecek bir konu olmuştur. Bu

atıkların kullanımı ile, bir taraftan sınırlı tabii kaynakların hızlı tüketimi önlenirken, diğer taraftan da atıkların sebep olduğu çevre problemlerine bir ölçüde çözüm getirilmiştir. Ayrıca, alışılmış malzemelerin yerine daha ekonomik ve daha iyi özelliklere sahip malzemelerin üretimi mümkün olabilmiştir [27].

Demir çelik fabrikalarında açığa çıkan çelikhane curufunun büyük bir kısmı kullanılmamakta, atık sahalarında stoklanmaktadır. Bu atıkların yeniden kullanılmasının ülkemiz ekonomisine sağlayacağı faydalar ve çevre kirliliğinin önlenmesi açısından yapacağı katkılar ortadadır. Çelikhane curuflarının karayollarında asfalt agregası, demiryollarında balast malzemesi, beton üretiminde agrega yerine kullanımına uygun özellikleri taşıyıp taşımadığının belirlenebilmesi için karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve bu çalışmalar curufların belirtilen uygulama alanlarında kullanımının olumlu sonuçlar verebileceği düşüncesini doğurmuştur [27].

Kullanım alanları her bir ülke ve tesisin özel koşullarına göre değişebilmektedir. Örneğin Çin'de çimento sektöründe, Japonya ve Avustralya'da karayollarında, Güney Kore'de sisteme geri döndürülerek, yüksek fırın ve sinter proseslerinde kullanılmaktadır [27].

Katı yakıtlı kazanlardan çıkan curufla, dere kumu malzemesinin karıştırılarak ince tabakalı asfalt kaplamalarda kullanımının uygun olduğu sonucunu ortaya koymuştur. Boyutları 12.7 mm ile 50.8 mm arasında olan % 50 oranında katı yakıtlı kazan curufu, % 39 dere kumu, % 3 uçucu kül ve % 8 oranında asfalt çimentosu kullanılarak hazırlanan karışımın, ağır kamyon trafiğinin olmadığı yerlerde 10 seneden daha uzun süre yapısal değişikliğe uğramadan hizmet edebildiği gözlenmiştir [27].

Curuflu malzemelerin kalkerli malzemelere göre iyi performans göstermesi, agrega olarak curufun kalkere göre daha dayanıklı olmasıdır. Aynı zamanda curuf malzemesinin yüzeyi kalkere göre daha gözenekli ve pürüzlü olduğundan, sıcak karışım içerisinde agregalar ile bitüm arasındaki adhezyon curufta daha yüksek olmaktadır. Bundan dolayı, curuflu malzemelerde daha düşük akma değeri elde edilmektedir [27].

Karayolu üst yapısında kullanılan agregalar yola etki eden yüklerin oluşturduğu gerilmelere karşı önemli rol oynamaktadır. Çelik curufu bitümlü sıcak karışımlarının performansını kapsamlı olarak düzeltir ve bir agrega malzemesi olarak karayolu üst yapısında kullanılabilirliğini gösterir [27].

4.2.2.3. Atık suyun arıtılmasında kullanımı

Atık sudan kontaminasyonun kaldırılması, çelik curufu için yeni ve önemli bir uygulamadır. Çelik curufu, atık suyun pH'ını nötralize etmek için reaksiyona giren kalsiyum ile kombine olmuş aluminyum ve demir oksitleri içerir.

Çelik curufu, kirli yeraltı suyunu işlemek için geçirgen reaktif bariyer olarak kullanılır (Şekil 4.13). Bu, noktasal olmayan kaynak bölgelerinden gelen azot ve fosforun miktarını sınırlamak zorunda olan çiftçiler için önemlidir. Balık çiftliklerinde çelik curufu içinden geçerek devreden su, azot ve fosforu elimine eder, maliyeti düşürür ve verimi arttırır [19].

Şekil 4.13. Çelik curufunun kirli yeraltı suyunu arıtmak için geçirgen reaktif bariyer olarak kullanımı [19].

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Curuf Malzemelerinin Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalar, Kroman Çelik Sanayii A.Ş. ile yapılan ortak proje kapsamında elektrik ark fırını çelik curufunun malzeme yüzeylerinin temizlenmesinde grit malzeme olarak kullanılması çalışmaları çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait elektrik ark fırını curufları, Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında metalografik olarak hazırlanmış ve mikroyapısal incelemeler Zeiss Axiotech marka refleksiyon tipi ışık mikroskobu ve Jeol JSM-6060 marka Tarama Elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Numunelerin kimyasal kompozisyonları Noran 960H-1SPS marka Enerji-Dağılım X-Işın Analiz Cihazı ile EDX analizleri (Energy Dispersive X-ray Analysis) yapılarak saptanmıştır. 9 ayrı döküme ait elektrik ark fırını curuflarının mikroyapısında bulunan her bir fazın sertliğini tespit etmek için Fischerscope H100V tipi cihaz ile Vickers ucu ile mikrosertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

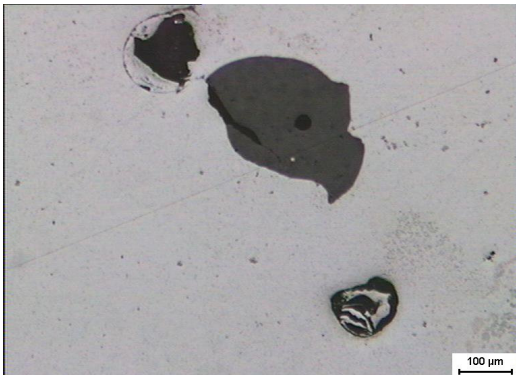
5.1.1. Işık mikroskobu ve SEM/EDX incelemeleri

Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 4571, 6563, 6564, 6566, 6569, 6574, 6575, 6577 ve 6578 kodlu dokuz ayrı döküme ait elektrik ark fırını curuflarından alınan örnekler Metkon marka bakalite alma cihazı ile kalıplanmış, Metkon marka Gripo 2 zımparalama cihazında 120, 320, 600 ve 1000 mesh boyutunda silisyum karbür aşındırıcı zımpara kağıtları kullanılarak zımparalanmış ve Metkon marka Gripo 2V parlatma cihazında çelik diskte 3 μm'luk elmas pasta ile parlatılarak hazırlanmıştır.

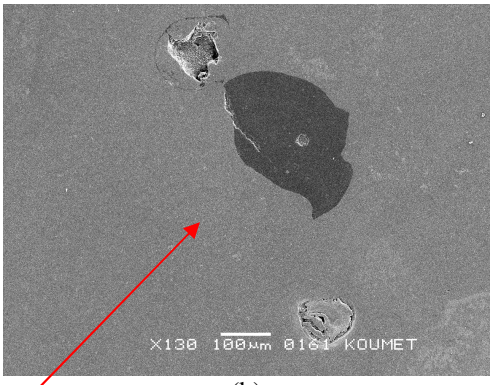
4571, 6563, 6564, 6566, 6569, 6574, 6575, 6577 ve 6578 kodlu elektrik ark fırını curuflarından alınan numunelerin ışık mikroskobu ve tarama elektron mikroskobu görüntüleri ve bu bölgelerde yapılmış olan EDX analizi sonuçları Şekil 5.1-Şekil 5.104'de verilmiştir. Numunelerin mikroyapısal incelemelerinde yoğun ikili faz

karışımının (bu ikili bileşen matriks fazı olarak adlandırılmıştır) yanı sıra az miktarda hemen hemen saf demir fazı ile bazik oksit fazı bulunmuştur. Bu faz Al_2O_3-CaO-SiO_2 üçlü denge sisteminde bazik köşeye yakın olduğu için böyle adlandırılmıştır; ancak analizlerden de görüleceği gibi içerikte az veya çok silisyum oksit fazı ile aluminyum oksit fazları bulunmaktadır.

Parlatılmış numunelerde yapılan bu incelemelerde seçilen alanlar önce ışık mikroskobu, daha sonra SEM ikincil elektron materyal kontrastı ile görüntülenmiştir. Curuf numunelerinde bulunan tüm fazların EDX ile kimyasal analizi saptanırken, üç adet ölçüm yapılmıştır. Curuftaki metal alanlar elementel olarak, matriks fazları ve bazik oksit fazları ise Bence-Albee programı ile oksit olarak analiz edilmiştir.



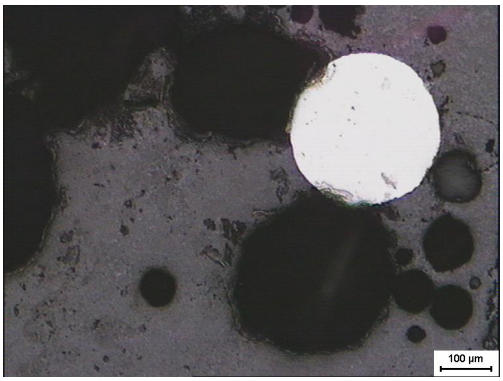
(a)



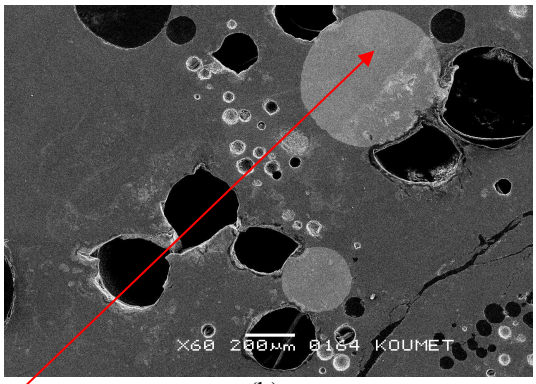
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.37	98.52	0.56	0.23	0.31	0.00

Şekil 5.1. 4571 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



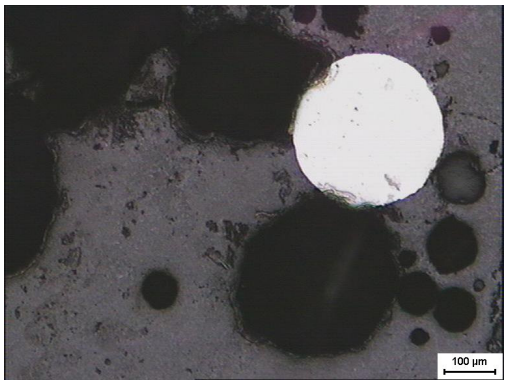
(a)



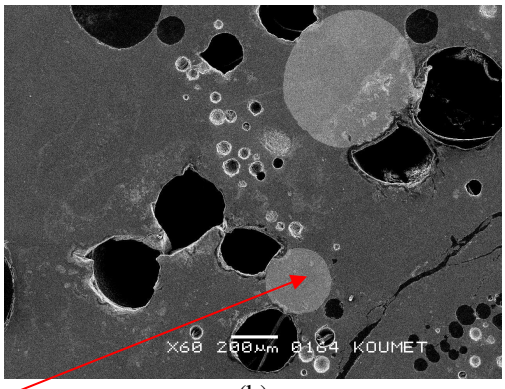
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.40	94.47	0.00	0.40	3.36	1.37

Şekil 5.2. 4571 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



(a)

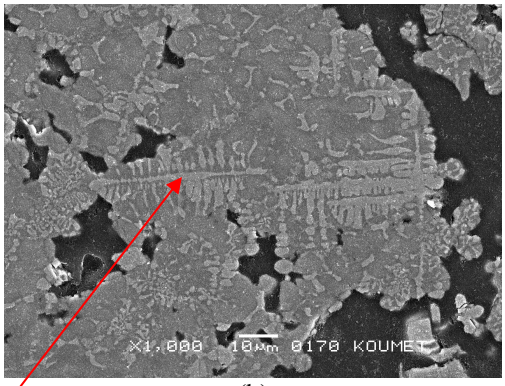


(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.00	98.93	0.00	1.07	0.00	0.00

Şekil 5.3. 4571 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.

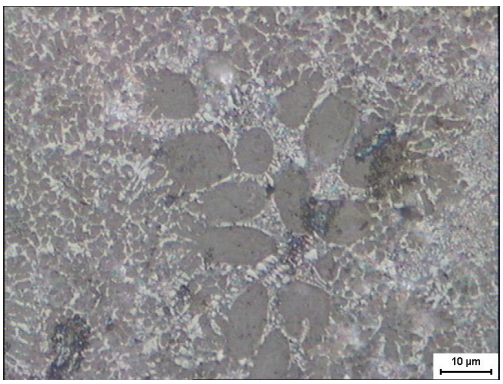
(a)



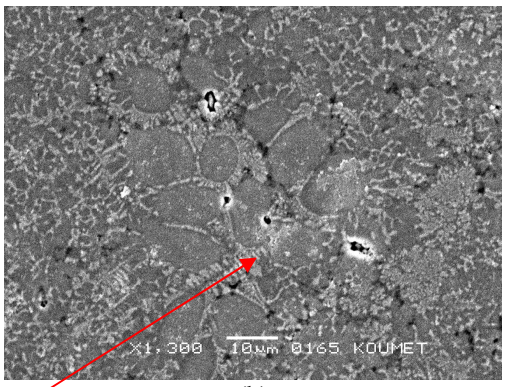
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	71.23	0.00	0.00	17.13	11.65

Şekil 5.4. 4571 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri dendritik bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



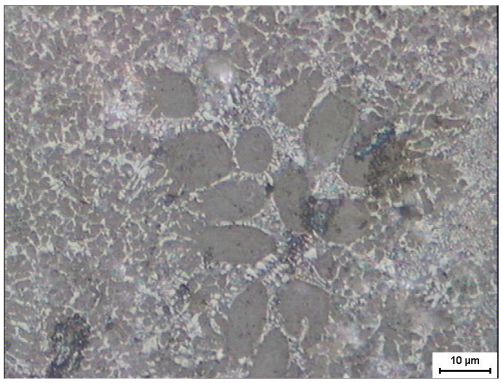
(a)



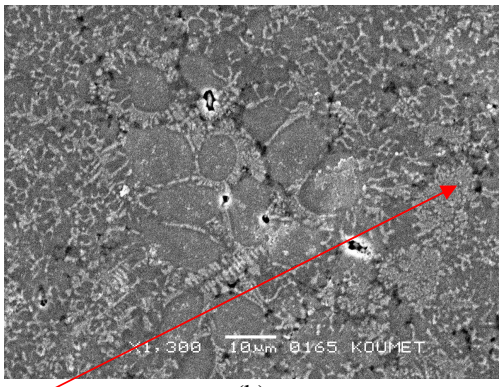
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	32.70	1.10	9.43	48.51	8.26

Şekil 5.5. 4571 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri dendritik bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



(a)

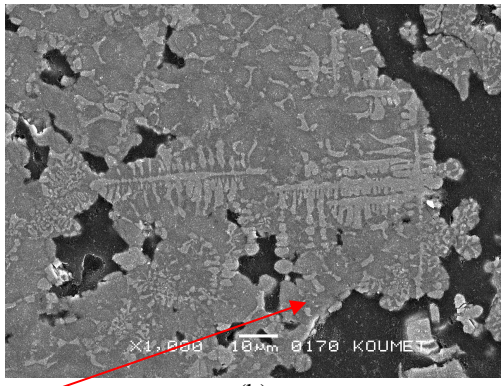


(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	24.73	3.47	11.10	49.17	11.53

Şekil 5.6. 4571 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.

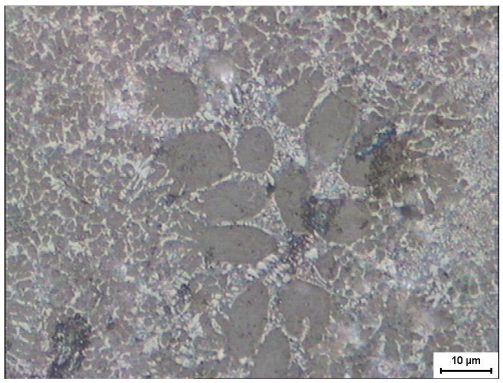
(a)



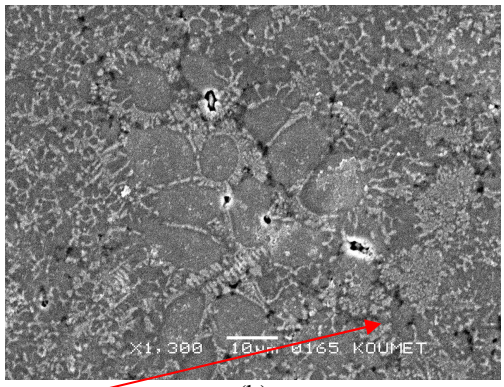
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	12.89	0.00	2.66	85.45	0.00

Şekil 5.7. 4571 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



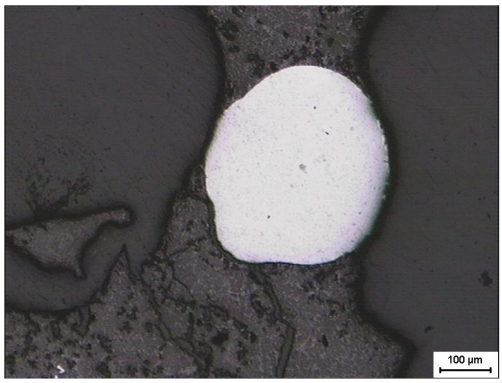
(a)



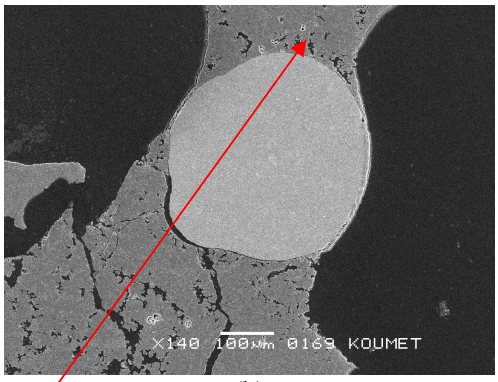
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	1.95	16.81	0.00	1.67	77.09	2.47

Şekil 5.8. 4571 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



(a)

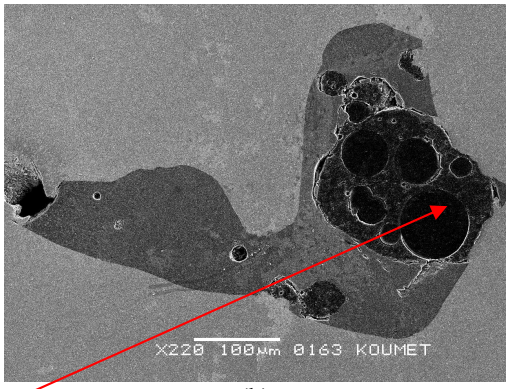


(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.56	16.63	4.95	4.60	71.54	1.73

Şekil 5.9. 4571 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.

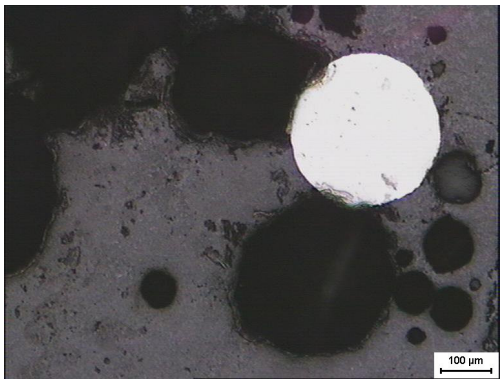
(a)



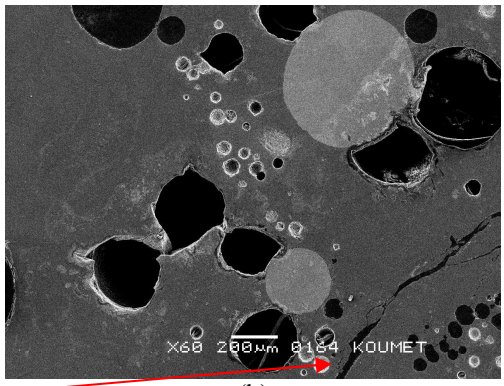
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	35.34	1.99	8.08	48.43	6.16

Şekil 5.10. 4571 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



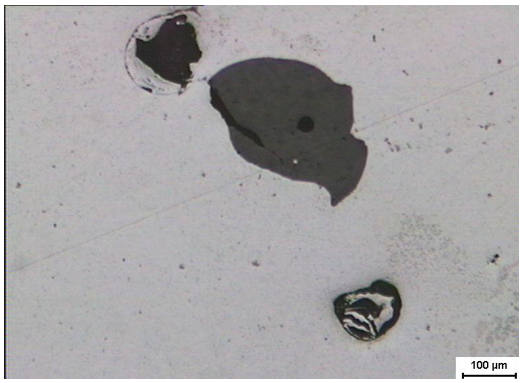
(a)



(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	22.34	9.80	0.00	67.86	0.00

Şekil 5.11. 4571 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.

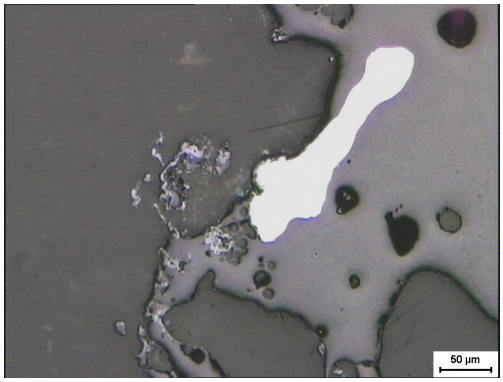


(a)

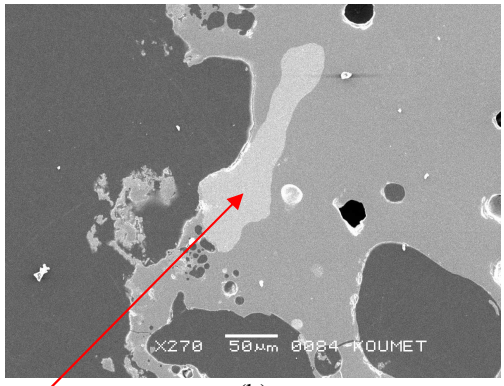
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	20.84	0.00	0.00	74.70	4.47

Şekil 5.12. 4571 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



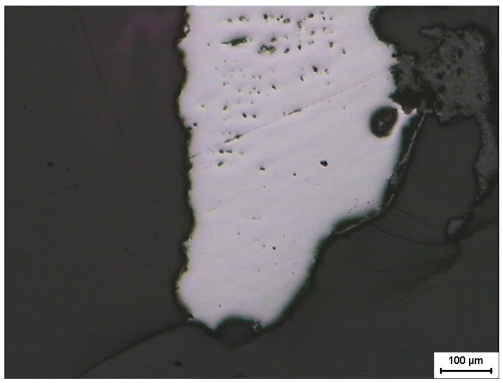
(a)



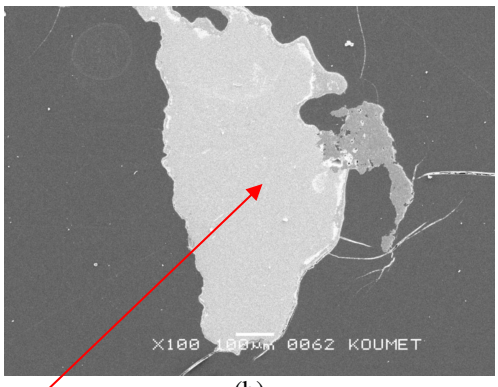
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.21	96.52	0.56	1.78	0.07	0.86

Şekil 5.13. 6563 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



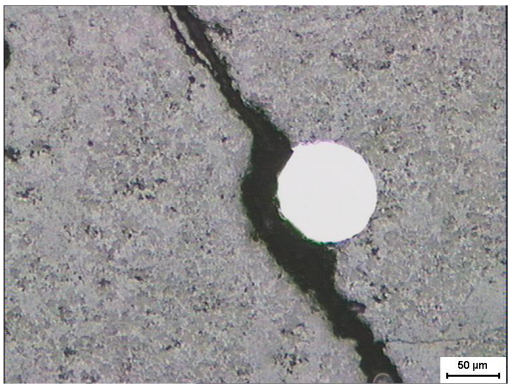
(a)



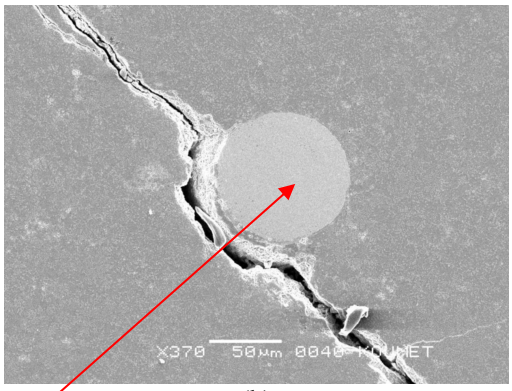
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.24	99.46	0.00	0.07	0.21	0.00

Şekil 5.14. 6563 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



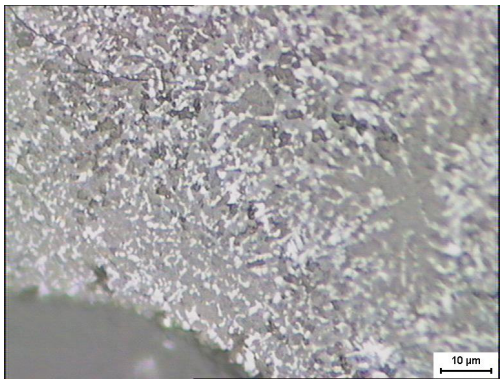
(a)



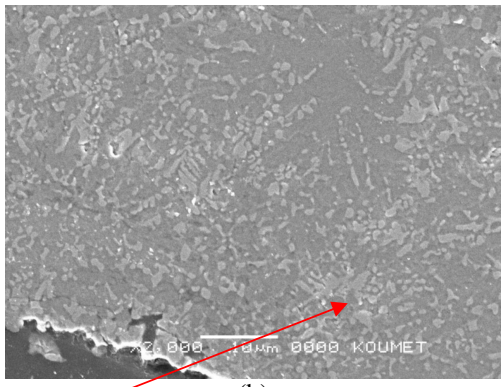
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.78	98.57	0.00	0.65	0.00	0.00

Şekil 5.15. 6563 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



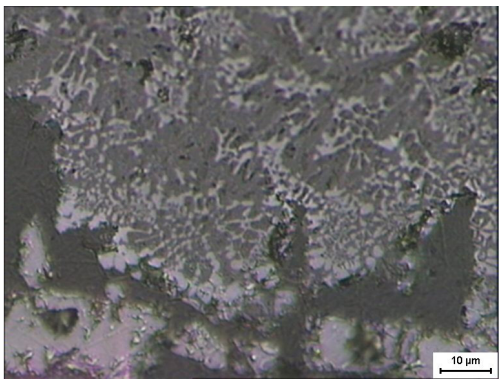
(a)



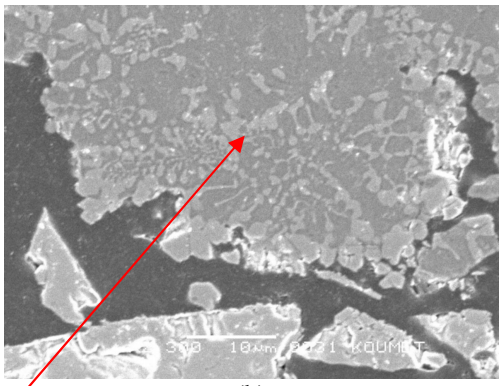
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.75	31.27	1.31	5.74	51.69	9.22

Şekil 5.16. 6563 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



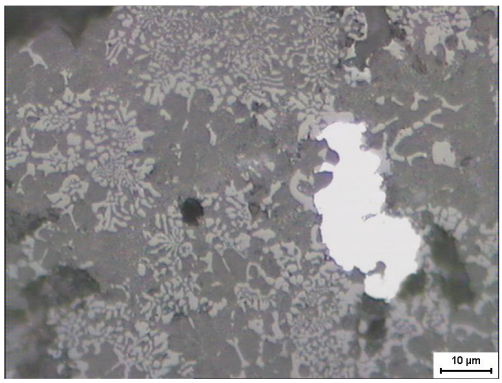
(a)



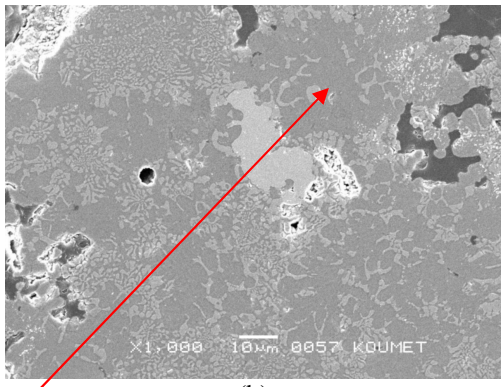
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	3.61	38.42	6.28	9.51	29.98	12.20

Şekil 5.17. 6563 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



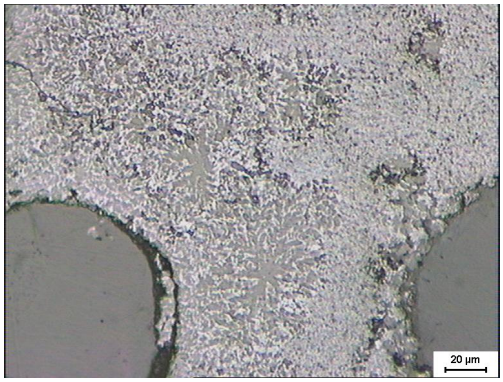
(a)



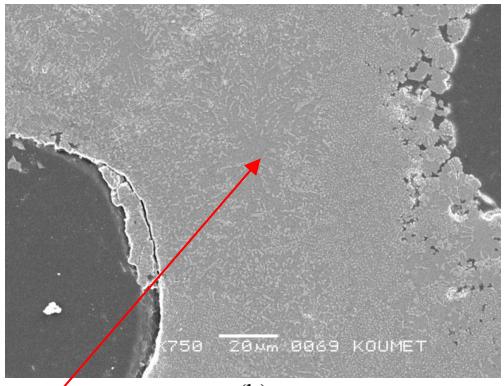
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	59.47	0.00	0.19	37.59	2.74

Şekil 5.18. 6563 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



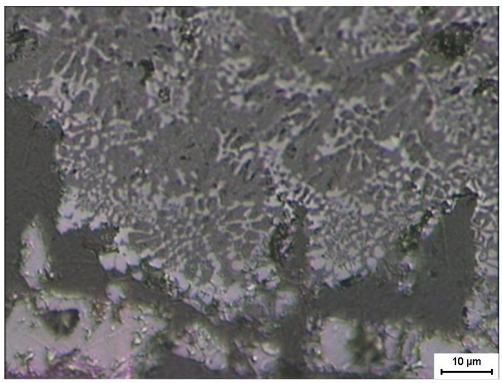
(a)



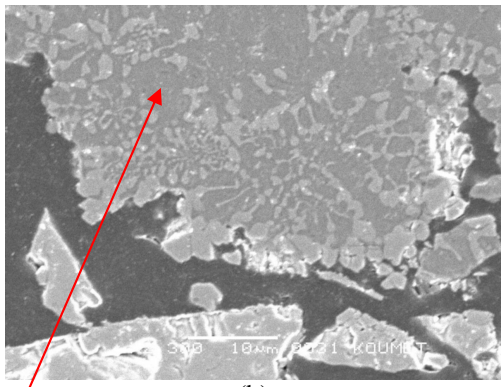
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	1.21	8.99	0.57	4.94	80.27	4.03

Şekil 5.19. 6563 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



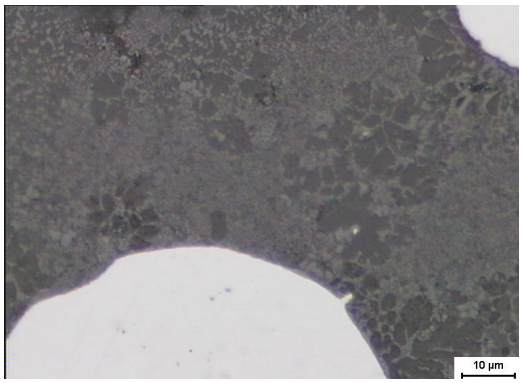
(a)



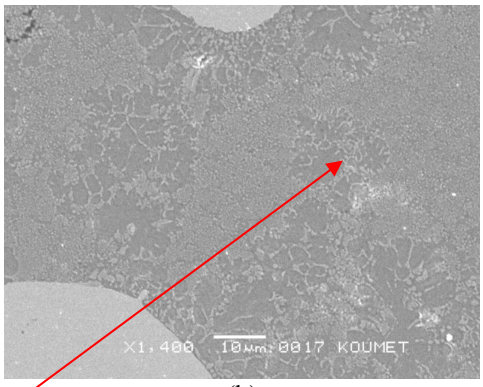
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	12.64	0.00	8.25	75.26	3.85

Şekil 5.20. 6563 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



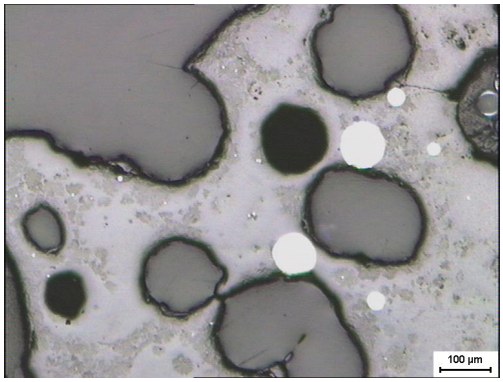
(a)



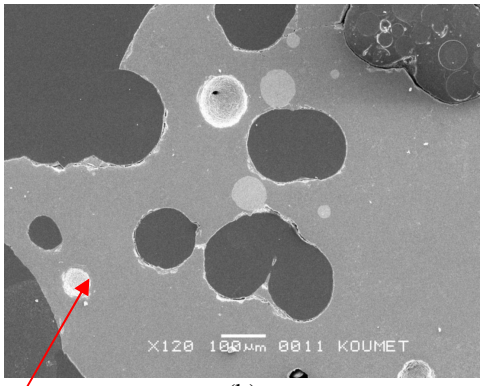
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	18.09	0.00	5.79	71.39	4.74

Şekil 5.21. 6563 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



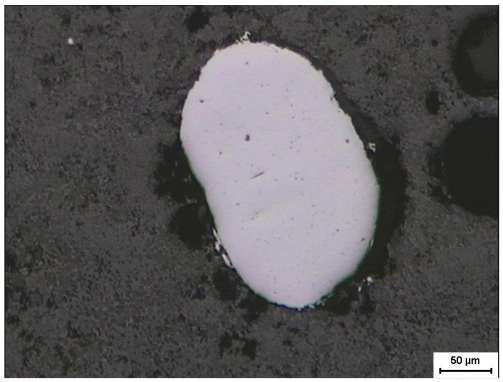
(a)



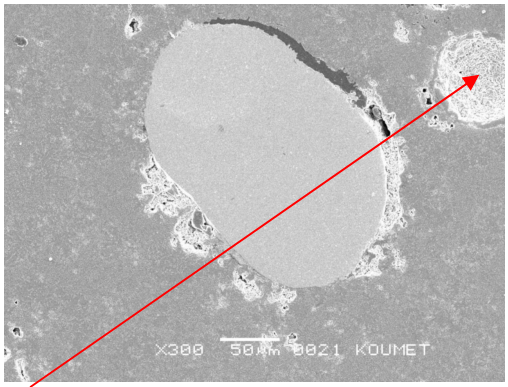
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	5.95	0.81	5.20	82.44	5.60

Şekil 5.22. 6563 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



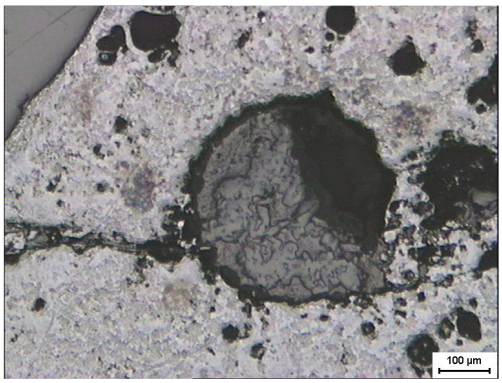
(a)



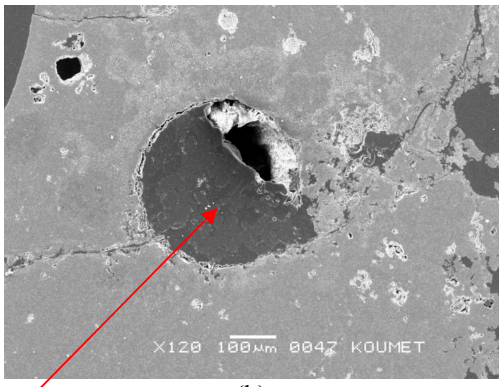
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	2.47	36.92	2.23	4.96	39.42	14.00

Şekil 5.23. 6563 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



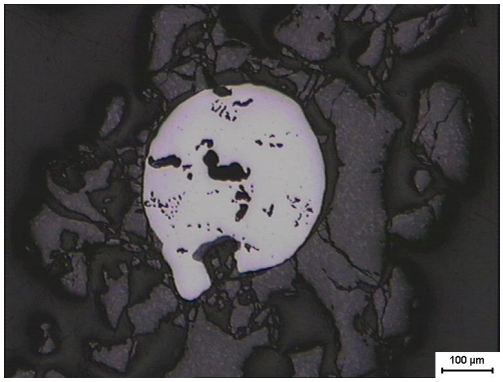
(a)



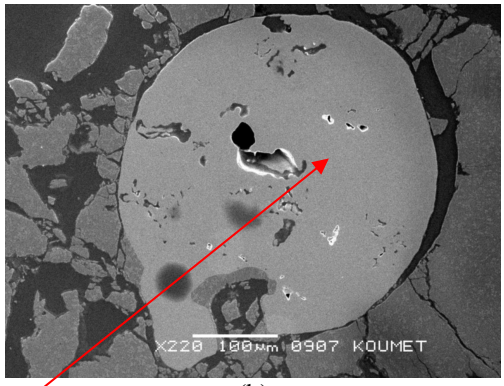
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	3.97	13.68	0.00	0.00	82.35	0.00

Şekil 5.24. 6563 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



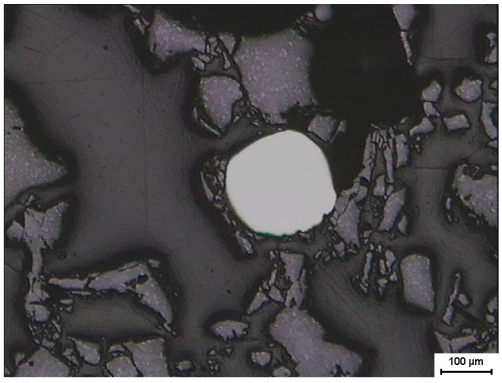
(a)



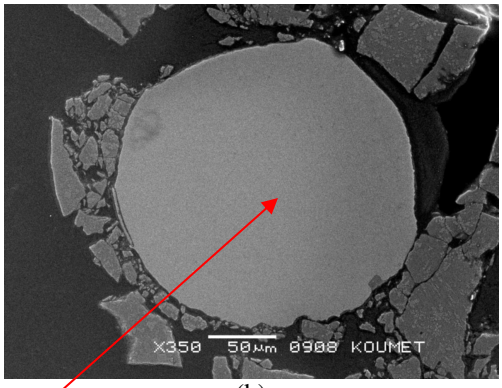
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	1.67	95.59	0.17	1.16	1.40	0.00

Şekil 5.25. 6564 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



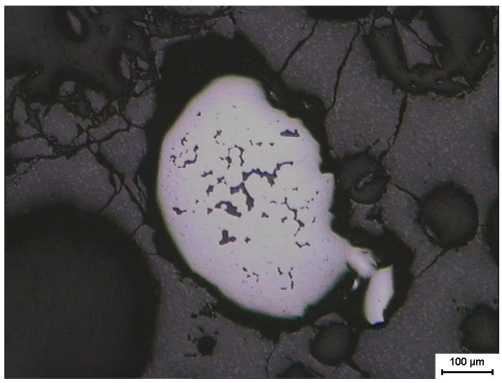
(a)



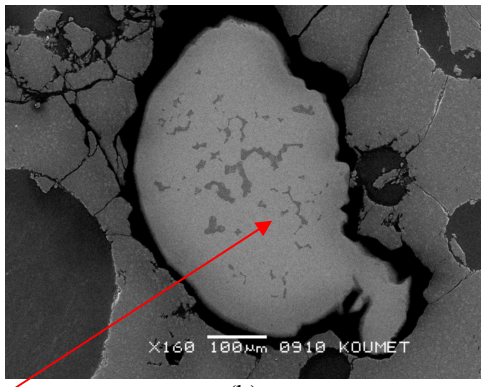
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.00	98.96	0.16	0.13	0.00	0.76

Şekil 5.26. 6564 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



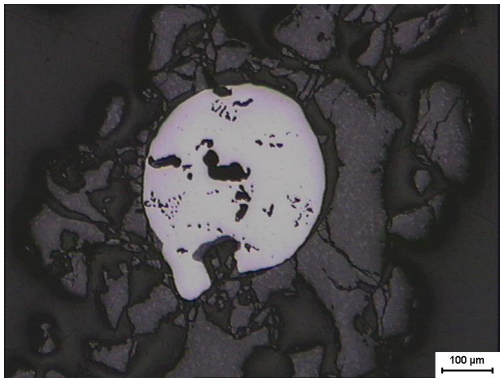
(a)



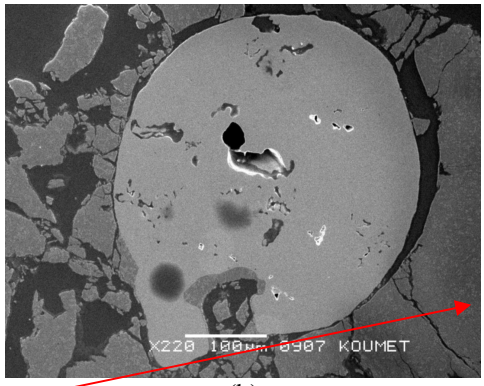
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.00	97.15	0.00	0.27	0.00	2.58

Şekil 5.27. 6564 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



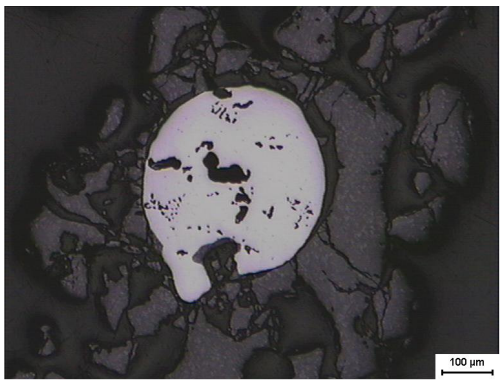
(a)



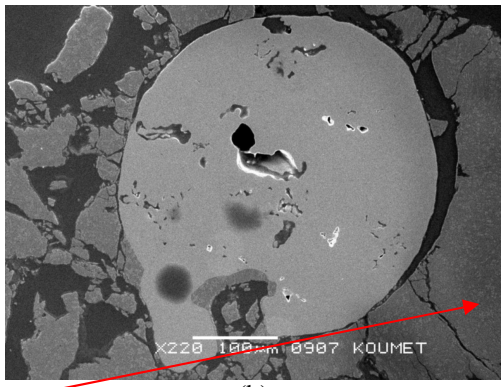
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	2.94	69.34	3.13	1.53	13.10	9.96

Şekil 5.28. 6564 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



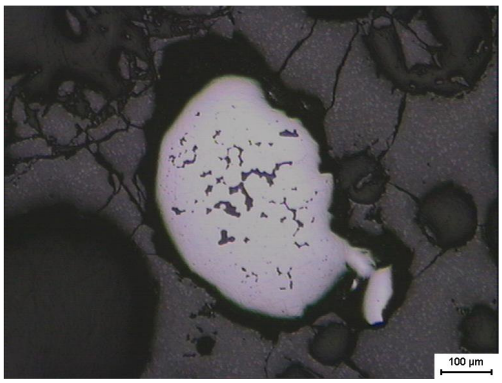
(a)



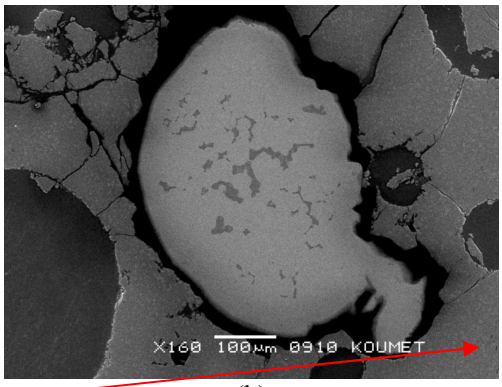
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	19.08	0.70	2.93	71.77	5.53

Şekil 5.29. 6564 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



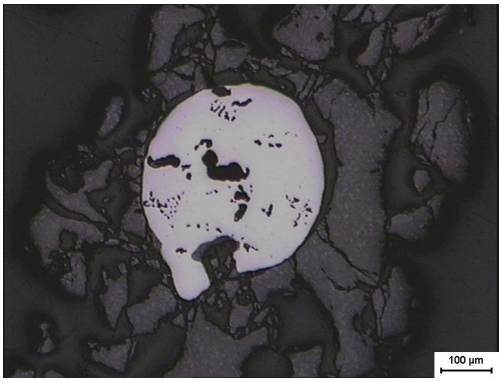
(a)



(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	43.66	41.79	0.99	0.00	5.95	7.60

Şekil 5.30. 6564 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.

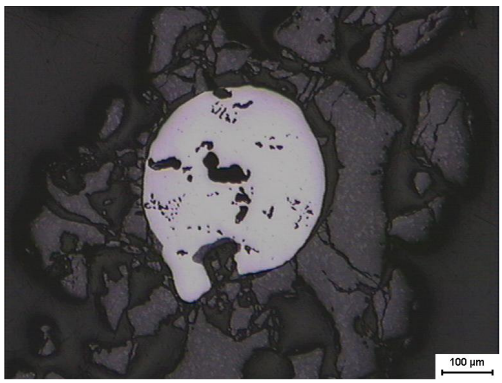


(a)

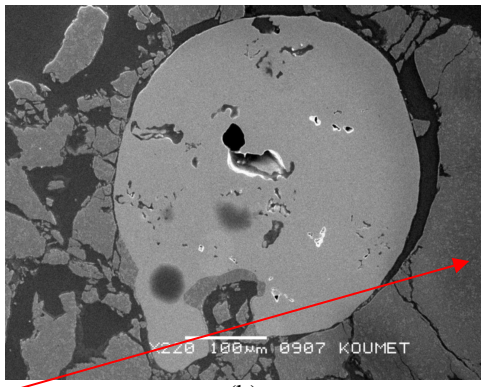
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	4.64	9.55	5.08	4.11	44.62	9.55

Şekil 5.31. 6564 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



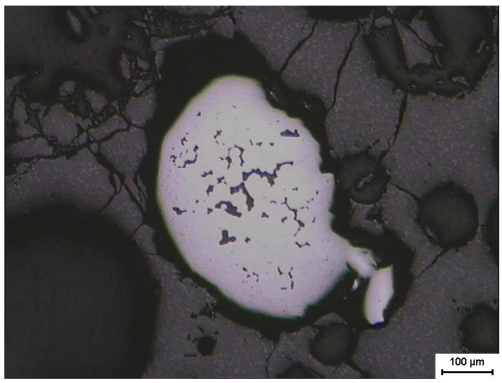
(a)



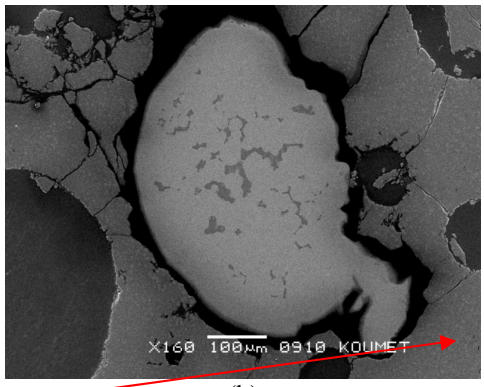
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.92	12.91	1.54	7.58	69.40	7.64

Şekil 5.32. 6564 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



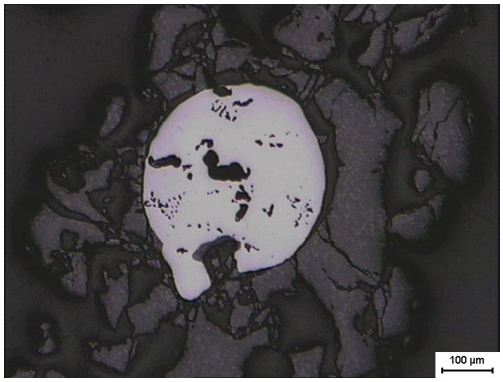
(a)



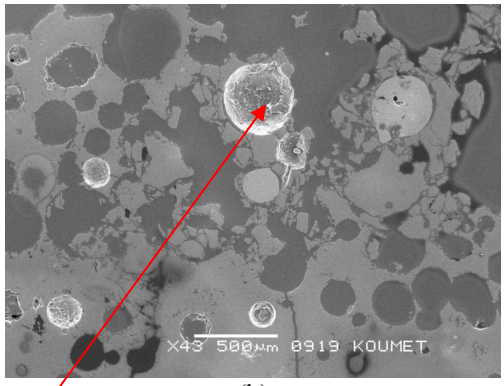
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	3.45	36.14	4.08	2.29	45.95	8.09

Şekil 5.33. 6564 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



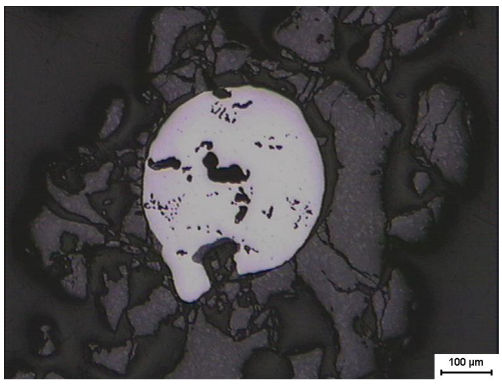
(a)



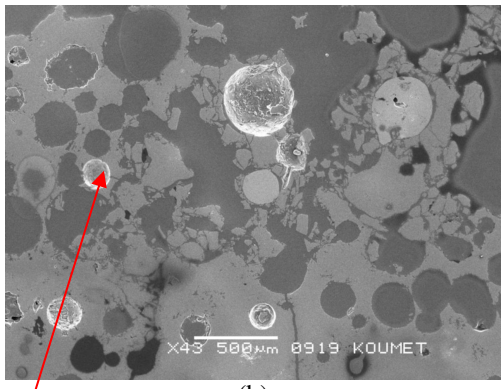
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	2.40	1.98	11.21	17.55	66.87

Şekil 5.34. 6564 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



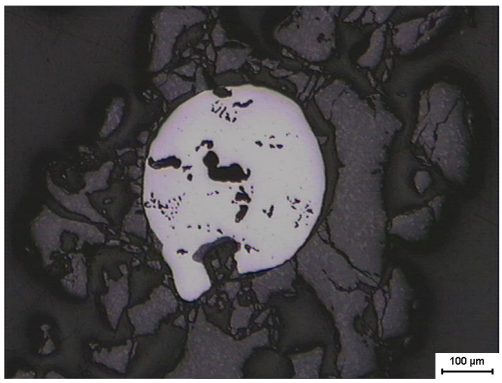
(a)



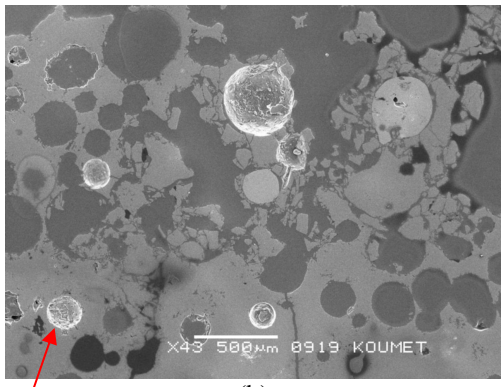
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	88.88	0.00	1.17	4.48	5.48

Şekil 5.35. 6564 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



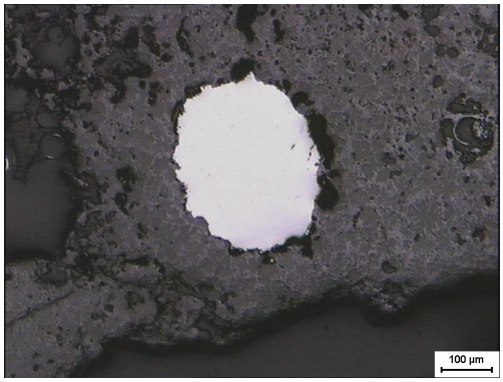
(a)



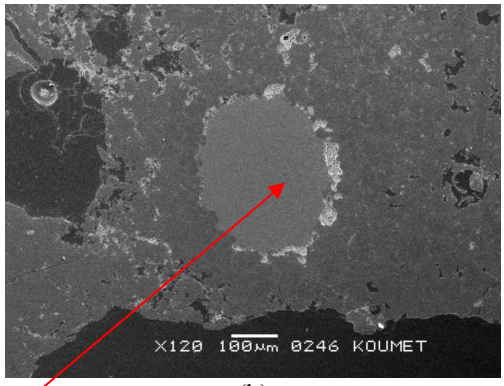
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	6.58	39.13	0.00	0.00	33.45	20.84

Şekil 5.36. 6564 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



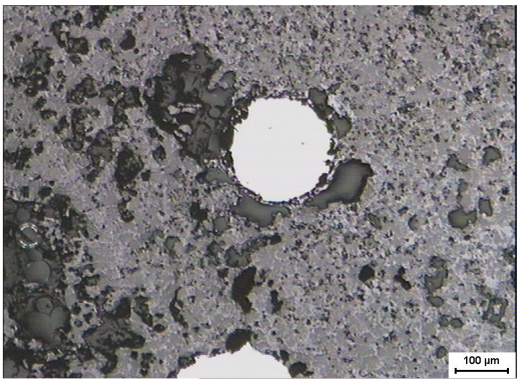
(a)



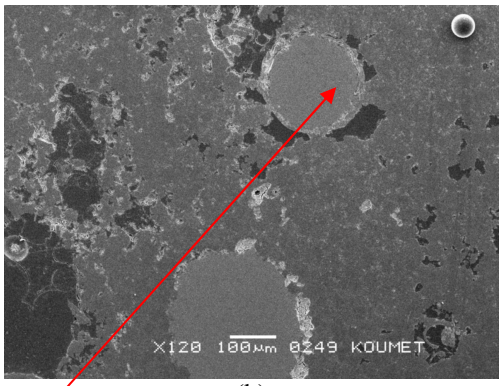
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.63	98.39	0.04	0.11	0.82	0.00

Şekil 5.37. 6566 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



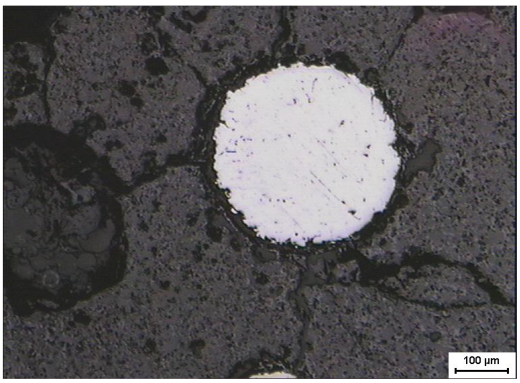
(a)



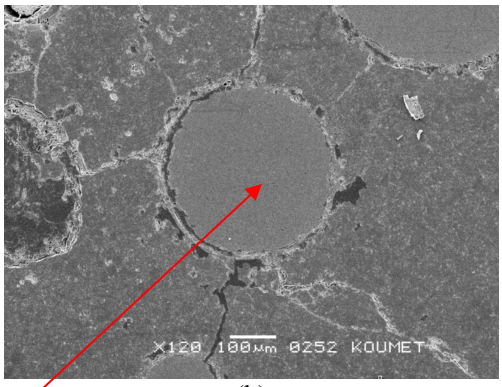
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.07	99.29	0.00	0.40	0.23	0.00

Şekil 5.38. 6566 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



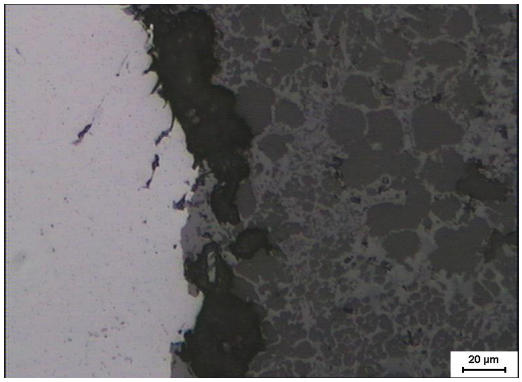
(a)



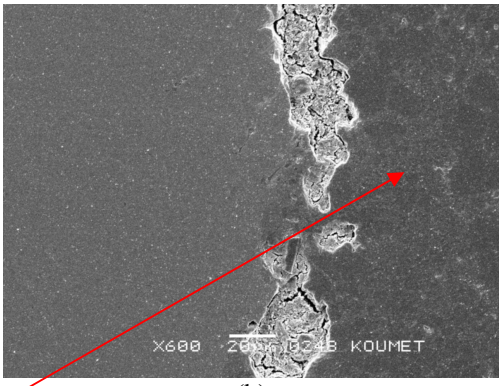
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.55	97.69	0.27	0.00	0.51	0.98

Şekil 5.39. 6566 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



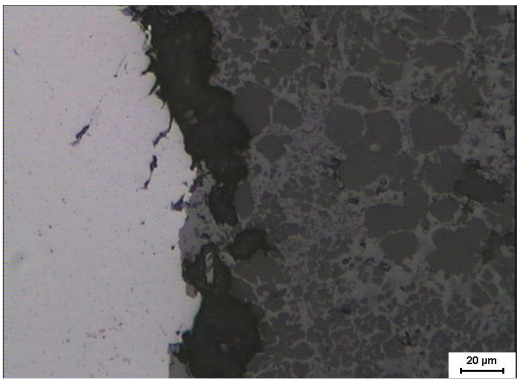
(a)



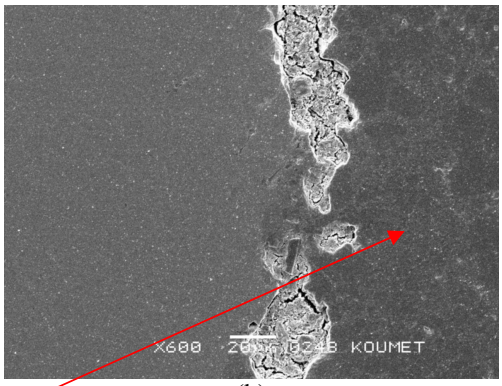
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	1.88	77.71	1.36	2.30	14.71	2.03

Şekil 5.40. 6566 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



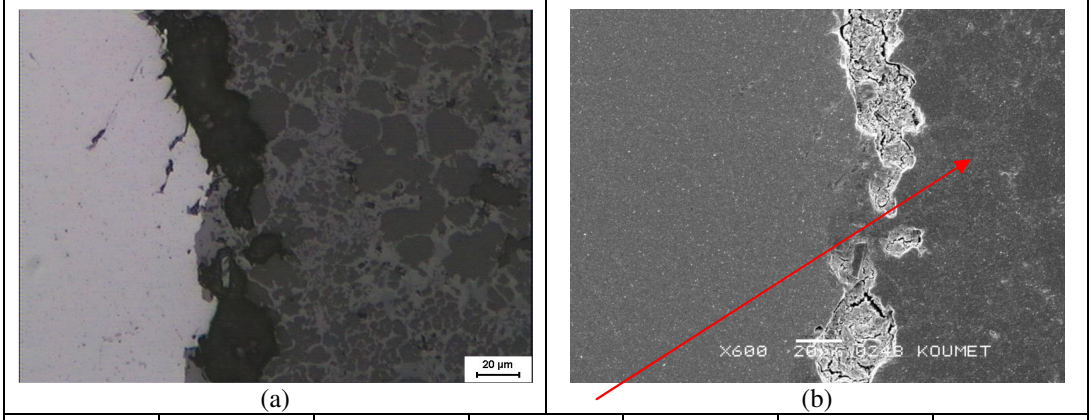
(a)



(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.97	76.37	0.00	1.36	18.62	2.69

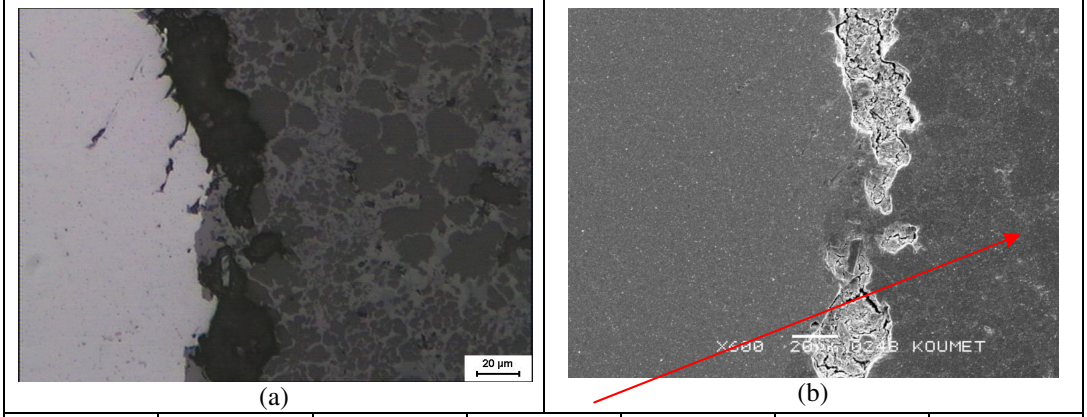
Şekil 5.41. 6566 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



(a) (b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	63.02	1.44	1.66	23.13	10.76

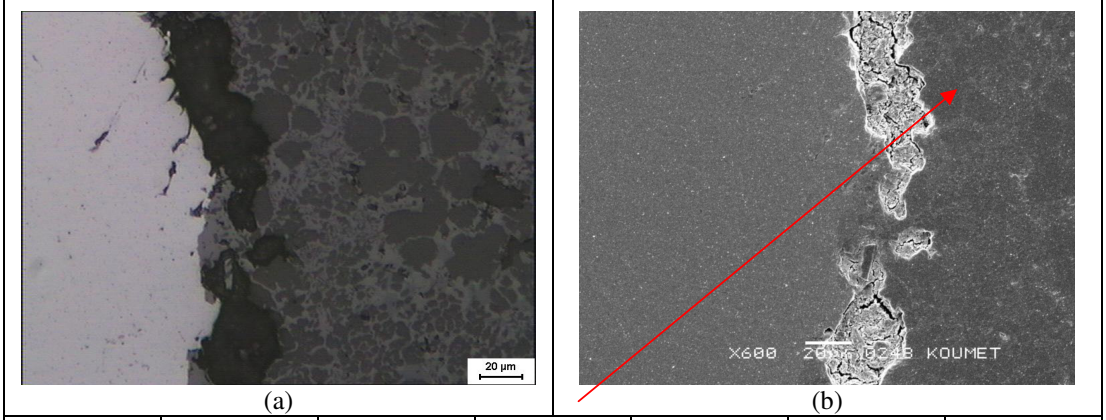
Şekil 5.42. 6566 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



(a) (b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	1.51	3.31	0.27	5.77	86.35	2.79

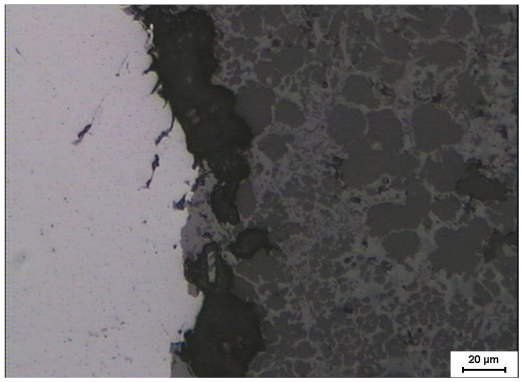
Şekil 5.43. 6566 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



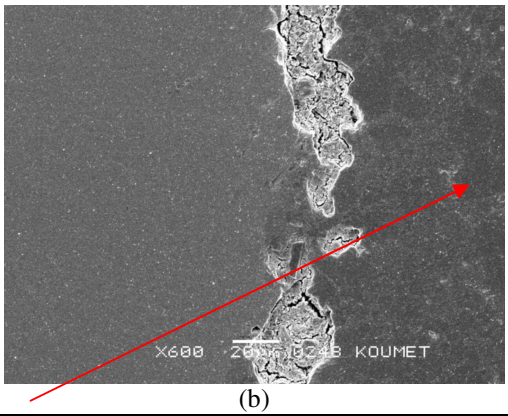
(a) (b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	6.13	0.00	4.61	87.94	1.32

Şekil 5.44. 6566 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



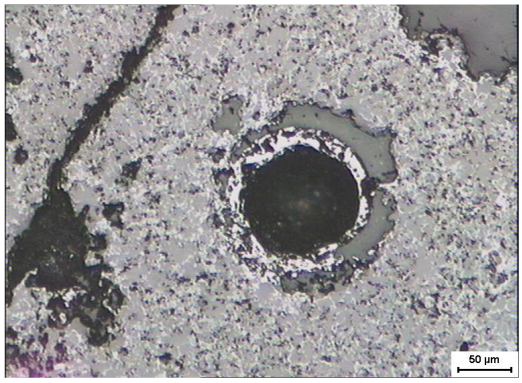
(a)



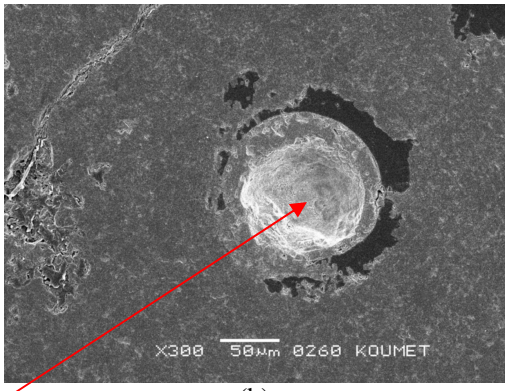
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.97	4.18	0.58	6.48	87.39	0.39

Şekil 5.45. 6566 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



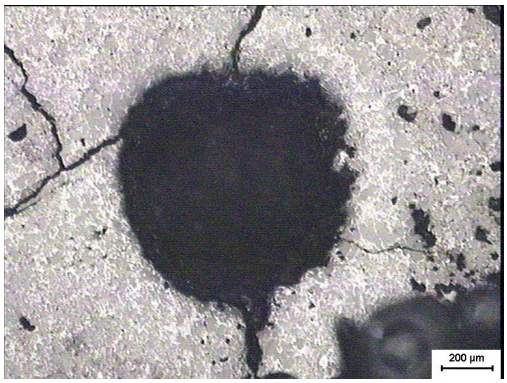
(a)



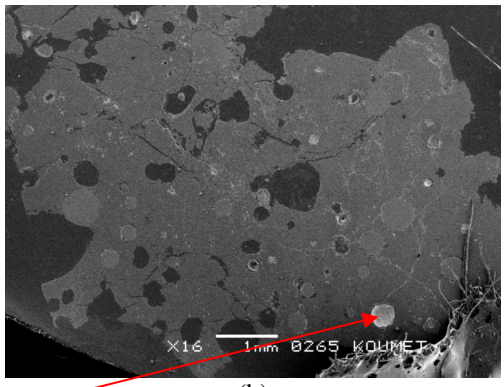
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	1.47	91.13	0.00	1.45	1.45	4.49

Şekil 5.46. 6566 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



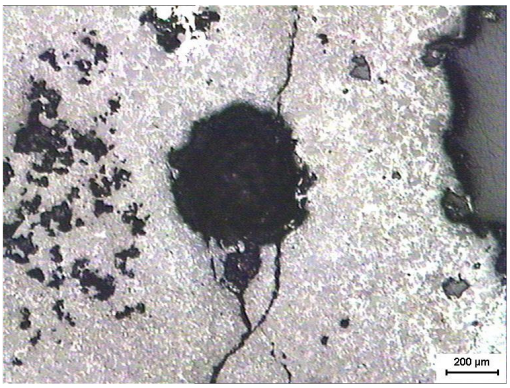
(a)



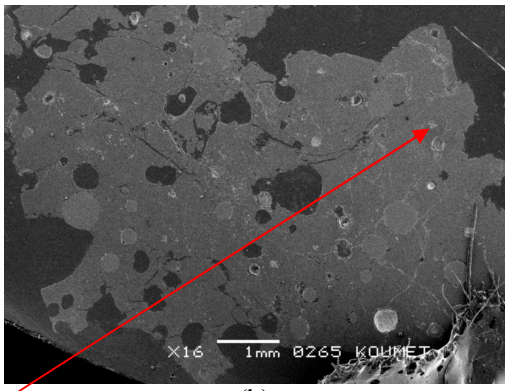
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	2.92	84.44	0.00	0.68	7.35	4.61

Şekil 5.47. 6566 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



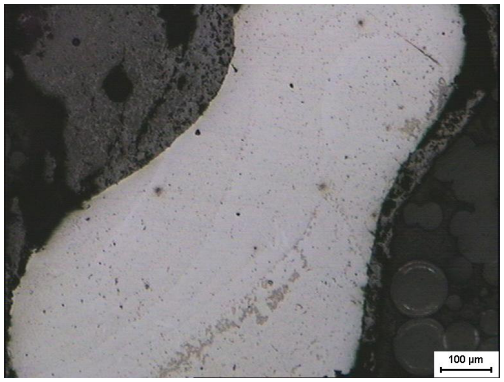
(a)



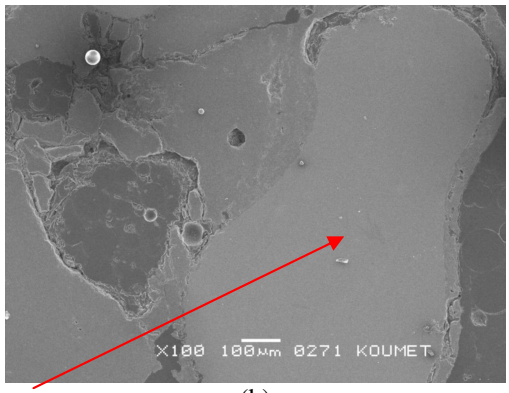
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	74.38	1.21	1.33	11.85	11.24

Şekil 5.48. 6566 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



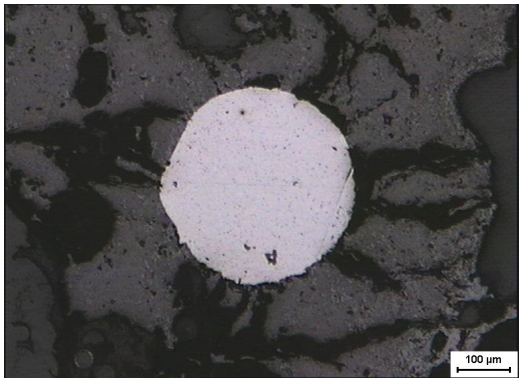
(a)



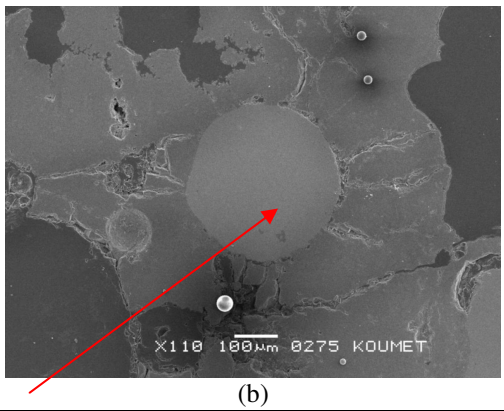
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	1.24	97.19	0.21	0.13	1.23	0.00

Şekil 5.49. 6569 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



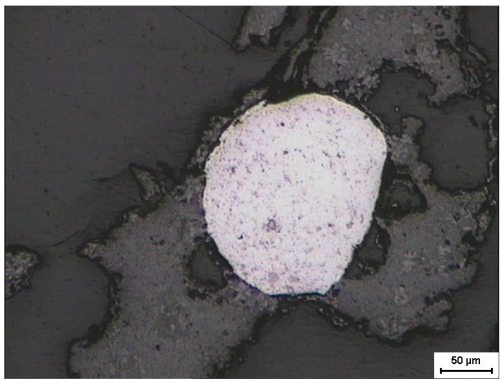
(a)



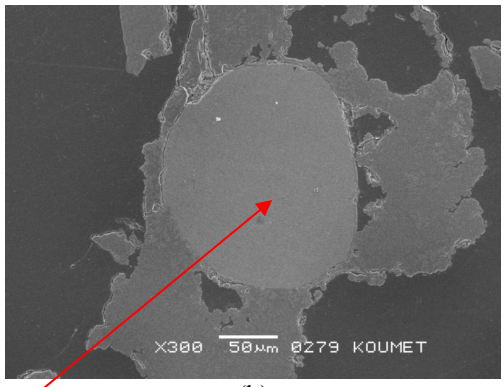
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.00	98.94	0.07	0.00	0.00	0.99

Şekil 5.50. 6569 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



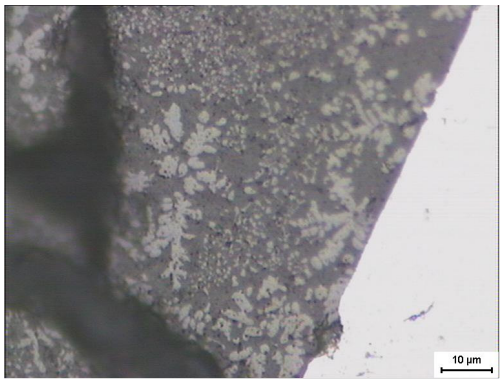
(a)



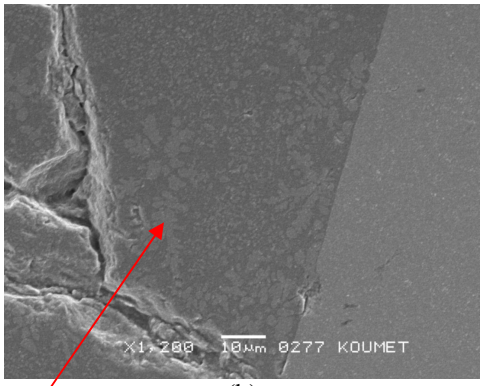
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.00	99.96	0.00	0.02	0.02	0.00

Şekil 5.51. 6569 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



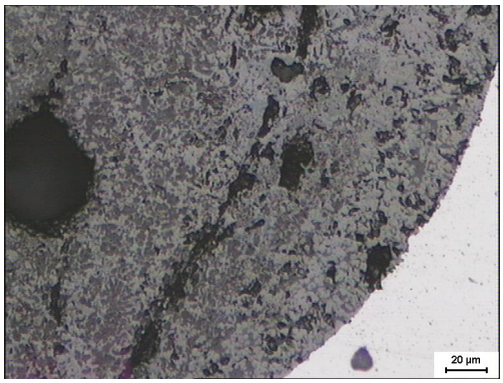
(a)



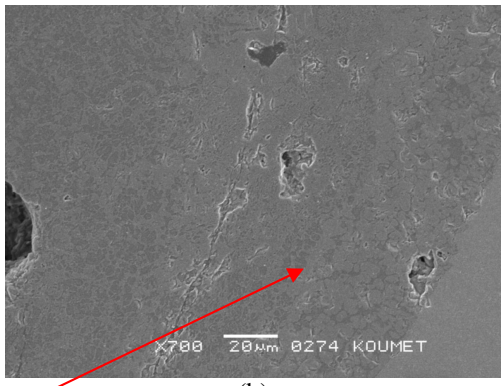
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	2.89	12.51	75.48	0.00	0.39	8.73

Şekil 5.52. 6569 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



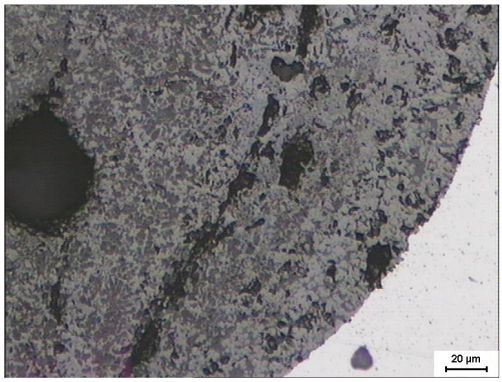
(a)



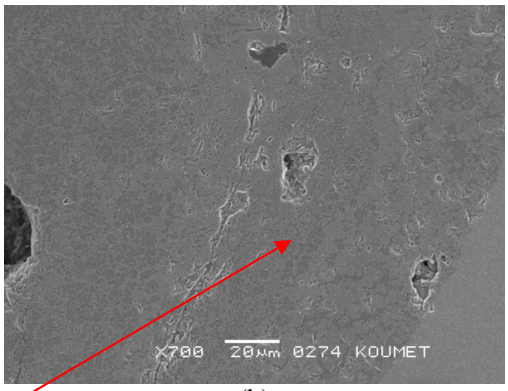
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.46	3.70	56.09	0.36	0.84	38.56

Şekil 5.53. 6569 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



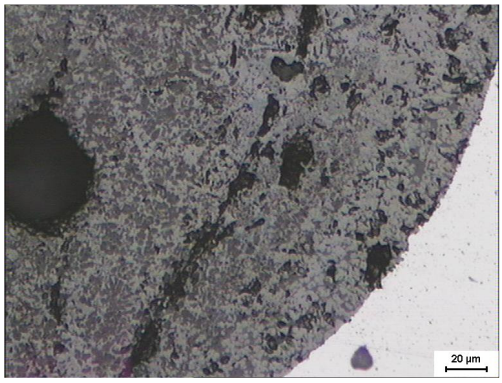
(a)



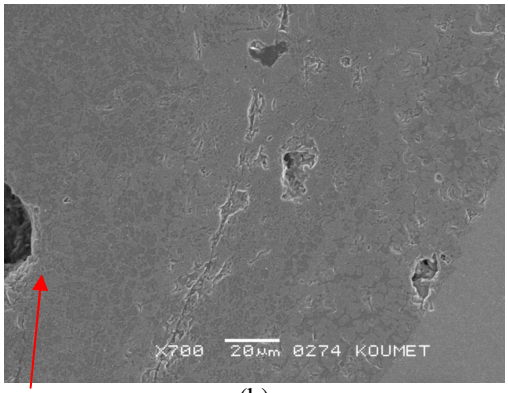
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	49.59	7.88	38.73	6.00	0.00	3.80

Şekil 5.54. 6569 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



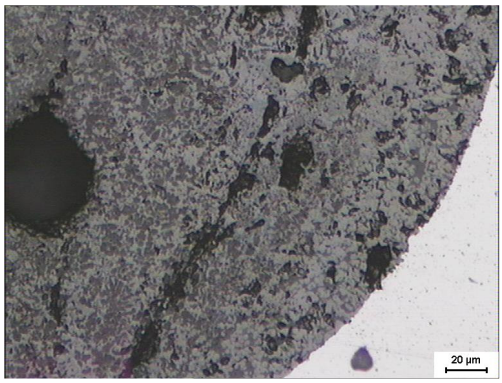
(a)



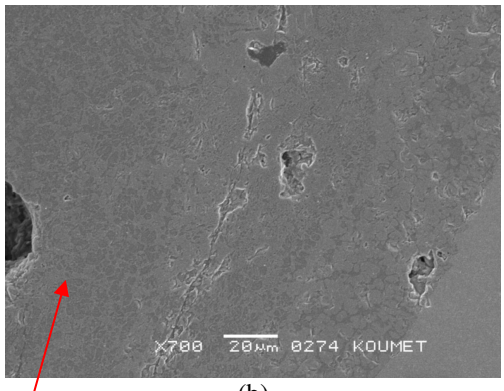
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	3.69	6.36	26.26	1.18	4.59	57.91

Şekil 5.55. 6569 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



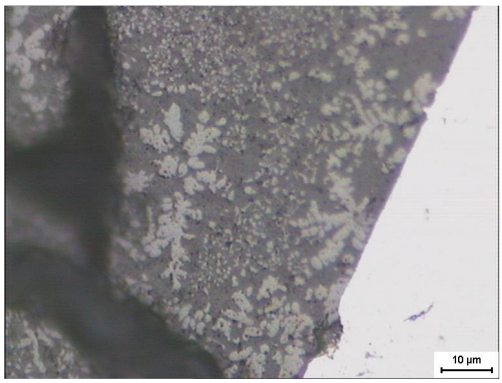
(a)



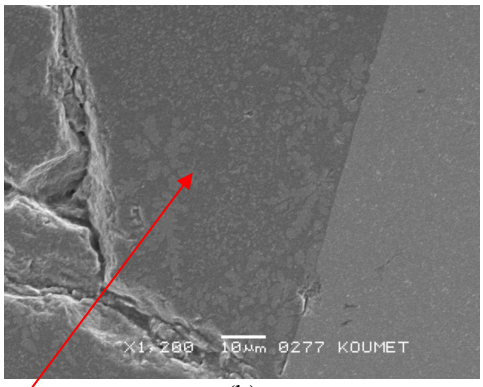
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	1.07	0.57	37.10	0.92	3.33	57.01

Şekil 5.56. 6569 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



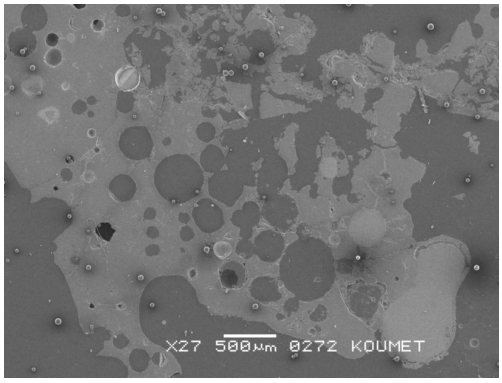
(a)



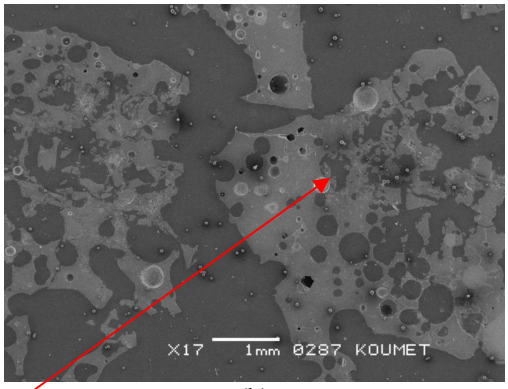
(b)

Element	Cr2O3	FeO	Al2O3	SiO2	CaO	MnO
% Ağırlık	3.76	4.53	32.23	0.68	6.21	52.59

Şekil 5.57. 6569 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



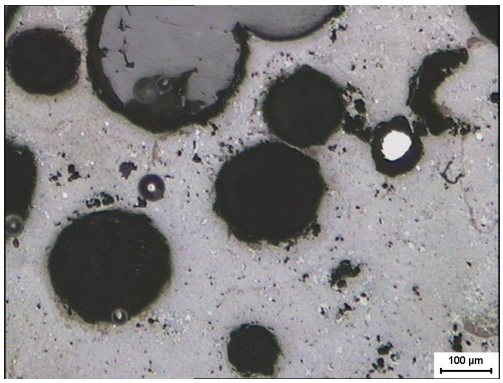
(a)



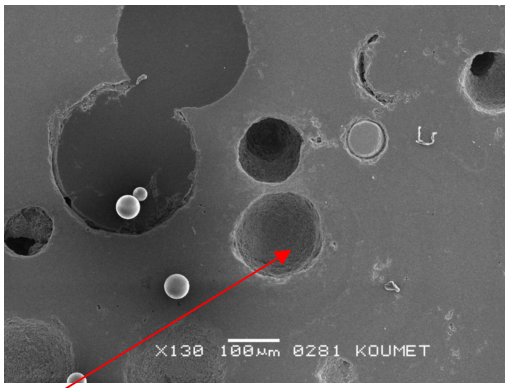
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	1.06	9.77	54.44	0.00	2.59	32.14

Şekil 5.58. 6569 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



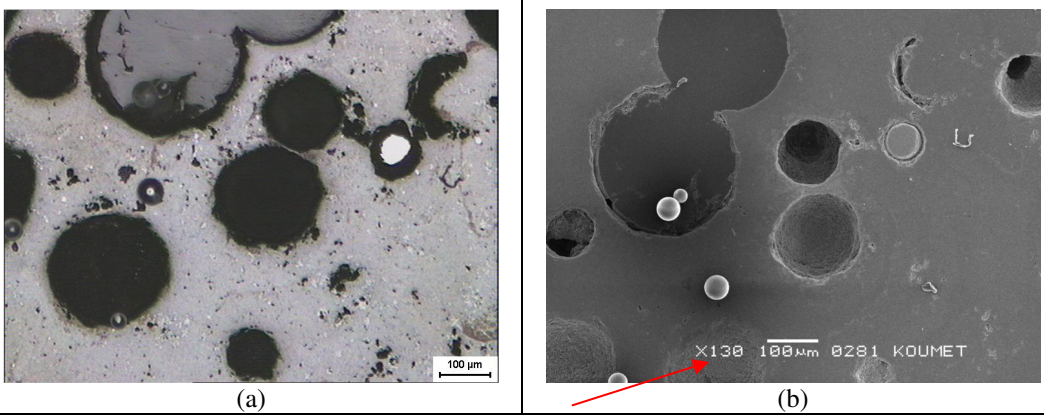
(a)



(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	13.31	30.04	0.55	4.68	51.42

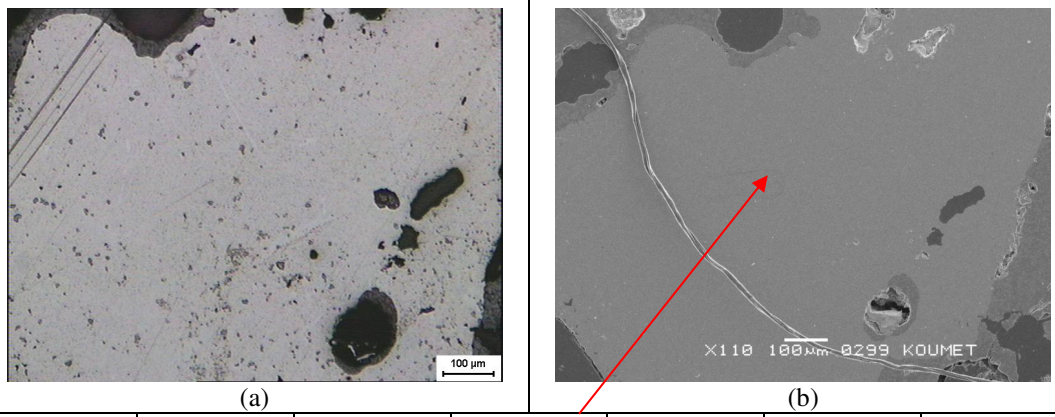
Şekil 5.59. 6569 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



(a) (b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	6.19	6.88	30.97	7.83	0.59	47.54

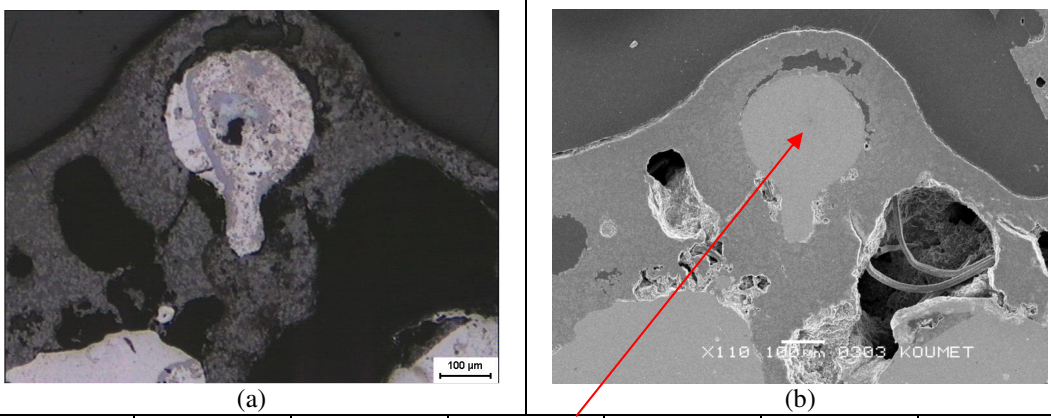
Şekil 5.60. 6569 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



(a) (b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.82	97.25	0.00	0.21	1.00	0.72

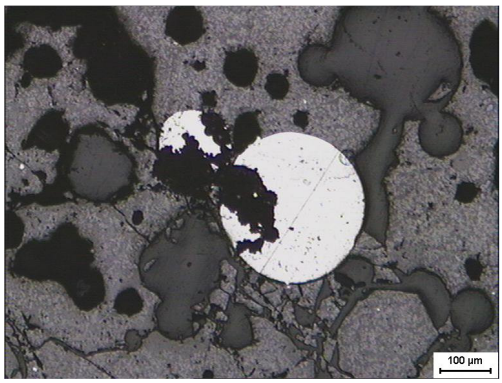
Şekil 5.61. 6574 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



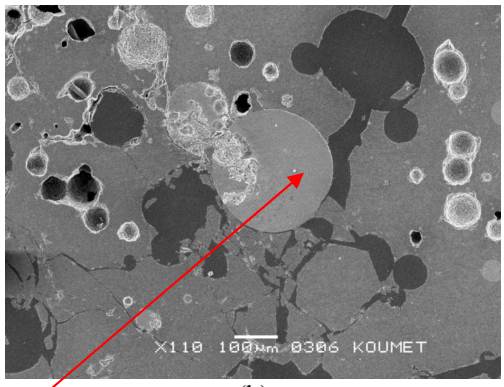
(a) (b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.00	91.94	0.54	0.00	6.42	1.10

Şekil 5.62. 6574 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



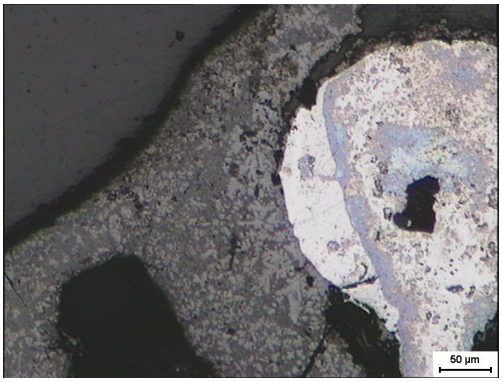
(a)



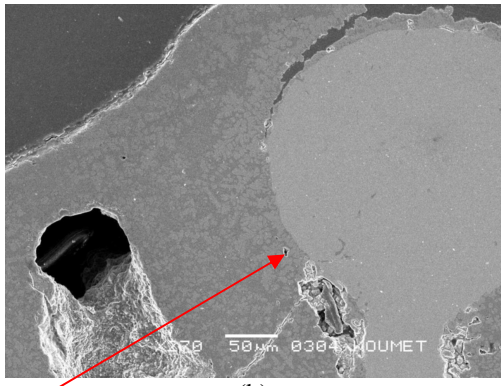
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.00	98.14	0.17	0.00	1.45	0.24

Şekil 5.63. 6574 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



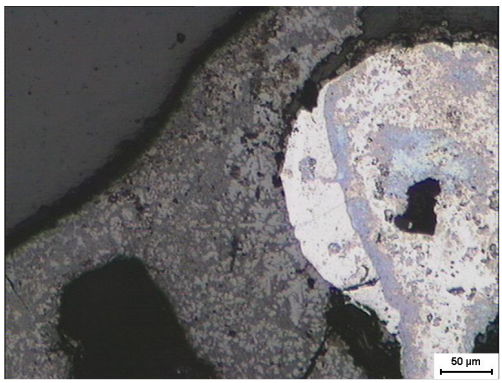
(a)



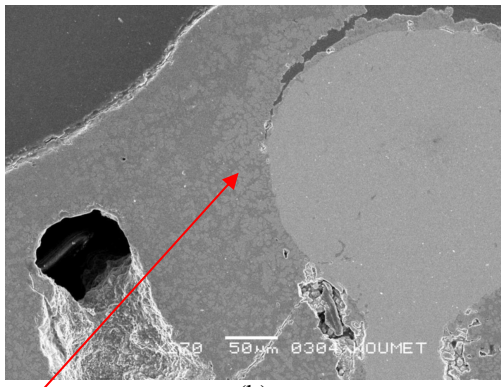
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	5.02	78.45	0.87	0.21	4.81	10.64

Şekil 5.64. 6574 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



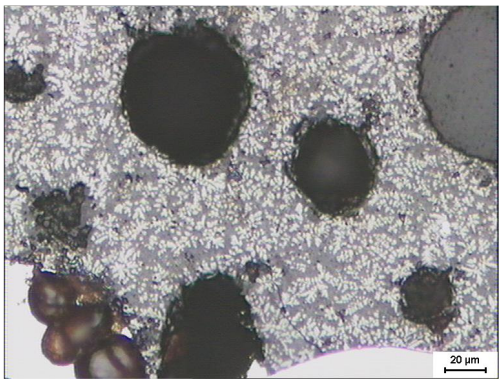
(a)



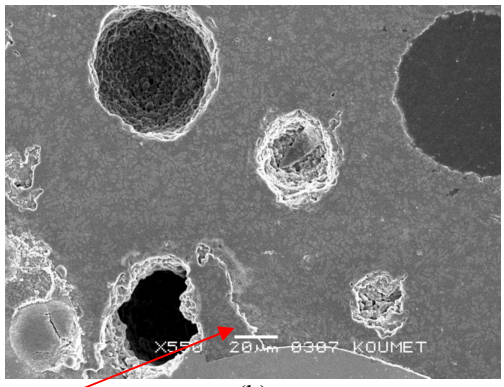
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	2.12	80.69	0.00	2.32	5.02	9.85

Şekil 5.65. 6574 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



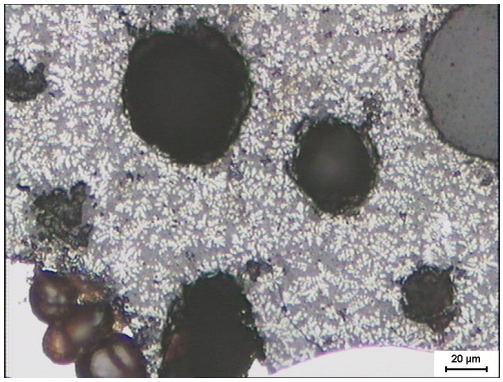
(a)



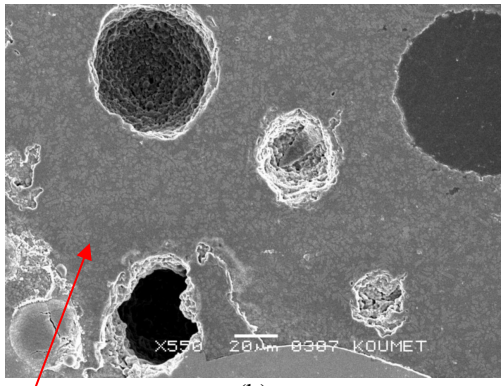
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	5.83	58.30	0.00	0.00	29.91	5.96

Şekil 5.66. 6574 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



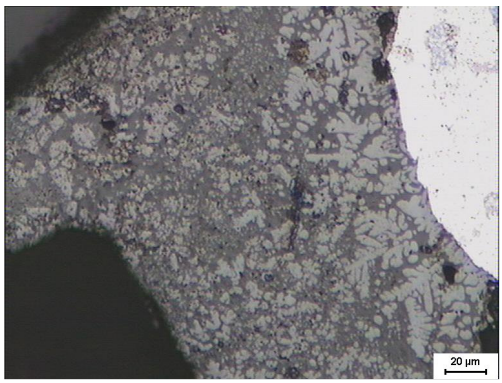
(a)



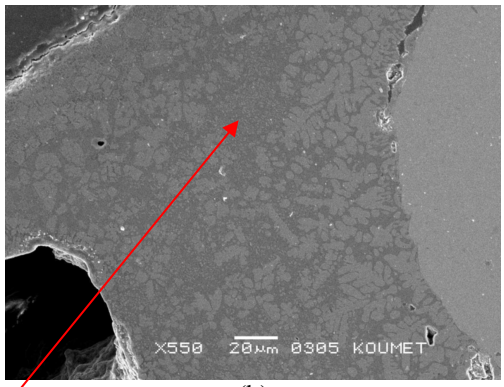
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	20.08	6.37	3.74	66.42	3.39

Şekil 5.67. 6574 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



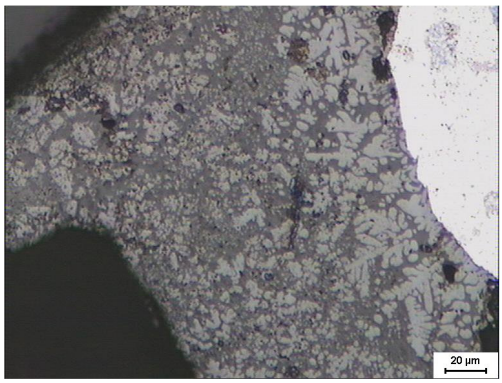
(a)



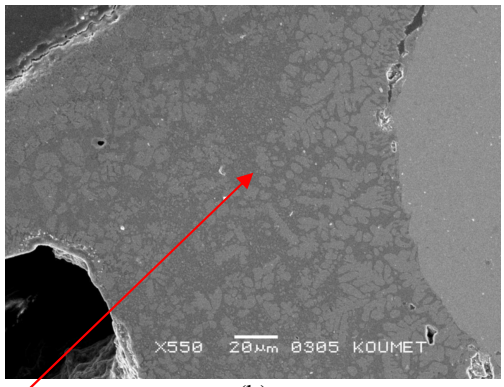
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.30	85.25	0.65	0.21	13.53	0.06

Şekil 5.68. 6574 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



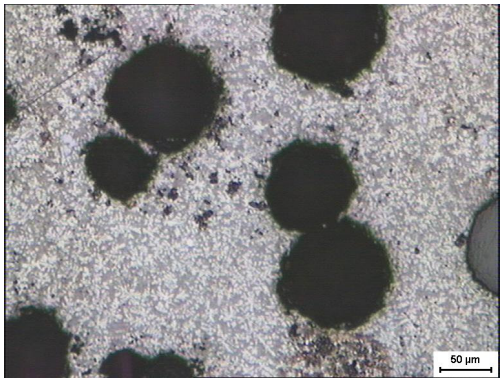
(a)



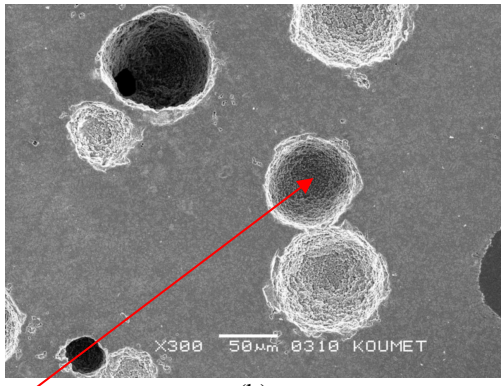
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.08	29.37	8.85	4.12	55.14	2.45

Şekil 5.69. 6574 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



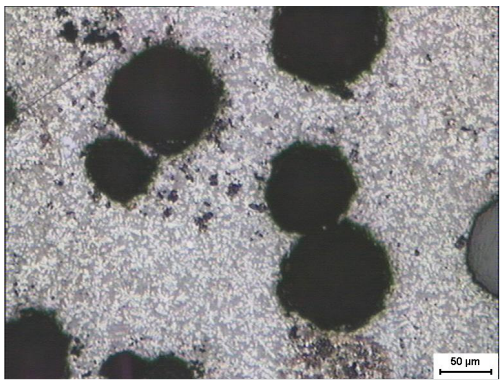
(a)



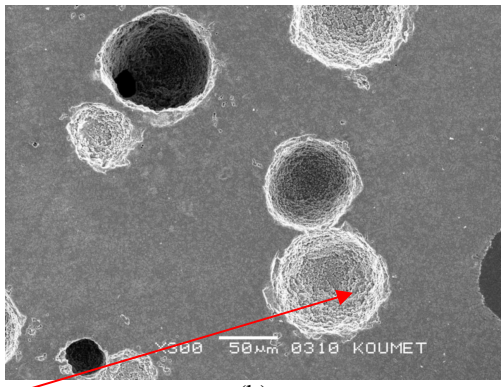
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	9.34	49.18	3.36	0.00	26.16	11.96

Şekil 5.70. 6574 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



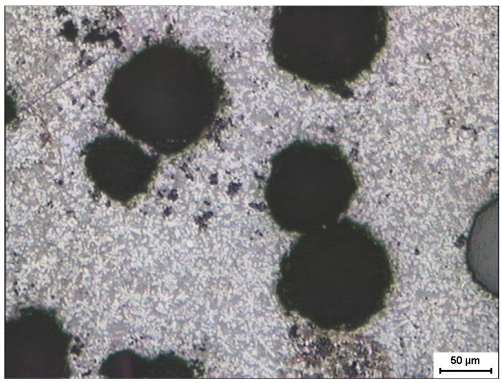
(a)



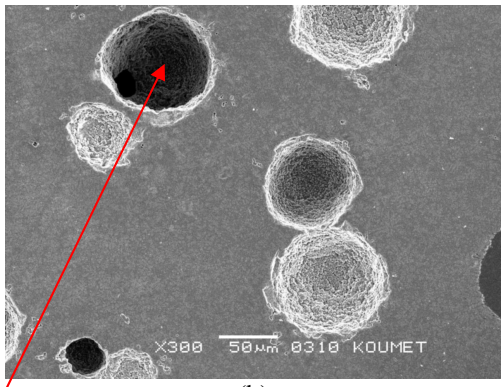
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	4.88	35.84	9.23	0.80	39.84	9.41

Şekil 5.71. 6574 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



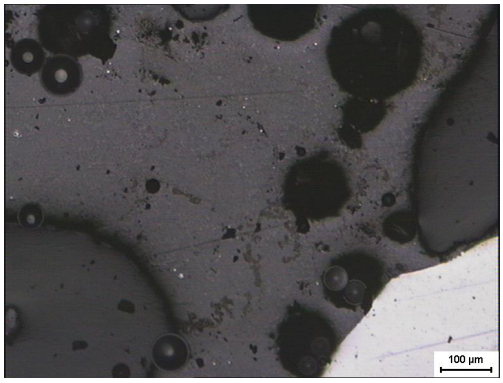
(a)



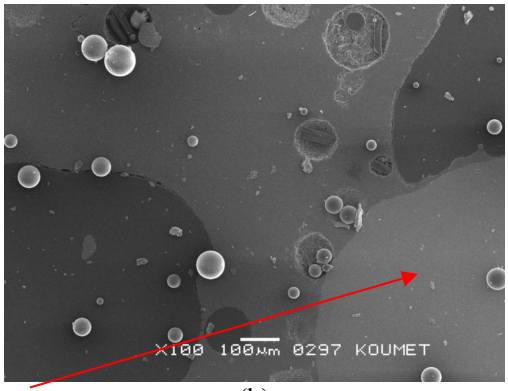
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	17.61	59.49	0.00	0.00	22.90	0.00

Şekil 5.72. 6574 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



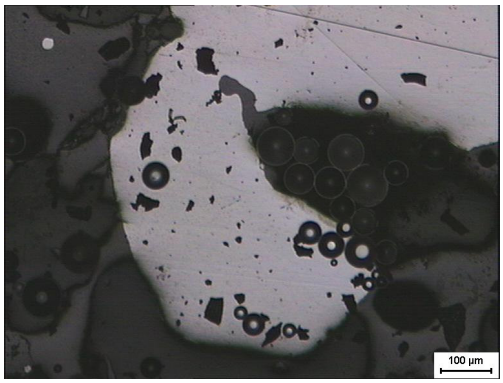
(a)



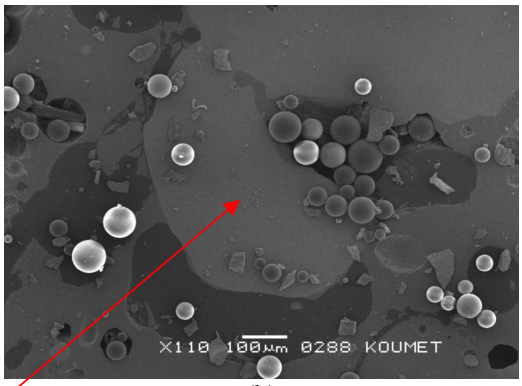
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.39	98.28	0.39	0.01	0.93	0.00

Şekil 5.73. 6575 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



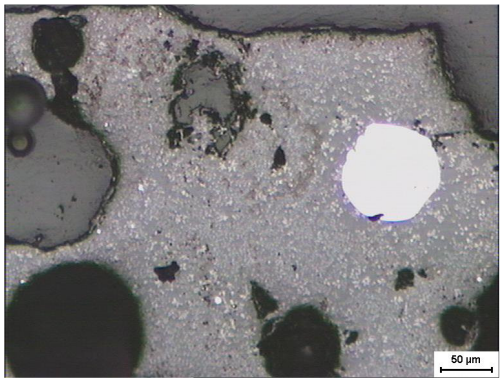
(a)



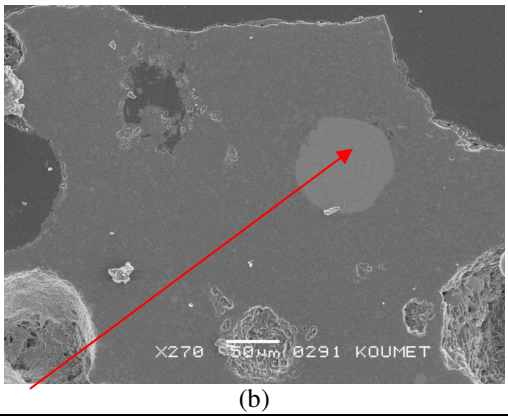
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.00	99.32	0.00	0.00	0.64	0.14

Şekil 5.74. 6575 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



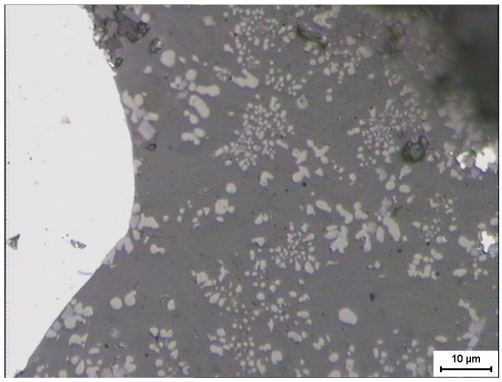
(a)



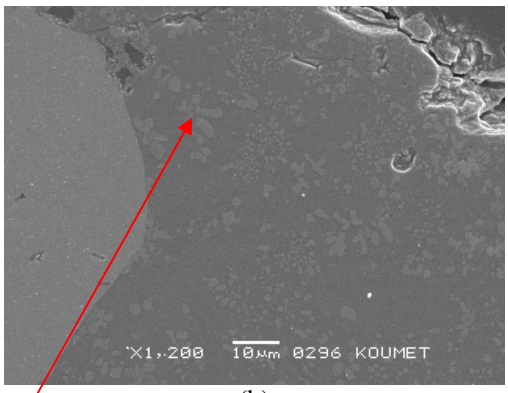
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	1.51	97.27	0.00	0.00	1.28	0.00

Şekil 5.75. 6575 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



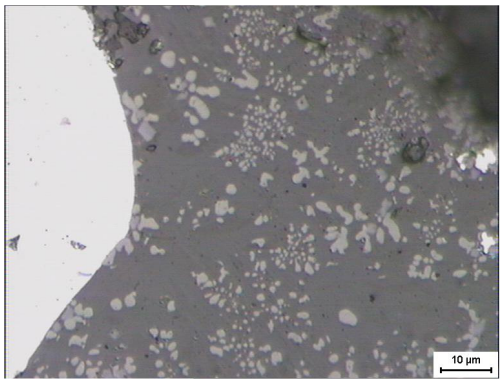
(a)



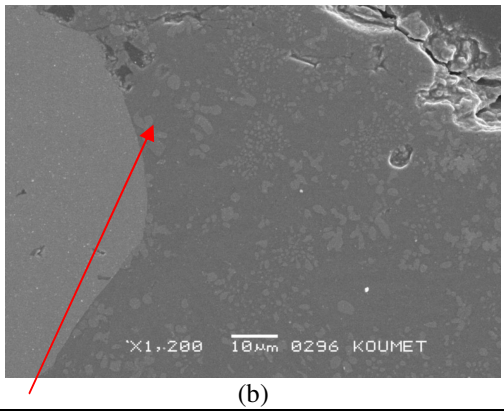
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	9.89	46.03	0.94	1.16	20.32	21.65

Şekil 5.76. 6575 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



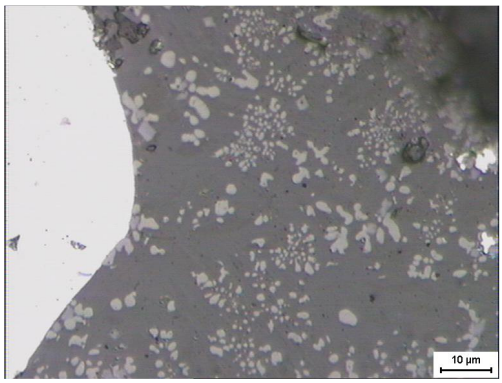
(a)



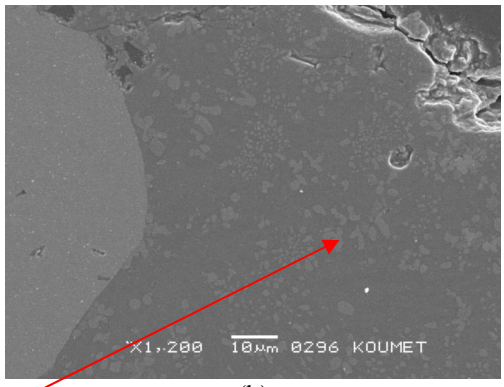
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	4.26	66.82	0.00	0.32	22.23	6.37

Şekil 5.77. 6575 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



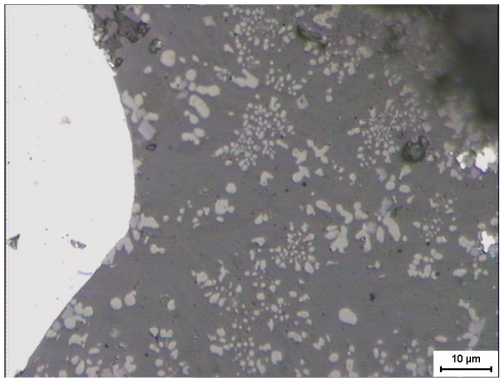
(a)



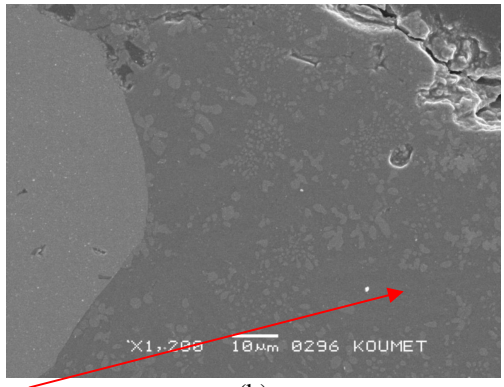
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.38	71.26	0.00	2.36	13.53	12.47

Şekil 5.78. 6575 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



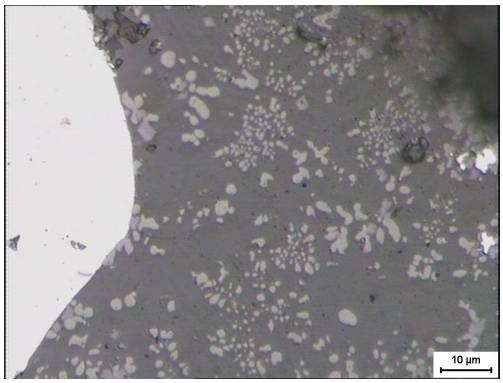
(a)



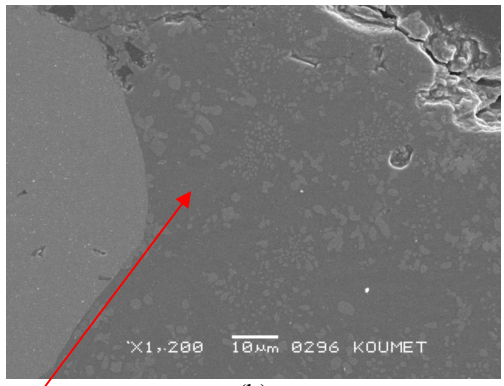
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.57	30.24	1.09	4.17	55.61	8.33

Şekil 5.79. 6575 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



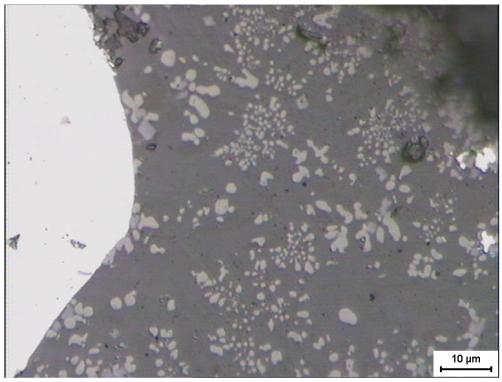
(a)



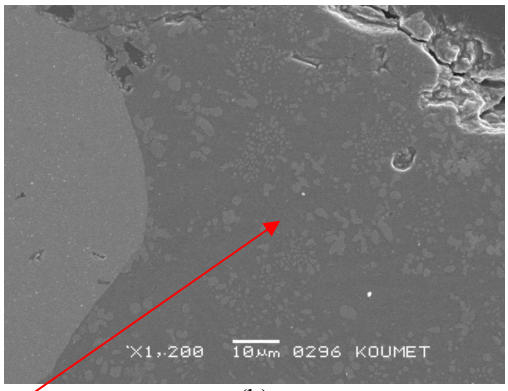
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	5.51	34.77	0.91	2.28	47.97	8.56

Şekil 5.80. 6575 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



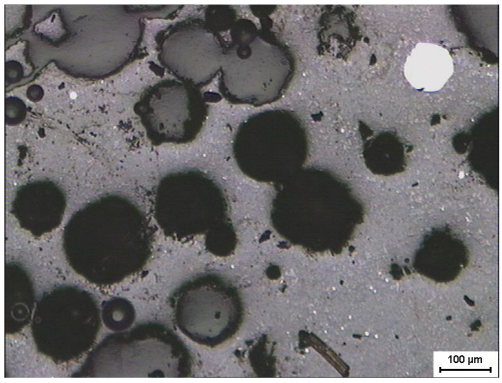
(a)



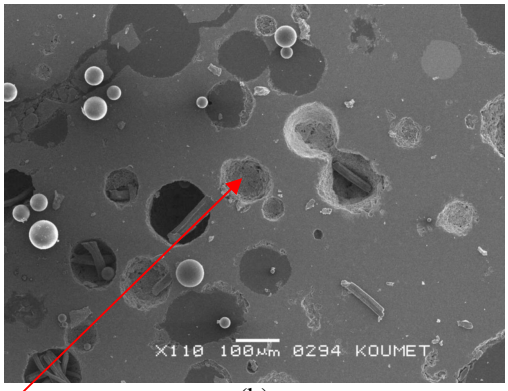
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	65.28	0.00	5.31	65.28	6.81

Şekil 5.81. 6575 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



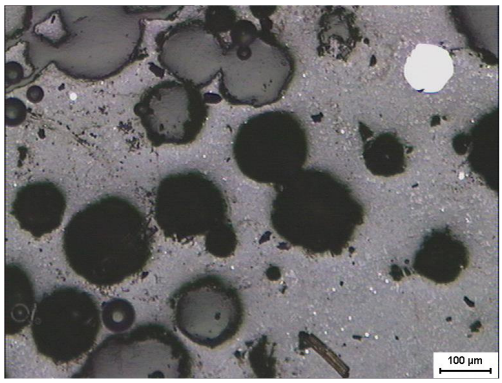
(a)



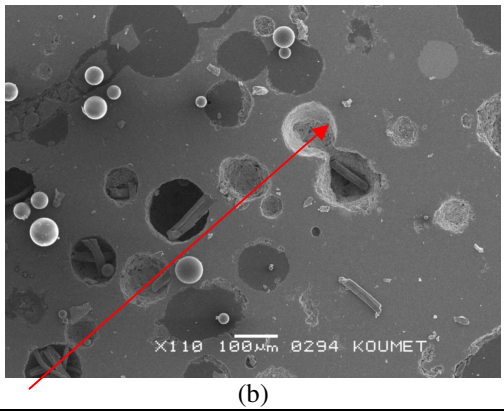
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	7.78	58.51	0.00	7.79	22.57	3.36

Şekil 5.82. 6575 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



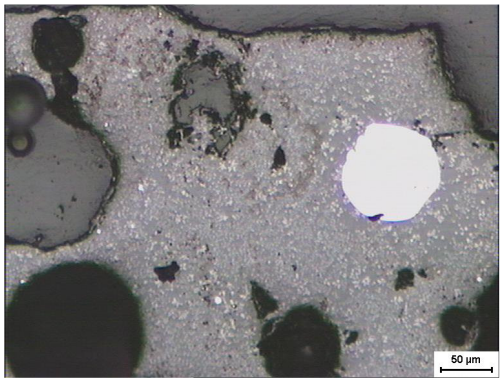
(a)



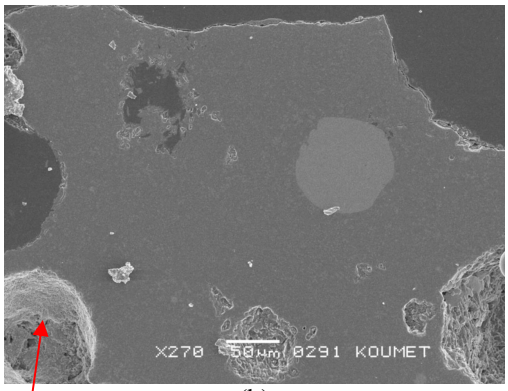
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	34.76	0.00	5.77	49.13	10.34

Şekil 5.83. 6575 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



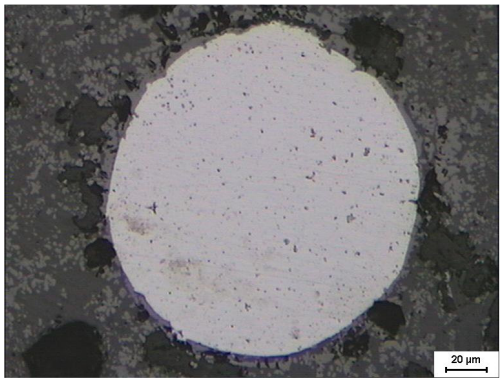
(a)



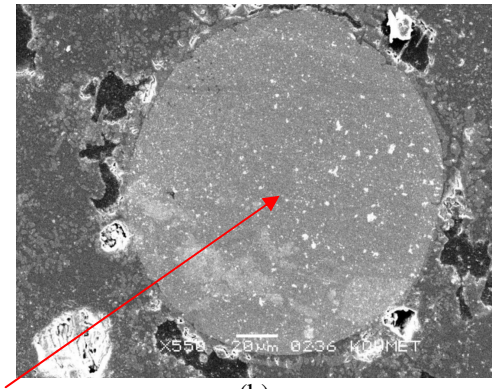
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	4.57	53.15	0.00	0.90	41.39	0.00

Şekil 5.84. 6575 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



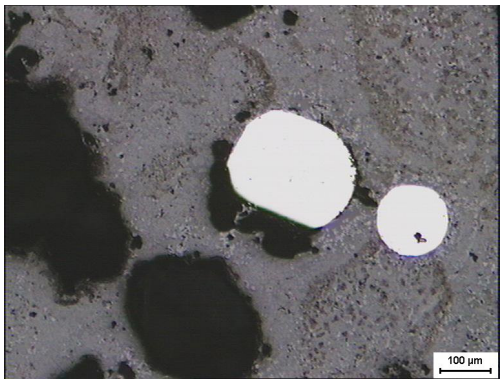
(a)



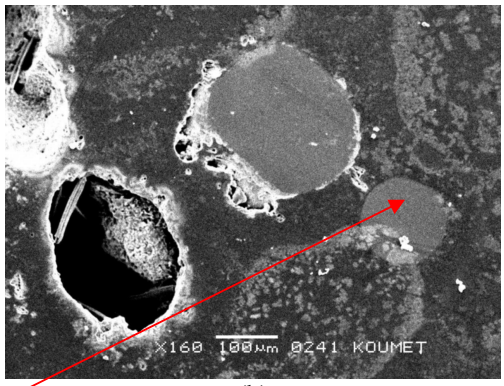
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.01	99.60	0.05	0.27	0.07	0.01

Şekil 5.85. 6577 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



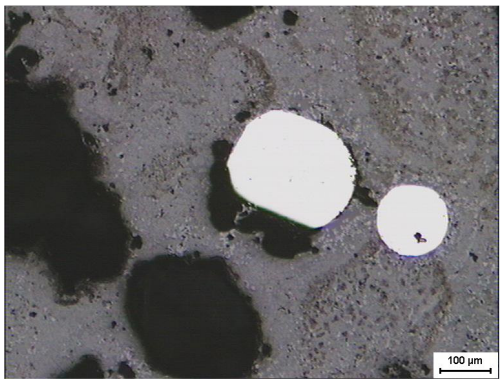
(a)



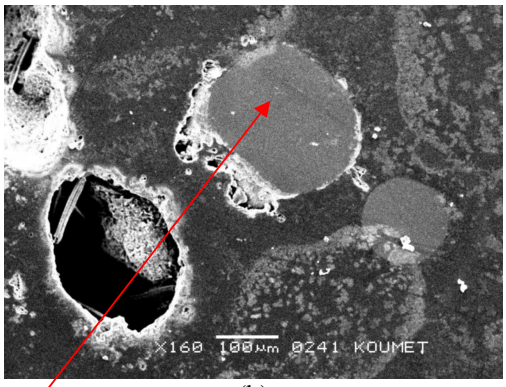
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.00	99.41	0.00	0.29	0.31	0.00

Şekil 5.86. 6577 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



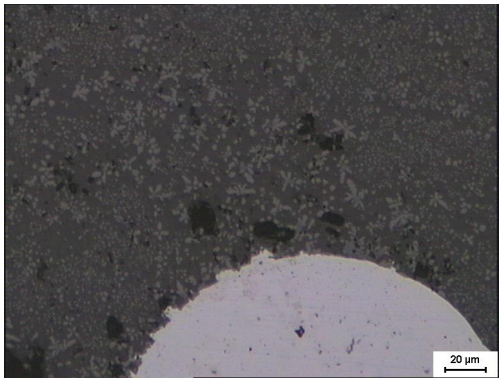
(a)



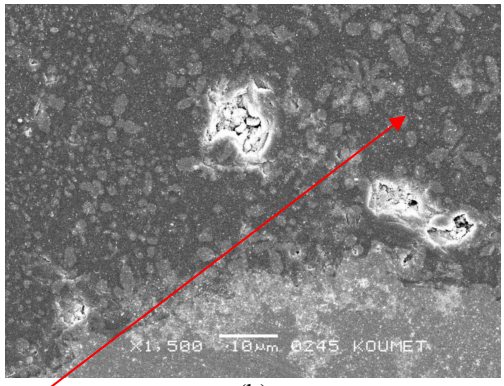
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.08	98.62	0.00	0.24	0.52	0.10

Şekil 5.87. 6577 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



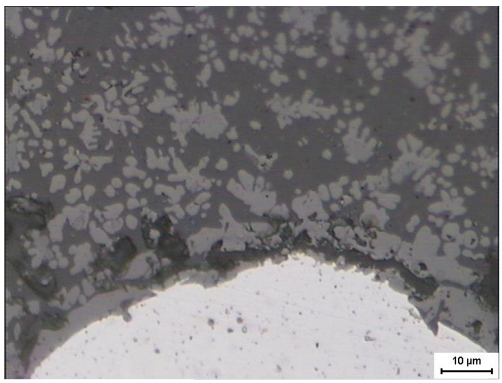
(a)



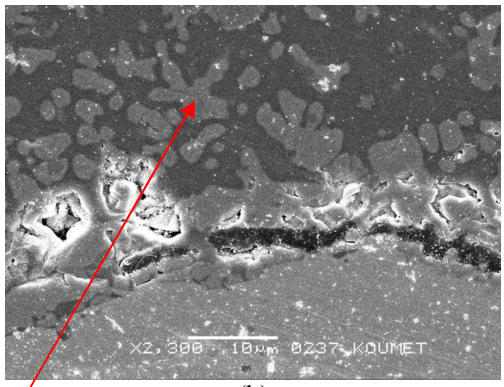
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.90	62.58	0.49	2.98	20.02	13.03

Şekil 5.88. 6577 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



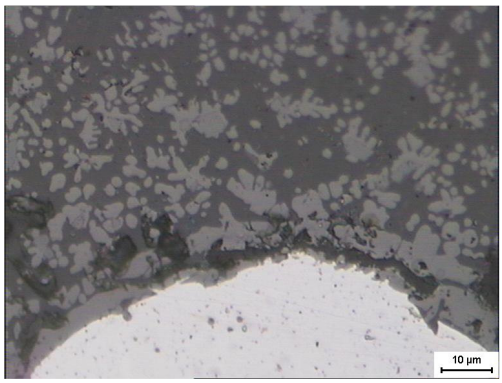
(a)



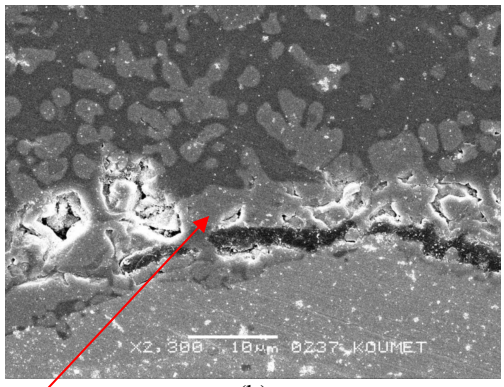
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	13.10	73.93	0.22	0.28	2.01	10.46

Şekil 5.89. 6577 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



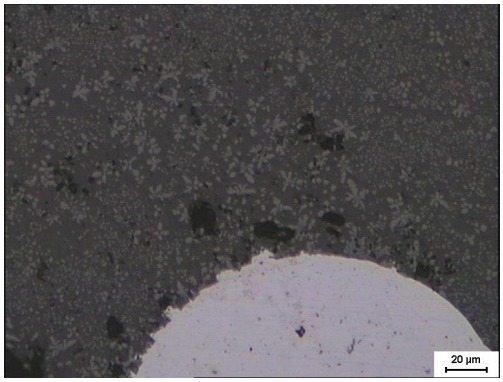
(a)



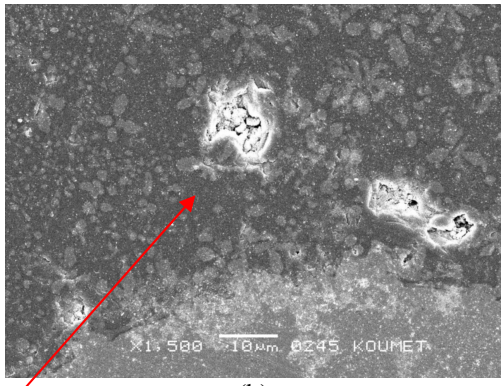
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	1.48	86.48	0.00	0.73	2.19	9.12

Şekil 5.90. 6577 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



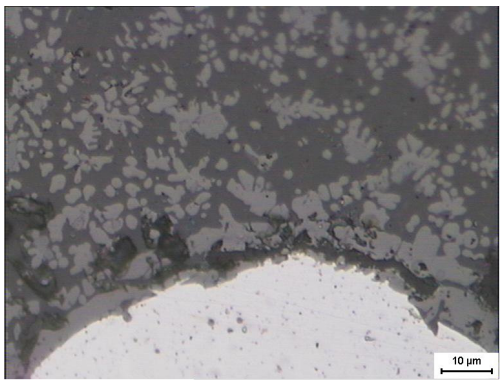
(a)



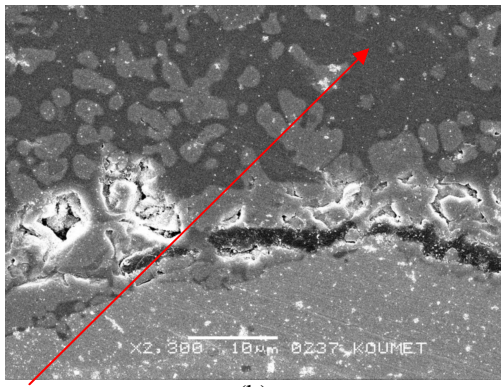
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	37.47	0.86	6.53	45.97	9.18

Şekil 5.91. 6577 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



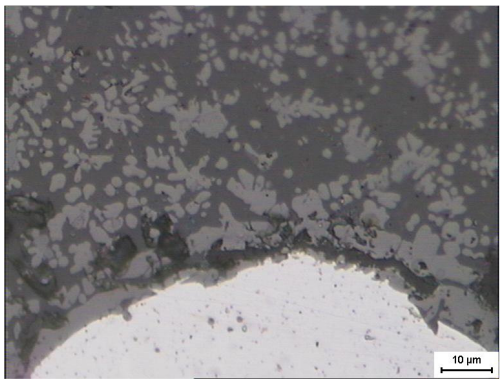
(a)



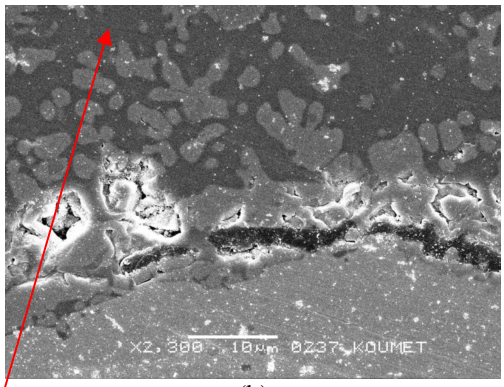
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	1.00	23.67	0.51	7.68	59.86	7.28

Şekil 5.92. 6577 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



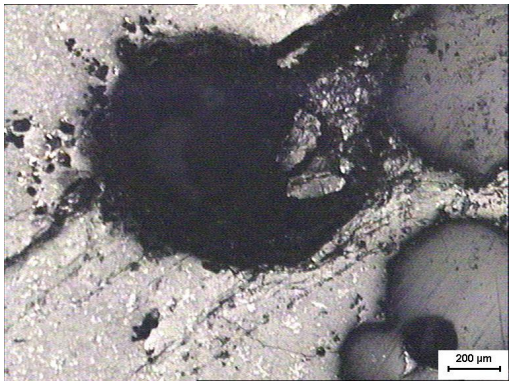
(a)



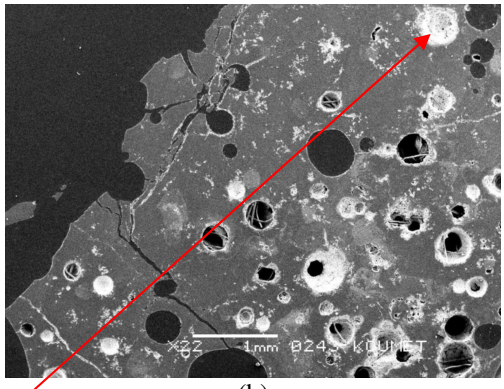
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.20	19.09	0.00	6.99	68.19	5.53

Şekil 5.93. 6577 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



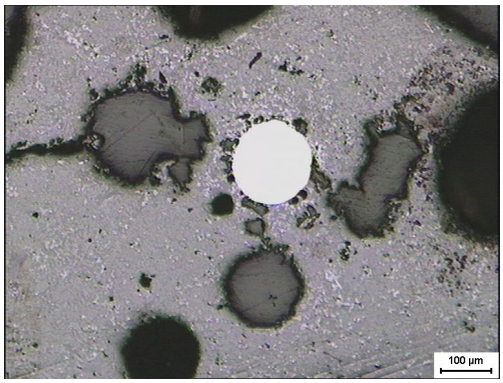
(a)



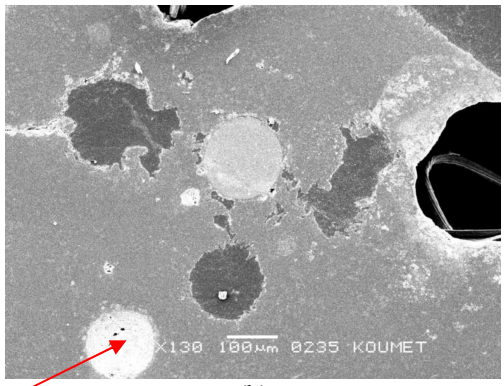
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	1.28	45.65	0.56	6.17	35.96	10.39

Şekil 5.94. 6577 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



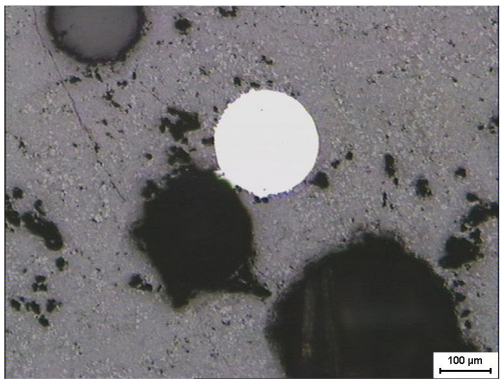
(a)



(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.95	34.76	0.02	3.57	54.00	6.69

Şekil 5.95. 6577 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.

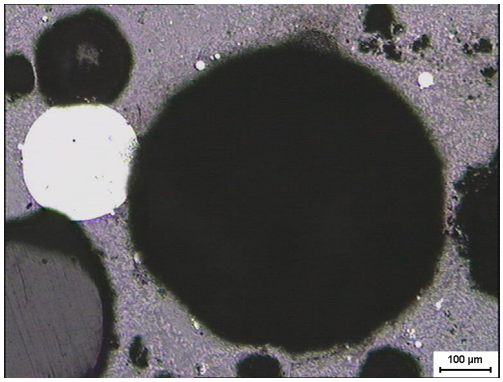


(a)

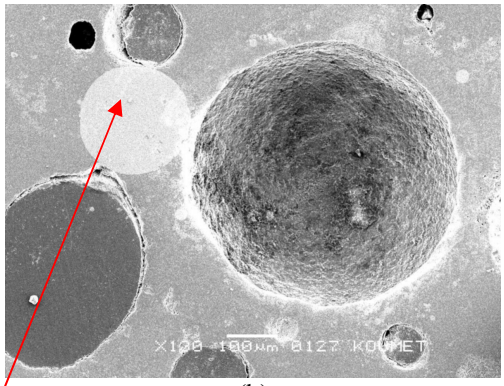
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	2.66	40.63	0.12	4.27	43.80	8.51

Şekil 5.96. 6577 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



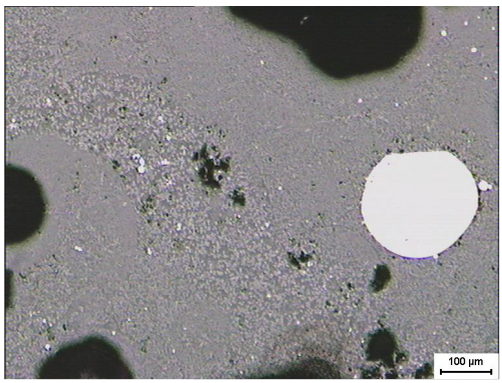
(a)



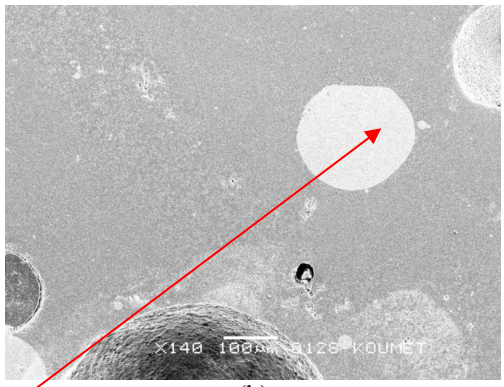
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.08	99.06	0.00	0.21	0.52	0.13

Şekil 5.97. 6578 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



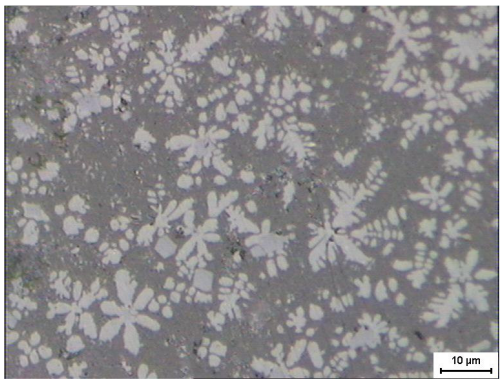
(a)



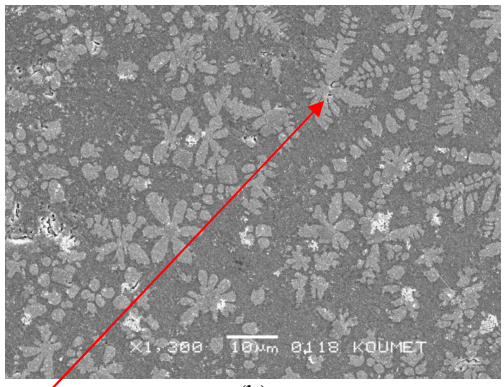
(b)

Element	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Mn
% Ağırlık	0.11	97.31	0.06	0.46	1.59	0.48

Şekil 5.98. 6578 kodlu curuf numunesindeki metal bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



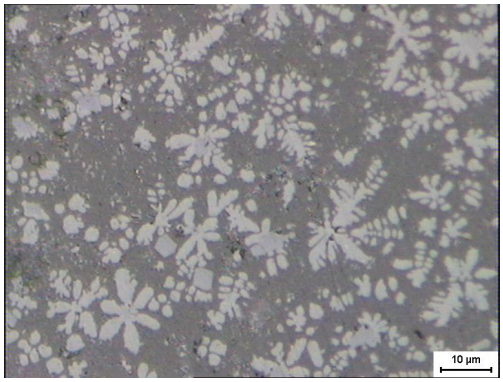
(a)



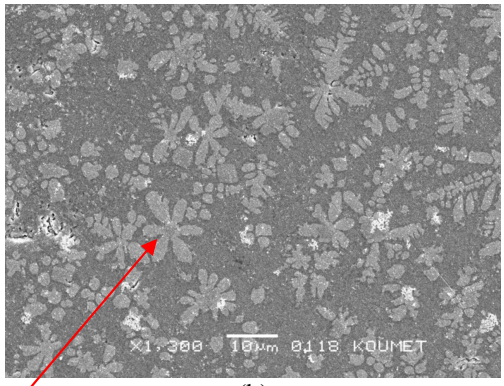
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	1.19	80.52	0.91	2.01	7.87	7.50

Şekil 5.99. 6578 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



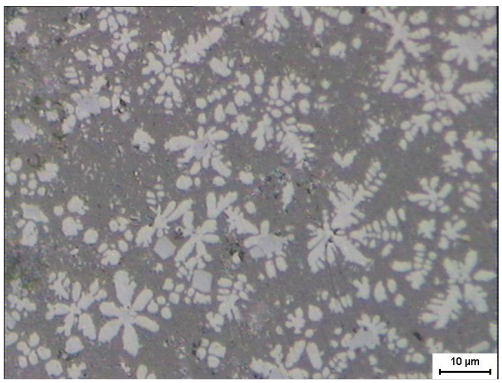
(a)



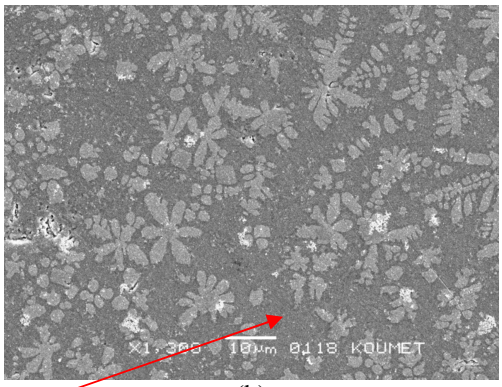
(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	2.52	55.15	4.15	8.02	24.73	5.42

Şekil 5.100. 6578 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan açık gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



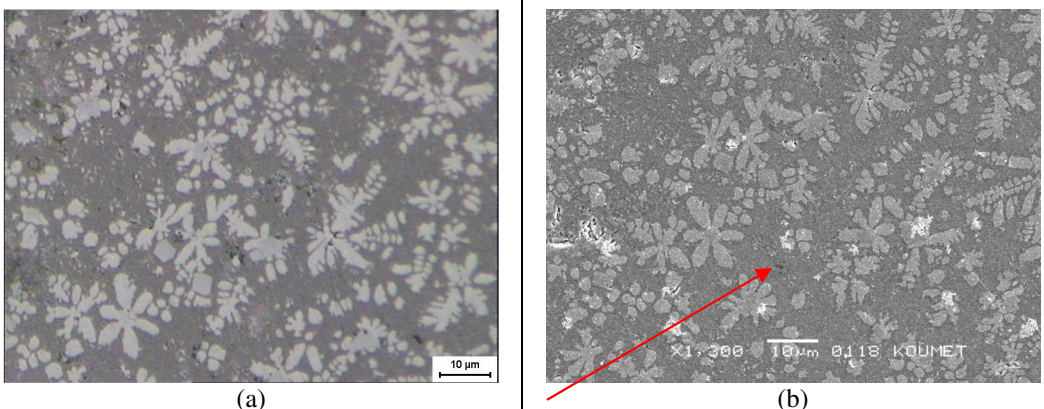
(a)



(b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	1.77	35.33	2.23	15.37	42.24	3.06

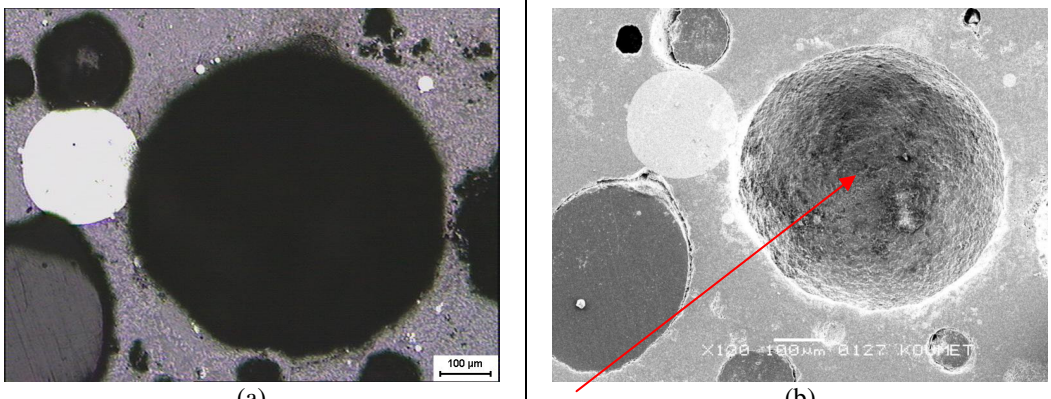
Şekil 5.101. 6578 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



(a) (b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	0.00	20.62	4.94	16.46	51.69	6.29

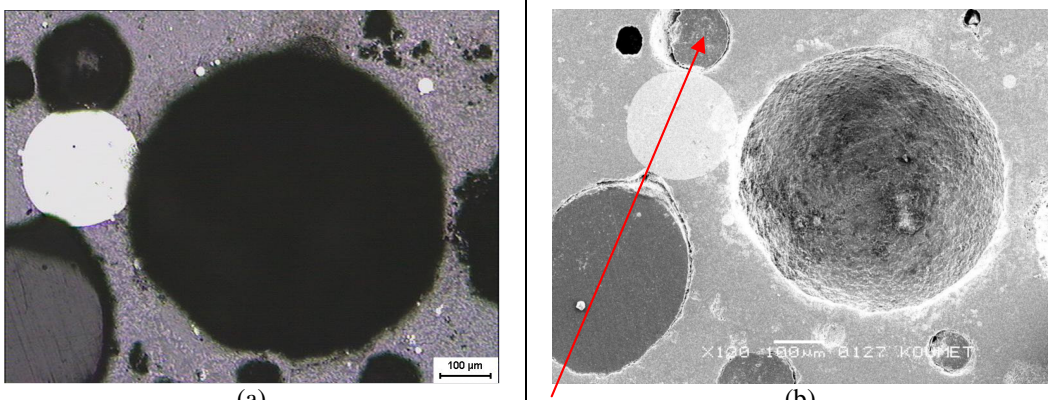
Şekil 5.102. 6578 kodlu curuf numunesinin matriksinde bulunan koyu gri bölgelerin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



(a) (b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	3.27	41.47	1.59	9.11	40.16	4.40

Şekil 5.103. 6578 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.



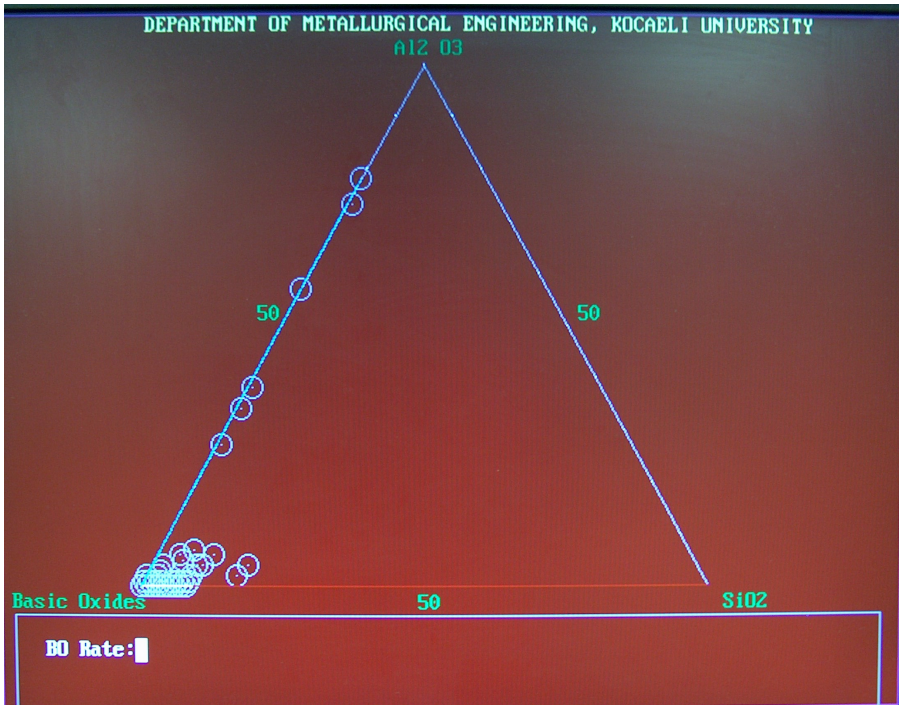
(a) (b)

Element	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO
% Ağırlık	1.17	32.09	0.70	9.55	50.58	5.91

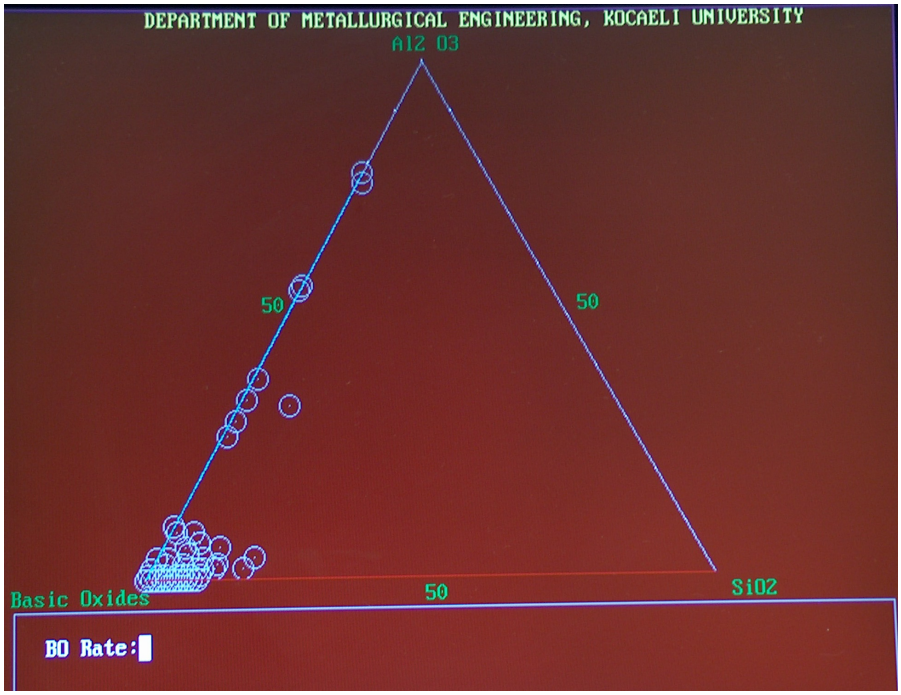
Şekil 5.104. 6578 kodlu curuf numunesindeki oksit bölgenin a) Işık mikroskobu, b) SEM görüntüleri ve ilgili fazlara ait EDX mikroanaliz sonucu.

Görüldüğü gibi görüntüleme ve mikroanaliz teknikleri ile yapılan incelemede koyu gri fazlı matriks yapısının içersinde dendritik olarak oluşmuş açık gri faz bulunmaktadır. Ancak iki fazlı olan bu yapıda ilgili fazların ince olması nedeniyle tüm bileşim matriks fazı olarak kabullenilmiştir. Bunun yanısıra öncelikli olarak kireç ile yapılan curuflama doğrultusunda Ca ile ergiyikten gelen Fe'in oksitlerinin oluşumda öncelikli bir rol aldığı bazik faz bulunmuştur. Curuf fazlarının yanısıra saf Fe tanecikleri de curuf içersinde yer almaktadır. Curuf numunelerindeki metal fazları genel olarak küresel olup boyutu ortalama olarak 367.6 µm değerinde ölçülmüştür, bazik oksit fazların da şekli küresel olup ortalama boyut değeri ise 165.5 µm olarak bulunmuştur.

EDX analizinden elde edilen oksit fazlarının kimyasal analiz sonuçlardan hesaplama yapılarak curuf matriks fazlarının ve bazik oksit fazın üçlü faz diyagramı çizilmiştir. Şekil 5.105 Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait elektrik ark fırını curufu numunesinin matriks fazlarının üçlü faz diyagramını göstermektedir. Şekil 5.106 ise curuf numunesinin matriks fazların ve bazik oksit fazların üçlü faz diyagramını göstermektedir.



Şekil 5.105. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait elektrik ark fırını curuf numunesinin matriks fazlarını gösteren üçlü faz diyagramını.

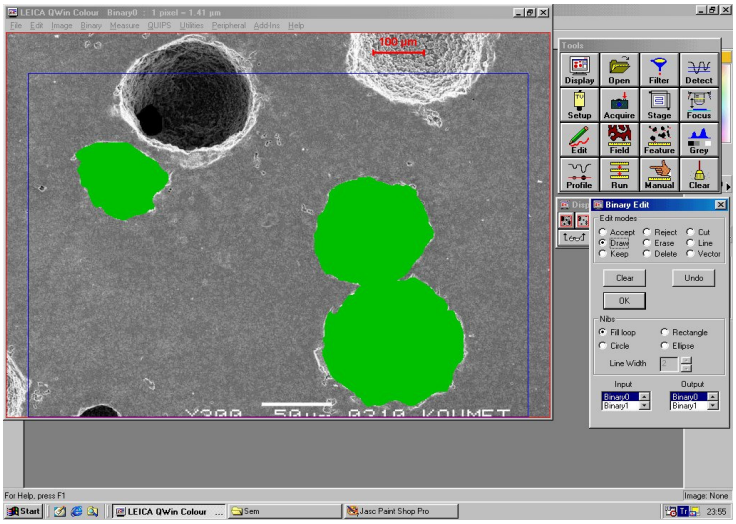


Şekil 5.106. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait elektrik ark fırını curuf numunesinin matriks fazları ve bazik oksit fazlarını gösteren üçlü faz diyagramını.

İncelenen tüm curuf numunelerinde ve örneklerden alınan sonuçlar, curuf bileşenlerinden matriks fazının grit malzemesi olarak kullanımının uygun olduğunu göstermiştir.

5.1.2. Görüntü analizi uygulaması

Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait elektrik ark fırını curufuna faz miktarlarını belirlemek amacıyla LEICA QWin Colour programı ile görüntü analizi yapılmış ve ilgili fazların miktarı ile şekil faktörleri belirlenmiştir. Şekil 5.107'de curuf numunesinde bulunan metalik fazın görüntü analizi sırasında alınan örnek görüntüsü verilmiştir. Tablo 5.1'de curufta bulunan metal fazların görüntü analiz sonuçları verilmiştir. Talo 5.2'de ise bazik oksit fazların görüntü analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 5.107. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait elektrik ark fırını curufunda bulunan metal fazın görüntü analizi sırasında alınan örnek görüntüsü.

Tablo 5.1. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait elektrik ark fırını curufunda bulunan metal fazların görüntü analizi sonuçları.

	Alan	Sayım	Şekil Faktörü	Ortalama Kesit	% Alan	Sayım/Alan	Ölçülen Alan
1	33613.06	120.00	1.03	55.70	5.79	206.82	580220.06
2	26476.22	37.00	1.00	75.23	4.56	63.77	580220.06
3	8772.13	9.00	0.94	61.10	1.51	15.51	580220.06
4	10678.63	8.00	0.99	77.82	1.84	13.79	580220.06
5	2230.97	2.00	0.96	38.17	0.38	3.45	580220.06
6	52579.54	150.00	1.02	107.49	9.06	258.52	580220.06
7	8722.09	12.00	0.85	68.65	1.50	20.68	580220.06
8	32370.05	2.00	0.83	145.58	5.58	3.45	580220.06
9	74190.24	1.00	1.10	212.33	12.79	1.72	580220.06
10	12415.62	2.00	1.02	86.48	2.14	3.45	580220.06
Toplam	262048.555	343.000	9.739	928.548	45.164	591.155	5802200.625
Ortalama	26204.855	34.300	0.974	92.855	4.516	59.116	580220.063
Standart Sapma	21694.899	51.775	0.081	48.798	3.739	89.233	0.000
Standart Hata	6860.530	16.373	0.025	15.431	1.182	28.218	0.000
Maks.	74190.242	150.000	1.104	212.335	12.787	258.523	580220.063
Min.	2230.970	1.000	0.825	38.172	0.385	1.723	580220.063
2-σ Aralık	86779.597	207.098	0.323	195.193	14.956	356.931	0.000

Tablo 5.2. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait elektrik ark fırını curufunda bulunan bazik oksit fazların görüntü analizi sonuçları.

	Alan	Sayım	Şekil Faktörü	Ortalama Kesit	% Alan	Sayım/Alan	Ölçülen alan
1	7154.71	5.00	1.14	31.03	1.03	7.21	693333.25
2	13812.74	2.00	0.93	76.62	1.94	2.81	713001.44
3	41846.86	9.00	0.99	58.49	5.87	12.62	713001.44
4	16682.27	2.00	1.06	65.22	16.76	20.09	99563.45
5	34954.65	5.00	0.98	76.07	1.72	2.45	2037551.00
6	42316.74	1.00	1.22	161.21	6.10	1.44	693333.25
7	61564.63	4.00	0.97	114.41	0.76	0.49	8150204.00
8	1158843.50	2.00	0.79	808.50	14.22	0.25	8150204.00
9	30034.63	8.00	1.00	55.95	1.21	3.21	2489085.75
10	20551.76	5.00	1.03	58.20	2.34	5.70	877500.00
Toplam	1427762.470	43.000	10.102	1505.683	51.935	56.271	24616777.570
Ortalama	142776.247	4.300	1.010	150.568	5.194	5.627	2461677.757
Standart Sapma	339037.803	2.532	0.111	222.001	5.479	5.977	2921614.654
Standart Hata	107213.167	0.801	0.035	70.203	1.732	1.890	923895.675
Maks.	1158843.500	9.000	1.219	808.495	16.755	20.088	8150204.000
Min.	7154.706	1.000	0.788	31.032	0.755	0.245	99563.445
2-σAralık	1356151.213	10.127	0.446	888.005	21.915	23.909	11686458.616

Görüntü analizi sonuçlarına göre, curuf malzemede ortalama kütle % 4.5 metal faz, % 5.2 bazik oksit faz ve % 90.3 matriks fazları bulunmaktadır.

Uygulananan görüntü analizi programına göre, şekil faktörü küresel faz için 1 olarak bulunmuştur. Küresellikten sapma ile ve a-b oranlarındaki (uzun ve kısa kenar oranları) farkın artması ile şekil faktörü büyümektedir. Burada belirlenen değer her iki fazında küresel ve küresele çok yakın bir şekilde olduğunu göstermektedir.

Metal fazın küresel olma nedeni ise, curuftaki sıcaklığın düşük olması ve yüzey gerilimi nedeniyle yuvalaklaşmasından kaynaklanmıştır.

5.1.3. Mikrosertliklerin incelenmesi

Her bir curuf numunesindeki metalik fazların, matriks fazlarının ve bazik oksit fazların mikrosertlikleri Fischerscope HV100 cihazı ile ölçülmüştür. Tüm verilerin toplanmasında üç adet ölçüm yapılmış ve ilgili aritmetiksel ortalama ile standart sapma değerleri nihai sonuç olarak Tablo 5.3-Tablo 5.11'de verilmiştir.

Tablo 5.3. 4571 kodlu curuf numunesine ait Vickers mikrosertlik (HV0.1) ölçüm sonuçları.

Curufta bulunan fazların mikrosertlik değerleri (kg/mm^2)			
Ölçüm No	Metalik Faz	Matriks (Açık Gri Faz + Koyu Gri Faz)	Bazik Oksit Faz
1	299	513	61
2	158	492	58
3	114	497	25
Ortalama	190.3	500.6	48
Std. Sapma	96.6	10.9	19.9

Tablo 5.4. 6563 kodlu curuf numunesine ait Vickers mikrosertlik (HV0.1) ölçüm sonuçları.

Curufta bulunan fazların mikrosertlik değerleri (kg/mm^2)			
Ölçüm No	Metalik Faz	Matriks (Açık Gri Faz + Koyu Gri Faz)	Bazik Oksit Faz
1	384	572	86
2	197	537	110
3	210	568	142
Ortalama	263.4	559	113
Std. Sapma	104.2	19.2	27.1

Tablo 5.5. 6564 kodlu curuf numunesine ait Vickers mikrosertlik (HV0.1) ölçüm sonuçları.

Curufta bulunan fazların mikrosertlik değerleri (kg/mm^2)			
Ölçüm No	Metalik Faz	Matriks (Açık Gri Faz + Koyu Gri Faz)	Bazik Oksit Faz
1	241	499	86
2	179	492	75
3	165	458	69
Ortalama	195	483	76.6
Std. Sapma	40.4	21.9	8.6

Tablo 5.6. 6566 kodlu curuf numunesine ait Vickers mikrosertlik (HV0.1) ölçüm sonuçları.

Curufta bulunan fazların mikrosertlik değerleri (kg/mm^2)			
Ölçüm No	Metalik Faz	Matriks (Açık Gri Faz + Koyu Gri Faz)	Bazik Oksit Faz
1	230	575	71
2	199	566	69
3	212	594	52
Ortalama	213.6	578.3	64
Std. Sapma	15.5	14.2	10.4

Tablo 5.7. 6569 kodlu curuf numunesine ait Vickers mikrosertlik (HV0.1) ölçüm sonuçları.

Curufta bulunan fazların mikrosertlik değerleri (kg/mm^2)			
Ölçüm No	Metalik Faz	Matriks (Açık Gri Faz + Koyu Gri Faz)	Bazik Oksit Faz
1	321	567	62
2	285	550	55
3	215	540	55
Ortalama	273.6	552.3	57.3
Std. Sapma	53.9	13.6	4

Tablo 5.8. 6574 kodlu curuf numunesine ait Vickers mikrosertlik (HV0.1) ölçüm sonuçları.

Curufta bulunan fazların mikrosertlik değerleri (kg/mm^2)			
Ölçüm No	Metalik Faz	Matriks (Açık Gri Faz + Koyu Gri Faz)	Bazik Oksit Faz
1	216	544	99
2	179	525	72
3	143	502	68
Ortalama	179.3	523.6	79.6
Std. Sapma	36.5	21	16.8

Tablo 5.9. 6575 kodlu curuf numunesine ait Vickers mikrosertlik (HV0.1) ölçüm sonuçları.

Curufta bulunan fazların mikrosertlik değerleri (kg/mm^2)			
Ölçüm No	Metalik Faz	Matriks (Açık Gri Faz + Koyu Gri Faz)	Bazik Oksit Faz
1	344	544	87
2	303	497	65
3	259	476	53
Ortalama	302	505.6	68.3
Std. Sapma	42.5	34.8	17.2

Tablo 5.10. 6577 kodlu curuf numunesine ait Vickers mikrosertlik (HV0.1) ölçüm sonuçları.

Curufta bulunan fazların mikrosertlik değerleri (kg/mm^2)			
Ölçüm No	Metalik Faz	Matriks (Açık Gri Faz + Koyu Gri Faz)	Bazik Oksit Faz
1	181	530	67
2	164	529	58
3	146	514	39
Ortalama	163.6	524.3	54.6
Std. Sapma	17.5	8.9	14.2

Tablo 5.11. 6578 kodlu curuf numunesine ait Vickers mikrosertlik (HV0.1) ölçüm sonuçları.

Curufta bulunan fazların mikrosertlik değerleri (kg/mm^2)			
Ölçüm No	Metalik Faz	Matriks (Açık Gri Faz + Koyu Gri Faz)	Bazik Oksit Faz
1	183	522	87
2	315	512	55
3	282	507	35
Ortalama	260	513.6	59
Std. Sapma	68.7	7.6	26.2

Deneysel çalışmada kullanılan curuftaki metal fazın ortalama HV0.1 mikrosertlik değeri 226.8 kg/mm^2 olarak bulunmuştur. Bu değer saf ferritik ve ince perlit sertliği arasındaki değerlere karşılık gelmektedir.

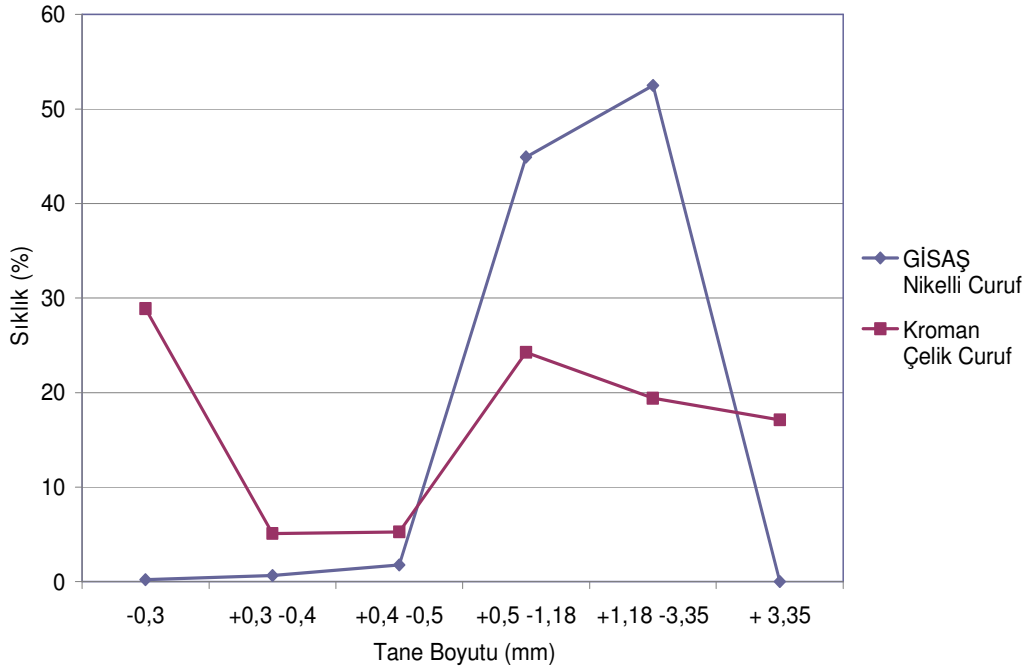
Curuftaki bazik oksit fazın ortalama HV0.1 mikrosertlik değeri 69 kg/mm^2 olarak bulunmuştur. Saf CaO'in sertlik değerine benzer şekilde düşük olduğundan curuftaki bazik oksit fazın –yukarıda da saptandığı gibi- CaO tarafından oluşmuş olduğu gözlenmiştir.

Curuf matriks fazlarının (koyu gri faz + açık gri faz) ortalama HV0.1 mikrosertlik değeri ise 526.7 kg/mm^2 olarak bulunmuştur. Bu değer örneğin çeliklerle karşılaştırıldığında alt beynit mikroyapısının başlangıç sertliğindedir. Bu durum ise curuf matriks fazının orta karakteristikte bir çelik aşındırıcısı olarak rahatça kullanılabileciğini göstermektedir.

5.2. Curuf Matriks Bileşimi ve GİSAŞ Grit Malzemelerinin Karşılaştırılması

Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen elektrik ark fırını curufu; GİSAŞ Gemi İnşaat San. Tic. A.Ş. gemilerde boya sökücü malzeme olarak Yunanistan'dan gelen nikelli curuf içeren griti kullandığından bu malzeme ile karşılaştırılmıştır.

5.2.1. Boyut dağılımı



Şekil 5.108. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen elektrik ark fırını curuflarının ve GİSAŞ nikel curufunun elek analizi sonucunun karşılaştırılması.

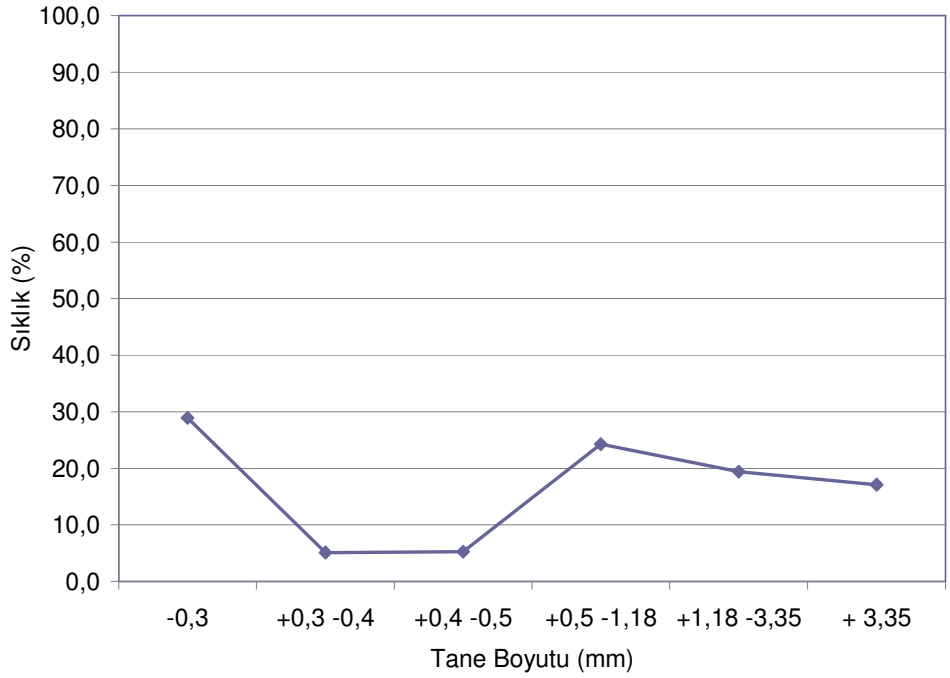
Tablo 5.12. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen elektrik ark fırını curuflarının ve GİSAŞ nikel curufunun elek analizi sonucunun karşılaştırılması.

Elek Aralığı	Nikelli Curuf		Kroman Curuf	
	(%)	g	(%)	g
+3.35	0	0	17,11	134,61
-3.35+1.18	52.5	195.87	19,39	152,52
-1.18+0.50	45	167.66	24,26	190,80
-0.50+0.40	1.7	6.54	5,26	41,36
-0.40+0.30	0.6	2.33	5,09	40,01
-0.30	0.2	0.81	28,89	227,28
Toplam	100	373.2	100	786,58

Şekil 5.108'de görüldüğü gibi Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen elektrik ark fırını curuflarının boyut dağılımında, gemi yüzeylerinin temizlenmesinde kullanılan grit malzemesinin sahip olduğu boyut aralığı bulunmaktadır (Şekil 5.108). Tablo 5.12'de Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen elektrik ark fırını curuflarının ve GİSAŞ nikel curufunun elek analizi sonucu verilmektedir.

Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen curuflar, GİSAŞ nikel curufuna eşdeğer tane boyutu eldesi ve curuf matriks bileşeninin grit malzemesi olarak denenebilmesi için bileşenlerine ayrılması amacıyla öğütülmüştür.

Işık mikroskobu ve SEM incelemeleri ve EDX analizleri yapılan dokuz ayrı döküme ait olan curuflar karıştırılarak 30 dakika öğütülmüştür. Öğütme işlemi kuru ortamda bilyalı değirmende gerçekleştirilmiştir. Değirmene bilya/curuf: 3/2 oranında olmak üzere 1.0065 kg bilya ve 0.671 kg curuf malzeme konmuştur. Öğütülen curufun -0.30 mm, -0.40+0.30 mm, -0.50+0.40 mm, -1.18+0.50 mm, -3.35+1.18 mm, +3.35 mm elek aralıkları kullanılarak titreşimli elek ile elek analizi yapılmıştır. Elek analizi grafiği Şekil 5.109'da ve elek analizi sonuçları Tablo 5.13'de verilmiştir.



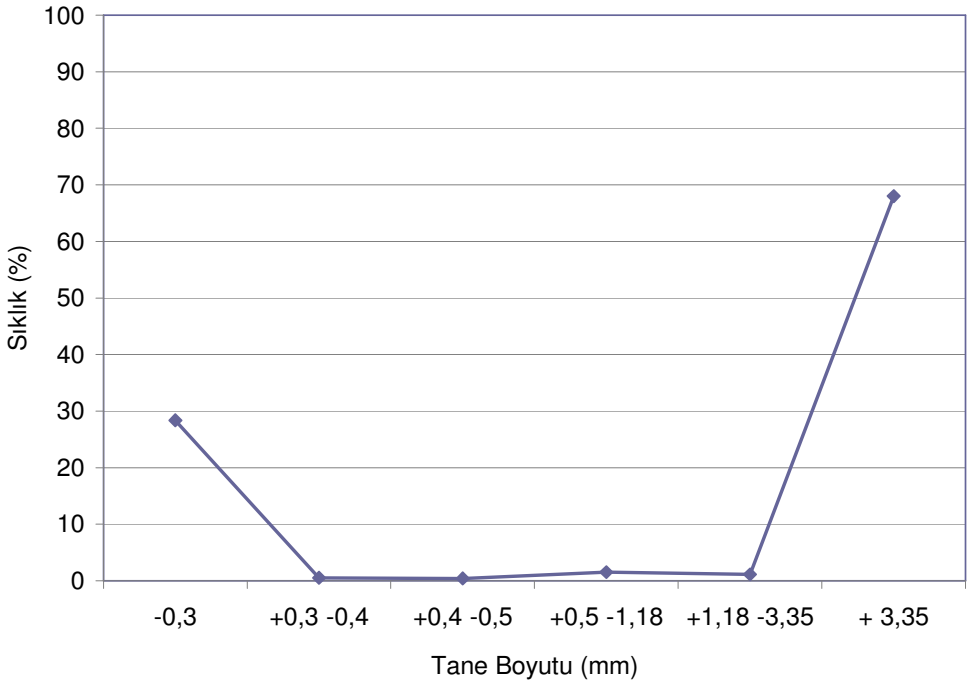
Şekil 5.109. 30 dakika öğütülen dokuz ayrı dökümden elde edilen curufun elek analizi sonucu.

Tablo 5.13. 30 dakika öğütülen dokuz ayrı dökümden elde edilen curufun elek analizi sonucu.

Elek aralığı	**Gram**	**(%)**
+ 3.35	134,6	17,1
- 3.35 + 1.18	152,5	19,4
- 1.18 + 0.50	190,8	24,3
- 0.50 + 0.40	41,4	5,3
- 0.40 + 0.30	40	5,1
- 0.30	227,3	28,9
Toplam	786,6	100

Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den daha sonra gelen, bileşimleri ve mikroyapıları ilk gelen dokuz ayrı döküm curufu ile aynı olan curuflar, öğütme karakteristiğini anlamak amacıyla beşer kilogramlık ikişer set olmak üzere 60 dakika, 30 dakika ve

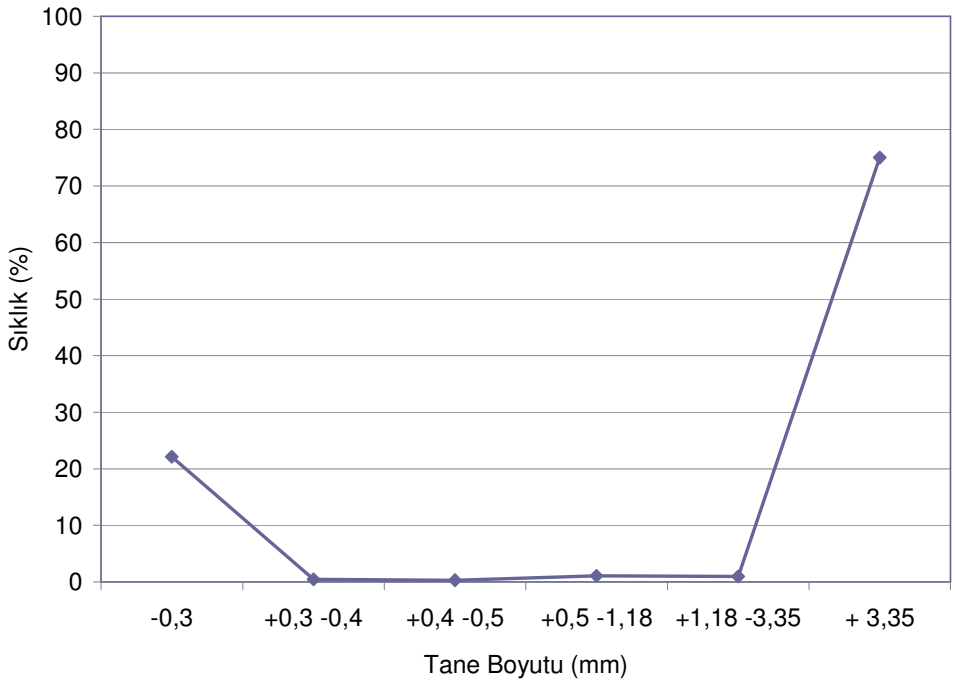
15 dakika öğütülmüştür. Değirmene aynı şekilde bilya/curuf: 3/2 oranında olmak üzere 7.5 kg bilya ve 5 kg curuf malzeme konmuştur. Öğütülen curufun elek analizi yapılmıştır. Elek analizi grafikleri Şekil 5.110-Şekil 5.115'de ve elek analizi sonuçları Tablo 5.14- Tablo 5.19'da verilmiştir.



Şekil 5.110. 60 dakika öğütülen birinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu.

Tablo 5.14. 60 dakika öğütülen birinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu.

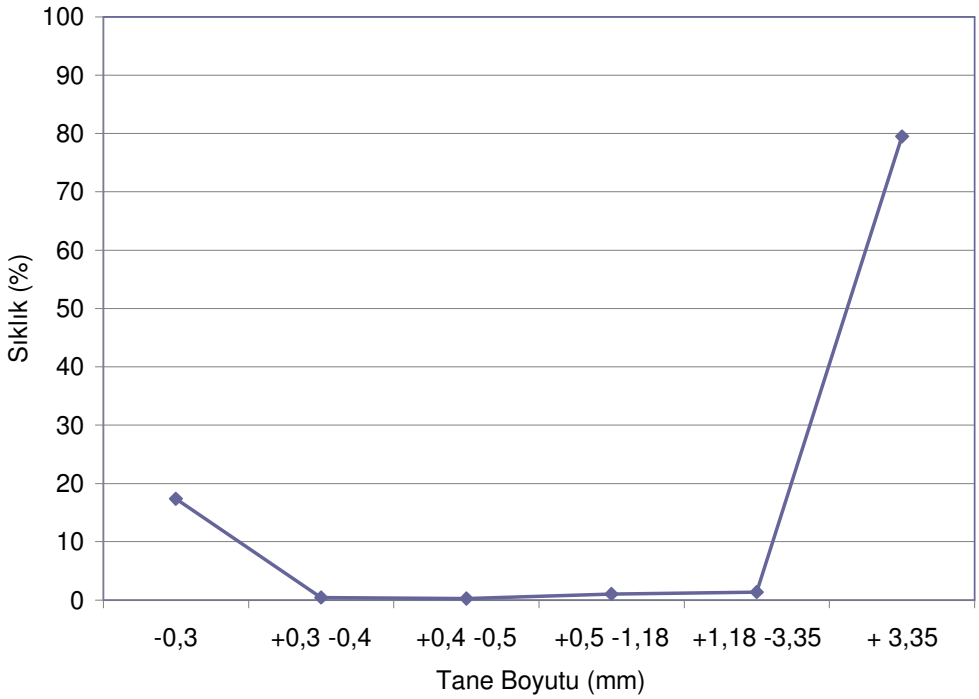
Elek aralığı	**Gram**	**(%)**
+ 3.35	3380	68
- 3.35 + 1.18	56. 4	1.1
- 1.18 + 0.50	75.6	1.5
- 0.50 + 0.40	20.3	0.4
- 0.40 + 0.30	25.8	0.5
- 0.30	1410	28.4
Toplam	4968.1	100



Şekil 5.111. 60 dakika öğütülen ikinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu.

Tablo 5.15. 60 dakika öğütülen ikinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu.

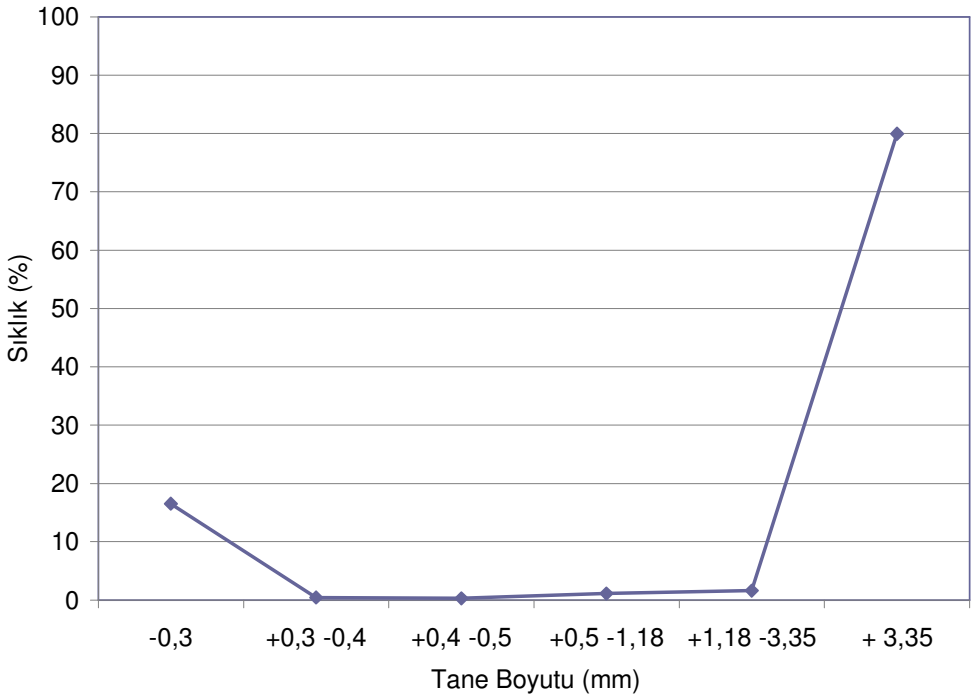
Elek aralığı	**Gram**	**(%)**
+ 3.35	3730	75
- 3.35 + 1.18	48.4	1
- 1.18 + 0.50	54.7	1.1
- 0.50 + 0.40	15.5	0.3
- 0.40 + 0.30	21.7	0.4
- 0.30	1100	22.1
Toplam	4970.4	100



Şekil 5.112. 30 dakika öğütülen birinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu.

Tablo 5.16. 30 dakika öğütülen birinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu.

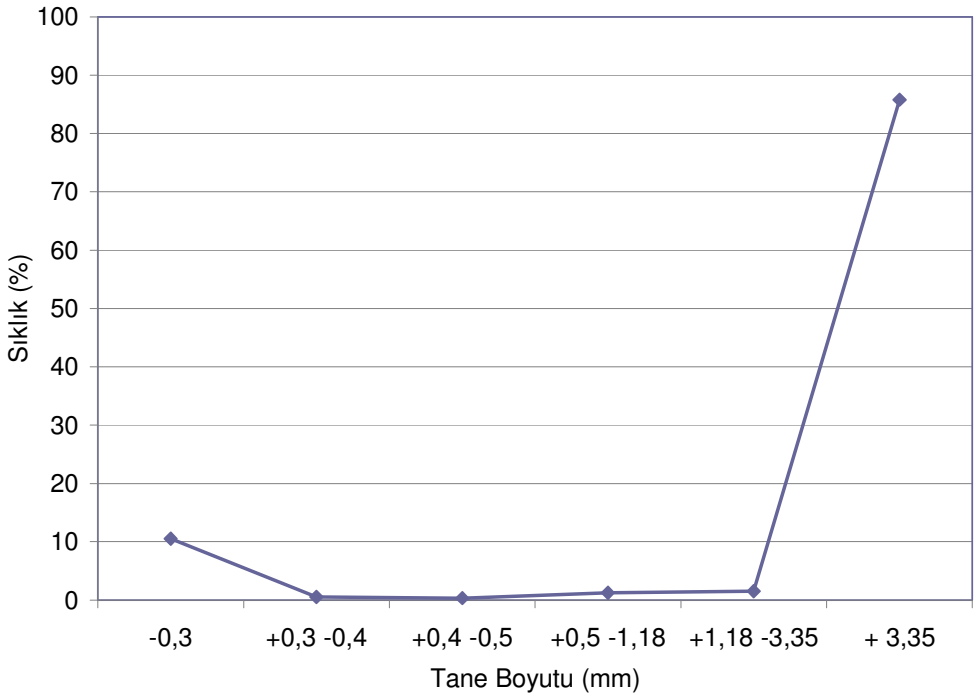
Elek aralığı	**Gram**	**(%)**
+ 3.35	4070	79.5
- 3.35 + 1.18	70.9	1.4
- 1.18 + 0.50	53	1
- 0.50 + 0.40	14.3	0.3
- 0.40 + 0.30	22.2	0.4
- 0.30	889.6	17.4
Toplam	5120	100



Şekil 5.113. 30 dakika öğütülen ikinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu.

Tablo 5.17. 30 dakika öğütülen ikinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu.

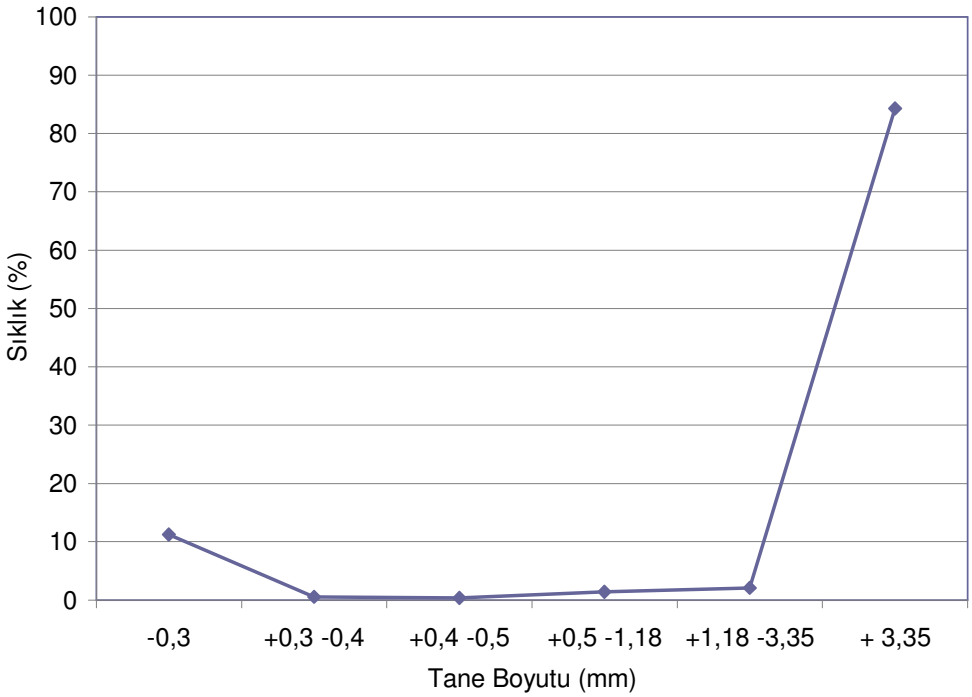
Elek aralığı	**Gram**	**(%)**
+ 3.35	4010	80
- 3.35 + 1.18	81.3	1.6
- 1.18 + 0.50	56.9	1.1
- 0.50 + 0.40	15.1	0.3
- 0.40 + 0.30	22.3	0.4
- 0.30	829.6	16.5
Toplam	5015.2	100



Şekil 5.114. 15 dakika öğütülen birinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu.

Tablo 5.18. 15 dakika öğütülen birinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu.

Elek aralığı	**Gram**	**(%)**
+ 3.35	4300	85.8
- 3.35 + 1.18	77.8	1.6
- 1.18 + 0.50	62.3	1.2
- 0.50 + 0.40	17.4	0.3
- 0.40 + 0.30	25.9	0.5
- 0.30	528.3	10.5
Toplam	5011.7	100



Şekil 5.115. 15 dakika öğütülen ikinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu.

Tablo 5.19. 15 dakika öğütülen ikinci 5 kg'lık curufun elek analizi sonucu.

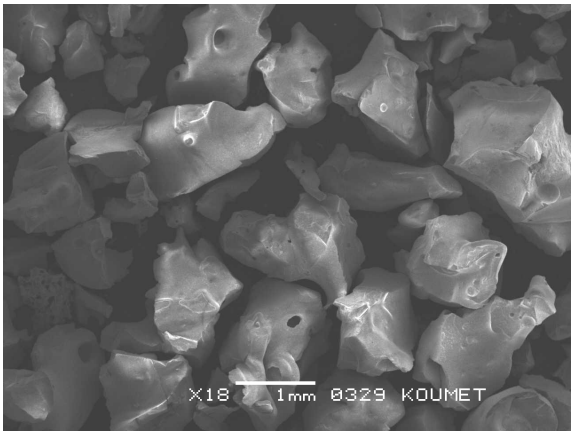
Elek aralığı	**Gram**	**(%)**
+ 3.35	4230	84.3
- 3.35 + 1.18	104.8	2.1
- 1.18 + 0.50	70.9	1.4
- 0.50 + 0.40	18.6	0.4
- 0.40 + 0.30	28.8	0.6
- 0.30	564.3	11.2
Toplam	5017.4	100

Elek analizi sonuçlarından görüldüğü gibi dokuz ayrı döküme ait olan curufun öğütülmesi daha kolay olmuştur bunun nedeni ise sonradan gelen curufların üretildikten sonra fabrika ortamında dışarıda nemli koşullar altında bekletilmiş olmasıdır.

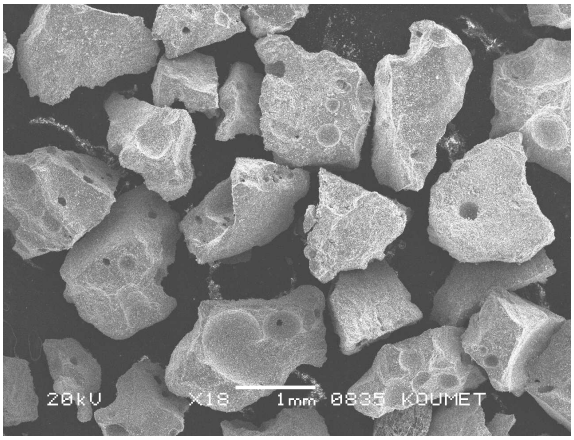
5.2.2. Şekil faktörü

Grit malzemesinin partikül şekli, yüzey profilinin yapısına etki edecektir. Partiküller küresel ve köşeli olmak üzere iki kısma ayrılırlar. Genellikle, küresel partiküller daha düzgün profil yaparken, keskin köşeli partiküller daha köşeli profil ve yüksek temizleme oranı verirler.

Şekil 5.116'da GİSAŞ Gemi İnşaat San. Tic. A.Ş. tarafından yüzey temizleme işleminde kullanılan grit malzemesinde bulunan nikel curufunun tarama elektron mikroskobu görüntüsü verilmiştir. Şekil 5.117'de ise Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait curufların karıştırıldıktan sonra çekilen tarama elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.116. GİSAŞ Gemi İnşaat San. Tic. A.Ş. tarafından yüzey temizleme işleminde kullanılan grit malzemesinde bulunan nikel curufunun Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü.



Şekil 5.117. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait curufların karıştırıldıktan sonra çekilen Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü.

SEM görüntülerinden görüldüğü gibi, Kroman Çelik Sanayii A.Ş'ye ait olan curuf şekil bakımından grit malzemesinde kullanılan GİSAŞ Gemi İnşaat San. Tic. A.Ş. nikel curufuna benzemektedir.

5.2.3. Sertlik

GİSAŞ Gemi İnşaat San. Tic. A.Ş.'nin kullandığı nikelli curuf içeren grit malzeme ile Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'de üretilen demir esaslı curufun Vickers mikrosertlik (HV0.1) değerleri Tablo 5.20'de karşılaştırılmıştır.

Tablo 5.20. GİSAŞ Gemi İnşaat San. Tic. A.Ş.'nin kullandığı nikelli curuf içeren grit malzeme ile Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'de üretilen demir esaslı curufun Vickers mikrosertlik (HV0.1) değerleri.

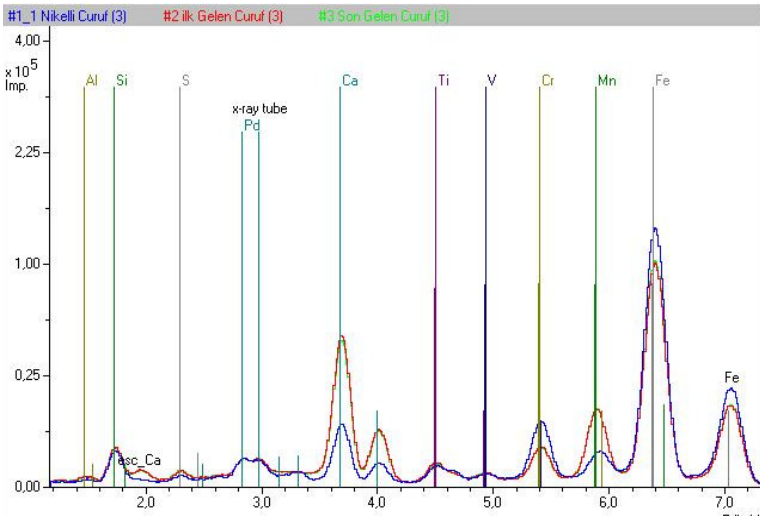
MALZEME	MİKROSERTLİK, HV0.1
Nikel Curufu (GİSAŞ)	440.2 ±30.1
Demir Curufu (KROMAN)	526.7 ±16.9

5.2.4. X-Işın floresans (XRF) analizleri

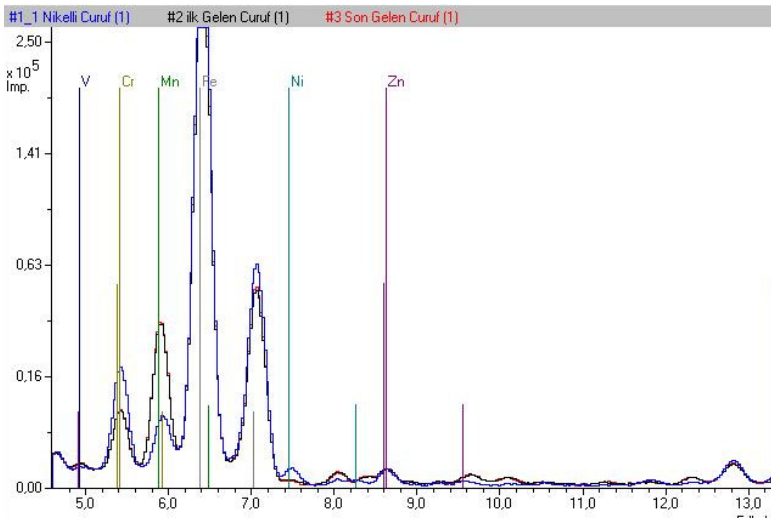
GİSAŞ Gemi İnşaat San. Tic. A.Ş.'den gelen nikelli curuf, Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait elektrik ark fırını curufu ve Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den sonradan gelen ve bileşimleri ve mikroyapıları ilk gelen dokuz ayrı döküm curufu ile aynı olan curuf olmak üzere 3 ayrı curuf Spectro X-Lab. 2000 Enerji Dağılım Polarize X-Işın Floresans (Energy Dispersive Polarized XRF) spektrometresi ile analiz edilmiştir.

XRF analizleri için, her bir curuftan 10 gram örnek alınmış her biri ayrı ayrı agat havanda 1 cm çapında 1 adet agat bilya ile 10 dakika öğütülerek pudra kıvamına getirilmiştir. Daha sonra pudra kıvamındaki her bir curuftan 4 gram alınarak, 0.9 gram Fluxana marka BM-0002-1 Licowax C micropowder PM (Hoechstwax) bağlayıcı ile karıştırılıp Specac marka pres ile 1 dakika 15 ton ağırlık uygulanarak peletlenmiştir.

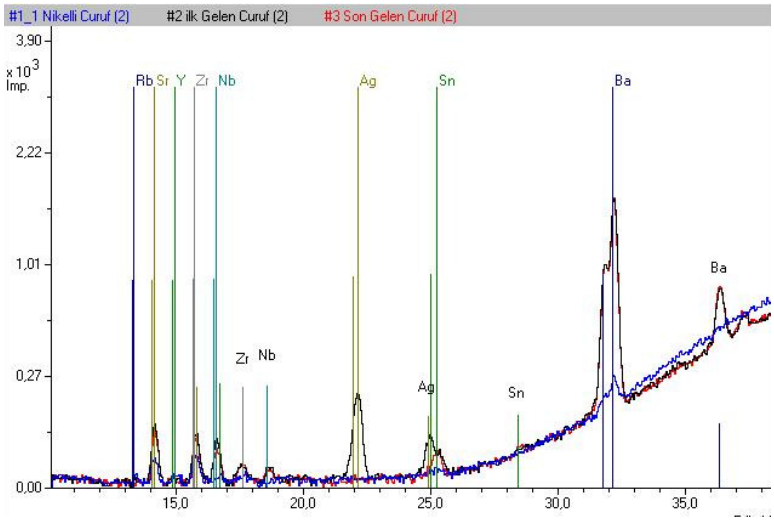
Pelet halinde hazırlanan 3 adet curuf numunesi Mo target kullanılarak 40 kV ile 300 saniye, Al_2O_3 target kullanılarak 50 kV ile 300 saniye ve HOPG target kullanılarak 15 kV ile 300 saniye analiz edilmiştir. XRF analiz grafikleri Şekil 5.118-Şekil 5.120'de gösterilmiştir. Her bir curufun XRF analiz sonuçları ise Tablo 5.21-Tablo 5.22 ve Tablo 5.23'de verilmiştir.



Şekil 5.118. 0-7 E/keV enerji aralığında curufların XRF analizi grafiği.



Şekil 5.119. 5-13 E/keV enerji aralığında curufların XRF analizi grafiği.



Şekil 5.120. 15-35 E/keV enerji aralığında curufların XRF analizi grafiği.

Tablo 5.21. GİSAŞ Gemi İnşaat San. Tic. A.Ş.'ye ait nikelli curuf numunesinin (Nikelli Curuf 1) XRF analiz sonucu.

Element	Sayım	Miktar	Element	Sayım	Miktar
Al		<45 µg/g	Sr	50,2	±0,6 µg/g
Si	96430	±680 µg/g	Y	11,5	±0,5 µg/g
P		<11 µg/g	Zr	37,5	±3,2 µg/g
S	361,7	±9,4 µg/g	Nb		<3,1 µg/g
Cl		<30 µg/g	Mo		<2,8 µg/g
K	2831	±55 µg/g	Ag		<1,2 µg/g
Ca	29620	±110 µg/g	Cd	2,0	±0,7 µg/g
Ti	1465	±19 µg/g	Sn	1,3	±0,3 µg/g
V	190	±11 µg/g	Sb		<1,1 µg/g
Cr	15270	±50 µg/g	Te		<1,6 µg/g
Mn	2433	±29 µg/g	I		<2,8 µg/g
Fe	226400	±300 µg/g	Cs		<4,7 µg/g
Co	95,2	±7,1 µg/g	Ba	74,2	±4,2 µg/g
Ni	239,0	±5,7 µg/g	La		<9,6 µg/g
Cu	6,7	±0,4 µg/g	Ce		<13 µg/g
Zn	134,4	±2,6 µg/g	Hg		<2,2 µg/g
Ga	0,9	±0,1 µg/g	Tl		<1,9 µg/g
Ge		<1,1 µg/g	Pb		<3,3 µg/g
As	0,6	±0,6 µg/g	Bi		<1,5 µg/g
Se		<0,7 µg/g	Th		<3,9 µg/g
Br		<0,9 µg/g	U		<5,6 µg/g
Rb	12,4	±0,6 µg/g			
Toplam Konsantarsyon 37,56 %					
Önemli Elementler					
Cr 15270 ±50 ppm					
Br <0,9 ppm					
Cd 2,0 ±0,7 ppm					
Hg <2,2 ppm					
Pb <3,3 ppm					

Tablo 5.22. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait elektrik ark fırını curufu numunesinin XRF analiz sonucu.

Element	Sayım	Miktar	Element	Sayım	Miktar
Al	24700	±1300 µg/g	Sr	300,5	±1,6 µg/g
Si	100700	±700 µg/g	Y	8,1	±0,6 µg/g
P	819	±61 µg/g	Zr	98,7	±5,9 µg/g
S	1298	±27 µg/g	Nb	107,0	±5,0 µg/g
Cl		<4,4 µg/g	Mo	16,3	±2,2 µg/g
K	426	±31 µg/g	Ag	183,5	±3,1 µg/g
Ca	207900	±400 µg/g	Cd	3,4	±0,8 µg/g
Ti	3341	±37 µg/g	Sn	14,9	±1,2 µg/g
V	368	±22 µg/g	Sb		<1,4 µg/g
Cr	8113	±42 µg/g	Te		<1,9 µg/g
Mn	35030	±90 µg/g	I		<3,5 µg/g
Fe	265200	±300 µg/g	Cs		<5,3 µg/g
Co		<64 µg/g	Ba	1263	±9 µg/g
Ni	24,1	±4,3 µg/g	La		<10 µg/g
Cu	135,0	±3,0 µg/g	Ce	11,7	±2,7 µg/g
Zn	187,2	±3,6 µg/g	Hg		<5,3 µg/g
Ga	2,7	±0,3 µg/g	Tl		<4,0 µg/g
Ge		<2,4 µg/g	Pb		<3,5 µg/g
As		<1,5 µg/g	Bi		<2,4 µg/g
Se	1,3	±0,7 µg/g	Th		<4,4 µg/g
Br		<0,9 µg/g	U		<7,7 µg/g
Rb	3,3	±0,6 µg/g			
Toplam Konsantarsyon 65,04 %					
Önemli Elementler					
Cr 8113 ±42 ppm					
Br <0,9 ppm					
Cd 3,4 ±0,8 ppm					
Hg <5,3 ppm					
Pb <3,5 ppm					

Tablo 5.23. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den sonradan gelen ve bileşimleri ve mikroyapıları ilk gelen dokuz ayrı döküm curufu ile aynı olan curuf numunesinin XRF analiz sonucu.

Element	Sayım	Miktar	Element	Sayım	Miktar
Al	24900	±1300 µg/g	Sr	275,1	±1,5 µg/g
Si	103300	±700 µg/g	Y	7,1	±0,6 µg/g
P	1071	±68 µg/g	Zr	91,4	±6,1 µg/g
S	1646	±30 µg/g	Nb	83,6	±4,3 µg/g
Cl		<4,4 µg/g	Mo	16,4	±2,1 µg/g
K	687	±40 µg/g	Ag		<1,5 µg/g
Ca	199200	±400 µg/g	Cd	1,2	±0,9 µg/g
Ti	3127	±37 µg/g	Sn	18,2	±1,0 µg/g
V	416	±23 µg/g	Sb		<1,5 µg/g
Cr	8241	±43 µg/g	Te		<2,0 µg/g
Mn	36940	±90 µg/g	I		<3,6 µg/g
Fe	290100	±400 µg/g	Cs		<5,5 µg/g
Co		<69 µg/g	Ba	1239	±9 µg/g
Ni		<7,1 µg/g	La		<10 µg/g
Cu	127,2	±3,1 µg/g	Ce		<13 µg/g
Zn	198,5	±3,8 µg/g	Hg		<5,7 µg/g
Ga	1,8	±0,2 µg/g	Tl		<4,0 µg/g
Ge		<2,8 µg/g	Pb		<4,0 µg/g
As	1,0	±0,9 µg/g	Bi		<2,3 µg/g
Se	1,5	±0,8 µg/g	Th		<5,0 µg/g
Br		<0,9 µg/g	U		<8,3 µg/g
Rb	3,6	±0,6 µg/g			
Toplam Konsantarsyon 67,19 %					
Önemli Elementler					
Cr	8241	±43 ppm			
Br		<0,9 ppm			
Cd	1,2	±0,9 ppm			
Hg		<5,7 ppm			
Pb		<4,0 ppm			

Sayım değeri 1000'in üzerinde olan elementlerin (oksijen dışında kalan elementler) X-ışın floresans analiz değeri esas alınarak curuf malzemenin mutlak elementel analizi bulunmuştur. Analizlerde tüm fazlar, elementel olarak değerlendirilmiş olup oksit şeklinde ayrılmamıştır. Bu değerler Tablo 5.24-Tablo 5.25 ve Tablo 5.26'da verilmiştir. XRF analizi sırasında elementler ZAF (atom numurası-absorbsiyon-floresans) düzeltmesinden geçirilmiştir.

Tablo 5.24. GİSAŞ Gemi İnşaat San. Tic. A.Ş.'ye ait nikelli curuf numunesinin mutlak XRF analiz sonucu.

Element	Sayım	Miktar	% Element Miktarı (Element*100)/374449
Si	96430	± 680 µg/g	25,75251
K	2831	± 55 µg/g	0,756044
Ca	29620	± 110 µg/g	7,91029
Ti	1465	± 19 µg/g	0,391242
Cr	15270	± 50 µg/g	4,077992
Mn	2433	± 29 µg/g	0,649755
Fe	226400	± 300 µg/g	60,46217
Toplam	374449		100

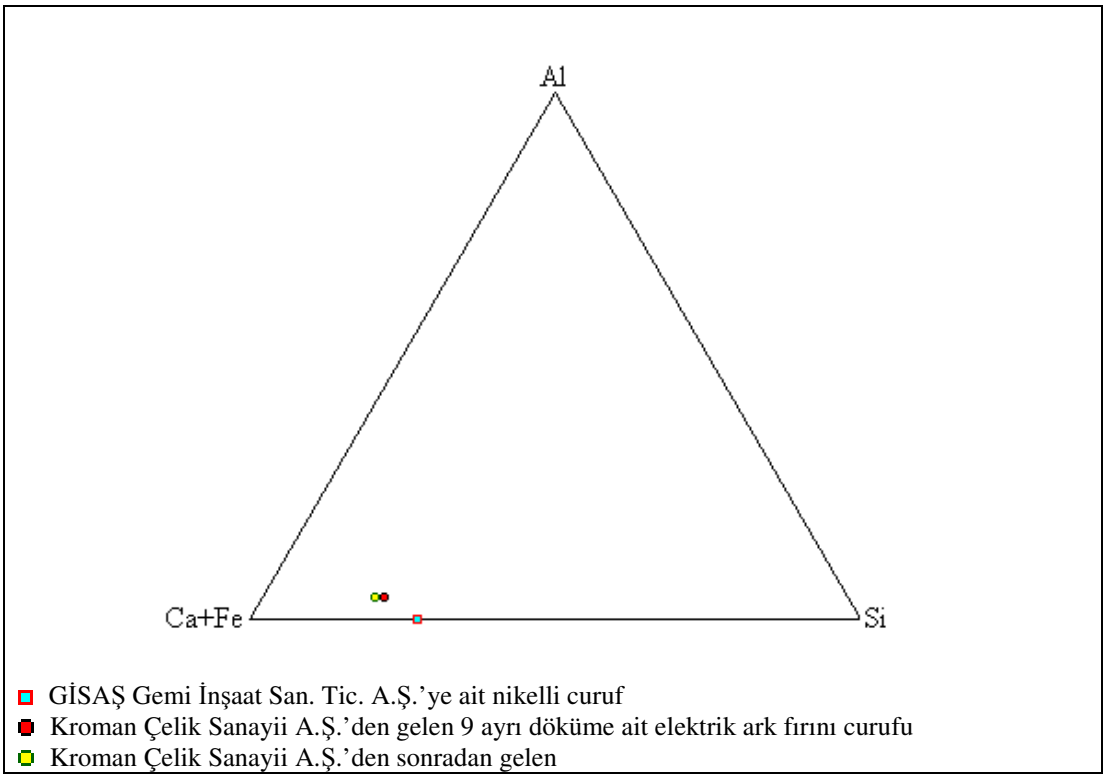
Tablo 5.25. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den gelen 9 ayrı döküme ait elektrik ark fırını curufu numunesinin mutlak XRF analiz sonucu.

Element	Sayım	Miktar	% Element Miktarı (Element*100)/ 647545
Al	24700	± 1300 µg/g	3,814407
Si	100700	± 700 µg/g	15,55
S	1298	± 27 µg/g	0,20
Ca	207900	± 400 µg/g	32,11
Ti	3341	± 37 µg/g	0,52
Cr	8113	± 42 µg/g	1,25
Mn	35030	± 90 µg/g	5,41
Fe	265200	± 300 µg/g	40,95
Ba	1263	± 9 µg/g	0,20
	647545		100

Tablo 5.26. Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den sonradan gelen ve bileşimleri ve mikroyapıları ilk gelen dokuz ayrı döküm curufu ile aynı olan curuf numunesinin mutlak XRF analiz sonucu.

Element	Sayım	Miktar	(Element*100)/ 669764
Al	24900	± 1300 µg/g	3,717727
Si	103300	± 700 µg/g	15,42334
P	1071	± 68 µg/g	0,159907
S	1646	± 30 µg/g	0,245758
Ca	199200	± 400 µg/g	29,74182
Ti	3127	± 37 µg/g	0,466881
Cr	8241	± 43 µg/g	1,230433
Mn	36940	± 90 µg/g	5,515376
Fe	290100	± 400 µg/g	43,31376
Ba	1239	± 9 µg/g	0,184991
	669764		100

Tablo 5.24-Tablo 5.26'dan görüldüğü gibi 3 curuf için XRF analiz sonuçları birbirine çok yakın çıkmıştır. XRF analizinden elde edilen değerler doğrultusunda elementel olarak olarak çizilen üçlü faz diyagramı üzerinde de (Şekil 5.121) analiz sunuçları gösterilmiş olup curuf kompozisyonlarının birbirine çok yakın olduğu görülebilmektedir.



Şekil 5.121. XRF analizi yapılan üç curuf için analiz değerlerine göre elementel olarak çizilen üçlü faz diyagramı.

6. SONUÇLAR VE İRDELEME

Bu çalışmada, demir çelik üretiminden elde edilen curufların yüzey temizleme işlemlerinde grit malzemesi olarak kullanılması amacıyla elektrik ark fırını curufu deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Curuflardan alınan numunelerin mikroyapılarındaki fazlar ışık mikroskobu ve tarama elektron mikroskobu ile incelenmiş, EDX analizleri ile kimyasal bileşimleri bulunmuş ve curuf mikroyapı bileşenlerinin mikrosertlikleri ölçülmüştür. İncelenen tüm curuf numunelerinde ve örneklerden alınan sonuçlar, curuf bileşenlerinden matriks fazının grit malzemesi olarak kullanımının uygun olduğunu göstermiştir.

Piyasada kullanılan grit tane boyutu dağılımına uygun bir kolektife dönüştürülmesi amacıyla, analizleri yapılan bu curuflar bilyalı değirmende öğütülmüş ve elek analizleri yapılmıştır. Bu sonuçlara göre, gemi yüzeylerindeki boyaların temizlenmesinde kullanılmakta olan nikel curufu grit malzemesi ile boyut dağılımı, şekil ve sertlik faktörlerine göre karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar neticesinde curuf matriks bileşeninin yüzey temizleme işlmelerinde grit malzeme olarak kullanılabileceği bulunmuştur.

Ülkemizde demir çelik üretim tesislerinde yan ürün olarak ortaya çıkan curufların büyük bir kısmı kullanılmamakta ve atık sahasında depolanmaktadır. Bu çalışmada; efektif bir kullanımı olmayan demir çelik üretim curufunun yüzey temizleme işlemlerinde grit malzemesi olarak kullanımı ile demir çelik üretim tesisleri için atıkların neden olduğu çevre problemlerine bir ölçüde çözüm getirilmiş ve atık bir malzeme değerli bir katkı maddesi haline dönüştürülmüş olacaktır.

KAYNAKÇA

[1] 2007, Demir ve Çelik Üretimi [online], http://odevlertezler.blogcu.com/2202875/ **(Ziyaret tarihi: 18 Temmuz 2007)**.

[2] Yazıcı, M., "Demir-Çelik Metalurjisi", ***Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları T.A.Ş. Eğitim Müdürlüğü Yayınları***, 2-3, 10-13, 15-25, 29-31, 44-48, 57-66, 69-73, (1969).

[3] Özden, Ü., Gencer, Z., 1983, Koklaşmayan Amasra ve Armutçuk Kömürlerinin Metalurjik Kok Üretiminde Kullanılması İmkanlarının Pilot Fabrika Çapında Araştırılması [online], http://www.mta.gov.tr/mta_web/kutuphane/mtadergi/99-100_8.pdf, **(Ziyaret tarihi: 18 Ekim 2007)**.

[4] Çöl, M., "Demir Çelik Üretim Teknolojisi Ders Notu", ***Koceli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü***, İzmit, (2007).

[5] Eren, D., 2007, Sinterleme [online], İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, http://web.inonu.edu.tr/~deren/sinterleme.html **(Ziyaret tarihi: 19 Ekim 2007)**.

[6] Blast Furnace [online], http://www.fortunecity.com/village/lind/247/weld_book/fig7-5.gif, **(Ziyaret tarihi: 01 Kasım 2007)**.

[7] The Traditional Chinese Iron Industry And Its Modern Fate [online], http://www.staff.hum.ku.dk/dbwagner/Fate/Fate_Figs/Fate_Figs.html, **(Ziyaret tarihi: 01 Kasım 2007)**.

[8] Kawatra, S. K., 2002, Primary Metal Production [online], Department of Chemical Engineering, Michigan Technological University, http://www.chem.mtu.edu/skkawatr/skkres_files/MY2200.Primary.Metal.2002.pdf, **(Ziyaret tarihi: 15 Ekim 2007)**.

[9] Özgen, O., Akıncı, R., Gülle, Z., Gürbüz, U., Erol, Ş., Turan, A., Özgen, O., Dervişoğlu, K., Savaş, N., "Yüksek Fırın Prosesi", Yayın No 133, ***Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları T.A.Ş. Eğitim Müdürlüğü Yayınları***, 9-13, 291-302, (1991).

[10] Erol, M., Ş., Turan, A., Karaman, A., Adalı, M., "Yüksek Fırınlar ve Sinter Müdürlüğü", ***Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları T.A.Ş. Eğitim Müdürlüğü Yayınları***, 32-35, (1991).

[11] Allen, T., R., Pig Iron Casting Machines [online], Economy Industrial Corporation, http://www.economyindustrial.com/page4.htm, **(Ziyaret tarihi: 01 Kasım 2007)**.

[12] Baggley, P., Workington Iron and Steel [online], http://www.banklands.com/, **(Ziyaret tarihi: 01 Kasım 2007)**.

[13] 1978, Coke, Iron & Steel Industries Student Handout [online], Defense Mapping School, http://www.fas.org/irp/imint/dma_dms/dma_iron.html, **(Ziyaret tarihi: 23 Ekim 2007)**.

[14] Baş, E., "Çelik Üretiminde BOF", ***Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları T.A.Ş. Eğitim Müdürlüğü Yayınları***, 7-13, 25-31, 36-49, 111-113, (1985).

[15] Gültekin, A., Alkan, E., "Yüksek Alaşımlı Çeliklerin Bazik Ark Ocaklarında Üretim Teknikleri ve Pota Metalurjisi", Yayın No 31, ***TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası***, 84-90, (1995).

[16] High Frequency Induction Melting [online], Dawonsys Company, http://www.ih-no1.com/english/heating2.html, **(Ziyaret tarihi: 01 Kasım 2007)**.

[17] Blast Furnace Slag Material Description [online], Turner Fairbank Highway Research Center, http://www.tfhrc.gov/hnr20/recycle/waste/bfs1.htm, **(Ziyaret tarihi: 31 Ağustos 2006)**.

[18] The Manufacture of Blast Furnace Slag [online], Cement Australia Group Technical Note, http://www.cemaust.com.au/files/Slag_ManufactureV2.pdf, **(Ziyaret tarihi: 9 Temmuz 2007)**.

[19] 2007, Iron & Steel Slags [online], National Slag Association, http://www.nationalslag.org/archive/gen_info_sheet.pdf, **(Ziyaret tarihi: 5 Temmuz 2007).**

[20] 2006, Iron & Steel Slags [online], National Slag Association, http://www.epa.gov/epaoswer/non-hw/imr/irc-meet/06-slag.pdf, **(Ziyaret tarihi: 28 Kasım 2007)**.

[21] 2007, Blast Furnace Slag [online], National Slag Association, http://www.nationalslag.org/blastfurnace.htm, **(Ziyaret tarihi: 5 Temmuz 2007)**.

[22] Kaya, G., Turan, S., "Yüksek Fırın Curufunun Seramik Sektöründe Katma Değeri Yüksek Ürünlerin Eldesinde Değerlendirilmesi", ***Mühendis ve Makina Dergisi***, 536. Sayı, 45. Cilt, T.M.M.O.B.Makina Mühendisleri Odası, 48-60, 2004.

[23] Steel Slag Material Description [online], Turner Fairbank Highway Research Center, http://www.tfhrc.gov/hnr20/recycle/waste/ssa1.htm, **(Ziyaret tarihi: 31 Ağustos 2006)**.

[24] Shen, H., Forssberg, E., "An Overview Of Recovery Of Metals From Slags", Division of Mineral Processing, Lulea University of Technology***, Waste Management 23 (2003),*** 933-936, 2003.

[25] 2007, Steel Furnace Slag [online], National Slag Association, http://www.nationalslag.org/steelslag.htm, **(Ziyaret tarihi: 5 Temmuz 2007)**.

[26] Candan, E., "Metalurjik Curufların Yüzey Temizleme İşlemlerinde Grit Olarak Kullanımı", ***Metalurji Dergisi***, 126. sayı, T.M.M.O.B.Metalurji Mühendisleri Odası, 22-25, 2001.

[27] 2005, Çelikhane Curufunun Çimento Katkısı Olarak Değerlendirme Araştırması ve Uygulaması [online], Tübitak Marmara Araştırma Merkezi, http://www.mam.gov.tr/enstituler/me/projeler/celikhane-curuf.htm, **(Ziyaret tarihi: 8 Ekim 2007)**.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Van'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli'de tamamladı. 2000/2001 eğitim-öğretim yılında kaydolduğu Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji & Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden 2003/2004 eğitim-öğretim yılında Metalurji & Malzeme Mühendisi ünvanı alarak mezun oldu. 2004/2005 eğitim-öğretim yılında ise Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji & Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2005 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji & Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.