

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ETİ KROM KONSANTRELERİ KULLANILARAK KENDİLİĞİNDEN
İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE DÜŞÜK
KARBONLU FERROKROM ALAŞIMLARININ ÜRETİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Meryem NİŞ GÜNGÖR

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

ARALIK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ETİ KROM KONSANTRELERİ KULLANILARAK KENDİLİĞİNDEN
İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE DÜŞÜK
KARBONLU FERROKROM ALAŞIMLARININ ÜRETİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Meryem Niş GÜNGÖR
(506101232)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

ARALIK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101232 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Meryem NİŞ GÜNGÖR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ETİ KROM KONSANTRELERİ KULLANILARAK KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE DÜŞÜK KARBONLU FERROKROM ALAŞIMLARININ ÜRETİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Onuralp YÜCEL**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. M. Şeref SÖNMEZ**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Serdar AKTAŞ

Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi : **20 Kasım 2015**

Savunma Tarihi : **25 Aralık 2015**

Maden kazalarında hayatını kaybedenlere,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca, gösterdiği her türlü destek, öneri ve yönlendirmelerinden dolayı değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel yardımlarını esirgemeyen ve tezin oluşturulmasına büyük katkı sağlayan Dr. Murat ALKAN'a ve Araş. Gör. Mehmet BUĞDAYCI'ya teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım boyunca kimyasal analizlerdeki yardımları için Kimya Mühendisi İnci KOL'a teşekkür ederim.

Hammadde temini konusundaki yardımları için Eti Krom A.Ş.'ye teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca beni desteklemekten, her türlü sabrı ve anlayışı göstermekten vazgeçmeyen yol arkadaşım Mert Çağatay GÜNGÖR'e; bana her konuda destek olan canımdan çok sevdiğim annem Emine NİŞ'e, babam İdris NİŞ'e ve varlığıyla hayatıma renk katan kardeşim Beyza Nur NİŞ'e en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Aralık 2015

Meryem NİŞ GÜNGÖR
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Kromit	3
2.1.1 Kromit mineralinin yapısı ve özellikleri	3
2.1.2 Kromitin doğada bulunuş şekilleri	5
2.1.3 Kromit cevherinin kullanım alanları	6
2.1.3.1 Metalurji sanayi.....	7
2.1.3.2 Refrakter malzeme sanayi	8
2.1.3.3 Kimya sanayi.....	8
2.1.4 Dünyada ve Türkiye’de kromit	9
2.1.5 Türkiye’de krom rezervi	10
2.2 Ferro Alaşımlar	14
2.2.1 Ferro alaşımların üretim yöntemleri	15
2.2.2 Ferrokrom çeşitleri ve üretim yöntemleri	17
2.2.2.1 Yüksek karbonlu ferrokrom üretimi.....	21
2.2.2.2 Orta karbonlu üretimi	27
2.2.2.3 Ferrosilikokrom üretimi	28
2.2.2.4 Düşük karbonlu ferrokrom üretimi	29
2.2.2.5 Çok düşük karbonlu ferrokrom üretimi.....	31
3. KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ (SHS) YÖNTEMİ	33
3.1 SHS Tarihçesi.....	33
3.2 SHS Sentezi	35
3.3 SHS Kinetiği	39
3.4 SHS Teknolojileri.....	40
3.4.1 Toz teknolojisi.....	42
3.4.2 Sinterleme	43
3.4.3 Sıcak şekil verme	43
3.4.4 Metalurji.....	44
3.4.5 Kaynak	44
3.4.6 Gaz taşınımlı	45
3.5 SHS Ürünleri	45

4. TERMODİNAMİK ÇALIŞMALAR.....	49
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	55
5.1 SHS Deneyleri Hammaddeleri, Teçhizatları ve Deneylerin Yapılışı.....	55
6. DENEY SONUÇLARI VE DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ.....	59
6.1 Kromik Asit İlavesinin Etkisi.....	59
6.2 Şarj Miktarının Arttırılmasının Etkisi	61
6.3 Stokiyometrik Al İlavesinin Etkisi	63
7. GENEL SONUÇLAR	69
ÖZGEÇMİŞ.....	77

KISALTMALAR

SHS	: Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi
ASTM	: Amerikan Test ve Malzeme Birliği
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X Işını Difraksiyonu
Fact	: Kimyasal Termodinamik Analiz Kuruluşu
SGTE	: Avrupa Temodata Bilim Kurumu
FeCr	: Ferrokrom
HC	: Yüksek Karbonlu
MC	: Orta Karbonlu
LC	: Düşük Karbonlu
SiFeCr	: Silikoferrokrom
AC	: Alternatif Akım
DC	: Doğru Akım

SEMBOLLER

ΔH^0	: Oluşum Entalpi Değişimi
HP	: Ürünlerin Entalpisi
HR	: Reaksiyona Girenlerin Entalpisi
ΔG^0	: Oluşum Serbest Enerji Değişimi
T_0	: Başlangıç Sıcaklığı
T_{ig}	: Tutuşma Sıcaklığı
T_{ad}	: Adyabatik Sıcaklık
T_c	: Gerçek Tutuşma Sıcaklık
T_0	: Adyabatik Sıcaklık
C_p	: Isı Kapasitesi
$L(R_i)$: Faz Değişiminin Gizli Isısı
$C_p(P_j)$: Ürünlerin Isı Kapasitesi
$L(P_j)$: Ürünlerin Gizli Isısı
0C	: Santigrat Derece
0K	: Kelvin Derece
g	: Gram
J	: Joule
s	: Saniye

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Ferro alaşımlar ve bileşimleri.	15
Çizelge 2.2 : ASTM standartlarına göre ferrokrom türleri (ASTM A101).	19
Çizelge 2.3 : Fırın tiplerine göre metalurjik verim ve enerji tüketim değerlerinin karşılaştırılması.	27
Çizelge 3.1 : SHS teknoloji türleri.	41
Çizelge 4.1 : Metal oksitlerin oluşum enerjileri.	50
Çizelge 4.2 : Metal oksitlerin Al ile reaksiyonları sonucu oluşan entalpi, spesifik ısı ve adyabatik reaksiyon sıcaklığı değerleri.	52
Çizelge 4.3 : Gerçekleşen reaksiyonların entalpi ve spesifik ısı değerleri.	52
Çizelge 5.1 : Konsantre bileşimi.	55
Çizelge 6.1 : Başlangıç karışımı bileşimi.	59
Çizelge 6.2 : Şarj içerisindeki CrO ₃ miktarındaki değişimin incelendiği çalışmaların sonuçları.	60
Çizelge 6.3 : Şarj miktarının bileşimi.	62
Çizelge 6.4 : Şarj miktarındaki değişimin incelendiği çalışmaların sonuçları.	63
Çizelge 6.5 : Al miktarındaki değişimin incelendiği çalışmaların sonuçları.	63
Çizelge 6.6 : Başlangıç karışımı bileşimleri.	65
Çizelge 6.7 : Oluşan metal ve curuf miktarları ile Cr bileşimleri.	66
Çizelge 6.8 : Oluşan metalin kimyasal analiz sonuçları.	67

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Kromitin spinel kristal yapısı.	4
Şekil 2.2 : Kromit cevheri.....	5
Şekil 2.3 : Türkiye krom yatakları.....	13
Şekil 2.4 : Cr- Fe faz diyagramı.	18
Şekil 2.5 : Cr- C faz diyagramı.	20
Şekil 2.6 : Alternatif akım daldırmalı ark fırını şematik gösterimi.	22
Şekil 2.7 : Açık daldırmalı ark fırın prosesi akış diyagramı.	23
Şekil 2.8 : Outotec ferrokrom prosesi akış diyagramı.	24
Şekil 2.9 : Premus ferrokrom prosesi akış diyagramı.	25
Şekil 2.10 :Doğru akım ergitme fırını şematik gösterimi.	26
Şekil 2.11 :Doğru akım ergitme tesisi proses akış diyagramı.	27
Şekil 2.12 :Perrin prosesi ile düşük karbonlu ferrokrom üretimi akış şeması.	30
Şekil 2.13 :Simplex prosesi ile düşük karbonlu ferrokrom üretimi akış şeması.	31
Şekil 2.14 :Düşük karbonlu ferrokrom üretimi için elektrik ark fırını.	32
Şekil 3.1 : Frederic C. WEBER'in metal oksiti ile Al ile redüklemesi.	34
Şekil 3.2 : Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık yönteminin şematik gösterimi.	36
Şekil 3.3 : Eşzamanlı yanma biçiminin şematik gösterimi.....	37
Şekil 3.4 : SHS reaksiyonunda faz dönüşümü içermeyen durumda, reaktanlar ve ürünler için entalpi-sıcaklık değişiminin şematik gösterimi.	38
Şekil 4.1 : Ellingham diyagramı.	50
Şekil 4.2 : Metal oksitlerin alüminyum ile redüksiyonu sonucu oluşan serbest enerji değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri.	51
Şekil 4.3 : CrO ₃ oranının oluşan ürünlere olan etkisinin benzetimi.	53
Şekil 4.4 : Sarj bileşimindeki CrO ₃ oranının arttırılmasının reaksiyon adyabatik sıcaklığına etkisinin benzetimi.....	54
Şekil 5.1 : Kullanılan potanın şematik görünümü.	56
Şekil 5.2 : SHS deney setinin şematik görünümü.	57
Şekil 5.3 : SHS Süreç akış şeması.	57
Şekil 5.4 : Deney düzeneğinin gerçek görünümü.	58
Şekil 6.1 : Şarjdaki CrO ₃ miktarının Cr kazanım verimi ve saçılmaya etkisi.	61
Şekil 6.2 : SHS sonucu oluşan alaşım bileşimi , %.	61
Şekil 6.3 : Değişen stokiyometrik oranlarda Al ilavesinin Cr kazanım verimi ve saçılma oranına etkisi.....	64
Şekil 6.4 : Al lavesine bağlı olarak Cr kazanım verimleri ve saçılma oranlarındaki değişim.	65
Şekil 6.5 : SHS sonucu meydana gelen Cr dağılımı.	67
Şekil 6.6 : Metaldeki Cr kazanım verimi ve metaldeki C içeriğinin karşılaştırılması.	68

ETİ KROM KONSANTRELERİ KULLANILARAK KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİYLE DÜŞÜK KARBONLU FERROKROM ALAŞIMLARININ ÜRETİLMESİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, hammadde olarak Eti Krom konsantresi kullanılmış olup kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS; Self propagating high temperature synthesis) yöntemi ile katma değeri her geçen gün artmakta olan düşük karbonlu ferrokrom eldesinin üretim koşulları araştırılmıştır. Günümüzde yaklaşık 8.200 kWh/t enerji tüketim değerleri ile üretilen düşük karbonlu ferrokrom alaşımının daha ekonomik ve yüksek hızda üretim olanağı sağlayan kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile üretimi denenmiştir. Deneysel çalışmalarda üretim parametrelerinin, toplam metal kazanım verimleri ve sonuç alaşım bileşimi üzerine olan etkileri incelenmiştir. SHS yönteminde tepkimenin başlamasını sağlayacak ilk enerji bir varyak yardımı ile dışarıdan verilir. Reaksiyonun serbest enerji değişimi negatif olduğu için ısı veren tepkime esnasında yüksek miktarda enerji açığa çıkar ve bu durum tepkimenin sürekli devam ederek hammaddelerin tamamının ürüne dönüşmesini sağlar. Bu çalışma, termodinamik hesaplamalar, ferrokrom alaşımının üretildiği SHS deneyleri ve oluşan ürünlerin kimyasal analizleri olmak üzere 3 aşamadan oluşmaktadır. Tez çalışmasının ilk aşamasını oluşturan termodinamik incelemeler FactSage™ 6.3 termokimyasal veritabanı yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Termodinamik çalışmalarda yazılımın bünyesinde bulunan çeşitli modüller kullanılarak; SHS deneylerinde üretilen alaşımın bileşimleri ve bu bileşimlere ulaşmak için kullanılacak hammaddelerin miktarları, SHS reaksiyonları sırasında üretilen enerji ve reaksiyonların adyabatik sıcaklık değerleri hesaplanmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında Eti Krom konsantresi, reaksiyon ısısını arttırmak için ilave edilen kromik asit ve redükleyici hammadde olarak kullanılan alüminyum tozları karışımı SHS yöntemine tabi tutulmuş ve demir - krom içeren alaşımlar elde edilmiştir. SHS yöntemi yardımıyla elde edilen metal ve curuf ürünleri tartıldıktan sonra halkalı öğütücü yardımıyla öğütülerek kimyasal analizlere uygun olacak tane boyutuna getirilmiştir. Kimyasal analizler sonucu yapılan hesaplamalarda kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi deneylerine ait optimum sonuçların % 65 konsantr, % 35 kromik asit ve redükleyici olarak kullanılan alüminyumun da % 110 stokiometrik oranda ilavesiyle gerçekleştirilen deneyde elde edildiği saptanmıştır. Bu şartlarda krom kazanım veriminin % 66,46 değerinde olduğu alaşımın karbon içeriği % 0,25 olarak ölçülmüştür. Yapılan deneylerde şarj bileşiminin oluşan ürünlere etkisine ilave olarak şarj miktarının ve redükleyici miktarının stokiometrik oranlarda değişiminin oluşan ürünlere etkileri de incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile kromit konsantresinden düşük karbonlu ferrokrom alaşımları üretiminin gerçekleştirilebileceği görülmüştür.

LOW CARBON FERROCHROMIUM PRODUCTION FROM ETİ KROM CONCENTRATE VIA SELF PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS

SUMMARY

The main usage area of chromium in metallurgy is ferrochromium, and ferrochromium covers %95 of the total chromium production. Ferrochromium, classified by chromium and carbon content. %90 of this ferrochromium is used as an alloying addition in stainless and heat-resistant steels. Although Turkey does not have large reserves of chromite, these ores are preferred to be used in metallurgical sector due to the fact that they have high quality.

In generally, high carbon ferrochromium is producing by consuming 2700 kWh/t energy. In the case of the low carbon ferrochromium production the energy consumption can increase up to 8200 kWh/t. Instead of the electrical energy, aluminum scrap and powder are used for reduction and smelting of low carbon ferrochromium as the concept of the energy efficiency. Thus, energy consumption and pollution is decreased.

In this study, production conditions of ferrochromium alloys via Self Propagating High Temperature Synthesis were investigated. Experiments were conducted in two stages including thermochemical investigations and SHS synthesis.

Before Self Propagating High Temperature Synthesis thermochemical investigations were performed to estimate the possible product compositions, required mixtures of the raw materials, generated energy and maximum adiabatic temperatures of SHS reactions by using FactSage™ 6.3 thermochemical databases software. Thermodynamic calculations were made by using the advanced “Phase Diagram”, “Reaction” and “Equilib” module of FactSage™ 6.3 with Fact, FS, SGTE, BINS databases. Binary and ternary phase stability diagrams of selected alloy groups were plotted by using “Phase Diagram” module with SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) database and estimated alloy compositions were selected due to the solidification graphs of these alloy systems. Amount of the raw materials used to obtain the estimated alloy compositions were calculated and “Reaction” and “Equilib” modules of FactSage™ 6.3 were used to determine the reaction characteristics. The amount of possible products and their compositions, also generated energy and adiabatic temperature of reactions were calculated by using “Equilib” module utilizes the Gibbs Energy Minimization method.

Self-propagating high temperature synthesis is a relatively novel and simple method for producing certain advanced ceramic, composites, metals and its alloys and intermetallic materials. Borides, carbides, nitrides, aluminides, silicides, hydrides, intermetallics, carbonitrides, cemented carbides, chalcogenides, binary compounds and composites have been synthesizing by this process. These materials can be applied in industry as resistive heating elements, powders for further processing,

abrasives, cutting tools, polishing powders, shape memory alloys, steel processing additives, high temperature intermetallic compounds, electrodes for electrolysis of corrosive media. However metallothermic reactions were discovered by Beketov in 1865 and Goldschmidt in 1895 first gasless metallothermic combustion experiments were conducted by Merzhanov et al. in 1967. This process has received considerable attention as alternative to conventional furnace technology. When compared this process for synthesis ferrolloys like conventional arc furnace process SHS method has advantages as following; simple operation, low cost, low energy requirement, high quality of product with low carbon.

Specific heat is the main process parameter for Self Propagating High Temperature Synthesis reactions and it shows whether a Self Propagating High Temperature Synthesis reaction is self sustaining or not. Determining the heat evolved during the reaction and to estimate if the temperature achieved is sufficient to smelt the metal and the slag and to separate them due to the different density. Specific heat is calculated by dividing the enthalpy of the reaction at 25 °C by the sum of the molecular weights of the reaction products. If specific heat is between 2250-4500 J/g Self Propagating High Temperature Synthesis reaction is available for the reactants. Under this range, the reaction will not occur and over these range violent reaction will occur and this reaction may even be explosive. In the present study, specific heat was calculated and it is between the value of 2250-4500 J/g. Another way to estimate the required reaction conditions of the process is to calculate the adiabatic temperature. It also shows whether the reaction is self-sustaining or not. It is suggested that reaction will self propagate when adiabatic temperature is higher than 1527 °C. Adiabatic temperature was calculated by using FactSage Thermodynamic Databases and it is between the value of 1850 – 3100 °C.

Low-carbon ferrochromium production from chromite was aimed and Eti Krom A.Ş. concentrate containing % 47,16 Cr₂O₃, % 16,00 Fe₂O₃, % 6,5 SiO₂, % 10,63 Al₂O₃, % 0,32 CaO, % 19,05 MgO ; % 98 purity Al powder was used as a reductant and minimum % 99,7 CrO₃ containing chromic acid was added into the charge. Grinded CrO₃ and chromite concentrate were dried at 105 °C in an oven for about 30 minutes. Ratio of concentrate and chromic acid are fixed by using FactSage™ 6.3 Thermochemical Software data. Addition of Al used as reductant was calculated according to calculation mixture scale with using assay balance. Then base mixture was prepared in turbula mixer. The reaction mixtures were mixed thoroughly for 15 minutes in a turbula mixer and powder mixtures were charged into Cu crucible and compacted. W (tungsten) wire was placed at the top of copper crucible and the reaction was realized by passing current through the wire. After initiation, a highly exothermic reaction became self-sustaining and propagated throughout the metallothermic mixture. The obtained metallothermic products were discharged from the crucible after cooling.

In the first series of experimental studies, effects of chromic acid were investigated. Although the stoichiometric ratio of Al was remained constant at % 100, the amount of Al was changed in the initial mixtures because of chromic acid and concentrate ratio variation. The highest chromium recovery was % 59,15 and achieved with using % 65 concentrate, % 35 chromic acid and % 100 Al powders.

The next series of experimental studies, effects of initial mixtures amount was investigated. Chromium recovery, total metal recovery and scattered ratio were examined by increasing the the first experimental series initial mixtures three times

more. Increasing the charge amount contributed positively to the realization of reaction. The highest chromium recovery was achieved at the same concentrate-chromic acid ratio with the first experimental series. Chromium recovery increased % 64,19 by increasing the amount of charge.

In the last experimental series, effects of different stoichiometric Al amounts were investigated, initial mixtures were prepared with necessary stoichiometric Al amount between % 100-120 for reaction and none of flux addition was used in the initial mixtures. As stoichiometric aluminium amount increased in the initial mixture till % 110 Al, total metal recoveries increased and scattered ratios decreased considerably. On the other hand when the stoichiometric Al was % 120 adiabatic temperature was increased and scattered ratio was increased accordingly. The highest total metal recovery was % 93,76 and recovery of Cr metal was obtained % 66,46 by adding % 110 stoichiometric Al addition into the initial mixtures.

Consequently, the study shows that production of low-carbon ferrochromium is possible by self propagating high temperature synthesis process. Optimum condition was detected in % 65 concentrate, % 35 CrO_3 and stoichiometric % 110 Al mixture. In this experiment Cr recovery was calculated % 66,46 and metal recovery was % 93,76. Meanwhile carbon content of this experiment was % 0,25.

1. GİRİŞ

Yer kabuğunun doğal bileşenlerinden biri olan krom; metalurji, kimya ve refrakter sanayinin temel elementlerinden biridir. Atmosfer korozyonuna, kimyasal etkilere, aşınmaya karşı yüksek direnç göstermesi, çok sert olması nedeniyle çelik ve diğer metallerin korunmasında kaplama olarak yaygın bir biçimde kullanılır. Metalurji sanayinde krom cevherinin en önemli kullanım alanı paslanmaz çelik yapımında kullanılan ferrokrom üretimidir. Ferrokrom; paslanmaz çelik, metal ve silah sanayinin çok önemli bir hammaddesidir. [1].

Krom elementi ihtiva eden ancak ekonomik olarak önem taşıyan tek mineral kromittir. Dünya toplam kromit kaynakları 7.6 milyar ton düzeyindedir. Bunun 3.6 milyar tonu rezerv sınıfındadır. Ekonomik olarak işletilebilen krom cevheri yatakları dünyada başlıca; Güney Afrika Cumhuriyeti, Kazakistan, Zimbabve, Finlandiya, Hindistan, Türkiye, İran, Filipinler, Küba ve Brezilya'da bulunmaktadır [2].

Ferrokrom, % 45-95 oranında krom içeren, genellikle demir çelik sanayinde paslanma ve korozyon önleyici, mukavemet artırıcı bir malzeme olarak kullanılan demir krom alaşımıdır. İçerdiği karbon (C) miktarına göre yüksek karbonlu (% 4-10 C) , orta karbonlu (% 0,5-4 C) ve düşük karbonlu (% 0,01-0,5 C) olmak üzere 3 gruba ayrılır. İlk defa 1820 yılında krom ve oksit karışımının bir pota içinde odun kömürü ile redüklenmesi sonucunda üretilmiştir. Elektrotermik işlemin kullanılması ferrokrom üretiminin gelişmesinde bir dönüm noktası olmuş ve 1893'te Moisson bir elektrik fırınında % 60 Cr ve % 6 C içeren ferrokrom elde edilmiştir. 1907 yılında F.M. Becket tarafından düşük karbonlu ferrokrom üretimi gerçekleştirilmiştir [3].

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), geleneksel üretim yöntemlerinden ayırt edilebilecek birçok özellik ile karakterize edilmektedir. Bunlardan bazıları kolay uygulanabilirlik, yüksek reaksiyon hızı, düşük enerji gereksinimi ve düşük maliyet olarak sıralanabilir [4, 5].

Bu çalışmada, nispeten kolay bir üretim methodu olan kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi ile Eti Krom konsantreleri kullanılarak önemi günden

güne artan düşük karbonlu ferrokrom eldesine etki eden parametrelerin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla farklı parametrelerin incelendiği deneyler yapılmış ve krom kazanım veriminin yanı sıra alaşımın içeriğinin değişimine etkileri incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Kromit

Krom, Yunan dilinde renk anlamına gelen Chrome'den alınmış olup sert, parlak ve gümüş renginde metale verilen isimdir. İngilizce ve Türkçe'de ise otomobillerin paslanmaz ve çelik aksamına 'krom' denilmiştir. Daha sonraları, Türkçe'de krom sözcüğü, tabiatta oksit halinde bulunan kromite ve krom cevherine verilen bir isim olmuştur [6].

1797 yılında Vauquelin isimli Fransız bir kimyacı tarafından Sibiry'a'da kurşun cevheri içinde krokoit mineralinin ($PbCrO_4$) bulunmasıyla saptanmıştır. Kromun keşfinden sonra ticari kromat üretimi olan kromitin soda külüyle kavrulması yöntemi geliştirilmiştir. 19. yüzyılda ferrokrom ve krom üretimi için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Bununla birlikte 1893'e kadar ticari bir üretim yöntemi geliştirilememiştir. 1893'te Mossian bir elektrik fırınında krom oksitle (Cr_2O_3) karbonu reaksiyona sokarak ferrokrom üretmiştir. 1898'de Goldschmidt Cr_2O_3 'ün alüminatermik redüksiyonu ile krom üretmiştir. Daha sonraları silikotermik uygulamalarla düşük karbonlu ferrokrom üretimi, sulu elektrolizle krom üretimi, düşük karbonlu ferrokrom üretimi ve rafine elektrolitik krom üretimi yüksek sıcaklıkta vakum işlemiyle gerçekleştirilmiştir [7, 8].

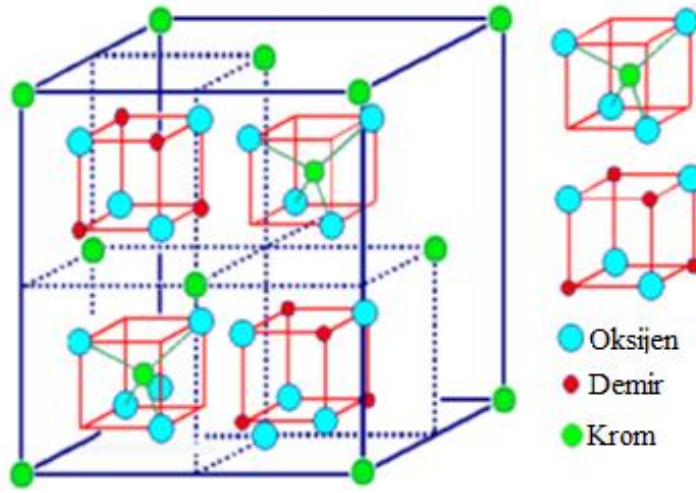
1799 yılında Urallar'da mineralojik anlamda ilk kromit bulunmuştur. 19. yüzyıl başlarında sadece refrakter hammadde olarak kullanılan kromit ancak aynı yüzyılın sonlarında, çelik üretimi ile başlayan, metalurjide kullanımı yaygınlaşmıştır. Kromit, Türkiye'de ilk kez 1848 yılında Jeolog Lawrence Smith tarafından Bursa Harmancık'ta bulunmuş ve işletilmesine 1850'li yıllarda başlanmıştır [9, 10].

2.1.1 Kromit mineralinin yapısı ve özellikleri

Krom periyodik cetvelde molibden ve volframın bulunduğu VI B grubunda yer alan bir geçiş elementidir. Krom içeren 25 civarı mineral mevcuttur. En önemlileri

kromit, uvarovit ve kemererittir. Krom metalinin ekonomik olarak üretilebildiği tek mineral ise kromittir.

Yakutun kırmızı rengi, zümrütün yeşil rengi ve diğer birçok minerallerin renkleri genelde çeşitli krom oksitlerinden gelmektedir. Kromitin bileşimindeki farklılıklar rengini, kristalografik yapısını ve görünümünü değiştirmedeği için tenör hesaplamada tahmin etkili bir yöntem değildir ve hesaplama gerekir. Kromit, mineralojik olarak spinel grubuna ait bir mineral olup, küp sisteminde kristallenir. Teorik formülü $FeCr_2O_4$ olmakla birlikte, doğada bulunan kromit mineralinin formülü $(Mg,Fe)(Cr,Al,Fe)_2O_4$ olarak verilmektedir [11].



Şekil 2.1 : Kromitin spinel kristal yapısı.

Kromun havayla temasında oksitlenmesi ve ince, sağlam bir krom oksit katmanı oluşturması nedeniyle oda sıcaklığında korozyon direnci yüksektir [13]. Hidroklorik asit, sülfürik asit gibi oksitleyici olmayan mineral asitlerinde çözünür fakat nitrik asitte çözünmez. Yüksek sıcaklıklarda halojenler, silisyum, bor, azot, oksijen ve karbonla tepkimeye girer [14, 15].

Kromit mineralinin bazı fiziksel özellikleri şöyledir [16]:

- Özgül ağırlığı: 4.1 - 4.9 g/cm³
- Sertliği: 5.5
- Rengi: Parlak siyah
- Çizgi rengi: Kahverengi
- Genelde manyetik özellik taşımaz.



Şekil 2.2 : Kromit cevheri.

2.1.2 Kromitin doğada bulunuş şekilleri

Yeryüzünde çok sayıdaki krom yatakları ayrıntılı bir şekilde incelendiğinde, kromitin peridotitler içinde kristalleşmesinin başlangıç aşamasında, farklılaşma sonucu ayrılarak kristalleştiği saptanmıştır. Bilindiği gibi magma; birbiri içinde erimiş, eriyik yüksek basınç ve sıcaklıkta dengede, doğada bulunan bütün elementleri içeren fizikokimyasal bakımdan akışkan karakter taşıyan bir malzemedir. Fizikokimyasal koşulların değişmesi, örneğin sıcaklık ve basınçtaki azalma (jeolojik olaylar sonucu) magmanın stabilizesini bozar ve söz konusu sıcaklık düşüşü önce refrakter minerallerin oluşumunu sağlar. Örneğin kromit, ilmenit, manyetit kristalleşir ve magma içinde yerçekiminin etkisiyle hareket ederek magma mineral yoğunluğunun dengede olabileceği kısımlarda belirli seviyeler oluştururlar (stratiform yataklar) [18, 19]. Kromit yan kayaçları, cevher geometrisi, oluşum şekilleri ve coğrafik dağılımları arasında önemli bir ilişki vardır. Bu ilişki esas alınarak kromitler stratiform tipi kromitler ve Alpin tipi kromitler olmak üzere iki tipe ayrılır [20, 21]. Stratiform kromit yatakları; magmanın fraksiyonel kristalleşmesi sırasında dibe çöken kromitlerin dunitlerle ardalanarak oluşturdukları tabaka benzeri yataklardır. Tabakamsı yapıların kalınlıkları birkaç santimetre ile birkaç metre arasında değişir. Bir kromit seviyesi aynı kalınlıkta geniş yayılımlar gösterebilir [22, 23].

Dünya kromit yataklarının % 90'ı stratiform tiptedir. Demir (Fe) konsantrasyonları çok yüksek, buna bağlı olarak tenörleri düşüktür. Cr/Fe oranları 3'den azdır. Bu tip cevherlerde Cr_2O_3 tenörleri genelde % 40'ın altındadır [13]. Alpin tipi yataklarla karşılaştırıldığında Mg bakımından daha fakir, Fe^{3+} bakımından daha zengindirler. TiO_2 oranları ise 0,3'den daha yüksektir. En tipik örnekleri Busveld (Güney Afrika Cumhuriyeti) masifinde bulunmaktadır [20, 24].

Alpin tipi kromit yataklarına genellikle Alpin kuşağı içinde yer aldıklarından Alpin tipi, mercek, yığın, torba, bezelye veya kese şeklinde bulunmaları sebebi ile podiform tipi kromit yatakları da denir. Alpin tipi kromit cevherleşmeleri stratiform yataklara göre Mg bakımından daha zengin, Fe^{3+} bakımından daha fakirdir. TiO_2 oranları ise 0,3'den daha düşüktür. Fe/Mg oranları çok az bir değişim gösterirken Cr/Al oranları çok geniş bir dağılım aralığına sahiptir [15, 20]. Alpin tipi cevherler, Cr/Fe oranının stratiform tipi cevherlere göre daha yüksek olması nedeniyle 1970'li yıllara kadar metalurji sanayinde rakipsiz olarak kullanılmıştır. Bu yüzden ilk yüzyıl çeyreğinde kromit üretimi daha çok Alpin tipi yataklardan yapılmıştır. Cr_2O_3 içeriği ve Cr/Fe oranı düşük, FeO içeriği yüksek olan stratiform tipi yataklardan üretilen cevher ise, 1970'li yıllara kadar genelde kimya sanayinde kullanılmıştır [18, 26]. Alpin tipi yataklarda rezerv belirleme güçlüğü ve uzun vadeli ticari bağlantıların yapılamaması gibi nedenler, stratiform tipi yataklara ait krom cevherlerinin sanayide kullanımına imkan sağlayan teknolojileri geliştirmeyi zorlamış, elde edilen olumlu sonuçlara bağlı olarak da bu tip yataklardan yapılan krom cevheri üretimi giderek artma eğilimi göstermeye başlamıştır [18, 27].

2.1.3 Kromit cevherinin kullanım alanları

Krom cevherleri ticari olarak yalnızca Cr_2O_3 içeriklerine bakılarak sınıflandırılabilirdiği gibi, kimyasal bileşimleri ve fiziksel özellikleri dikkate alınarak da sınıflandırılabilmektedir. Sadece Cr_2O_3 içeriklerine bakıldığında; birinci, ikinci ve üçüncü kalite şeklinde sınıflandırılırlar.

- Cr_2O_3 içeriği % 40'dan az olanlar (3. kalite),
- Cr_2O_3 içeriği % 40-46 arasında olanlar (2. kalite),
- Cr_2O_3 içeriği % 46'dan fazla olanlar (1. kalite)

Element içerikleri dikkate alınarak kimyasal bileşimleri ve fiziksel özelliklerine göre metalurji, kimya, refrakter endüstrilerinde kullanıma uygun cevherler diye ayrıca sınıflandırılırlar [28].

Krom cevherinin endüstrideki kullanım alanlarına göre kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri ile ilgili sınırlamalar söz konusudur. Sanayideki kullanım alanları kimyasal bileşim ve fiziksel özelliklerine göre sınırlandırılmakla beraber, teknolojik gelişmelere bağlı olarak bu sınırlamalar daha esnek hale getirilmiştir.

2007 yılında üretilen kromit cevherinin % 94'ü metalurji, % 2'si kimya ve % 4'ü refrakter sanayilerinde (% 1 refrakter, % 3 döküm kumu) tüketilmiştir [29].

Krom cevherleri, özellikleri ve sanayide kullanılışları bakımından metalurji, refrakter ve kimya sanayi olmak üzere üç alanda toplanır. Bu sektörlerde kromit cevherinin yerini alabilecek bir alternatif de bulunmamaktadır [30].

2.1.3.1 Metalurji sanayi

Metalurji sanayinde kullanılan krom cevherlerinden % 46-48 Cr_2O_3 , 2-3/1 Cr/Fe oranı, en fazla % 8 SiO_2 , en az % 25 Al_2O_3+MgO özellikleri beklenmektedir. Metalurji sanayi krom cevherlerinin en fazla harcandığı sanayi dalıdır. Fiziki özellik bakımından, sert ve parça cevherler tercih edilse de konsantre kromlar da kullanılabilir. En iyi kaliteli metalurjik cevherler Türkiye, İran ve Rodezya'da bulunmaktadır [6].

Metalurji sanayinde krom, sıcaklığa ve korozyona dayanıklı alaşımlar ve özel çeliklerin üretiminde kullanılmaktadır. Kromun çeliğe karışımı ferrokrom şeklinde yapıldığından metalurji sanayinde kullanılan krom cevherlerinin büyük bir kısmı muhtelif özellikte ferrokrom alaşımları yapımında kullanılmaktadır [31]. Nikel (Ni) esaslı % 25'e kadar krom ihtiva eden alaşımlar sıcaklığa ve aşınmaya dayanıklıdır. Örneğin, nikrom (% 60 Ni, % 25 Fe, % 15 Cr) yüksek ergime derecesi, yüksek elektrik direnci olan bir alaşımdır ve havada oksitlenmediğinden elektrik işlerinde çok kullanılmaktadır. Kobalt (Co) esaslı % 35'e kadar krom ihtiva eden alaşımlar kesme aletleri imalinde ve uçak sanayinde kullanılmaktadır. Örneğin, stellite, krom, kobalt ve tungsten alaşımıdır ve yüksek hızla çalışan makine aksamının imalinde kullanılmaktadır [32]. Aynı zamanda bütün paslanmaz çelikler % 11-30 arasında krom ihtiva etmektedirler. Krom, çeliğin sertliğini, manyetik özelliğini ve sıcaklığa dayanıklılığını geliştirdiğinden, kromlu çelikler zırhlı levha, mermi çekirdeği, keski aletleri, transmisyon parçaları, yüksek sıcaklığa ve aşınmaya maruz makine aksamının imalinde sıkça tüketilmektedir. Titanyum (Ti) esaslı krom alaşımları çeliklerin kuvvetlendirilmesinde, bakır (Cu) esaslı krom alaşımları çeliklerin sertleştirilmesinde kullanılmaktadır [32].

Savunma sanayinde kullanılması kromu stratejik bir element yapmaktadır. Kromun çeşitli alaşımları mermi, denizaltı, gemi, uçak, silahla ilgili destek sistemlerinde kullanılmaktadır. Krom süper alaşımları, yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerin

kullanıldığı randımanı yüksek, askeri amaçlı türbin motorlarının yapımında, krom kimyasalları paslanmayı geciktirici özellikleriyle uçak ve gemi sanayinde kullanılmaktadır [31].

2.1.3.2 Refrakter malzeme sanayi

Kromit, kimyasal bakımdan nötr ve ergime sıcaklığı yüksek bir mineraldir. Yüksek sıcaklıkta, asidik ve bazik ortamlarda mukavemetlidir. Bu özelliklerinden dolayı izabe fırınlarının iç yüzeylerinin örülmesinde kullanılan refrakter tuğla ve harçların imalinde kullanılmaktadır. Genel olarak refrakter krom cevherlerinde % 30-40 Cr_2O_3 , en az 3/1 Cr/Fe oranı ve % 57 $Cr_2O_3+Al_2O_3$, en fazla % 5 SiO_2 , % 15 FeO ve % 2 CaO özelliklerde olması beklenmektedir. Refrakter karakterli krom cevherleri esas olarak Filipinler, Küba, Yunanistan, İran ve Türkiye’de çıkartılmaktadır [32].

Krom tuğlalar da alümina tuğlalar gibi nötr refrakter grubundandır. Tav ocaklarında kullanılırlar, özellikleri aşağıdaki gibidir [33];

- Sıcaklık değişikliklerine oldukça duyarlıdırlar.
- Termal şoka karşı zayıf direnç gösterirler.
- Yüksek sıcaklıklarda sıkışma direnci ve yük altında refrakterlikleri oldukça zayıftır.
- Isıl genişmesi ve iletkenliği düşüktür.
- Bazik curuflara karşı direnci yüksektir.

2.1.3.3 Kimya sanayi

Kimya sanayinde krom cevheri çeşitli kromatların (sodyum kromat, potasyum kromat, amonyum kromat, baryum kromat, kurşun kromat, kadmiyum kromat, demir kromat vb), bikromatların (Amonyum Bikromat vb) ve krom ihtiva eden diğer kimyevi bileşiklerin (kromik asit, bazik krom sülfat vb) imalinde kullanılmaktadır. Ayrıca kromlu bileşikler derilerin tabaklanmasında ve boya sanayinde önemli yer işgal etmektedir. Saf krom parlaklığı ve korozyona dayanıklılığı sebebiyle kromajlama şeklinde de çok yaygın olarak kullanılmaktadır [32].

2.1.4 Dünyada ve Türkiye’de kromit

Dünya toplam kromit kaynakları 7.6 milyar ton düzeyindedir. Bunun 3.6 milyar tonu rezerv sınıfındadır. Ekonomik olarak işletilebilen krom cevheri yatakları dünyada başlıca; Güney Afrika Cumhuriyeti, Kazakistan, Zimbabve, Finlandiya, Hindistan, Türkiye, İran, Filipinler, Küba, ve Brezilya’da bulunmaktadır [2].

Dünya krom üreticisi ülkeler göz önüne alındığında, Kazakistan, Güney Afrika ve Hindistan dışında kalan ülkelerde bulunan rezervlerin nispeten küçük rezervler olduğu bilinmektedir. Bir genelleme yapmak gerekirse; büyük rezervler genelde stratiform tipteki yataklarda (Güney Afrika, Zimbabve ve Finlandiya), küçük rezervler ise Alpin tip yataklarda bulunmaktadır [28].

Krom cevheri dünya sanayisinin vazgeçilemez bir üretim girdisidir. Atmosfer korozyonuna, kimyasal etkilere, aşınmaya karşı yüksek direnç göstermesi, çok sert olması nedeniyle çelik ve öteki metallerin korunmasında kaplama olarak yaygın bir biçimde kullanılır. Silah sanayinin ikamesi olmayan önemli bir girdisidir. Bugün kromit cevheri üreten ülkelerin hemen hemen tamamı kaynaklarını ferrokroma ve paslanmaz çelik üretimine yönlendirerek ülke kaynaklarından en fazla faydayı elde etmektedir. Dünyada, kromit ile ferrokrom üreticisi ve ihracatçısı olan ülkelerde genel strateji bu doğrultuda olmakla birlikte, Türkiye, Arnavutluk ve Kazakistan bu genel stratejinin dışında plansız bir ticari eğilim içerisindedir. Bunun başlıca nedenlerinden biri de bu ülkelerin paslanmaz çelik sanayilerinden yoksun oluşlarıdır. Türkiye dünyanın en büyük kromit ihraç eden ülkesidir. Ülkemizde bu yüzyıl içinde yaklaşık 40 milyon ton satılabilir kalitede krom cevherinin üretildiği belirtilmektedir. Uluslararası metal ve maden dergileri, Alpin tipi Türk kromitlerini dünya krom pazarlarında her zaman üst seviye fiyatlarda talep gören nitelikli, metalurjik kalite cevherler olarak tanımlamaktadır. Kullanıldığı alanlarda alternatifi olmaması ABD, Avrupa ülkeleri ve Japonya gibi sanayileşmiş ülkelerin yeterli hammadde kaynağından mahrum olması nedenleriyle başta ABD olmak üzere birçok sanayileşmiş ülke, özellikle Alpin tipi kromit ve ferrokromu halen stratejik hammadde olarak değerlendirmektedirler. Bu anlamda kromit üreticisi ülkeler uzun süreden beri ferrokrom üretimine, hatta daha ileri aşama olan paslanmaz çelik üretimine yönelmek suretiyle hammaddelerinin katma değerlerini azami ölçüde arttırarak değerlendirme stratejilerini uygularken, ülkemizde ilk fiili adım, sadece ferrokrom üretimine yönelik olarak, 1958 yılında Antalya’da üretime başlayan ve

halen varlığını sürdüren 10.000 ton/yıl düşük karbonlu ferrokrom kapasiteli tesisle atılmıştır. Daha sonra 1977 yılında 100.000 ton/yıl yüksek karbonlu ferrokrom üreten Elazığ Ferrokrom İşletmesi ve 1984 yılında devreye giren ve kimyasal kalite kromit cevheri işleyen özel sektöre ait Mersin Kromsan Krom Bileşikleri Fabrikası yatırımları gerçekleştirilmiştir [34].

2014 yılında krom cevheri ihracatımız bir önceki yılın aynı dönemine göre miktarda % 30,28; değerinde ise % 24,01 oranında düşüş ile 1,4 milyon ton karşılığı, 342 milyon usd olarak gerçekleşmiştir [35].

Krom cevheri ihracatımızda en büyük paya sahip olan Çin Halk Cumhuriyeti'ne yapılan ihracatımız miktarda % 41,6, değerinde de % 35,32 oranında azalarak 1.09 milyon ton karşılığı 271,2 milyon usd olarak gerçekleşmiştir. Krom cevheri ihracatımızda diğer önemli ülkeler sırasıyla İsveç, Belçika ve Umman'dır [35].

Ferrokrom ihracatımız 2014 yılında, bir önceki yıla göre miktarda %1,9 oranında azalış ve değerinde %12,08 oranında artışla 102 bin ton karşılığı 151,6 milyon usd olarak gerçekleşmiştir [35].

Hollanda 49,4 milyon usd (% 41 artış), A.B.D. 35,4 milyon usd (% 8,9 artış), İtalya 13,4 milyon usd (% 40 artış) ile ferrokrom ihracatımızın yapıldığı önde gelen ülkeler olurken Belçika, İsveç ve Japonya diğer önemli pazarlarımız olmuştur [35].

İthalat rakamlarına bakıldığında, Rusya, Çin'den sonra krom cevheri ithalatı yapan ikinci önemli ülke ve ferrokrom üretimi yapan ilk 5 ülkeden biri konumundadır. Rusya'da son yıllarda ferrokrom üretiminde önemli artışlar yaşanmaktadır. Dolayısıyla da krom cevheri talebi giderek artmaktadır. Yüksek karbonlu ferrokrom üretiminde önemli bir payı olmayan Rusya'nın özellikle düşük-orta karbonlu ferrokrom üretiminde, Güney Afrika ve Kazakistan'a göre pazar payı yüksektir [35].

2.1.5 Türkiye'de krom rezervi

Türkiye'de krom madenciliği Osmanlılar döneminde başlamış olmakla birlikte, MTA ve Etibank'ın kuruluşundan önceki döneme ait krom madenciliğiyle ilgili pek döküman bulunmamaktadır. Eski döneme ait işletme kalıntılarında, işletmelerin kıyı şeridine yakın ve büyük mostraların olduğu yerlerde açık işletmeler şeklinde, krom aramacılığının da istenilen niteliklere sahip mostralar bulunması amacıyla yapıldığı anlaşılmaktadır. Bu döneme ait krom aramacılığı, yüzeyde belirgin mostrası olan

kromit oluşumlarına rastlama ve onları tanıma şeklinde tarif edilebilmektedir. 1970'li yıllara kadar krom arama çalışmalarına, işletilebilir boyutlarda krom mostrası bulma çabasına indirgenmiş bir aramacılık anlayışı hakim olmuştur. Alpin tipi krom yatakları gibi genelde kalınlığı ve devamlılığı sınırlı, düzensiz şekilli ve nispeten küçük yataklarda standartlara uygun rezerv hesaplamaları yapabilmek çok ayrıntılı maden jeoloji etütlerini, sondajlı ve galerili arama çalışmalarını gerektirmektedir. Bu tarz çalışmalar Türkiye'de çok az krom yatağında yapılmıştır. Bu nedenle, Türkiye'deki krom yatakları için verilen rezerv rakamları, rezerv standartlarına uymamaktadır [28].

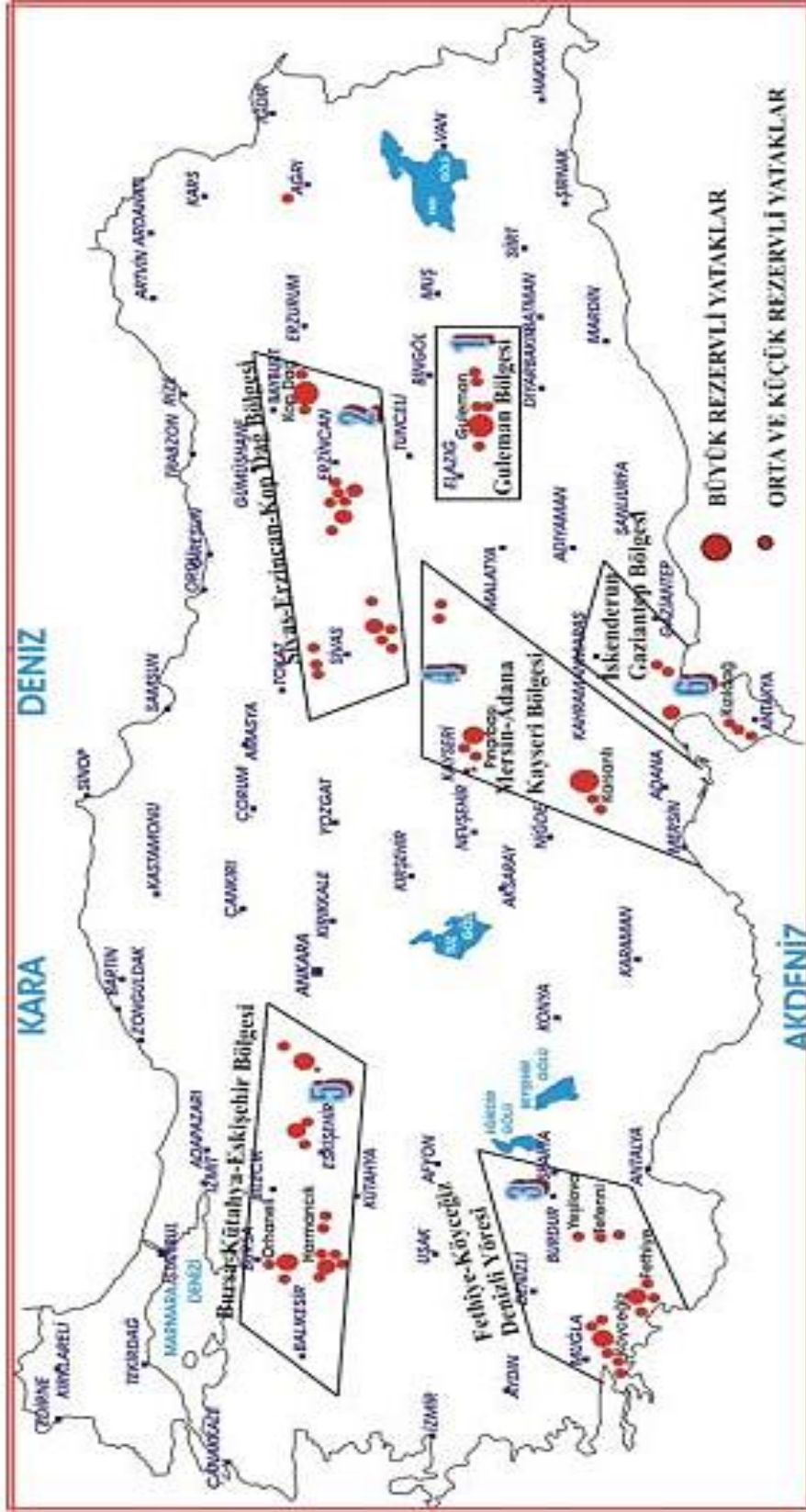
Türkiye'de krom yatakları belirgin bir dağılım düzeni göstermeksizin peridotitler içinde ülke geneline yayılmış durumdadır. Bilindiği gibi, Türkiye dünyanın önemli kromit üreticileri arasında yer almaktadır. Krom cevher ve konsantresinde Türkiye kendi kendine yeterli durumdadır. Türkiye'de 1000 kadar tek veya grup halinde krom yatağı ve krom cevheri zuhuru bulunmaktadır. Coğrafik yönden krom yataklarının dağılımını 6 bölgede toplanabilir. Bu bölgelerdeki bilinen önemli zuhurlar % Cr₂O₃ tenör değerleri aşağıda verilmektedir [36].

1. Guleman (Elazığ Yöresi): Batı Kef (6.8 milyon ton, % 33), Doğu Kef (500.000 ton, % 40-45), Sori Ocakları (2.5 milyon ton, % 42-48), Kapın (700.000 ton, % 43-47).
2. Fethiye-Köyceğiz-Denizli Yöresi: Karaismailler (800.000 ton, % 30-38), Üzümlü-Sazlı 100.000 ton, % 36), Biticealan (102.000 ton, % 44-48), Kazandere (236.000 ton, % 37.5), Kandak (100.000 ton, % 40-46).
3. Bursa-Kütahya-Eskişehir Yöresi: Harmancık-Başalan (163.000 ton, % 20), Ömeraltı-Kınalıbatak (100.000 ton, % 23), Miran-Hudut-Koca Ocaklar (120.000 ton, % 43), Orhaneli-Karıncalı (40.000 ton, % 5-30), Büyükorhan-Kırocak (277.000 ton, % 10-18), Kömürlük (53.000 ton, % 15-40), Eskişehir-Karacaören (35.000 ton, % 15-45), Eskişehir-Karaburhan (1.800.000 ton, % 22-26), Kavak Kromları (1 milyon ton, % 30-45).
4. Mersin-Adana-Kayseri Yöresi: Adana- Aladağ (198 milyon ton, % 5.60), Kayseri-Pınarbaşı -Dedeman 9 nolu Ocak (490.000 ton, % 20-30, Tarla Ocak 300.000 ton, % 10-20).

5. Sivas-Erzincan-Kopdağ Yöresi: Sivas-Kangal-Karanlıkdere (2.3 milyon ton, % 5-15), Karadere (55.000 ton, % 43-44), Erzincan- Kopdağ (3.6 milyon ton, % 38-54).

6. İskenderun-Kahramanmaraş Yöresi: Hatay-Kızıldağ (117.000 ton, % 34-44).

Ülkemizin krom üretimi açısından en önemli bölgesi Guleman (Elazığ)'dır. Batı-Doğu Kef, Sori, Tepebaşı, Uzundamar, gibi önemli ocaklardan parça ve konsantre cevher elde edilmektedir. Üretim yönünden ikinci öncelikli bölge Erzincan- Kopdağ yöresidir. Büyük Ezan (Kopdağ) krom yatağından 1981-1993 yılları arasında ortalama 300 bin ton/yıl cevher üretilmiştir. Bununla birlikte, Eskişehir-Kavak Kromları (Çamaşırılık Ocakları) ile Bursa- Orhaneli ve Harmancık yörelerinden de önemli miktarlarda üretimler söz konusudur [37].



Şekil 2.3 : Türkiye krom yatakları.

2.2 Ferro Alaşımlar

Ferro alaşımlar, temel alaşım elementi olarak demir ve bunun yanında mangan, krom, alüminyum, titanyum gibi bir veya birden fazla demir dışı metal içermektedirler [72].

Çelik ve alaşımlarının özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla alaşım elementlerinin istenen miktarlarda en uygun teknik ve ekonomik şekilde ilave edilmesini sağlayabilmek amacı ile geliştirilmiştir. Element ilavesi için ferro alaşımların kullanılmasının, alaşım elementinin saf olarak elde edilmesinin zor olması, ilave edildikten sonra meydana gelen safsızlıkların giderilmesinin güçlüğü gibi nedenlerde element ilavesi ferro alaşım olarak gerçekleştirilmektedir [72].

Krom, silisyum, mangan, vanadyum, molibden gibi alaşım elementlerinin güvenli ve ekonomik bir şekilde metalurjik proseslere katılmasını sağlamaktadırlar. Bu sayede alaşım yapılan metale korozyon dayanımı, sertlik veya aşınma direncinin artması gibi son derece önemli özellikler kazandırmaktadırlar [38, 39].

Ferro alaşımlar birincil ve ikincil ferroalaşımlar olmak üzere 2'ye ayrılırlar;

- a. Birincil ferroalaşımlar; çeliğe mangan, krom, silisyum, nikel gibi alaşım elementleri ilave edilerek, karbotermik yöntemle elektrik ark fırınında daha büyük miktarda üretimi gerçekleştirilen alaşımlardır.
- b. İkincil ferroalaşımlar; vanadyum, zirkonyum, bor gibi alaşım elementlerinin çeliğe ilave edilmesi amacıyla alüminatermik ya da silikotermik redüksiyon prosesi kullanılarak daha düşük miktarlarda üretimi gerçekleştirilen ve önemi giderek artan alaşımlardır [40].

Birincil ferro alaşımlar çelik üretiminde ve çelik veya demir dökümhanelerinde kullanılırlar. İkincil ferro alaşımlar çok daha çeşitli kullanım alanına sahip olmakla beraber son yıllarda alüminyum ve kimya sanayinde kullanımını çelik üretimindeki kullanımına nazaran artış göstermiştir [40].

Ticari olarak üretilen bazı ferroalaşımların bileşimleri Çizelge 2.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1 : Ferro alaşımlar ve bileşimleri.

Alaşım	Bileşim %
Kalsiyum - Silisyum	28–35 Ca, 60–65 Si, 6 Fe
Kalsiyum - Silisyum - Alüminyum	15–25 Ca, 10–40 Al, 35–50 Si
Kalsiyum - Silisyum - Baryum	15–20 Ca, 14–18 Ba, 55–60 Si
Kalsiyum - Silisyum - Magnezyum	25–30 Ca, 10–15 Mg, 50–55 Si
Kalsiyum - Mangan - Silisyum	16–20 Ca, 14–18 Mn, 58–59 Si
Kalsiyum - Silisyum - Zirkonyum	15–20 Ca, 15–20 Zr, 50–55 Si
Ferrobör	12–14 B
Ferrokrom	45–95 Cr, 0,01–10 C
Ferrosilikokrom	40–45 Cr, 45–20 Si
Ferromangan	75–92 Mn, 0,05–8 C
Ferrosilikomangan	58–75 Mn, 35–15 Si
Ferromolibden	62–70 Mo
Ferronikel	20–60 Ni
Ferronyobyum	55–70 Nb
Ferronyobyumtantalum	55–70 Nb, 2–8 Ta
Ferfosfor	25 P
Ferroselenyum	50 Se
Ferrosilisyum	8–95 Si
Ferrotitanyum	20–75 Ti
Ferrotungsten	70–85 W
Ferrovanyum	35–80 V
Ferrozirkonyum	85 Zr
Ferrosilikozirkonyum	35–42 Zr, 50 Si

Ferro alaşımların özellikleri ilave edilen alaşım elementinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Kimyasal bileşim ve boyutunun yanı sıra yoğunluğu, yüzey tipi, ametal ve curuf içeriği ve bünyesindeki oksijen, hidrojen gibi gazların bileşimi ferro alaşımların kalitesini etkileyen parametrelerdir [72].

2.2.1 Ferro alaşımların üretim yöntemleri

Ferro alaşımların üretim yöntemleri kullanılan redükleyici tipine ve kullanılan hammadde türüne göre sınıflandırılabilir.

Kullanılan redükleyici tipine göre üretim 3'e ayrılır [72].

- a) Karbon ile redüksiyon (Karbitermik Redüksiyon): Metal oksitleri redüklemek için karbon (C) elementi kullanılmaktadır.

$MeO_x + yC \rightarrow Me + Me_cZ + CO$ şeklinde reaksiyon gerçekleşmektedir. Ana ürünlerden biri olan CO reaksiyondan uzaklaştırılır ve böylece reaksiyonda tersinmezlik sağlanır. Karbon yüksek sıcaklıklarda hemen hemen tüm metal oksitleri indirgeyebilmektedir. Dezavantajları ise karbür yapıcı özelliği ve elektrik ark fırını kullanılması sebebi ile yüksek enerji gereksinimi olarak sıralanabilir.

- b) Silisyum ile redüksiyon (Silikotermik Redüksiyon): Metal oksitleri redüklemek için silisyum (Si) elementi kullanılır.

$MeO_x + Si \rightarrow Me + [Me,Si] + SiO_2$ şeklinde reaksiyon gerçekleşir. Ekonomik nedenlerden dolayı saf silisyum kullanılmaz. Yaygın olarak, yüksek silikon bileşiminde, üretilmekte olan aynı ferro alaşım türüne ilave edilmektedir. Örneğin manganın (Mn) silikotermik redüksiyonu Fe-Mn-Si alaşımı ilavesiyle, kromun (Cr) ise Fe-Cr-Si alaşımı ilavesiyle gerçekleştirilmektedir. Bu yüksek silisyum içerikli alaşımlar ayrı üretilirler ve sadece redükleyici olarak kullanılırlar. Silikotermik redüksiyonun avantajı ekzotermik reaksiyon sebebi ile düşük enerji gereksinimi olan fırınların kullanılabilirliği ve oluşan alaşımlarda karbon içeriğinin düşük olmasıdır. İlave curuflaştırıcı gerektirmesi ve düşük silisyum alaşımları elde edilmesindeki zorluk ise dezavantajlarıdır.

- c) Alüminyum ile redüksiyon (Alüminatermik Redüksiyon): Metal oksitleri redüklemek için alüminyum (Al) elementi kullanılır.

$MeO_x + (2x/3)Al \rightarrow Me + x/3(Al_2O_3)$ şeklinde reaksiyon gerçekleşir. Bu yöntem ile harici bir ısı kaynağı olmadan ya da karbitermik redüksiyona göre daha az ısı ile redükleme işlemi gerçekleştirilebilir. Ekzotermik reaksiyon sırasında 2400-2800 °K arasındaki sıcaklıklara erişilmesi sebebi ile metal ve curuf fazlarının yüksek oranda ayrılabilmesini sağlamaktadır. Alüminyum, oksijene afinitesi alüminyuma afinitesinden düşük olan elementleri redükleyebilmektedir. Aynı zamanda düşük karbon ve silisyum içeren alaşım elde edilebilmektedir. Metalik alüminyumun pahalı olması, metal curuf ayırımına olumsuz etki eden yüksek viskoziteli alümina içeren curufun oluşması ve $xMeO.Al_2O_3$ şeklindeki alüminatları oluşturması sebebi ile düşük metal kazanımı dezavantajlarıdır.

Kullanılan hammadde türüne göre üretim 2'ye ayrılır:

a) Birincil üretim:

Oksitli metal cevheri + demir cevheri/hurdası + redükleyici → ferroalaşım + redükleyici metalin oksidi + curuf

b) İkincil üretim:

Metal hurdası + demir hurdası → ferro alaşım

Ferro alaşımların birincil üretimi oksitli cevherlerin veya konsantrelerin karbotermik veya metalotermik redüksiyonu ile gerçekleşmektedir. En önemli yöntem, redükleyici olarak kullanılan karbon kaynağının (metalurjik kok, kömür) yüksek fırında aynı zamanda enerji kaynağı olması sebebi ile karbotermik redüksiyondur. Metalotermik redüksiyon ise genelde alüminyum veya silisyum ile gerçekleştirilmektedir [40].

2.2.2 Ferrokrom çeşitleri ve üretim yöntemleri

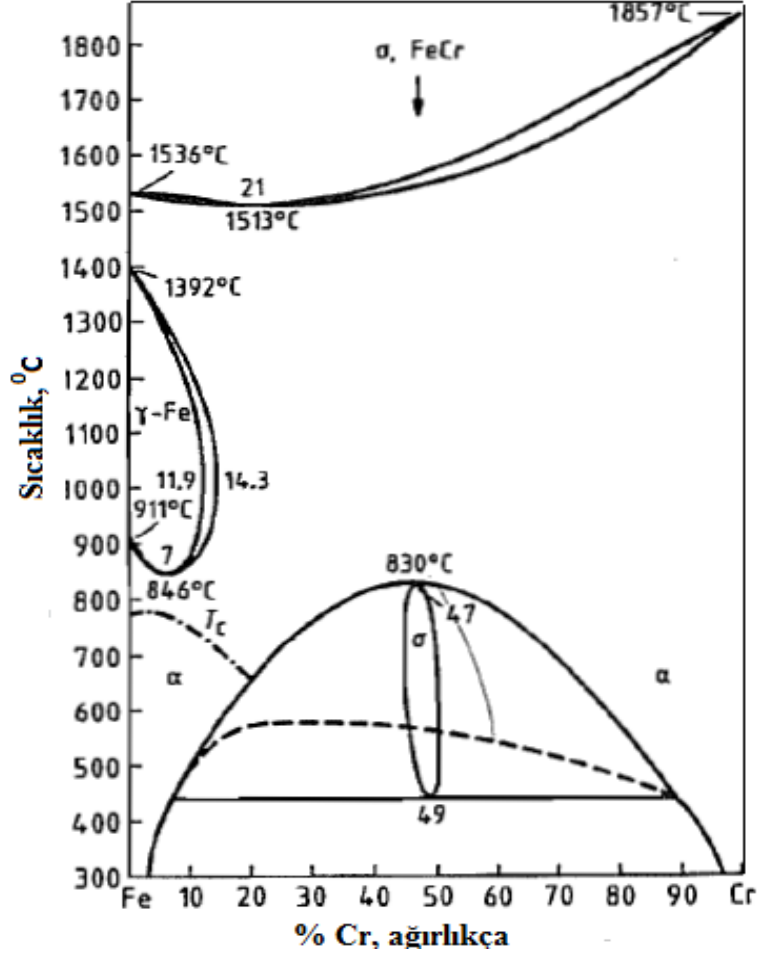
Ferrokrom, % 45-95 oranında krom içeren, genellikle demir çelik sanayiinde paslanma ve korozyon önleyici, mukavemet artırıcı bir malzeme olarak kullanılan demir krom alaşımıdır [41].

P. Berthier, 1821 yılında krom ve demir oksit karışımını bir pota içerisinde odun kömürü ile redükleyerek yüksek karbonlu ferrokrom alaşımı üretimini gerçekleştirmiştir.

Elektrotermik işlemin kullanılması ferrokrom üretiminin gelişmesinde bir dönüm noktası olmuş ve 1893'te Moissan bir elektrik fırınında yüksek karbonlu ferrokrom alaşımı üretimini gerçekleştirmiştir.

Kromitin silisyumla redüksiyonu ile 1907 yılında F.M. Becket tarafından düşük karbonlu ferrokrom üretimi gerçekleştirilmiştir [41].

Şekil 2.4'de gösterilen demir-krom faz diyagramına göre Fe ve Cr belirli koşullarda katı eriyikler oluşturmaktadır. 830°C'nin altındaki sıcaklıklarda Fe-Cr intermetalik bileşiği (σ -fazı) oluşmaktadır.



Şekil 2.4 : Cr- Fe faz diyagramı.

Ferrokrom alaşımları içerdikleri C içeriğine göre sınıflandırılırlar ve özellikle Fransızca isimleri ile bilinirler.

- % 4-10 C'lu olanına yüksek karbonlu ferrokrom, (ferrochrome carbure)
- % 0,5-4 C'lu olanına orta karbonlu ferrokrom, (ferrochrome affine)
- % 0,02-0,5 C'lu olanına da düşük karbonlu ferrokrom, (ferrochrome suraffine)

Ferrokrom üretimlerindeki temel amaç, paslanmaz ve kaliteli çelik üretimi için gerekli bir ön demir-krom alaşımı elde etmektir. Ancak kromun kolaylıkla karbonla birleşebilen, yani kolay karbür oluşturan metal oluşu redüksiyon ortamının ve redüksiyon sıcaklıklarının karbonla birleşmeyi kolaylaştırıcı etkisi nedenleri ile üretilen ferrokrom bünyesine % 10'a kadar varan oranlarda karbon kabul eder ki bu değer normal dökme demirinkinin yaklaşık iki katından fazladır [44].

ASTM standartlarına göre ferrokrom türleri Çizelge 2.2'de verilmiştir [45].

Çizelge 2.2 : ASTM standartlarına göre ferrokrom türleri (ASTM A101).

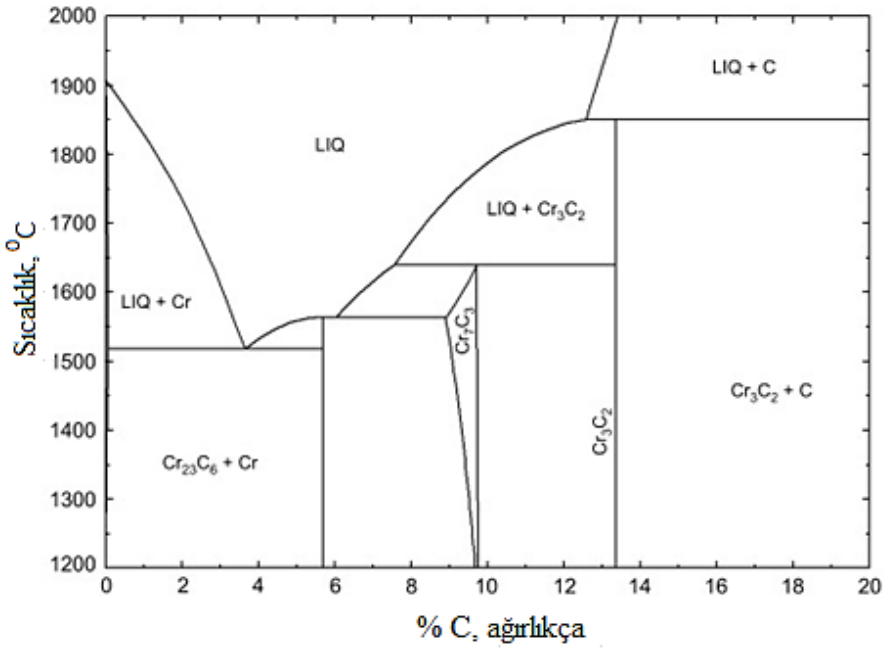
Ferrokrom Türü	% Bileşim						
	Derece	Krom	Karbon	Silisyum	Kükürt	Fosfor	Azot
Yüksek Karbonlu	A	52-58	6- 8	6*	0,040	0,030	-
	B	55-64	4- 6	8- 14	0,040	0,030	-
	C	62-72	4-9,5	3*	0,060	0,030	-
Düşük Karbonlu	A	60-67	0,025*	1- 8	0,025	0,030	-
	B	67-75	0,025*	1*	0,025	0,030	-
	C	67-75	0,050*	1*	0,025	0,030	-
	D	67-75	0,075*	1*	0,025	0,030	-
Vakum Düşük Karbonlu	E	67-72	0,020*	2*	0,030	0,030	-
	F	67-72	0,010*	2*	0,030	0,030	-
	G	63-68	0,050*	2*	0,030	0,030	5- 6
Azot İçerikli		62-70	0,100*	1*	0,025	0,030	1- 5

*En fazla olabilecek miktar.

Katı krom içerisinde karbon çözünürlüğü düşüktür. Krom ve karbon; $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 ve Cr_3C_2 başta olmak üzere birçok karbür oluşturmaktadır. Krom karbürler titanyum, zirkonyum, vanadyum gibi metallerle karşılaştırıldığında daha karmaşık kristal yapıya sahiptir. Şekil 2.5’de krom ve karbon faz diyagramı gösterilmiştir. Endüstriyel yüksek karbonlu ferrokrom, çoğunlukla $(Cr,Fe)_7C_3$ içermektedir [42].

Daldırmalı ark fırınında karbotermik redüksiyon yöntemiyle üretilen ferrokrom % 6-8 C içeriğine sahiptir. Karbon ferrokromda istenmeyen krom karbür ve karmaşık krom demir karbürlerin oluşumuna sebep olur. Oluşan karbürler tane sınırlarında çökelmeye sebep olur. Tane sınırlarında krom miktarının düşük olması sebebi ile de yetersiz korozyon direnci meydana gelir. Kaynak yapısında da bu çökelmeler kaynak

çürümesine sebep olur. Yüksek karbonlu ferrokromdan karbon uzaklaştırması özel alaşım bileşenleri elde etmek için oldukça önemlidir [87].

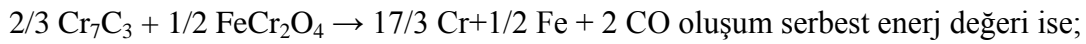


Şekil 2.5 : Cr- C faz diyagramı.

Dekarbürizasyon (Karbon uzaklaştırma) yöntemleri aşağıdaki gibidir [87].

Krom cevheri tarafından ferrokrom rafinasyonu:

Bu yöntemin termodinamik karakteristiği Y. P. Elyutin tarafından sıvı yüksek karbonlu ferrokromun Cr₇C₃ içerisinde çözünürlüğü olduğu varsayılarak aşağıdaki reaksiyon ile belirtilmiştir:



$\Delta G^0 = 612 - 0,323 T$, kJ (1890 °K üzerindeki sıcaklıklarda yüksek proses hızı sağlanmaktadır.)

Oksijen üfleme yöntemiyle ferrokrom rafinasyonu:

Bu yöntemde ferrokrom eriyiğine konventörde oksijen gazı üflenerek karbon uzaklaştırılır. Proses, krom cevherinin pahalı olduğu durumda kullanılır. Yazikov, oksitleyici olarak hava kullanarak karbon oranını % 1'in altına getirmiştir. Bu işlem için tüyerlerden hava üflenecek şekilde kapalı fırın kullanılmıştır. Dekarbürizasyon reaksiyonunda üretilen ısı oluşan ısı kayıplarını karşılamaya yetmediği için sonuçlar çok tatmin edici bulunmamıştır. Düşük sıcaklıktaki karbon uzaklaştırma harici basıncın düşürülmesi ile mümkündür.

Silika varlığında ferrokrom rafinasyonu:

Bu yöntemde, yüksek vakum altında silika mevcudiyetinde oksijen yardımıyla ferrokrom rafine edilmektedir. Elektrik dirençli fırında uygulanmış ve % 0,02 – 0,04 C bileşimi elde edilmiştir. Alaşımın indirgenmemiş silika dolayısı ile kontaminasyonu, yüksek Si içeriği ve üretiminin uzun zaman alması yöntemin dezavantajlarıdır.

Düşük karbonlu ferrokrom üretimi sürecindeki silikotermik proses ile rafinasyon:

Alaşımındaki silikon bileşiminin artmasına bağlı olarak karbon çözünürlüğü azalmaktadır. Ergitme manyezit astarlı şaft tipi elektrik fırınında gerçekleştirilir. Fırın kuru olmalıdır çünkü nem silisyum oksidasyonuna sebep olur. Silisyum oksidasyonu krom kazanımını düşürür ve enerji tüketimini arttırdığı için istenmeyen durumdur. Prosesin avantajı ise % 0,03'ten daha düşük C bileşiminde alaşım üretimine olanak sağlamasıdır. 3 ayrı fırına ihtiyaç duyması ve düşük metal kazanımı nedeni ile ekonomik bir yöntem değildir.

Alüminatermik yöntemle karbonsuz ferrokrom üretimi:

Bu yöntem küçük ölçekli yerinde üretim yaparak karbonsuz ferrokrom üretimi için uygulanmaktadır. Redüksiyon reaksiyonu aşağıdaki eşitliğe göre gerçekleşir ve birim kütle başına üretilen ısı miktarı 2649 kJ/kg'dır. Alüminatermik redüksiyon, silikotermik redüksiyon işleminden daha kolaydır.

$2/3 \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4/3 \text{Al} \rightarrow 4/3 \text{Cr} + 2/3 \text{Al}_2\text{O}_3$ oluşum serbest enerji değeri ise;

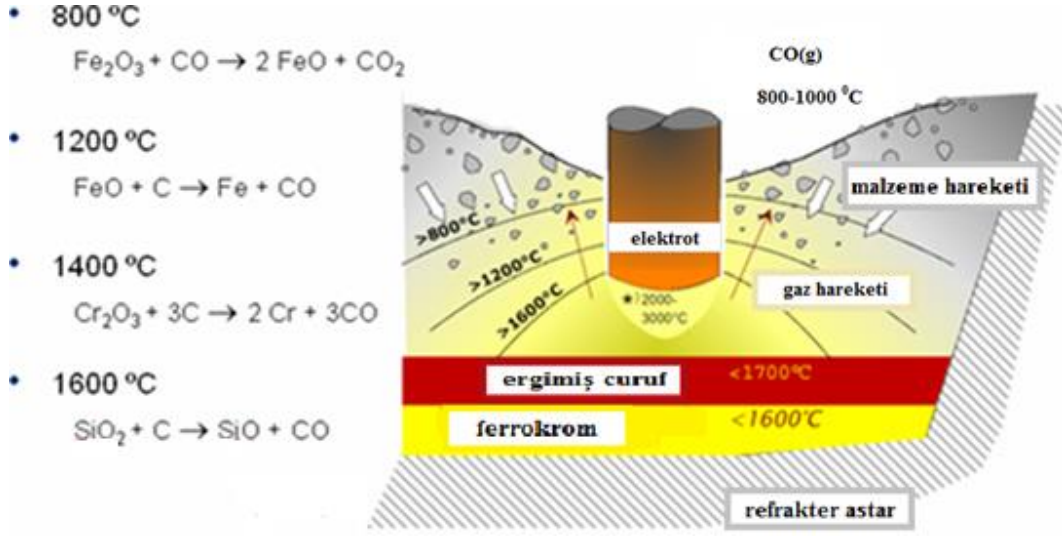
$\Delta G^0 = -309 + 0,004 T$, kJ şeklindedir.

2.2.2.1 Yüksek karbonlu ferrokrom üretimi

Yüksek karbonlu ferrokrom üretiminde oldukça fazla üretim teknolojisi olsa da tüm süreçleri kapsayan 4 farklı üretim metodu mevcuttur [43].

- a) Açık/yarı kapalı daldırmalı alternatif akım ark fırını
- b) Kapalı daldırmalı alternatif akım ark fırını
- c) Önindirgeme sonrasında kapalı alternatif akım daldırmalı ark fırını
- d) Açık doğru akım ark fırını

Açık/yarı kapalı daldırmalı alternatif akım ark fırını:

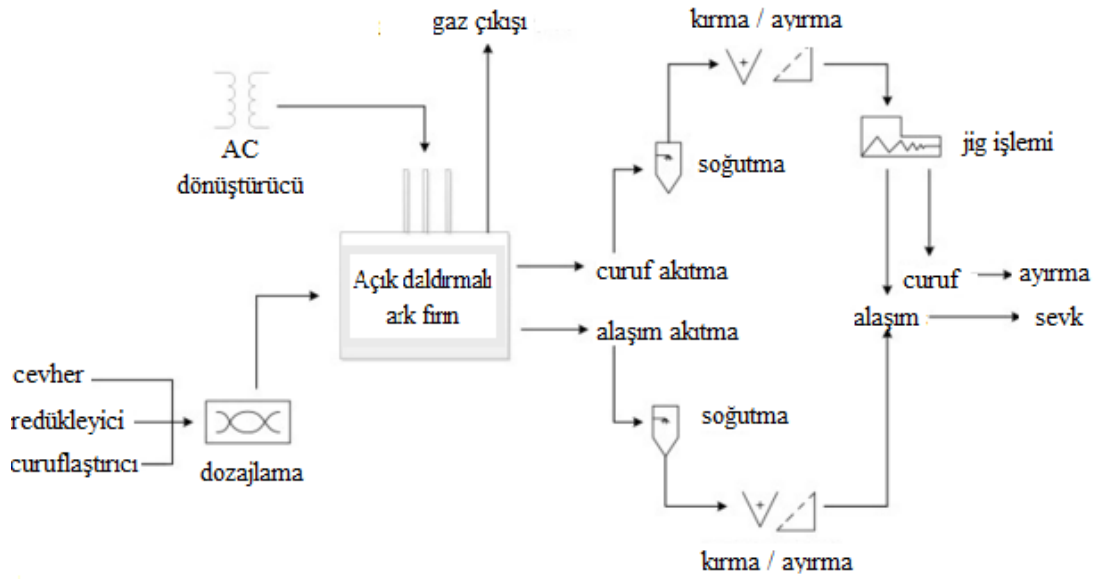


Şekil 2.6 : Alternatif akım daldırmalı ark fırını şematik gösterimi.

Ferro alaşımların üretiminde en fazla açık/yarı kapalı daldırmalı ark fırınlar kullanılmaktadır. Bu fırınlar kapalı fırınlarla nazaran daha küçüktür. Basit hammadde besleme sistemleri, gaz temizleme ekipmanları eksikliği ve bedensel işçilik gerektirmesi bu tip fırınların karakteristik özellikleridir. Düşük kalitedeki hammadde kullanımına olanak sağlaması avantaj gibi gözükse de fırın yatağının sürekli yenilenmesini gerektirmektedir.

Genel olarak açık fırınlar düşük termal ve metalurjik verime sahiptirler. Fırın yatağı ve yan duvarlar boyunca düzensiz gaz akışı nedeni ile yetersiz ısı transferi ve ısı kayıpları verimi olumsuz etkilemektedir. Bunun yanı sıra ince taneli hammadde ilavesi yapıldığında redüklenmemeye bağlı olarak krom curufta kalır ve krom kayıpları meydana gelir.

Fırın yatak ve elektrot ekipmanlarına kolay ulaşılabilirlik, fırın yatağının görünebilirliği ve düşük yatırım maliyeti gerektirmesi avantajları arasındadır [43].

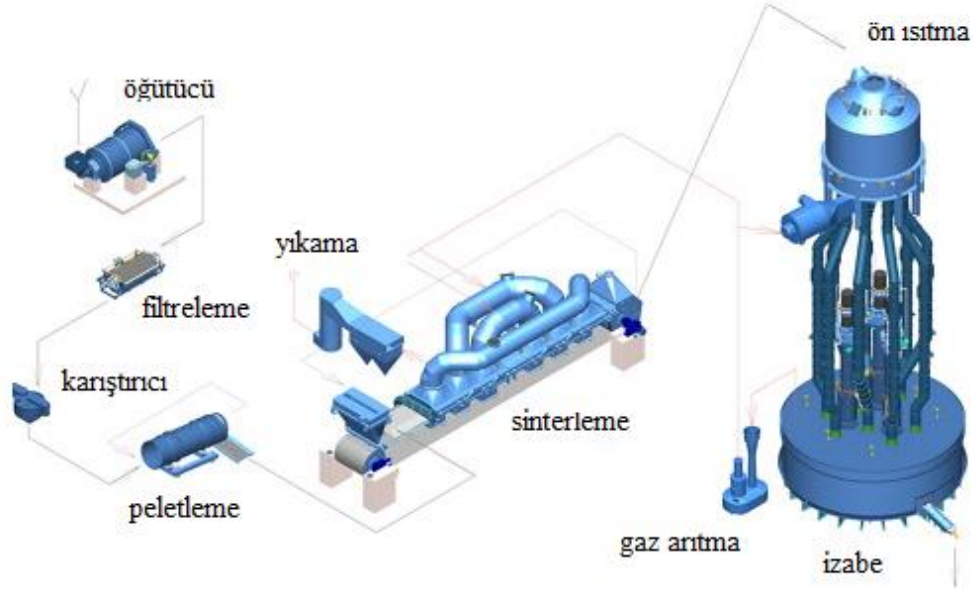


Şekil 2.7 : Açık daldırmalı ark fırın prosesi akış diyagramı.

Kapalı daldırmalı alternatif akım ark fırını

Bu fırın tipinde hava girmesini ve yanmayı önleyen hava geçirmez çatı mevcuttur. Gaz akışını sağlayabilmek için gözenekli fırın yatağı oluşturulması ve hammaddenin yüksek kalitede olması önemlidir. Topak halinde cevher beslenmesi ve kok formu kapalı fırın çalışmasında gerekli parametrelerdir. Bu sebeple aglomere edilmiş ya da topaklı hammadde kullanılır. Düşük sermaye gerektirmesi, metalurjik ve elektrik verimliliği avantajları arasındadır.

Outotec prosesi cevher aglomerasyonu, atık ısı kullanımı, gerekli fırın boyutunu ve kapalı alternatif akım ark fırınının birbirine başarılı bir şekilde entegre edildiği procestir. Bu teknolojiyi en iyi şekilde Tornio'daki Outokumpu ferrokrom tesisi temsil etmektedir. Aşağıdaki proses akış diyagramı 2011 yılında Outotec 'ten sağlanmıştır [43].



Şekil 2.8 : Outotec ferrokrom prosesi akış diyagramı.

Outotec prosesinde sinterlenmiş hammadde fırının yukarısında bulunan baca gazından beslenir. Fırın gazı 2 adet ventüri yıkayıcılar yardımıyla temizlenir ve böylece ön ısıtma ve sinterleme için kullanılan CO gazının büyük kısmı değerlendirilir. Krom peletleri ve topaklanmış cevher, redükleyici olarak kok curuflaştırıcı olarak kuvarsit izabe fırınına beslenir. Kapalı fırın olması sebebi ile besleme harmanının ön ısıtma öncesi kontrolünün yapılması ve güvenilirliği çok önemlidir. Tutuşma ya da gaz sızıntısı olmaması için fırın kapağı kapatılır ve CO fanı yardımıyla fırın içi basınç kontrol altında tutulur.

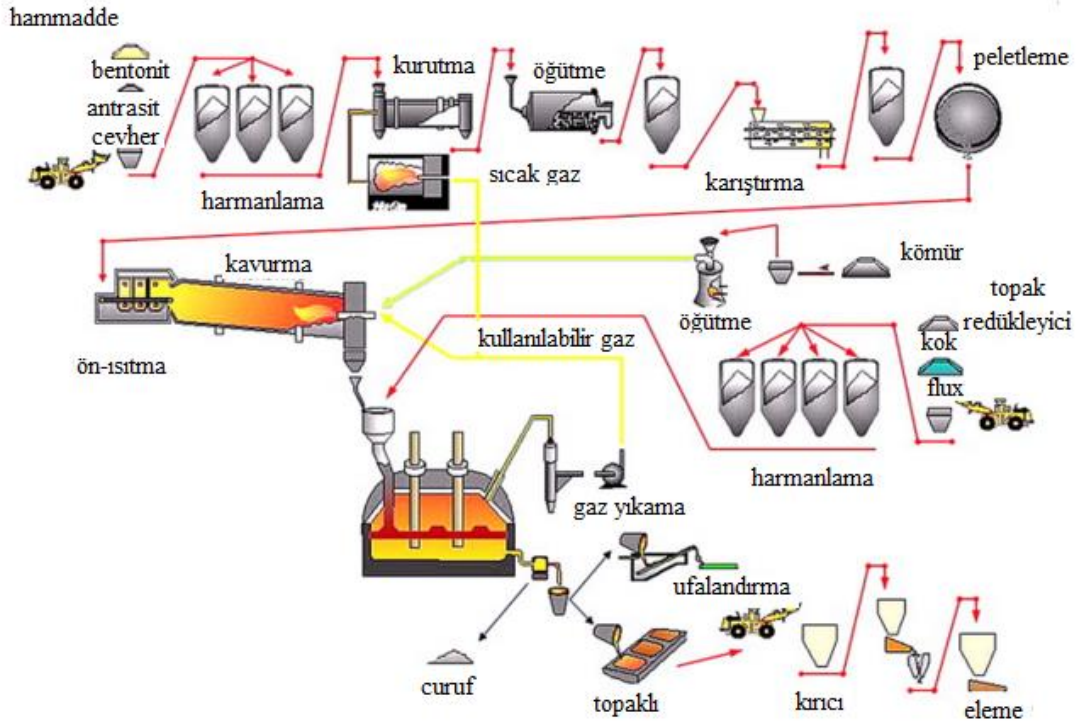
Ergitme fırınındaki enerji tüketimi hammadde kalitesine bağlıdır. Sinterlenmiş hammadde yüksek krom kazanımı, düşük enerji tüketimi sağlamaktadır. Yüksek operasyonel verimlilik elde edebilmek için topaklanmış cevher kullanımı önemli bir parametredir.

Önindirgeme ve daldırmalı alternatif akım ark fırını

Ferrokrom üretimi konusunda laboratuvar ve pilot ölçekli birçok çalışma yapılmıştır. Prof. Gasik (Sr.) 1970'li yıllarda Ukrayna'da yüksek fırın üzerine çalışmıştır. 1960'lı yıllarda Outokumpu selektif demir indirgeme uygulamasını geliştirmiştir. Kawasaki, metan ve sıcak reaksiyon gazlarını kullanarak, akışkan yataklı bir reaktör içinde kromit cevheri önindirgemesini gerçekleştirmiştir. Outokumpu 1970 yılında döner fırın kullanarak aglomerasyon ve önindirgeme gerçekleştirmiştir. 1980 yılında Krupp

Industrietechnik döner fırında aglomere edilmemiş kromitin ön indirgenmesini sağlamıştır. En başarılı kromit ön indirgeme prosesi (SRC- Solid Reduction with Carbon) Showa Danko tarafından gerçekleştirilmiştir. Xstrata Premus prosesi Showa Denko tarafından patentli SRC prosesinin modifiye edilmiş şeklidir. Şekilde gösterilen akış diyagramı 2011 yılında Xstrata Alloys tarafından sağlanmıştır.

Premus prosesinin kurulumunun gerektirdiği sermaye geleneksel süreçlere göre daha yüksek olmasına rağmen alایشim üretim maliyetinin düşük olduğu belirtilmektedir. Yüksek krom kazanımı, düşük enerji tüketimi, düşük kok tüketimi, düşük silisyumlu ürün elde edilmesi ve % 100 krom cevheri aglomerasyonu sağlaması avantajları arasındadır [43].



Şekil 2.9 : Premus ferrokrom prosesi akış diyagramı.

Açık doğru akım ark fırını

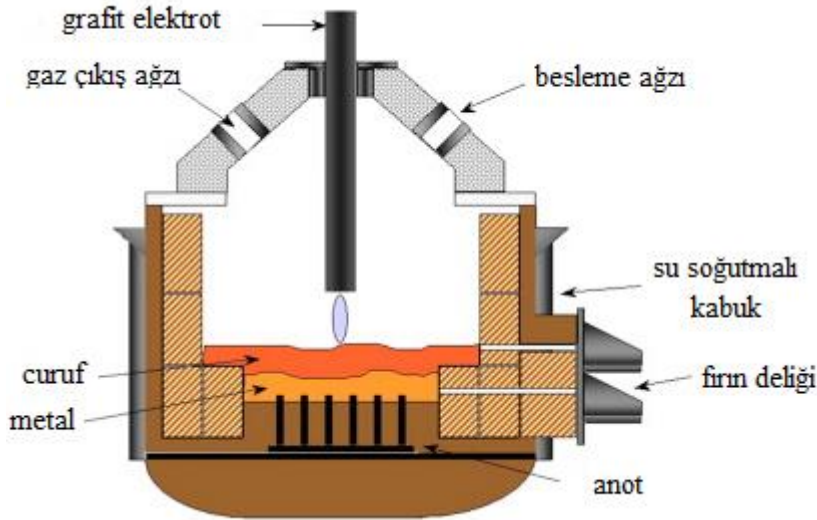
Doğru akım ark ocaklarında yüksek karbonlu ferrokrom üretimi için birçok çalışma olmasına rağmen Randburg, Güney Afrika Mineral Teknoloji Konseyi (MINTEK) tarafından ticari boyuta taşınmıştır.

1970'li yıllarda, İsveç'te ASEA tarafından yüksek güç tristör doğrultucular geliştirilmiştir ve çelik üretiminde kullanılmak üzere alternatif akımlı açık ark fırınlarını doğru akıma dönüştürmek için çalışmalar yapılmıştır. Grafit katot

elektrotun curuf/ metal banyosu üzerine ark yaptığını belirledikten sonra ince yapılı demir cevherini ergetmek için elektrik iletkenliği olan bir ocak ve içi boş bir grafit elektrot tasarlamışlardır.

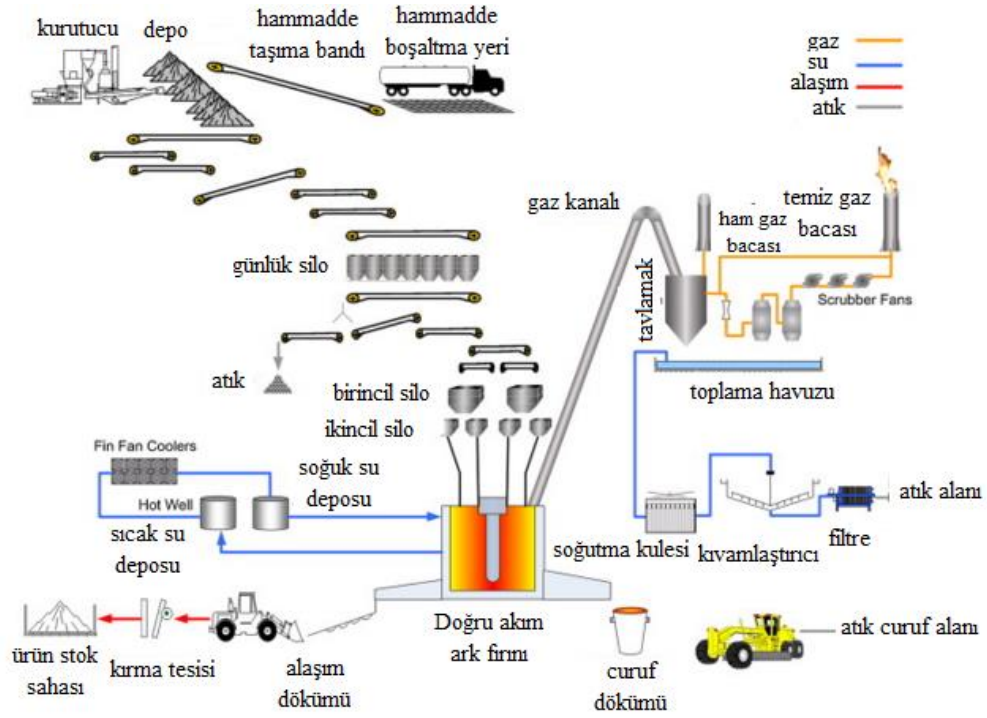
Doğru akım ark fırınlarının doğasında açık banyo olması sebebi ile güç ve besleme kontrolü çok önemlidir. Grafit elektrot bölümleri devre dışında birleşmesi fırının kullanılabilirliğini olumsuz etkilemektedir. Yüksek serbest sıcaklık ve erimiş maddelerle refrakter astarın doğrudan teması sebebi soğutucu ayarlarının iyi yapılması gerekmektedir. Bakır soğutma elemanları astarın alt kısmına yüklenir.

İnce cevher kullanımı, düşük alt değerli indirgeyici kullanımı, yüksek krom kazanımı, basitleştirilmiş fırın kontrolü doğru akım ark fırınlarının avantajlarıdır [43].



Şekil 2.10 : Doğru akım eritme fırını şematik gösterimi.

Tipik bir doğru akım fırını güç kaynağının önemli özellikleri, dengeli üç fazlı yükünün olması, yüksek güç kullanımı, fırına sabit güç girişi, azaltılmış yükte çalışabilme yeteneği, sabit- kararlı ark olarak sıralanabilir. Şekil 2.11 de doğru akım eritme tesisi iş akış diyagramı gösterilmiştir [43].



Şekil 2.11 : Doğru akım ergitme tesisi proses akış diyagramı.

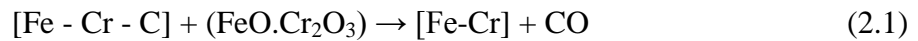
Çizelge 2.3 : Fırın tiplerine göre metalurjik verim ve enerji tüketim değerlerinin karşılaştırılması.

Fırın tipi	Metalurjik verim (% Cr kazanımı)	Spesifik enerji tüketimi (kWh/t)
Açık AC fırını (hammadde elenmemiş)	70-75	4300
Kapalı AC fırını (peletlenmiş ve ön ısıtmalı besleme)	83-88	3200
Önindirgenmiş - kapalı AC fırını	88-92	2400*
Kapalı DC Ark fırını	88-92	4200

*Sadece fırında kullanılan enerji, önindrgeme için kullanılan yakıt enerjisi dahil değil

2.2.2.2 Orta karbonlu üretimi

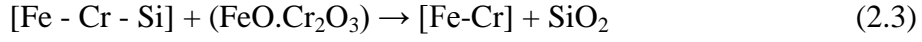
Düşük ve orta karbonlu ferrokrom çeşitli yollarla üretilebilir. Bunlardan bazılarında hammadde olarak yüksek karbonlu ferrokrom kullanılır ve karbon oksidasyon yoluyla ya da kromit ilavesi ile uzaklaştırılmaktadır [73].



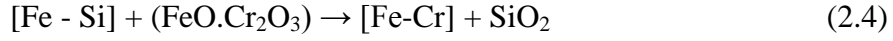
Ya da oksijen gazıyla (dönüştürme)



Düşük karbonlu ferrokrom, kromitin ferrosilikokrom eriyiği kullanılarak oksidasyonu ile de üretilebilmektedir.



Bunun yanı sıra kromitin FeSi ile redüksiyonu aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir.



Orta karbonlu ferrokrom üretimi için iki metot kullanılır. Bu metotlar açık ark elektrik fırını ve bessemer konvertörüdür. % 1,5-2 C içeriğine sahip ferrokrom üretmek için, açık ark tipi elektrik fırınına, erimiş yüksek karbonlu ferrokrom, kireç, silika, fluspat (CaF_2) ve cevher homojen olarak karıştırılmış şekilde beslenir. Bessemer konvertöründe oksijen üfleme yoluyla yüksek karbonlu ferrokrom, ferrosilikokrom ve krom cevheri kullanılarak orta karbonlu ferrokrom üretilir. Elektrik ark fırınında gerçekleştirilen proseste yüksek karbonlu ferrokrom üretimi için harcanan enerjiden daha fazla enerji tüketimi olur. Elektrik ark fırınında harcanan enerji 8000 – 9000 kWh/t iken bessemer konvertöründe harcanan enerji 5000-6000 kWh/t değerindedir [41].

2.2.2.3 Ferrosilikokrom üretimi

Ferrosilikokrom sadece düşük karbonlu ferrokrom üretimi için redüktant olarak kullanılmak amacıyla üretilmemektedir. Aynı zamanda çelik endüstrisinde deoksitleyici ajan olarak kullanılmaktadır. Ferrosilikokrom üretimi için gerekli enerji ise yaklaşık 6500- 7500 kWh/t olarak belirtilmiştir [41].

Ferrosilikokrom, bir krom-silisyum-demir alaşımıdır ve karbon içeriği silisyumun miktarına bağlıdır. Ferrosilikokrom, endüstriyel çapta doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki yöntem ile üretilmektedir [42].

Doğrudan yöntemde, krom cevheri, kuvarz ve redükleyici madde elektrik şaft fırınında reaksiyona sokularak doğrudan ferrosilikokrom elde edilmektedir.

Dolaylı yöntemde ise önce ferrokrom üretilmekte, sonra kuvars ve döküm ferrokrom ile birlikte elektrik şaft fırınında ergitilerek ferrosilikokrom elde edilmektedir.

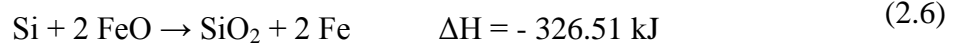
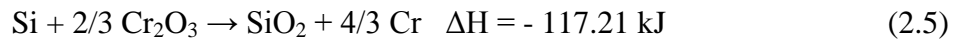
2.2.2.4 Düşük karbonlu ferrokrom üretimi

Düşük karbonlu ferrokrom aynı zamanda alüminatermik redüksiyon ile de üretilebilmektedir. Bu yöntemlerde Al_2O_3 , SiO_2 gibi redüksiyon ürünleri curufta zor çözünür, krom oksidin aktifliğini azaltır ve meydana gelecek redüksiyonları zorlaştırır. Dengeyi sağlamak için artan curuf asitliği sebebi ile kireç ilavesi yapılır [73].

Alüminyum redükleme prosesi ekzotermik oluşu sebebi ile dışarıdan enerji verilmeksizin reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmesini sağlayabilir. Ancak uygulamalarda alüminyum tozu tüketimini azaltmak için ısıtma işlemi uygulanır [73].

Silisyum ile redükleme özellikle elektrik fırınında gerçekleştirilir. Bir diğer yöntemi ise ferrosilikokrom önce ergitilir ve kromit ile potada karıştırılır. Kireç (CaO) varlığında silisyum ile redükleme metal eriyiğindeki silisyum miktarını azaltır (ferrosilikokrom oluşumu başlar) ve metaldeki krom oranında artışa sebep olur [73].

Düşük karbonlu ferrokrom üretiminde krom cevheri, ferrosilikokromdaki silisyum tarafından aşağıdaki reaksiyonlarda gösterildiği şekilde redüklenmektedir.



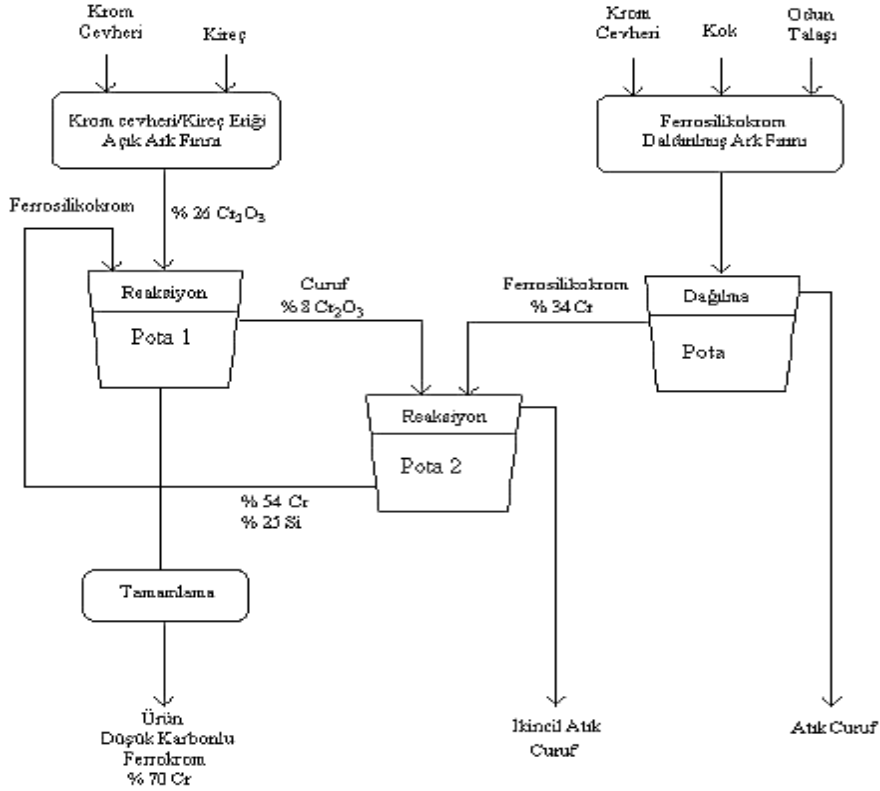
Reaksiyonlar ekzotermik olduğundan daha düşük sıcaklıklarda daha uygun bir şekilde gelişecekler, buna karşın reaksiyon hızları oldukça azalacaktır, çünkü rafine ferrokrom yüksek sıcaklıkta ergimektedir. Düşük karbonlu ferrokrom üretimi için kullanılan silisyum redüksiyonunu kapsayan ekzotermik proses Şekil.2.12 'de gösterilmiştir [46].

Perrin Prosesi ile düşük karbonlu ferrokrom üretimi:

Önce krom cevheri ve kireç, bir krom cevheri/kireç eriyiği üretmek için bir fırında ergitilir. Bir reaksiyon potasına dökülür. Sonra miktarı daha önceden bilinen erimiş ferrosilikokrom başka bir reaksiyon potasında üretilir. Potada, hızlı bir sıcaklık üretilmesiyle meydana gelen reaksiyon sonucunda, kromun oksit formundan kromun redüksiyonu düşük karbonlu ferrokrom ve bir kalsiyum silikat curufu oluşturur. Ferrokrom ürünü sonra soğutulur, işlem tamamlanır ve paketlenir. Birinci potadaki curuf hala kazanılabilir çünkü krom oksit içermektedir. Bu curuf daldırılmış ark

fırınında ergimiş ferrosilikokrom, ikinci potada reaksiyona tabi tutulur. İkinci potadaki ekzotermik reaksiyon sonucu üretilen ferrosilikokrom, sonraki üretim çevrimi esnasında birinci potaya ilave edilir geleneksel ısıtmadan çok daha homojen olur [46].

Düşük karbonlu ferrokrom üretimi için 8200 kWh/t enerji gereksinimi söz konusudur. Krom kazanımı ise % 90-92 arasında değişmektedir [41].

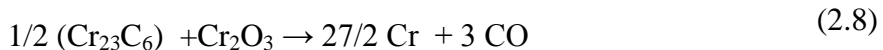


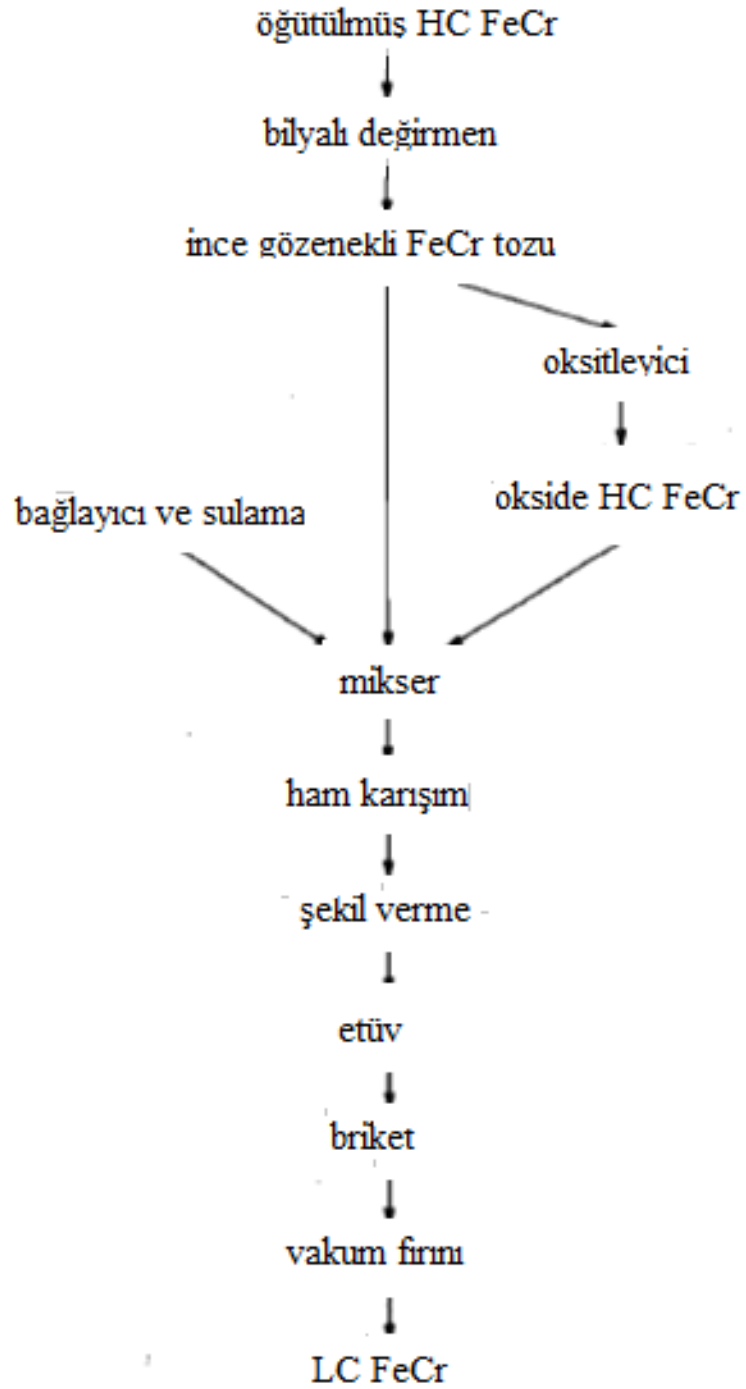
Şekil 2.12 : Perrin prosesi ile düşük karbonlu ferrokrom üretimi akış şeması.

Simplex prosesi ile düşük karbonlu ferrokrom üretimi:

Simplex prosesi 1943-1953 yılları arasında Union Carbide firması tarafından geliştirilmiştir. İnce taneli yüksek karbonlu ferrokrom katı halde oksitlenmiş ferrokrom ile dekarbürizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Marietta, Ohio'daki tesis 1953 yılında bu prosesle üretime başlamıştır.

Decarbürizasyon işlemi yapılması için gerekli C/O stokiyometrik oranı aşağıdaki reaksiyonlara göre hesaplanır [41]:





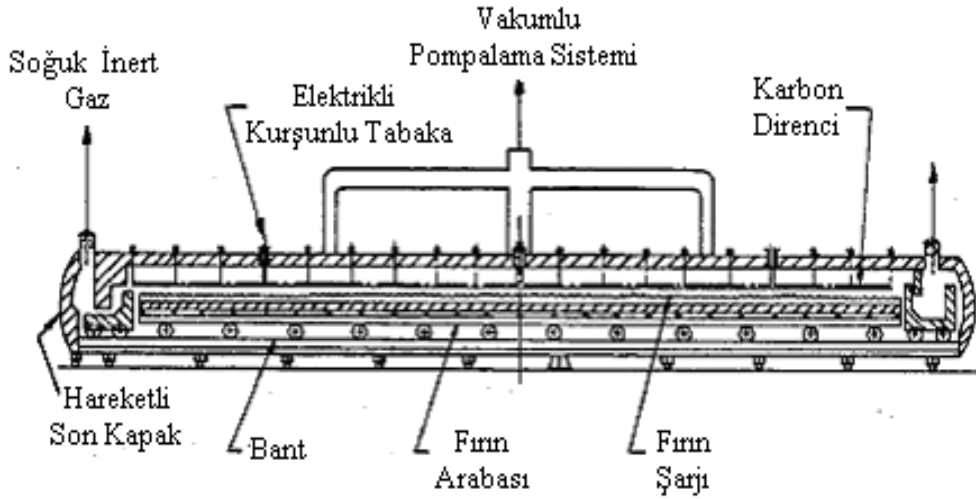
Şekil 2.13 : Simplex prosesi ile düşük karbonlu ferrokrom üretimi akış şeması.

2.2.2.5 Çok düşük karbonlu ferrokrom üretimi

Çok düşük karbonlu ferrokrom üretimi, manyezit astarlı elektrik şaft fırınında, krom cevheri, ferrosilikokrom ve kirecin (CaO) reaksiyona girmesi ile elde edilmektedir. Şarj maddelerinin tamamen kurutulması gerekmektedir, çünkü şarjda bulunabilecek nem silisyumu oksitlemekte, krom verimini azaltmakta ve elektrik tüketimini arttırmaktadır. Karbonsuz ferrokrom üretiminin diğer bir yöntemi, yüksek kromlu

curuf oksitlerinin ferrosilikokromda bulunan silisyum tarafından redüklenmesidir. Bu durumda cevher ve kireç bir fırında ergitilirken ferrosilikokromda ayrı bir fırında ergitilmekte ve her iki ergiyük bir pota içinde karıştırılarak demir ve krom oksitler ferrosilikokromdaki silisyum ile redüklenmektedir.

Çok düşük karbonlu ferrokrom üretiminde vakum fırınları kullanılır. Fırın Şekil.2.14’de gösterilmiştir. Fırına yüksek karbonlu ferrokrom şarj edilir ve alaşımın ergime noktasının yakınında bir sıcaklığına kadar ısıtılır [42].



Şekil 2.14 : Düşük karbonlu ferrokrom üretimi için elektrik ark fırını.

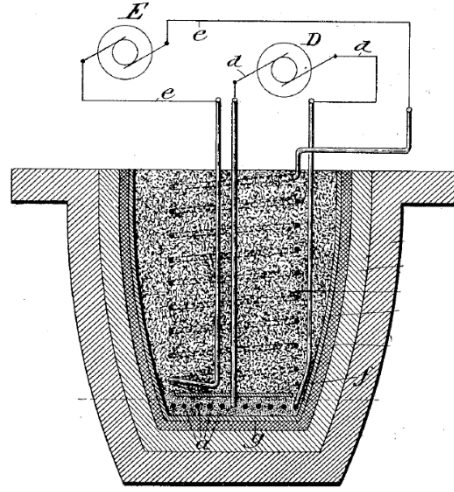
3. KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ (SHS) YÖNTEMİ

Sovyetler Birliği döneminde keşfedilen kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi, metal, alaşım, ileri teknoloji seramikleri ve intermetalik malzemelerin üretiminde kullanılan basit ve düşük maliyetli bir yöntemdir [47].

Yöntemin işleyişi, tetikleme ile aşırı ekzotermik reaksiyonun kendiliğinden başlaması ve bir dalga şeklinde reaksiyon karışımı üzerinde kendiliğinden ilerlemesi şeklindedir. Reaksiyonun kendiliğinden ilerleyebilmesi için reaksiyonun kısmen yüksek aktivasyon enerjisi olmalı ve aşırı yüksek ısı üretmelidir [48]. SHS prosesi geleneksel üretim yöntemlerinden ayırt edilebilecek birçok özellik ile karakterize edilmektedir. Avantajları; harici bir ısı kaynağı kullanmadan 800–4500 °C arasındaki sıcaklıklarda malzemelerin üretilmesine olanak tanıyan yüksek ısı, yüksek reaksiyon hızı (0,15 m/s), çıkılan yüksek sıcaklıklar nedeni ile kaynama sıcaklığı düşük olan safsızlıkların buharlaştırdığı için daha saf olması, basit ekzotermik reaksiyon sayesinde pahalı yatırım ve ekipmanlara ihtiyaç kalmaması olarak sayılabilmektedir [5, 55].

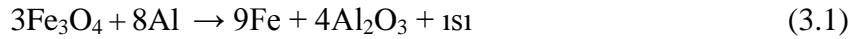
3.1 SHS Tarihçesi

Metalotermik reaksiyonun keşfi 1865 yılında Beketov ve 1895 yılında Goldschmidt tarafından gerçekleştirilmiş olsa da katı alevin keşfi ve SHS oluşumu Merzhanov ve arkadaşları tarafından 1967 yılında gerçekleştirilmiştir [74]. Oksitlerin alüminyum ile redüklenmesi sonucu metal üretilebileceği teorik olarak bilinmesine rağmen, reaksiyonun tam olarak kontrolünün sağlanamamasından dolayı bu şekilde metal üretimi yapılamamıştır. Bu konuda ilk başarılı çalışma 1902 yılında Frederik C. WEBER tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada metal oksitler ile alüminyum teller bir potaya alınmış ve şarjın neminin alınması sonucunda, yeterli ısı uygulandığında reaksiyonun başarı ile gerçekleştiği tespit edilmiştir [49].



Şekil 3.1 : Frederic C. WEBER'in metal oksiti ile Al ile redüklemesi.

Metalotermik proses ile metaloksitin indirgenip metal oluşumunun sağlandığı ilk çalışma Clarence F. Hislrey, Brooklyn ve Jean A. Lamoureux tarafından 1959 yılında yapılmıştır. Bu çalışmada reaksiyonun başlayıp devam edebileceği şartlarda bir pota dizayn edilerek, sonuçta metal ile curufun ayrılması hedeflenmiştir. Metal oksit-redükleyici karışımı bir ön ısıtmaya tabi tutulmuş, sonrasında karışıma ısı verilerek ekzotermik reaksiyon tetiklenmiştir. Şarjdaki aktif bileşen daha az aktif olan ile yer değiştirmiştir. Çalışmada Fe_3O_4 , Al ile redüklenmiş ve reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşmiştir [50].



Bu reaksiyonda daha aktif olan alüminyum, oksijenle birleştirilerek demir-oksitten demir elde edilmiştir. Reaksiyon sonucunda metal ile curuf birbirinden ayrılmıştır. Reaksiyon yaklaşık olarak 20 saniyede gerçekleşmiş ve $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa ulaşıldığı belirlenmiştir [50].

Yoğun fazlarda homojen termal patlama ve ateşleme süreçleri üzerine hem teorik hem de deneysel olarak gerçekleştirilen ilk çalışma 1967 yılında A.G. Merzhanov ve Sovyet Bilimler Akademisine bağlı Kimyasal Fizik Enstitüsündeki çalışma grubu tarafından yayınlanmıştır [51].

Ateşleme metoduyla yapılan ilk çalışmalardan bir diğerinde ise periyodik tablonun 4.,5. ve 6. grubunda yer alan metallerin karbür, borür gibi çeşitli inorganik bileşiklerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Ti, Zr, Hf gibi metallerden en az biri N_2 , C,

B, Si, O₂, P, S, F veya Cl₂ gibi metal harici bir bileşenle karıştırılmış, yanma sürecinin başlaması için yeterli bir sıcaklığın üretilmesi ateşleme yoluyla sağlanmış ve başlangıç karışımı üzerinde oluşturulan bu ısı dalgasının ilerlemesi ile koruyucu bir atmosfer altında refrakter inorganik bileşiklerin üretimi tamamlanmıştır [52].

Yanma sentezi (combustion synthesis) yöntemiyle intermetalik bileşiklerin üretilmesi ise 1970'li yıllara dayanmaktadır [53].

3.2 SHS Sentezi

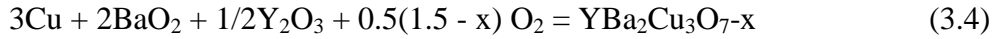
SHS tekniğinin mekanizmasının anlaşılmasına yönelik birçok deneysel çalışma gerçekleştirilmiş olup deneysel metotlar ve teorik tanımlamalar geliştirilmiştir.

SHS sentezinin en temel reaksiyonları aşağıda sıralanmıştır [5].

Elementlerden sentezleme:



Karışık oksitlerle metal oksidasyonu:



Bileşiklerden sentez:



Bozulma ürünleriyle elementlerin reaksiyonu:



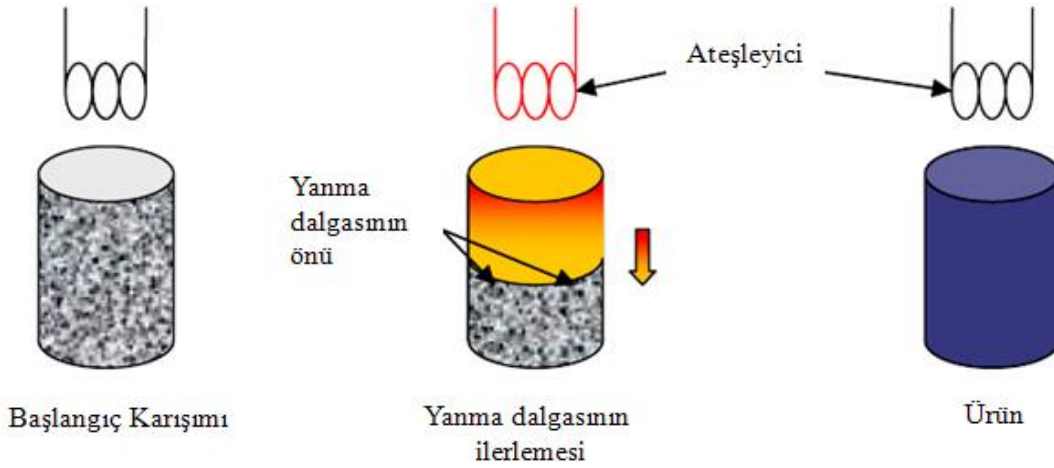
Termal bozulma:



SHS yönteminde, başlangıç karışımına az fakat karışımı tutuşma sıcaklığına ulaştıracak ilk ısı verildikten sonra, reaksiyon dışarıdan bir enerjiye ihtiyaç duymaksızın kendiliğinden ilerlemektedir. Her tabakada açığa çıkan ısı, reaksiyona girmemiş bir sonraki karışım tabakasına geçmekte ve bölgenin tutuşması için ilk ısıyı oluşturup sıcaklığı yükseltmektedir. Proses Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilmiştir. SHS reaksiyonun ön cephesi yanma ürünlerini arkasında bırakırken reaksiyona

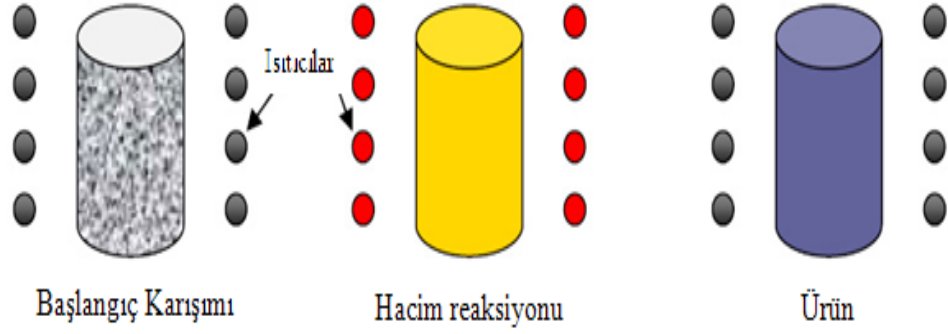
girmemiş karışıma doğru ilerlemekte ve ısıdan etkilenmiş bölge ile reaksiyon bölgesini ayırmaktadır. Uygulama esnasında üretilen yüksek miktardaki ısı enerjisi, doğrudan reaksiyon hızını etkilemekte; artan hız ile oldukça ekonomik ve yüksek verimli bir üretim olanağı sağlamaktadır [54, 55].

SHS yönteminde ateşleyici olarak birçok değişik teknik reaksiyonu başlatmak için kullanılmaktadır. Genellikle elektrik verilmesiyle reaksiyonu başlatabilmek için gerekli sıcaklığa ulaşabilen W tel tozların içerisine batırılarak kullanılmaktadır. Eğer gerekli ise çeşitli bileşiklerden oluşan tozlar başlangıç karışımına ilave edilmektedir. Laser veya mikro dalga da SHS reaksiyonunu başlatmak için kullanılmaktadır. Laser kullanılarak çok yüksek ısı akış yoğunluğunu sağlamak mümkündür. Ayrıca SHS reaksiyonunun sürekliliğini sağlamak için başlangıç karışımını ısıtarak reaksiyon gerçekleştirilebilmektedir [86].



Şekil 3.2 : Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık yönteminin şematik gösterimi.

SHS yöntemine benzer başka bir yanma prosesi ise, Termal Patlatma adı verilen bir yöntemdir. Bu yöntemde numune bir fırına yerleştirilir ve numune reaksiyonun başlayacağı tutuşma sıcaklığına kadar ısıtılır (Şekil 3.3). Bu yöntemde amaçlanan, bütün numune hacminin aynı anda reaksiyona girmesini sağlamaktır. Bu uygulamanın Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık yönteminden temel farkı, reaksiyonun bütün hacimde eş zamanlı gerçekleşmesine karşın SHS yönteminde kademe kademe bir ilerlemenin söz konusu olmasıdır [56].



Şekil 3.3 : Eşzamanlı yanma biçimin şematik gösterimi.

SHS reaksiyonlarında yanma sıcaklığı, reaksiyona girenler ile ürünler arasındaki entalpi değişimi ile ilgilidir.

Söz konusu önemli sıcaklıklar [56]:

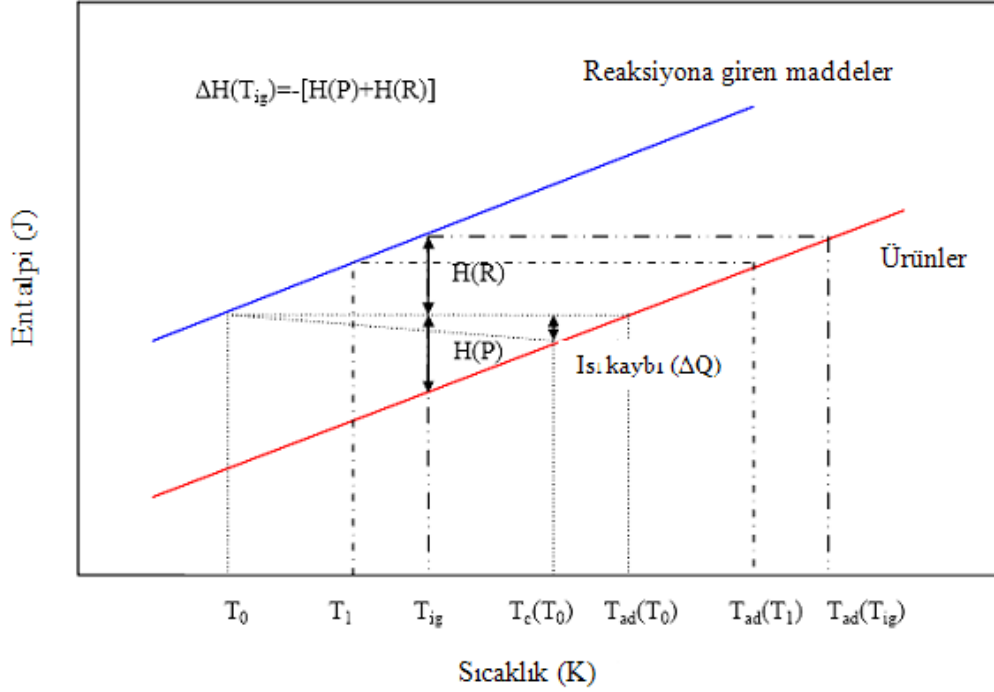
Başlangıç sıcaklığı (T_0): Reaksiyon öncesinde başlangıç tozunun sıcaklığıdır.

Tutuşma sıcaklığı (T_{ig}): Reaksiyonun kinetik karakteristiklerine bağlı olarak değişen spesifik başlama sıcaklığıdır.

Adiyabatik sıcaklık (T_{ad}): Adiyabatik şartlar altında çıkılabilen en yüksek sıcaklıktır. Bu değer, ekzotermik durum ve başlangıç sıcaklığı ile alakalıdır.

Gerçek yanma sıcaklığı (T_c): Adiyabatik olmayan koşullar altındaki çıkılabilen en yüksek sıcaklıktır. Reaksiyon cephesinde meydana gelen ısı kaybı ile alakalı olduğundan kinetik olarak kontrol edilebilmektedir.

SHS deneyleri sırasında T_0 , T_{ig} ve T_c sıcaklıkları ise ampirik olarak ölçülmektedir. T_{ad} sıcaklığı ise başlangıç sıcaklığından yararlanılarak termodinamik olarak hesaplanabilmektedir. SHS reaksiyonlarının gerçekleşmesi için T_{ad} değeri ≥ 1527 °C olmalıdır [54]. Proses sırasındaki reaksiyona girenler ile ürünlerin sıcaklıkları ve entalpileri arasındaki ilişki Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4 : SHS reaksiyonunda faz dönüşümü içermeyen durumda, reaktanlar ve ürünler için entalpi-sıcaklık değişiminin şematik gösterimi.

Tüm koşullar sağlandığında reaksiyon, adiyabatik koşullarda kendiliğinden ilerleyen biçimde gerçekleşiyorsa reaksiyona giren maddelerin T_0 sıcaklığını, T_{ig} sıcaklığına arttırmak için gerekli olan ısının formülasyonu şu şekildedir [56]:

$$H(R) = \int_{T_0}^{T_{ig}} \sum n_i C_p(R_i) dT + \sum_{T_0-T_{ig}} n_i L(R_i), \quad (3.8)$$

$C_p(R_i)$ ısı kapasitesi

$L(R_i)$ faz değişiminin gizli ısı

T_{ig} sıcaklığından T_{ad} sıcaklığına çıkmak için ürünlerin ihtiyacı olan ısı miktarı ise şu formülle ifade edilmektedir:

$$H(P) = \int_{T_{ig}}^{T_{ad}(T_0)} \sum n_j C_p(P_j) dT + \sum_{T_{ig}-T_{ad}(T_0)} n_j L(P_j), \quad (3.9)$$

$C_p(P_j)$ ürünlerin ısı kapasitesi

$L(P_j)$ ürünlerin gizli ısı

Tutuşma sıcaklığında başlayan reaksiyonun bu şartlar altındaki ısısı $\Delta H(Tig)$ sembolüyle ifade edilmektedir. Enerji kaynağından belirli bir uzaklıkta, reaksiyona giren karışımda kararlı yanma durumuna ulaşılır. Reaksiyonun ısısı $\Delta H(Tig)$, karışım içerisindeki diğer tabakaların sıcaklığını To 'dan Tig sıcaklığına çıkarmak için kullanılır. Isı kaynağının etkisi sadece reaksiyona giren katmanlardır, reaksiyona girmeyen katmanlara etkisi yoktur. Bu sebeple bu bölgede reaksiyon ısısı ve reaksiyona girenler ile ürünlerin entalpisi şu bağıntıyla gösterilmektedir [56].

$$\Delta H(T_{ig}) = H(P) + H(R) . \quad (3.10)$$

To sıcaklığından Tig sıcaklığına doğru olan artış $H(R)$ sıfıra doğru yaklaşırken azalmaktadır. Şekil 3.4'te görüldüğü üzere tüm $\Delta H(Tig)$ değerleri adiyabatik koşulların bir sonucu olarak ürünler tarafından kullanılabilir. Şekil 3.4'te de ifade edildiği gibi ön ısıtma daha yüksek sıcaklıklarda yapılırsa adiyabatik sıcaklıkta teorik olarak aynı oranda artacaktır. Bu artış ise adiyabatik sıcaklığın gerekli seviyeye gelmesi gerekliliğinin SHS için önemini ampirik olarak kanıtlar niteliktedir. Ancak genellikle reaksiyon adiyabatik olmayan koşullarda gerçekleştiğinden, reaksiyon esnasında üretilen ısı yalnızca reaksiyona girmeyen bölgeye [(Tig) sıcaklığı altında olan] doğru dağılmakta, aynı zamanda ısı kaybı olarak çevreye yayılmaktadır [56].

SHS reaksiyonunda elde edilen ısı dalgasının ilerleme hızı ve kararlılığı ile en yüksek yanma sıcaklığı, sistemin termokimyasal özelliklerine bağlı olmakla beraber, ısı üretimi ve reaksiyon cephesinden kaynaklanan ısı kaybına da bağlıdır. Reaksiyon sırasında açığa çıkan ısının azalması veya ısı kaybının artması, kararsızlığa sebep olmakta ve ilerleyen ısı dalgasının yavaşlaması hatta tamamen durmasına neden olmaktadır [56].

3.3 SHS Kinetiği

SHS kinetiği çok sayıda süreç parametresinden etkilenir [57]. Deneysel ve teorik SHS araştırmaları, zaman, termokimyasal hesaplamalar ve bunların karakterizasyonu konularını kapsar [58, 59].

Termodinamik hesaplamalar öncelikle yanma esnasındaki gaz sisteminin denge koşullarının homojen ve termal olarak aynı olmasına dayanır. Bu sistemler

termodinamiğin eşitlik yaklaşımlarını kullanılabilir kılarlar [60]. Bilgisayar destekli hesaplamalar jet motorları hesaplamalarında başarıyla kullanılmışlardır [61, 62].

Bununla birlikte hem gaz içeren, hem de gaz içermeyen termokimyasal karışımlar için paralel hesaplamalar yapılabilmektedir. Kapsamlı bir hesaplama yapabilmek için bütün veriler ulaşılabilir olmadığından, başlangıç olarak adyabatik sıcaklık belirlenir ve sistemin yanma sonrası olası ürünleri buna göre tahmin edilir. Sıcaklığın hesaplanması ısı kapasitesine, yoğunlaşan bileşenlere bağlı olarak yapılır [63, 64].

Bu konuda yeni yaklaşımlar ise kompleks birçok faz sisteminin termokimyasal analizlerinin yapılmasını öngörmektedir [65]. Bu teknikte sadece adyabatik sıcaklığın hesaplanmasına başvurulmaz aynı zamanda yanma ürünlerinin denge konsantrasyonlarına da bakılır. Sistem içinde bulunan ve diğer bir fazla etkileşime geçebilecek konumda olarak farz edilen faz, heterojen sistemlerde termokimyasal ve yanma hesaplamaları için geniş ufuklar açar. Bu ışıktaki yapılan son yirmi yıldaki termokimyasal hesaplamalar SHS sistemlerinin temel teorisini oluşturmuş ve modern SHS uygulamalarının yapılmasına yardımcı olmuştur. Pek çok çalışma Mamyan ve arkadaşlarının çoklu bileşen SHS sistemleri araştırmalarıyla bağlantılıdır.

Elde edilen bilgiler üçlü kompozisyon diyagramlarında adyabatik sıcaklıklar eklenerek gösterilmiştir [66, 67]. Bu diyagramlar optimizasyon ve istenilen ürünün sağlanması için gerekli olan proses parametrelerinin belirlenmesi için kullanılabilir olmuştur.

Termokimyasal analiz ve yanma sentezi, diğer birçok araştırmacı tarafından incelenmiş, Mamyan ve arkadaşlarıyla tutarlı sonuçlar elde edilmiştir [68, 69].

Sonuç olarak, dengede olmayan sistemler göz önüne alındığında, her biri özelinde termodinamik denklik prensipleri uygulanabilir. Biçimsel olarak sistem içinde bulunan ve diğer bir fazla etkileşime geçebilecek konumda olarak farz edilen faz koşullarında bu prensipler uygulanabilir, böylece boyutsal uyumsuzluktan doğan bu durum ısı kütle aktarımıyla ilgili hesaplamaların yapılabilmesi için elverişli termokimyasal koşullar ortaya çıkarır [70, 71].

3.4 SHS Teknolojileri

Günümüze kadar 30'dan fazla SHS tekniği geliştirilmiştir. Her bir SHS tekniğinde aşağıdaki özellikler farklılık göstermektedir [78]:

- Başlangıç malzemelerinin bileşimi ve yapısı,
- Yanma koşulları,
- Gaz içermeyen ortamın bileşimi ve basıncı,
- Dış etkinin türü ve yoğunluğu,
- Sonuç ürün morfolojisi ve şekli

Bu teknikler 6 ana teknoloji türü olarak indirgenmiş ve Çizelge.3.1’de verilmiştir [78].

Çizelge 3.1 : SHS teknoloji türleri.

Teknoloji Türü	Temel Fikir	Son Ürün
Toz Teknolojisi	Kapalı bir reaktör veya açık havada başlangıç karışımının tutuşturulması	Şekilsiz kek ve tozlar
Sinterleme	Şekil ve boyutların korunduğu şekillendirilmiş başlangıç karışımının tutuşturulması	Poroz ve düşük poroziteli ürünler
Şekillendirme	Başlangıç karışımının tutuşturulması ve takiben gerçekleştirilen eş-eksenli basınç, eş-dağılımlı sıkıştırma, ekstrüzyon, haddeleme ve dövme yöntemleriyle şekillendirilmesi	Kompakt boşluksuz malzemeler
Metalurji	Yüksek enerjili karışımların tutuşturulması ve yüksek sıcaklıkta ergiyen ürünlerin üretilmesi	İngot ve döküm ürünleri
Kaynak	Parçalar arasında bulunan boşluklara şarj edilen başlangıç karışımının tutuşturulması	Kaynaklanmış parçalar
Gaz Taşınımlı	Gaz taşıyıcı ortam ve malzemelerin bulunduğu başlangıç karışımlarının tutuşturulması	Kaplanmış ürünler, tozlar

Belirtilen teknolojilerin ortak karakteristik özellikleri: düşük enerji gereksinimi; basit teknolojik ekipmanlar, yüksek üretim kapasitesi; geleneksel üretim teknolojileri ile kıyaslandığında azaltılmış proses adımları; aynı işlem kademesinde farklı malzemelerin üretilmesine olanak sağlayan otomasyon sistemlerine uyumluluğu; daha ucuz hammaddeler kullanarak da aynı kalitede ürünlerin üretilebilmesi; ileri

teknoloji ve ekonomik parametrelere sahip bir çok değerli malzemelerin üretilmesi olarak sıralanabilir. Günümüzde 700'ü aşkın birçok inorganik bileşik ve malzeme SHS yöntemi ile üretilmektedir [5].

3.4.1 Toz teknolojisi

Bu teknoloji, sonuç ürünü oluşturacak başlangıç karışımlarının özel reaktörlerde inert veya redükleyici gaz altında, vakum ortamında ya da açık atmosferde yanması ilkesine dayanmaktadır. Reaktör kapasiteleri bir litreden yüz litreyi aşan boyutlarda değişmektedir.

Toz üretim prosesinde şu adımlar gerçekleşmektedir [5]:

- i. Başlangıç karışımının hazırlanması (eleme, öğütme, kurutma, karıştırma),
- ii. Başlangıç karışımı ve kullanılacak gazların reaktöre beslenmesi,
- iii. Kısa süre ile gerçekleşen termal tetiklemenin ardından sentezin başlaması,
- iv. Sonuç ürünlerin eldesi (öğütme, çözümlendirme, eleme, kurutma).

SHS sürecinin özelliğinden dolayı, elde edilen sonuç ürünler yapıları ve özellikleri nedeniyle farklılıklar göstermektedir. En yaygın toz malzeme çeşitleri; tek kristal, aglomere ve kompozitlerdir. Tek kristal SHS tozları mükemmel tek kristalden oluşmaktadır. 0,5 – 3,0 mikrometre arasında değişen tane boyutu ile sinterleme için mükemmel birer hammadde olarak görülmektedirler. Aglomere SHS tozlarının toz metalurjisi ile üretilen tozlarla herhangi bir benzeyen yapısı bulunmamaktadır. Ürünler partikülleri, farklı oluşmuş ikiz kristalleri ve porları kapsamaktadır. Tane boyutları 10-200 mikron arasında değişmektedir. Aglomere poroz olmayan SHS tozları yüksek sertlikleri ile karakterize edilmekte olup, sert yüzeylerinden dolayı öğütme halkalarında kullanılmaktadırlar. SHS kompozit toz partikülleri farklı bileşimlerdeki fazları içermektedir [5].

Oksijen içermeyen refrakter seramikler (karbürler, borürler) ile alümina ve magnezyum oksit içeren toz seramik malzemeler çok yaygındır.

Bu malzemelerin spesifik özelliklerinden birisi mükemmel sinterlenebilme kabiliyetidir. SHS yöntemi ile üretilmiş kompozit tozlar mekanik alaşımlandırma ile üretilmiş olan tozlara kıyasla daha zorlu çalışma koşullarında kullanılmaktadır. SHS yöntemi ile üretilmiş tozların ana özelliklerinden birisi de optimum üretim koşulları

altında kendi rafinasyonunu gerçekleştirerek sentezlenen yüksek dönüşüm derecesinden kaynaklanan safiyetleridir. Genellikle, SHS toz ürünleri içerisinde bulunan ana yapının safiyeti % 99,0 ile % 99,5 arasında değişmektedir [5].

3.4.2 Sinterleme

SHS sinterleme işlemi termal vakum fırınlarında, açık atmosferde veya özel basınçlı kabinlerde gerçekleştirilmektedir. Başlangıç toz karışımı sinterleme işlemi boyutuna göre hazırlanır ve ateşleme işlemi üretilmesi amaçlanan parçanın boy ve şekline zarar vermeyecek şekilde uygulanır. Üretilen SHS ürünleri % 5 – 50 arasında porozite içerebilmektedir. Bu yöntem nitrür seramiklerinin sentezlenmesinde yüksek verimle kullanılmakta ve üretim işlemi yüksek gaz basıncının (500 MPa) kullanılması esasına dayanmaktadır [5].

Çoğunlukla azot gazının reaktan olarak kullanıldığı bu sistemlerde yüksek sıcaklık ve korozyon dayanımlı SiAlON, AlN ve bunların geçiş metal borürler ile yapılmış oldukları kompozit esaslı seramikler, sinterleyici ilave içermeyen yapısal nitrür-karbür, nitrür-borür seramikleri, bor nitrür ve oksitli bileşiklerle yapılmış olduğu karışımlar; silisyum ve alüminyum nitrür esaslı fonksiyonel seramikler, Si₃N₄, SiC, BN esaslı tribo-teknik seramikler, silisyum, alüminyum, bor nitrürleri ve karbürleri ile birlikte metal ihtiva eden ısı dayanımlı bileşiklerin istenilen geometri ve yapıda sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu yöntem ile üretilen malzemeler, yüksek korozyon dayanımı, mükemmel termal şok dayanımı ve yüksek sertlik özelliğine sahiptirler [5].

3.4.3 Sıcak şekil verme

Bu SHS üretim tekniğinde, sentez işlemi ile birlikte hala sıcak olan ürünün çeşitli yöntemlerle (dövme, ekstrüzyon, haddeleme) sıkıştırılması söz konusudur. Bu yöntemler sayesinde, tungsten içermeyen sert alaşımlardan üretilmiş olan, kesme plakaları, dövme parçaları, kalıpları, büyük çaplı haddeler, haddeleme için kalıplar, aşınma dayanımlı makine parçaları, yüzey ve elektrik-spark alaşımlandırmasında kullanılan uzun boyutlu elektrotlar, magnetron ve katot sprey kaplama için kullanılan hedef malzemelerin üretilmesi gerçekleştirilmiştir. Tungsten içermeyen sert alaşımları (STIM – sentetik sert takım malzemeleri) karbür, borür, nitrür, karbonitrür ve refrakter metallerin (Ti, Zr, Nb, Ta, vb.) diğer bileşikleri olarak tanımlanmaktadır.

STİM alaşımlarının bileşimleri farklılık göstermekte ve süper-sert ve süper-mukavemetli malzemeler olarak karakterize edilmektedirler [5].

3.4.4 Metalurji

Bu üretim yönteminin esasını yüksek enerji veren metal oksit ile redükleyici (Al, Mg, Ti) ve metalik olmayan bileşiklerin (C, B, Si, B₂O₃, SiO₂) karışımının reaksiyona girmesi oluşturmaktadır. Bu karışımların yanma sıcaklıkları başlangıç karışımını ve sonuç ürünlerini oluşturan bütün malzemelerin ergime sıcaklıklarından daha yüksek sıcaklıklarda 3000 – 4500 °C seviyelerinde olmaktadır. Bu üretim yöntemi, dışarıdan enerji verilmeksizin sadece kimyasal reaksiyonu başlatacak ısının verilmesi ile çok yüksek oluşum ve ergime sıcaklığına sahip kompozit malzemelerin üretilmesi ve son şeklinin verilmesini mümkün kılmaktadır. SHS döküm uygulamaları; SHS reaktörlerinde, kabinlerde, SHS santrifüj makinelerinde ya da otomatik sürekli döküm hatlarında gerçekleşmektedir. Sentezlenen sıvı fazdaki ürünlerin; refrakter inorganik malzemelerin ingot halinde elde edilmesi, çeşitli yapıda ve şekillerde üretilmesi ve yüzeylere koruyucu kaplama uygulamalarında kullanılması mümkün olmaktadır [79].

Günümüzde SHS üretim yöntemi, dünya çapında birçok ileri teknoloji seramik (borür, karbür, nitrür, silisit, vb.) ve alaşımların üretilmesinde kullanılan yöntemlerden biri haline gelmektedir. Geleneksel üretim yöntemlerine göre birçok avantaja sahip olan SHS üretim yöntemi, normal atmosfer koşulları yanı sıra kontrollü atmosferik şartlarda, düşük ve yüksek çekim kuvvetleri altında da uygulanabilmektedir [80, 81].

3.4.5 Kaynak

Kaynak süreci, kaynak malzemesi olarak kullanılacak olan yanma sentezi ürünü ile yüksek sıcaklıkta ergiyen ana malzeme arasındaki temiz yüzeylerde meydana gelmekte ve yüksek sıcaklık malzemeleri üzerinde ayrılmayan bir yapı oluşmasına izin vermektedir. SHS kaynak yöntemi birbirine uymayan özelliklere (ısı dayanımı – mukavemet, aşınma dayanımı – mukavemet) sahip malzemelerin kaynak yöntemi ile üretilmesine yönelik uygulanmaktadır. Bu yöntem, sert alaşımlı takım çeliklerinin, yüksek hız çeliklerinin, yapısal çeliklerin, yüksek güç lambalarının katotlarının, roket ve uzay ekipmanı parçalarının üretilmesinde kullanılmaktadır [5].

3.4.6 Gaz taşınımlı

Günümüz mühendislik uygulamalarında, aşınma ve korozyon direncine sahip ince film kaplamaların üretilmesinin önemi artmış bulunmaktadır. Taşıyıcı gaz yardımı ile SHS kaplama teknolojisi bu tarz ince filmlerin üretilmesinde kullanılabilecek bir yöntem olarak sorunu çözmektedir. SHS kaplama yöntemi, başlangıç malzemesi olarak seçilmiş olan toz karışımlarının yanması sonucunda oluşan ürünlerin bir gaz fazın yardımı ile kaplanacak olan yüzeye taşınmaları ve yüzeyde 5-150 mikron arasında değişen ince kaplama halinde birikmesi temeline dayanmaktadır. Süreçin açık atmosferde gerçekleşebileceği gibi kaplanacak yüzeyin şeklinin ve malzemesinin de (sert alaşımla kesme plakaları, grafit malzemeler, çelikler, vb.) önemi yoktur. En çok tercih edilen kaplama, çelik altlığın aşınma dayanımını 4-6 kat arttıran, kalınlıkları 30-60 mikron arası değişen ve mikrosertlikleri 21.000-25.000 MPa arasında bulunan Krom Borür kaplamasıdır [5].

3.5 SHS Ürünleri

SHS ürünleri, genellikle aşağıda belirtilmiş malzemeleri elde etmek için kullanılmaktadır [5]:

- I. Sert alaşımlar ve aşındırıcılar;
- II. İleri teknoloji yapısal ve ısıya dirençli seramikler;
- III. Elektronik endüstrisi için malzemeler, modern süper iletken malzemeler;
- IV. Korozyona dayanıklı koruyucu ve aşınmaya dirençli kaplamalar;
- V. Kimya endüstrisi için katalizörler;
- VI. Tıp alanında kullanılan şekil hafızalı alaşımlar.

B. Derin ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada termal sprey toz üretiminde kullanılan NiCrAl alaşımının SHS yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Cr_2O_3 , Ni_2O_3 , Al ve % 0 - % 30 arasında değişen stokiometrik Al ilaveleriyle oluşturulan toz karışımları kullanılmıştır. Ayrıca alaşımdan sülfürü uzaklaştırmak ve metal verimi üzerinde etkilerini araştırmak amacıyla CaO ve CaF_2 ilaveleri yapılmıştır. Başlangıç kompozisyonlarının SHS prosesi üzerindeki etkileri hakkında fikir edinmek için Factsage 6.2 programıyla termodinamik benzetme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Önce alaşımları fırında ergitip gaz ve su atomizasyonları ile

üretmek yerine, düşük maliyetli başlangıç malzemelerini kullanarak SHS yöntemi ile CrNiAl alaşımlarının direk olarak oksitlerden üretimi sağlanmıştır. Elde edilen alaşımdaki Al, Cr, Ni, Ca miktarını belirlemek için kimyasal analiz, bazı curufların XRD analizi, yüzeydeki mikroyapı ve alaşımdaki faz bileşimleri için EPMA, Vickers sertlikleri için mikrosertlik testleri yapılmıştır. Deney sonuçlarında başlangıçtaki ilave Al oranı arttıkça, alaşım ağırlıklarının ve metal geri kazanımlarının arttığı, alaşımdaki Ni, Cr miktarının azaldığı ve mikroyapı ve sertliklerin değişkenlik gösterdiği; CaO ve CaF₂ ilaveleri ile kükürt gideriminin % 50 başarıldığı, buna rağmen CaF₂ ilavesinin metal geri kazanımını azalttığı sonuçlarına ulaşılmıştır. Bu negatif etkiyle karşılaşmamak için kükürtün hammaddeden SHS prosesinden önce uzaklaştırılması gerektiği sonucu çıkarılmıştır [85].

Biswas ve arkadaşları (2002) yapmış oldukları çalışmada, NiAl intermetaliklerinin SHS yöntemi ile üretilmesi koşullarını araştırmışlardır. SHS yöntemi iki ayrı biçimde uygulanabilmektedir. Bunlardan ilki karışımın bir ucundan hızlı bir ısıtma ile reaksiyonun ateşlenmesi ve diğer uca doğru ısının düz bir dalga şeklinde ilerlemesi şeklinde olmaktadır. İkinci yöntemde ise sıkıştırılan başlangıç karışımları bir fırın içerisine yerleştirilerek sabit bir hızda reaksiyonun başlangıç sıcaklığına kadar ısıtılmakta ve reaksiyon karışım boyunca her noktada aynı anda başlama eğilimi göstermektedir. Termal patlama adı verilen ikinci yöntemin uygulandığı bu çalışmada, Biswas ve arkadaşları Nikel kaynağı olarak tane boyutları farklı üç adet % 99,9 safiyette Ni tozları ile % 99,9 safiyete sahip alüminyum tozunu kullanmışlardır. Transparan silika reaktör içerisinde gerçekleştirilen deneyler, hem vakum altında hem de argon atmosferi altında tekrarlanmış olup, 5-60 °C/dk ısıtma hızı ile sıcaklık arttırılmış ve reaksiyonlar kamera ile takip edilmiştir. Çalışma; termal çift, optik elektron mikroskobu, SEM, XRD ve porozite analizleri ile tamamlanmıştır. Çalışmanın sonucunda, yanma davranışının atmosfer koşullarından bağımsız olduğu ve ısıtma hızıyla doğrudan bağlantılı olduğu bulunmuştur. Isıtma hızının etkisinin tanımlanabilmesi için süreç modellemesini de çalışma bünyesinde gerçekleştirilmiştir. Ni-Al intermetaliklerinin üretilmesi sırasında, yavaş yanma hızlarının oluşmasına neden olan iri tane boyutuna sahip başlangıç Ni tozlarının kullanılması hem yüksek verim için hem de gerçekleşmeyen reaksiyonların önlenmesi için gerekli olduğu anlaşılmıştır [56].

Güven'in yaptığı tez çalışmasında, çeliğin mekaniksel ve fiziksel özelliklerini arttıran bir alaşım ilavesi olan ferromolibden alaşımı metalotermik redükleyici ergitme yöntemi ile üretilmiş ve üretimi etkileyen parametreler araştırılmıştır. Çalışmalar sırasında teknik kalite MoO_3 , granüle Fe_2O_3 , çelik talaşı, redükleyici Al ve ferrosilisyum tozları ile curuflaştırıcı olarak CaO ve CaF_2 tozları hammadde olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlarda; daha küçük hacme sahip potada temas yüzeyinin daha fazla olması ve açığa çıkan yüksek enerji ve yüzeyde gerçekleşen saçılmaların az olması nedeni ile daha yüksek miktarlarda metal eldesi gerçekleşmiştir. Kullanılan alüminyum miktarı ile orantılı olarak hammadde harmanına ilave edilen curuflaştırıcı CaO'nun, ağırlıkça % 10 ilavesinde metal ürününün en yüksek değere ulaştığı, bu noktanın üzerine çıkıldığında metal ürününün azalmaya başladığı gözlenmiştir. Karışıma eklenen curuflaştırıcı CaF_2 'nin reaksiyon ısısını azalttığı ve oluşan metal ürün miktarlarının azalmasına yol açtığı tespit edilmiştir. % 100 ve % 105 stokiyometrik Al kullanılan çalışmalar dışındaki deneylerde standartlara uygun ferromolibden alaşımı üretilmiştir. FeSi ilavesi artışı ile birlikte Mo kazanım verimleri de % 51,5'ten % 59,7'ye artış göstermiştir [82].

Hunt ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, nano tane boyutuna sahip reaktanların kullanılmasının SHS yöntemi ile nikel aluminit üretimine etkisini araştırmışlardır. Ni ve Al termit reaksiyonunun ateşlenmesi ve yanma davranışlarını Al tane boyutunun bir fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Nano-boyutlu Ni/Al kompozitlerinin mikron-boyutlu Ni/Al kompozitlerinden olan farkının incelendiği çalışmada, 50 watt gücündeki CO_2 lazer kaynağı ateşleyici olarak kullanılmış, 4,5 mm çapında ve yüksekliğinde olan Ni/Al peletleri üzerine yönlendirilmiş ve ateşleme süresi ve sıcaklıkları tespit edilmiştir. Nano-boyutlu kompozitlerin ateşleme süresi (0,2 s), mikron boyutlu kompozitlerin süresine (4s) göre çok daha hızlı olmuştur. Mikroyapılar arasındaki en önemli fark, nano-boyutlu kompozitte bulunan ve mikron-boyutlu kompozitte bulunmayan Al_2O_3 yapısını da içeren Whisker yapısı oluşumudur. Alüminyumun düşük buharlaşma sıcaklığından kaynaklandığı tahmin edilen bu whisker yapıları, nano-boyutlu kompozitler üzerinde yüksek termal özellikler kazandırmaktadır [83].

Xu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, SHS yöntemi ile üretilmiş Co-bazlı bir süperalaşım olan Stellite 6 (Co-28Cr-4.5W-1.2C) ile hemen hemen aynı bileşime sahip olan ve döküm yöntemi ile üretilen HS111 alaşımlarının mikroyapı

karşılaştırmalarını izlemişlerdir. W, Al, Co_3O_4 ve C toz karışımlarını kullanmışlardır. Alaşımı oluşturacak oranlarda tartılarak karıştırılan başlangıç tozları 30 g olarak peletlenmiş ve grafit pota içerisine yerleştirilerek tungsten gaz atı kaynağı kullanılarak tetiklenmiştir. Elde edilen Stellite 6 alaşımı endüstriyel olarak üretilen HS111 alaşımı ile SEM, XRD ve EPMA teknikleri kullanılarak karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda her iki alaşım mikroyapısında da çok önemli benzerlikler gözlemişlerdir. Bununla beraber, döküm yoluyla üretilen HS111 alaşımında bulunan karbür yapıları tek bir formda olup eş dağılım göstermiştir [84].

4. TERMODİNAMİK ÇALIŞMALAR

Bu çalışma kapsamında farklı başlangıç toz karışımlarından yola çıkılarak redükleyici olarak alüminyumun kullanıldığı SHS yöntemi ile ferrokrom alaşımlarının üretim mekanizması termodinamik açıdan incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar öncesinde kullanılacak hammaddelerin oranı, reaksiyonlar sırasında oluşacak ısı ve adyabatik sıcaklık değerlerini belirlemek üzere FactSage™ 6.3 termokimyasal veritabanları yazılımı kullanılmıştır. FactSage™ karmaşık proses simülasyonları yapabilen Windows™ tabanlı bir bilgisayar yazılımıdır. FactStage programı ile binlerce sayıdaki saf bileşiğin yanı sıra; veritabanlarında (Fact, FS, SGTE vb.) yüzlerce alaşımın, sıvı ve katı oksit ve curufun, matın, ergimiş ve katı tuzların ve de ayrıca sulu çözeltinin termodinamik verisi mevcuttur. Factsage™ sahip olduğu modüller sayesinde kimyasal reaksiyon, basınç-sıcaklık, Eh-Ph, dengeleme yanı sıra oksitlerin ve alaşımların faz diyagram hesaplamalarını yapabilmekte ve sonuçları tablo veya grafiğe aktarabilmektedir. Factstage, metalurji (piro, hidro, elektrometalurji) ve malzeme mühendisliği (kaplama, korozyon), kimya mühendisliği, inorganik kimya, jeoloji ve çevre mühendisliği gibi birçok alana hitap etmektedir.

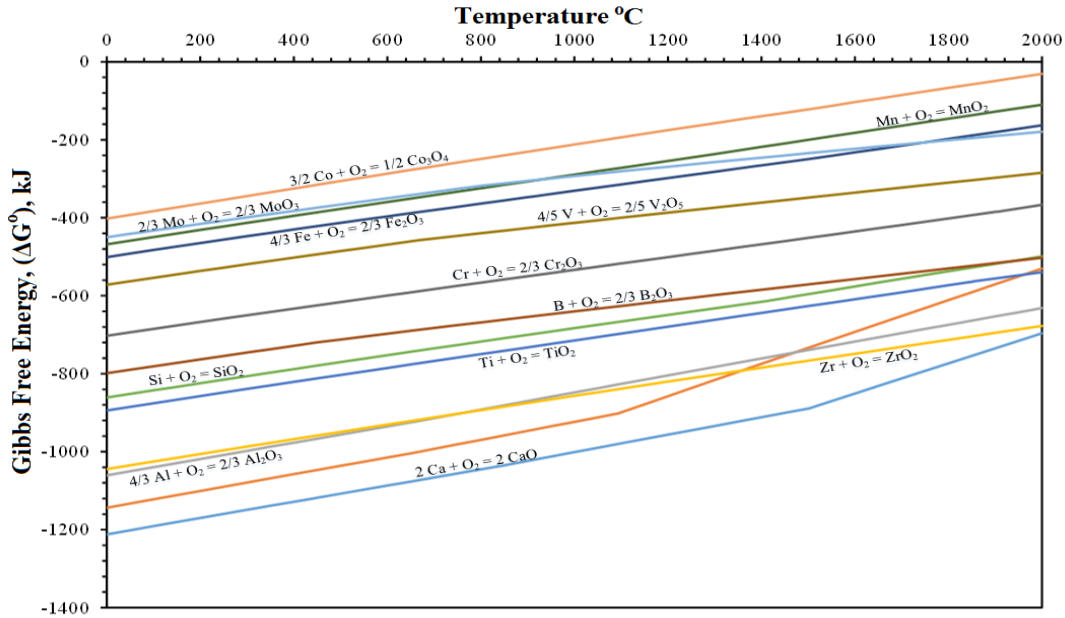
Bir metal bileşiğinin metalotermik redüksiyonu, redükleyici olarak kullanılan metalin redüklenecek olan metalin halojenür, kükürt ve oksijen gibi metal dışı bileşiğine olan afinitesinden daha yüksek olması durumunda gerçekleşmektedir. Örneğin alüminyum, oksijene afinitesi yüksek bir metaldir ve redüklenecek metalin oksijen afinitesi arasındaki fark arttıkça metal oksidin alüminyum ile redüklenmesi daha da kolaylaşmaktadır [77].

Metallerin oksijene olan afiniteleri bileşiklerinin oluşum enerjisi olan ΔH değeri ile ilişkili olup bazı metal oksitlerin mol oksijen başına oluşum entalpi değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir [77].

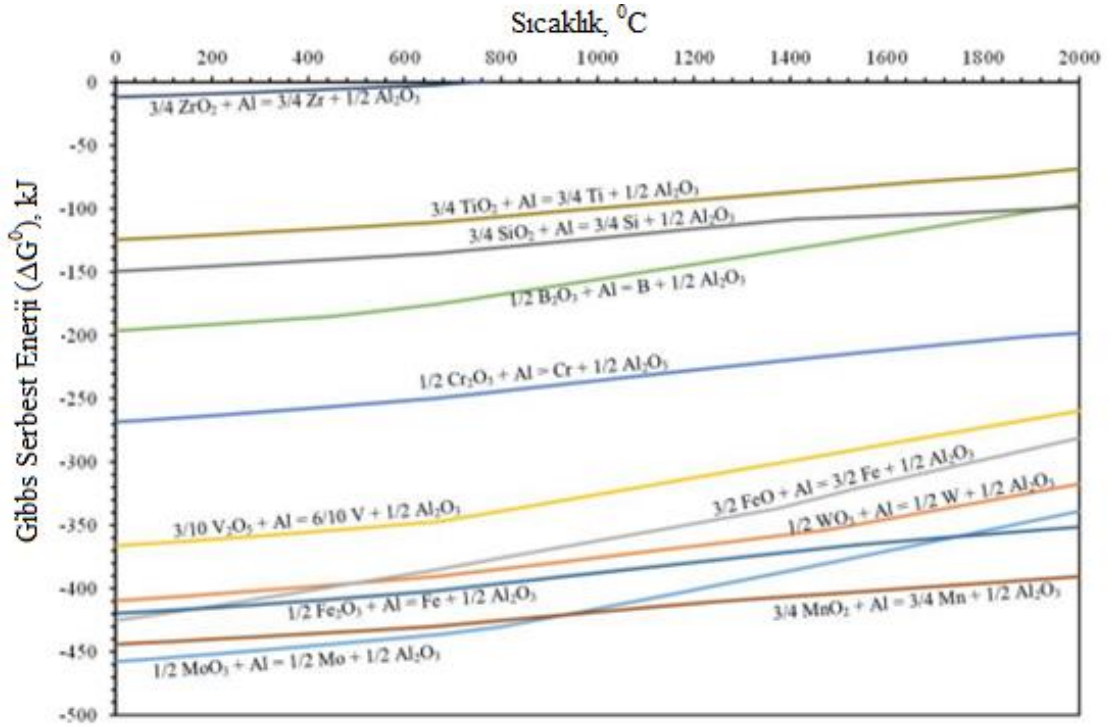
Çizelge 4.1 : Metal oksitlerin oluşum enerjileri.

Metal oksidin oluşum reaksiyonu	Reaksiyonun oluşum enerjisi (ΔH°_{298})
$2 \text{ Ca} + \text{O}_2 = 2 \text{ CaO}$	- 1.267 kJ/mol O_2
$2 \text{ Mg} + \text{O}_2 = 2 \text{ MgO}$	- 1.202 kJ/mol O_2
$4/3 \text{ Al} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Al}_2\text{O}_3$	- 1.118 kJ/mol O_2
$\text{Zr} + \text{O}_2 = \text{ZrO}_2$	- 1.096 kJ/mol O_2
$\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$	- 943 kJ/mol O_2
$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$	- 910 kJ/mol O_2
$4/3 \text{ B} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ B}_2\text{O}_3$	- 846 kJ/mol O_2
$4/3 \text{ Cr} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Cr}_2\text{O}_3$	- 748 kJ/mol O_2
$4/5 \text{ V} + \text{O}_2 = 2/5 \text{ V}_2\text{O}_5$	- 617 kJ/mol O_2
$4/3 \text{ Fe} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$	- 547 kJ/mol O_2
$\text{Mn} + \text{O}_2 = \text{MnO}_2$	- 517 kJ/mol O_2
$2/3 \text{ Mo} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ MoO}_3$	- 495 kJ/mol O_2
$2 \text{ Ni} + \text{O}_2 = 2 \text{ NiO}$	- 481 kJ/mol O_2
$3/2 \text{ Co} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ Co}_3\text{O}_4$	- 455 kJ/mol O_2

Bir metal oksidin kararlılık durumu Gibbs serbest enerji değeri ile ölçülmektedir. Belirlenen sıcaklıkta daha çok negatif değere sahip metal oksit daha kararlı halde bulunmaktadır. Bir mol oksijen gazı altında değişen sıcaklıklarda metal oksitlerin Gibbs serbest enerji değişimleri Şekil 4.1’de Ellingham Diyagramı ile gösterilmektedir. Çeşitli metal oksitlerin Al ile redüksiyonu sonucu ölçülen Gibbs serbest enerji değişimi değerleri Şekil 4.2’de verilmiştir [77].



Şekil 4.1 : Ellingham diyagramı.



Şekil 4.2 : Metal oksitlerin alüminyum ile redüksiyonu sonucu oluşan serbest enerji değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri.

Metalotermik redüksiyon sırasında oluşum enerjisinin yanı sıra önemli olan diğer parametreler spesifik ısı ve adyabatik reaksiyon sıcaklığı değerleridir. Serbest reaksiyon entalpisi açığa çıkan ısının belirlenerek işlem esnasında metal ve curufun ergitilmesi ve yoğunluk farkları yardımıyla birbirlerinden iyice ayrılmaları için yeterli sıcaklığın oluşup oluşmadığının belirlenmesinde kullanılan önemli bir göstergedir. Reaksiyon entalpisi, reaksiyon ürünlerinin moleküler ağırlıklarının toplamına bölünerek şarj veya ürünün gramı başına üretilecek ısı hesaplanabilmektedir. Spesifik ısı olarak isimlendirilen gram ürünler başına açığa çıkan enerji metal-curuf ayrımının kolaylıkla gerçekleşmesinin, bir diğer önemli parametre olan adyabatik sıcaklık değeri ise yanma dalgasının reaktanlar üzerinde kendiliğinden ilerlemesinin mümkün olup olmadığının anlaşılması için hesaplanmıştır. Spesifik ısı değeri 4500 J/g'dan daha büyükse reaksiyon patlayıcılar kadar şiddetlidir; 2250 J/g'dan daha düşük değerlerde ise açığa çıkan ısı eritme ve metal-curuf ayrımı için yeterli olmamaktadır. Metal-curuf oluşan metalotermik SHS reaksiyonlarında kontrollü bir reaksiyonun gerçekleşebilmesi için spesifik ısı değerinin 2250-4500 J/g arasında, yanma dalgasının kendiliğinden ilerleyebilmesi için adyabatik sıcaklığın 1527 °C'nin üzerinde olması gerekmektedir [75].

Eğer ısı veren reaksiyon ile yeterli ısı sağlanamıyor ise şarj bir ön ısıtmaya tabi tutulabilir ve/veya reaksiyona CrO_3 , KClO_3 , NaClO_3 gibi ısı verici maddeler kullanılabilir [75].

Çizelge 4.2 : Metal oksitlerin Al ile reaksiyonları sonucu oluşan entalpi, spesifik ısı ve adyabatik reaksiyon sıcaklığı değerleri.

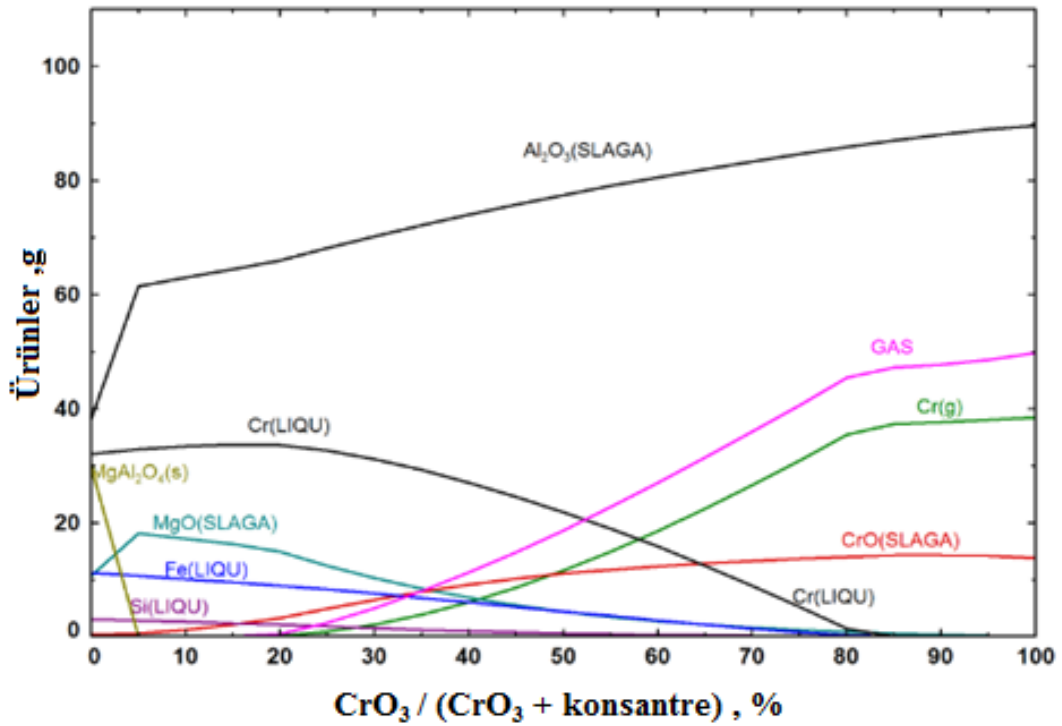
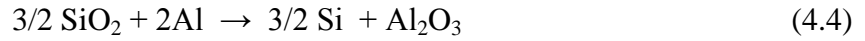
Metalotermik Reaksiyon	Reaksiyon Oluşum Enerjisi (ΔH°_{298}), J/mol Al	Üretilen Enerji, J/g	Adyabatik Sıcaklık (T_{ad}), °C
$0,75 \text{ TiO}_2 + \text{Al} = 0,75 \text{ Ti} + 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$	- 129.287	1488,1	1630,5
$0,75 \text{ SiO}_2 + \text{Al} = 0,75 \text{ Si} + 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$	- 159.825	2148,9	1484,0
$0,5 \text{ B}_2\text{O}_3 + \text{Al} = \text{B} + 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$	- 203.505	3293,5	1972,0
$0,3 \text{ Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al} = 0,6 \text{ Nb} + 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$	- 267.989	2510,9	2634,8
$0,5 \text{ Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al} = \text{Cr} + 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$	- 274.290	2663,5	2035,3
$0,3 \text{ V}_2\text{O}_5 + \text{Al} = 0,6 \text{ V} + 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$	- 372.673	4570,4	2910,0
$0,5 \text{ WO}_3 + \text{Al} = 0,5 \text{ W} + 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$	- 416.396	2914,3	3508,0
$0,38 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al} = 1,13 \text{ Fe} + 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$	- 418.824	3642,9	2828,8
$0,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al} = \text{Fe} + 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$	- 424.957	3977,9	2851,3
$1,5 \text{ FeO} + \text{Al} = 1,5 \text{ Fe} + 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$	- 439.102	3258,4	2659,5
$0,75 \text{ MnO}_2 + \text{Al} = 0,75 \text{ Mn} + 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$	- 439.782	4770,9	2192,6
$0,5 \text{ MoO}_3 + \text{Al} = 0,5 \text{ Mo} + 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$	- 465.265	4702,0	3397,7
$1,5 \text{ NiO} + \text{Al} = 1,5 \text{ Ni} + 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$	- 468.054	3366,8	2908,9
$0,38 \text{ Co}_3\text{O}_4 + \text{Al} = 1,13 \text{ Co} + 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$	- 487.175	4153,9	2923,5

Çizelge 4.3 : Gerçekleşen reaksiyonların entalpi ve spesifik ısı değerleri.

Metalotermik Reaksiyon	ΔH_{298} , kJ	Spesifik ısı, J/g
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{ Al} \rightarrow 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$	-548,6	-2663,5
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$	-849,9	-3977,9
$3/2 \text{ SiO}_2 + 2\text{Al} \rightarrow 3/2 \text{ Si} + \text{Al}_2\text{O}_3$	-319,7	-2148,9
Toplam reaksiyon:	$\Sigma \Delta H_{298}$, kJ	Σ Spesifik ısı, J/g
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{ SiO}_2 + 6\text{Al} \rightarrow$	-1.718,10	-3047,2
$2\text{Cr} + 2\text{Fe} + 3/2 \text{ Si} + 3 \text{ Al}_2\text{O}_3$		

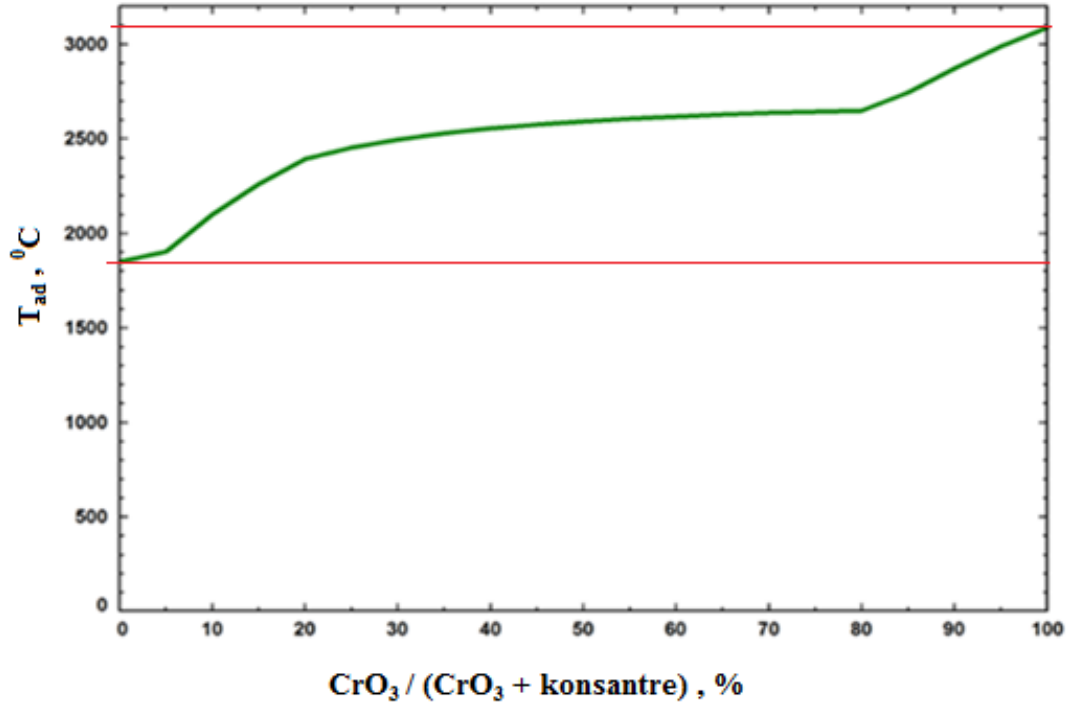
SHS deneylerinin birinci aşamasında ısı verici olarak reaksiyon oluşum enerjisi, ΔH_{298} , -1085,748 kJ ve spesifik ısı değeri 7052,24 J/g olan CrO_3 ilave edilmesine karar verilmiştir. Başlangıç harmanı, aşağıda belirtilen reaksiyonlara göre tartılıp hazırlanmıştır. Redükleyici olarak kullanılacak Al miktarı stokiometrik olarak hesaplanmış ve başlangıç harmanına ilave edilmiştir. Reaksiyonda oluşacak ısıyı

arttırmak amacı ile ilave edilen kromik asidin konsantredeki oranının oluşacak ürünlere etkisi ve muhtemel fazların simülasyonu Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3 : CrO₃ oranının oluşan ürünlere olan etkisinin benzetimi.

Şarj bileşimindeki kromik asit oranının arttırılmasının adyabatik sıcaklığa etkisi FactSage Termodinamik veritabanı programı yardımı ile hesaplanmış ve şekil 4.4'de simüle edilmiştir. Artan CrO₃ miktarına bağlı olarak reaksiyonun adyabatik sıcaklığı 1850 °C'den 3100 °C'ye artmıştır.



Şekil 4.4 : Sarj bileşimindeki CrO_3 oranının arttırılmasının reaksiyon adyabatik sıcaklığına etkisinin benzetimi.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi ile Eti Krom konsantresi kullanılarak düşük karbonlu ferrokrom üretimi için çalışmalar yapılmıştır.

Her bir işlemde olası bazı farklı reaksiyon gelişimleri dolayısıyla üründe olabilecek az da olsa farklılıkların oluşması, redüktant olarak kullanılan malzemenin kaybı gibi dezavantajları olsa dahi sadece reaksiyonun başlatılması için gerekli ısının sağlanması için gerekli olan düşük enerji tüketimi, yüksek reaksiyon hızı (0,15 m/s), harici bir ısı kaynağı kullanmadan kimyasal reaksiyon sonucu açığa çıkan yüksek ısı ile 800-4500 °C arasındaki sıcaklıklarda malzemelerin üretilmesine olanak tanınması, prosesin basit teknoloji gerektiren teçhizat gereksinimleri ve reaksiyonun soğuma aşamasının kontrol altına alınabilmesi gibi üstünlükleri nedeniyle SHS ile üretim tekniği seçilmiştir. Bu çalışma kapsamında farklı başlangıç toz karışımlarından yola çıkılarak redükleyici olarak alüminyumun kullanıldığı SHS yöntemi ile ferrokrom alaşımlarının üretim mekanizması termodinamik açıdan incelenmiştir.

5.1 SHS Deneyleri Hammaddeleri, Teçhizatları ve Deneylerin Yapılışı

Düşük karbonlu ferrokrom alaşımları üretebilmek amacıyla SHS yönteminin kullanıldığı bu çalışmada Eti Krom firmasından temin edilen ve bileşimi çizelge 5.1'de verilen konsantre, Kromsan firmasından temin edilen % 99,7 CrO₃ içeren kromik asit ve Metkim A.Ş.'nin % 98,0 safiyetteki Al tozu redüktant olarak kullanılmıştır.

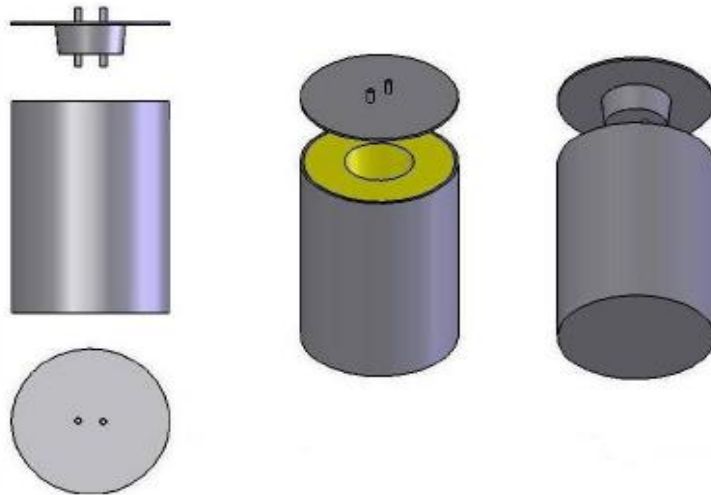
Çizelge 5.1 : Konsantre bileşimi.

Bileşen	Oran , %
Cr ₂ O ₃	47,16
Fe ₂ O ₃	16,00
SiO ₂	6,50
CaO	10,63
MgO	19,05

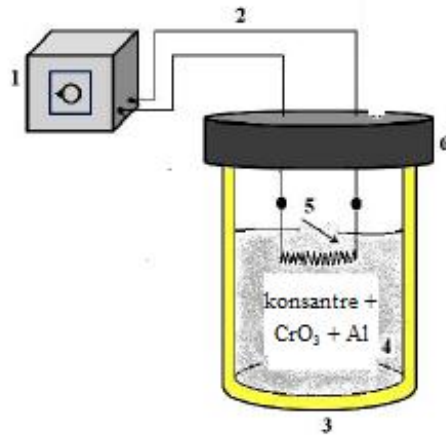
Deneyler öncesi konsantre etüv yardımıyla 105 °C’de 30 dakika kurutulmuştur. Redüktant olarak kullanılacak alüminyumun harici hammaddeler halkalı öğütücü yardımıyla öğütülmüş ve tane boyutları 150 µ altında olması sağlanmıştır. CrO₃ oldukça hidroskopik malzeme olduğu için öğütüldükten sonra silika jel içeren desikatörde tutulmuştur.

Başlangıç harmanı; konsantre, CrO₃ ve Al tozları 0,1 g hassasiyetteki terazi ile tartılarak hazırlanmıştır. Oluşturulan karışım plastik bir kap içerisine yerleştirilerek turbula karıştırıcıda 15 dakika karıştırılmıştır.

Karıştırma işleminden sonra hammadde karışımı bakırdan imal edilmiş pota içerisine dökülmüş ve sıkıştırılmıştır. Deneylerde kullanılan bakır pota, 140 mm yüksekliğinde dış çapı 50 mm ve iç çapı 40 mm olan silindir ile dış çapı 50 mm olan ortasında 40 mm çaplı 10 mm yüksekliğinde yüzeyi bulunan iki ayrı parçadan oluşacak şekilde tasarlanmıştır. Şekil 5.1’de kullanılan potanın şematik görünümü verilmiştir. Tungsten direnç teli, pota içerisine dökülüp sıkıştırılan hammadde karışımının üst kısmında açılan bir oyuğa yerleştirilmiş, direnç teli ile güç kaynağı arasındaki elektrik bağlantısı bakır kablo ile yapılmıştır. Açık atmosferde gerçekleştirilen SHS deneyleri, güç kaynağından direnç teline elektrik verilip direnç teli üzerine dökülen hammadde karışımının ateşlenmesi ile başlamıştır. Reaksiyon sonrası pota soğuduktan sonra, iki parça şeklinde tasarlanan bakır potanın altlık kısmı çıkarılarak metal ve curuf fazlar dışarı alınmıştır. Metal ve curuf fazların tartımları alınarak kimyasal analizler için numuneler hazırlanmıştır. SHS deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 5.2’de verilmiştir.



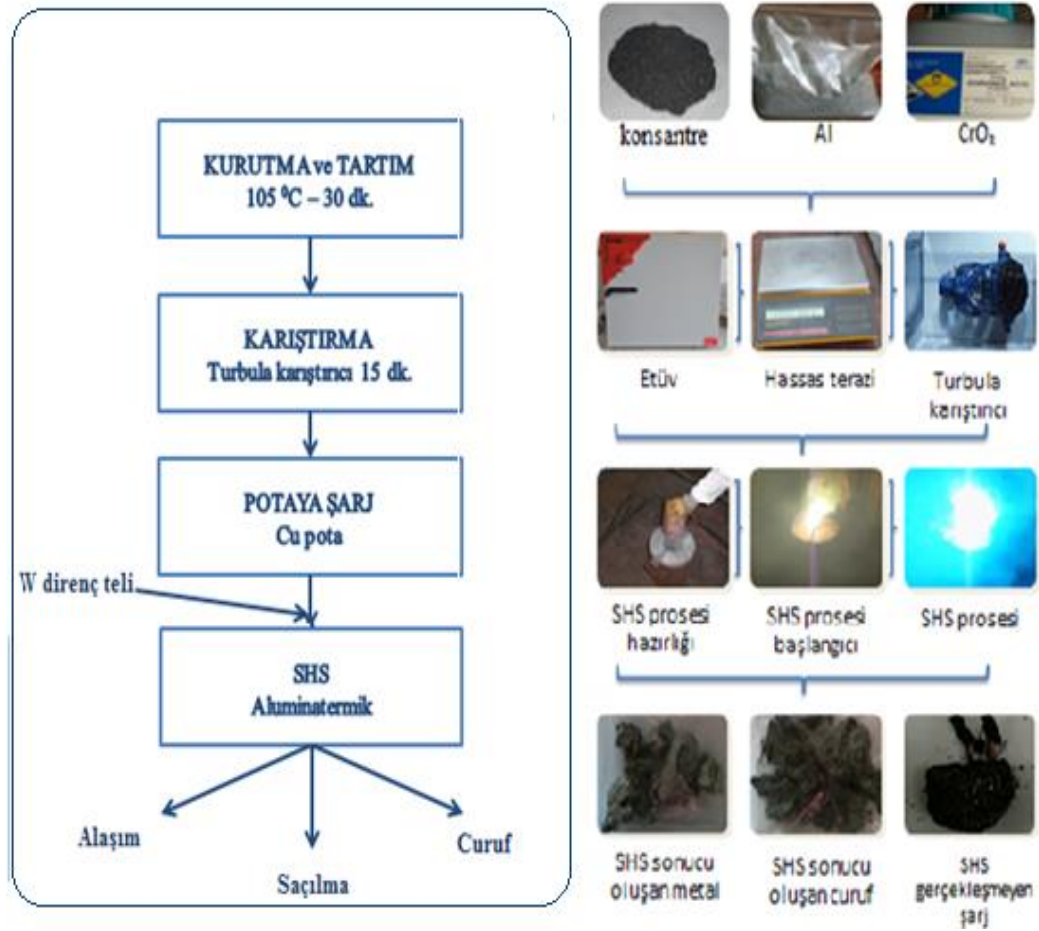
Şekil 5.1 : Kullanılan potanın şematik görünümü.



1. Güç kaynağı,
2. Bakır elektrik kablosu,
3. Bakır reaksiyon potası,
4. Şarj karışımı,
5. W direnç teli,
6. Kapak

Şekil 5.2 : SHS deney setinin şematik görünümü.

Deneilerin yapılışı sırasında izlenen süreç akış şeması Şekil 5.3’de gösterilmiştir. Şekil 5.4’de ise deney düzeneğinin gerçek görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.3 : SHS Süreç akış şeması.



Şekil 5.4 : Deney düzeneğinin gerçek görünümü.

6. DENEY SONUÇLARI VE DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

Deneysel çalışmalarda cevher- kromik asit oranlarının, şarj miktarının arttırılmasının ve stokiyometrik Al ilavesinin elde edilen ürün üzerindeki etkileri ile krom kazanım verimlerine yönelik araştırmalar yapılmıştır.

Krom kazanım verimi hesaplanırken 6.1'deki eşitlikten, SHS sonucu oluşan metal verimi hesaplanırken 6.2'deki eşitlikten faydalanılmıştır.

$$\begin{aligned} & \% Cr \text{ Kazanım Verimi} \\ & = \frac{\text{Ürün ağırlığı, g} \times \text{Üründeki \% Cr}}{\text{Hammadede ağırlığı, g} \times \text{Hammadedeki \% Cr}} \times 100 \end{aligned} \quad (6.1)$$

$$\% Verim = \frac{\text{SHS sonucu oluşan metal, g}}{\text{SHS sonrası beklenen metal, g}} \times 100 \quad (6.2)$$

6.1 Kromik Asit İlavesinin Etkisi

İlk seri deneylerde kromik asit ve konsantre oranının değişiminin krom kazanım verimine etkisi incelenmiştir. Konsantre ve kromik asit başlangıç karışımı bileşimi ile % 100 stokiyometrik Al ilavesine karşılık gelen Al miktarı Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Başlangıç karışımı bileşimi

Deney No	Konsantre/CrO ₃ , %	Konsantre, g	CrO ₃ , g	Stokiyometrik Al, g
1	50/50	50	50	40,0
2	55/45	55	45	38,6
3	60/40	60	40	37,2
4	65/35	65	35	35,8
5	70/30	70	30	34,4

Ekzotermik olarak gerçekleşen bu türdeki reaksiyonlarda saçılmalar dolayısıyla kayıplar meydana gelmektedir. Reaksiyon girdilerinin ağırlığı ile ürünlerin ağırlığı arasındaki fark saçılma miktarını vermektedir.

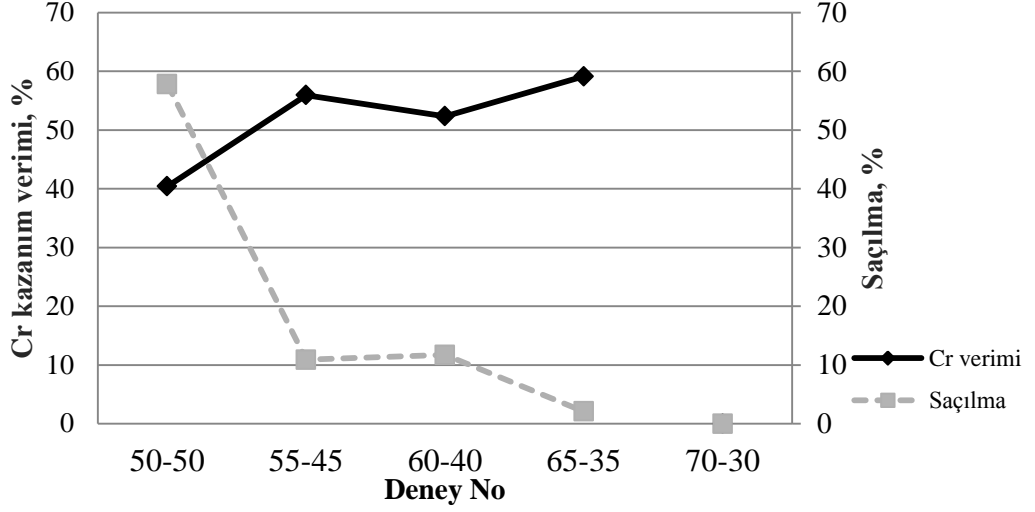
Çizelge 6.2’de kromik asit ilavesinin etkilerinin incelendiği deneylerin sonuçları verilmiştir. Reaksiyon ısısının artırılması amacıyla ilave edilen CrO₃ miktarının en fazla olduğu 1 nolu deneyde saçılma miktarının da % 57,82 ile en yüksek seviyede olduğu görülmektedir. Şarjda CrO₃ oranı fazla olan deneyde saçılma oranının fazla olmasının sebebi CrO₃ spesifik ısısının patlayıcı etkisinde olmasıdır. Kromik asit miktarının şarjdaki oranının artmasıyla meydana gelen reaksiyona etkisi artmış ve saçılmalara sebep olmuştur. Saçılma sonucu kayıpların artmasına bağlı olarak Cr kazanım verimi 40,42 olarak en düşük değerdedir. En yüksek Cr kazanım verimi olan 59,15 değerinin sağlandığı 4 nolu deneyde ise saçılma miktarının % 2,09 olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.2 : Şarj içerisindeki CrO₃ miktarındaki değişimin incelendiği çalışmaların sonuçları.

Deney No	Şarj miktarı, g	Ürün (Metal), g	Curuf, g	Metal, %	Curuf, %	Saçılma, %
1	138	29,4	28,8	59,70	20,9	57,82
2	135	35,5	84,8	72,49	62,8	10,89
3	134,1	34,2	84,2	70,23	62,8	11,71
4	134	37,7	93,5	77,86	69,8	2,09
5	130,1	*	*	*	*	*

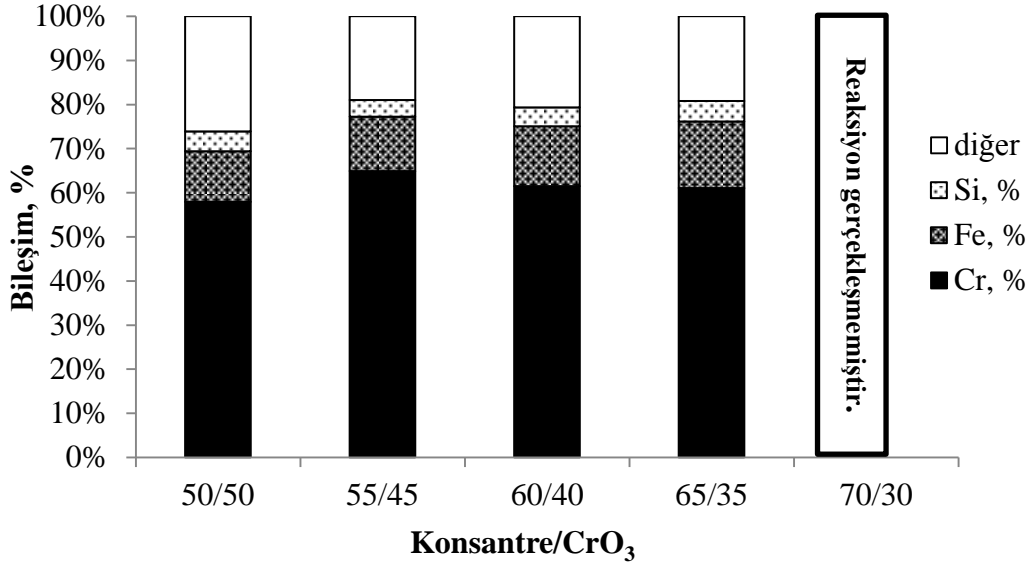
**Reaksiyon gerçekleşmemiştir.*

Şarjdaki konsantre/CrO₃ oranının 70/30 olduğu 5 nolu deneyde ise ısı verici miktarının yeterli gelmemesi sebebi ile reaksiyon gerçekleşmemiştir. Cr kazanım verimi ve saçılma miktarlarının dağılımı Şekil 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.1 : Şarjdaki CrO_3 miktarının Cr kazanım verimi ve saçılmaya etkisi.

Şekil 6.2'de deneylerde üretilen alaşımların kimyasal analiz sonuçlarına göre Cr, Fe ve Si içerikleri verilmiştir. Konsantre bileşiminde olan Ca, Mg ve diğer empüritelere diğer olarak belirtilmiştir.



Şekil 6.2 : SHS sonucu oluşan alaşım bileşimi, %.

6.2 Şarj Miktarının Arttırılmasının Etkisi

İlk seri deneylerde konsantre/ CrO_3 bileşimi toplamda %100 olacak şekilde sabit tutularak başlangıç karışımları hazırlanmış ve deney sonuçları incelenmiştir. İkinci seri deneylerde ise başlangıç karışımı miktarı 3 kat arttırılmış ve artan şarj miktarının Cr kazanım verimine etkisi incelenmiştir. Şarj miktarının arttırılması ile ısı kayıplarının azaltılması amaçlanmıştır ve bunun metal kazanım verimine etkileri

incelenmiştir. Çizelge 6.3’de başlangıç karışımının miktarları verilmiştir. Stokiyometrik Al oranı % 100 olacak şekilde sabit tutulmuş ve konsantre/CrO₃ miktarlarına göre ilave edilecek miktarı hesaplanmıştır.

Çizelge 6.3 : Şarj miktarının bileşimi.

Deney No	Konsantre/CrO ₃	Konsantre, g	CrO ₃ , g	Al, g	Stokiyometrik Al, %
3	60/40	60	40	37,20	100
11	(60/40)*3	180	120	111,60	100
4	65/35	65	35	35,80	100
6	(65/35)*3	195	105	107,40	100
5	70/30	70	30	34,40	100
10	(70/30)*3	210	70	103,20	100

1. seri deneylerde reaksiyonunun gerçekleşmediği görülen konsantre/CrO₃ oranının 70/30 olduğu 5 nolu deneyin şarj miktarının 3 kat arttırılması ile reaksiyonun gerçekleştiği görülmüştür. Konsantre/CrO₃ oranının 70/30 olduğu deneyler karşılaştırıldığında şarj miktarının arttırılmasının reaksiyonun gerçekleşmesine olumlu etkisi olmuştur. Konsantre/CrO₃ oranının 60/40 olduğu deney sonuçları incelendiğinde hem metal verimi hem de metalik Cr kazanım veriminde azalma meydana gelmiştir. Konsantre/CrO₃ oranının 65/35 olduğu deney sonuçları karşılaştırıldığında şarj miktarının artmasının hem metal verimine hem de Cr kazanımına olumlu etkisi olduğu görülmüştür. Konsantre/CrO₃ oranının 60/40 olduğu deney sonuçları karşılaştırıldığında artan şarj miktarı metal ve krom kazanım verimini düşürmüştür. Şarj bileşiminin artmasının reaksiyonun gerçekleşmesine olumlu etkisi olmuş fakat CrO₃ miktarının artmasının reaksiyonun spesifik ısısını arttırması sebebi ile saçılma artmış, metal ve krom kazanım verimi azalmıştır.

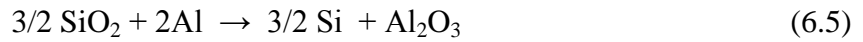
Çizelge 6.4 : Şarj miktarındaki değişimin incelendiği çalışmaların sonuçları.

Deney No	Konsantre/CrO ₃	Toplam şarj, g	Ürün (Metal), g	Metal Verimi, %	Cr Kazanım Verimi, %
3	60/40	134,1	34,2	70,23	52,35
11	(60/40)*3	409,6	96,5	66,05	43,80
4	65/35	134	37,7	70,23	59,15
6	(65/35)*3	403,6	108,6	74,76	64,19
5	70/30	130,1	*	*	*
10	(70/30)*3	397,5	76,2	52,75	44,42

*Reaksiyon gerçekleşmemiştir.

6.3 Stokiyometrik Al İlavesinin Etkisi

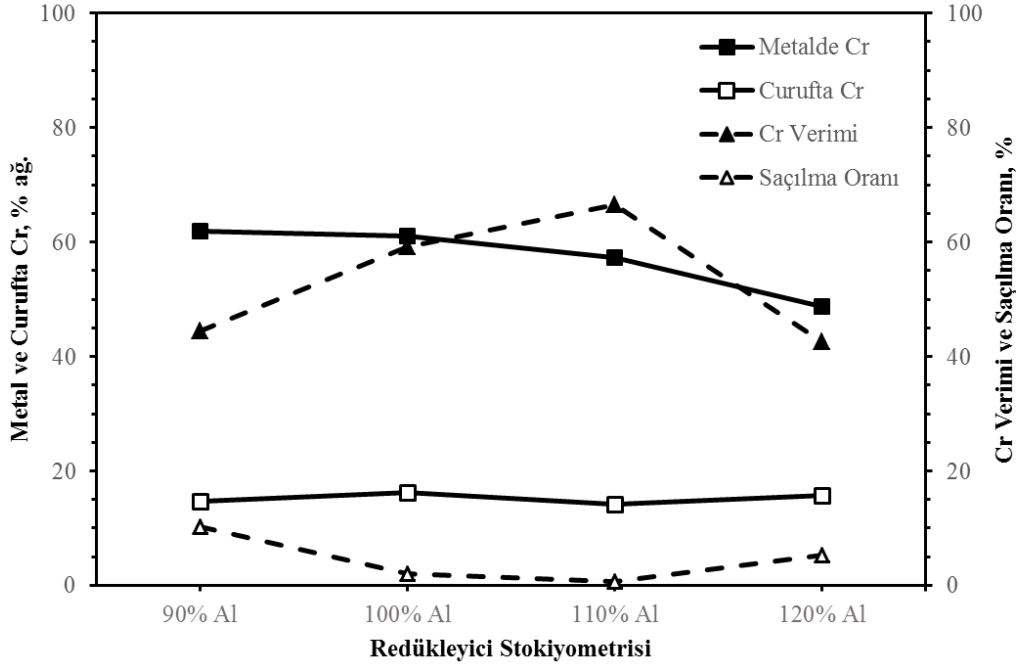
3. seri deneylerde stokiyometrik redükleyici miktarı değişiminin elde edilen ürün üzerindeki etkileri araştırılmıştır. En yüksek Cr kazanım veriminin elde edildiği konsantre/CrO₃ oranının 65/35 olduğu deneydeki başlangıç miktarları sabit tutulmuş ve aşağıda reaksiyonları belirtilmiş Cr₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂ ve CrO₃ redüklenebilmesi için gerekli stokiyometrik Al miktarı hesaplanmıştır. Deneylerde gerekli stokiyometrik Al miktarı % 90–120 arasında değişen oranlarda değiştirilmiş ve deney sonuçlarına etkisi incelenmiştir. Çizelge 6.5’de elde edilen alaşımların Cr bileşimleri ve krom kazanım verimleri görülmektedir.



Çizelge 6.5 : Al miktarındaki değişimin incelendiği çalışmaların sonuçları.

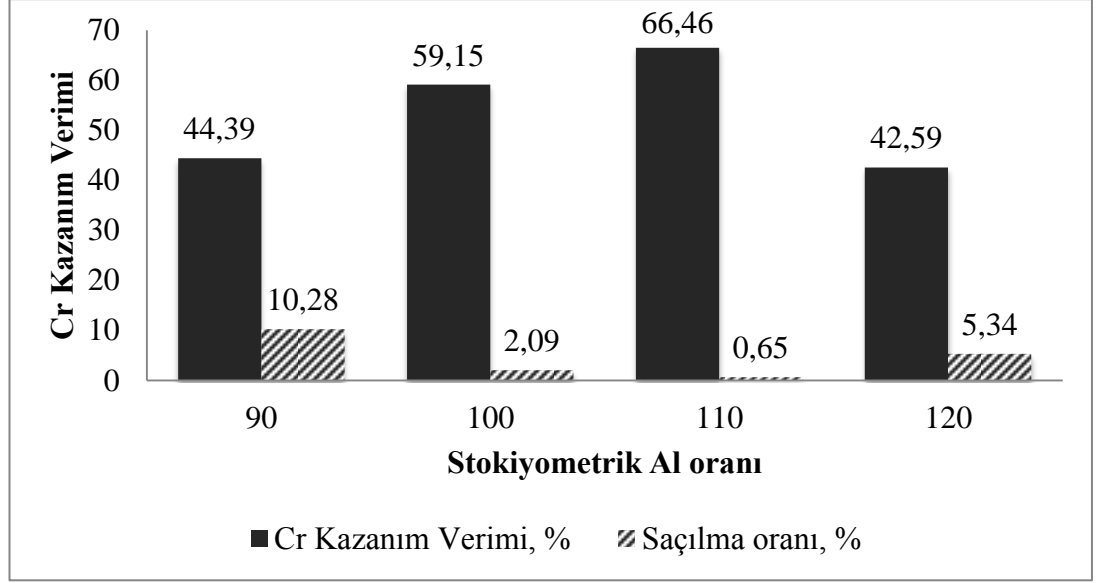
Deney No	Stokiyometrik Al, %	Oluşan Metal, g	Oluşan Curuf, g	Metalde Cr, %	Curufta Cr, %	Cr Kazanım Verimi, %
7	90	28,1	88,8	61,90	14,66	44,39
4	100	37,7	93,5	61,02	16,17	59,15
8	110	45,4	92,2	57,36	14,14	66,46
9	120	34,2	100,5	48,80	15,75	42,59

Yapılan deneylerde % 90-110 stokiyometrik oranlardaki Al ilavesi aralığında saçılma sonucu kayıplarda azalma meydana geldiği görülmüştür. Kayıpların azalmasına bağlı olarak metalik Cr kazanım verimi artmıştır. % 120 oranında ilave edilen Al miktarının artmasının adyabatik sıcaklık değerini arttırması saçılma sonucu kayıplarda artışa sebep olmuş ve bu sebeple verim düşmüştür. Şekil 6.4'te metal ve curufta Cr, Cr kazanım verimi ve saçılma oranları gösterilmiştir.



Şekil 6.3 : Değişen stokiyometrik oranlarda Al ilavesinin Cr kazanım verimi ve saçılma oranına etkisi.

En yüksek Cr kazanım verimi % 110 stokiyometrik Al ilavesinin gerçekleştirildiği 8 nolu deneyde elde edilmiştir. Saçılma miktarları dikkate alındığında en düşük saçılma oranı da yine aynı deneyde gerçekleşmiştir. Şekil 6.4'de değişen stokiyometrik oranlarda Al ilavesinin Cr kazanım verimleri ve saçılma oranlarındaki değişimi gösterilmiştir.



Şekil 6.4 : Al lavesine bağlı olarak Cr kazanım verimleri ve saçılma oranlarındaki değişim.

Farklı parametrelerin incelenebilmesi için 3 seri deney gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen tüm kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi deneyleri başlangıç karışımı Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.6 : Başlangıç karışımı bileşimleri.

Deney No	Konsantre/CrO ₃ , %	Konsantre, g	CrO ₃ , g	Stokiyometrik Al, (%)	Al, g
1	50/50	50	50	100	40
2	55/45	55	45	100	38,6
3	60/40	60	40	100	37,2
4	65/35	65	35	100	35,8
5	70/30	70	30	100	34,4
6	(65/35)*3	195	105	100	107,4
7	65/35	65	35	90	32,2
8	65/35	65	35	110	39,4
9	65/35	65	35	120	43
10	(70/30)*3	210	70	100	103,2
11	(60/40)*3	180	120	100	111,6

SHS deneyleri sonucu oluşan metal ve curuf miktarları ile Cr bileşimleri ise Çizelge 6.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.7 : Oluşan metal ve curuf miktarları ile Cr bileşimleri.

Deney No	Şarj Miktarı, g	Oluşan Metal, g	Oluşan Curuf, g	Metalde Cr, %	Curufta Cr, %
1	138,0	29,40	28,80	57,93	12,95
2	135,0	35,50	84,80	64,86	14,25
3	134,1	34,20	84,20	61,47	15,85
4	134,0	37,70	93,50	61,02	16,17
5	130,1	*	*	*	*
6	403,6	108,60	251,70	69,47	16,39
7	130,3	28,10	88,80	61,9	14,66
8	138,5	45,40	92,20	57,36	14,14
9	142,3	34,20	100,50	48,8	15,75
10	397,5	76,20	288,60	63,78	13,03
11	409,6	96,50	246,70	54,69	13,77

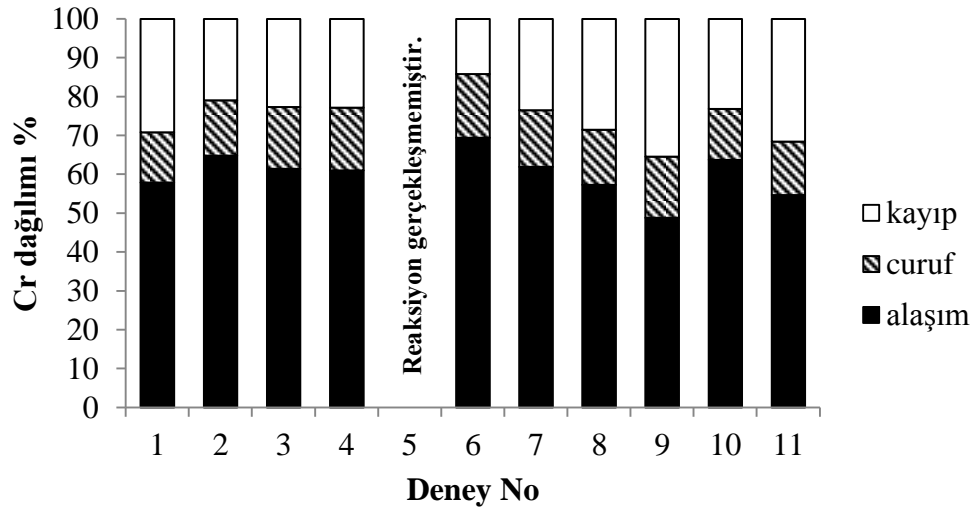
**Reaksiyon gerçekleşmemiştir.*

Çizelge 6.8’de oluşan metalin kimyasal analizinin sonuçları verilmiştir. Cr bileşimi 6 nolu deneyde % 69,47 olarak en yüksek değerdedir. Alaşımdaki Al miktarının oldukça yüksek olduğu ve giderilmesinin gerektiği görülmüş ve bundan sonraki çalışmalarda Al bileşiminin azaltılmasına yönelik çalışmaların gerekli olduğu saptanmıştır.

Çizelge 6.8 : Oluşan metalin kimyasal analiz sonuçları.

Deney No	Konsantre		Bileşim, %				
	/CrO ₃	Cr	Fe	Mg	Ca	Al	Si
1	50/50	57,93	11,42	1,11	0,88	18,04	4,54
2	55/45	64,86	12,37	0,38	0,42	13,77	3,77
3	60/40	61,47	13,60	0,84	0,44	15,86	4,26
4	65/35	61,02	15,12	2,08	0,50	11,77	4,64
5	70/30	Reaksiyon gerçekleşmemiştir.					
6	(65/35)*3	69,47	14,81	0,40	0,00	4,21	6,85
7	65/35	61,90	16,45	0,29	0,00	4,63	6,80
8	65/35	57,36	12,37	0,43	0,00	19,04	4,15
9	65/35	48,80	11,17	0,80	0,00	23,10	4,60
10	(70/30)*3	63,78	15,74	0,72	1,07	9,59	6,30
11	(60/40)*3	54,69	11,55	0,61	0,08	8,93	4,67

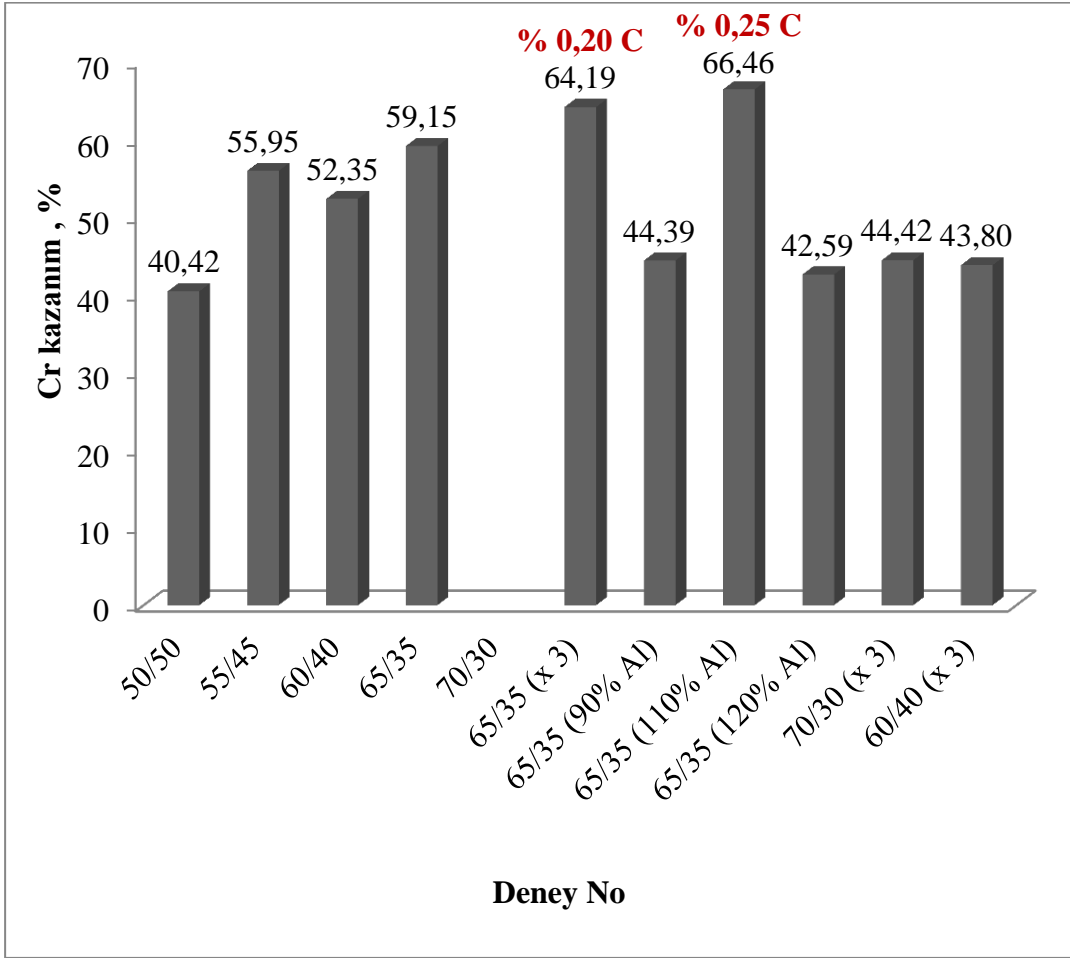
Şekil 6.5’de Cr metalinin oluşan alaşım ve curuf içerisindeki dağılımı gösterilmiştir. En fazla kayıp kromik asit miktarına bağlı olarak konsantre/ CrO₃ miktarının 50/50 olduğu 1 nolu deneyde meydana gelmiştir.



Şekil 6.5 : SHS sonucu meydana gelen Cr dağılımı.

Şekil 6.6’de en yüksek 2 verimin elde edildiği 6 ve 8 nolu deneylerin C içeriği gösterilmiştir. Yapılan analizler sonucu Cr değerinin düşük karbonlu ferrokrom

standartlarında olduğu değerlerde C içeriğinin de 0,20 ve 0,25 değerleriyle düşük karbonlu ferrokrom için uygun miktarlarda olduğu görülmüştür.



Şekil 6.6 : Metaldeki Cr kazanım verimi ve metaldeki C içeriğinin karşılaştırılması.

7. GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmada kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi (SHS) ile hammadde olarak kromit konsantresi kullanılarak, düşük karbonlu ferrokrom alaşımı üretiminin koşulları araştırılmıştır.

2. SHS deneylerinde hammadde olarak Eti Krom A.Ş.'ye ait kromit konsantresi, redükleyici olarak alüminyum ve ısı verici madde olarak kromik asit kullanılmıştır. Hazırlanan farklı bileşimdeki başlangıç karışımların elde edilen alaşım bileşimi ve Cr kazanım verimine etkisi araştırılmıştır.

3. Kullanılacak hammaddelerin oranları, reaksiyon ısısı ve oluşacak adyabatik sıcaklık değerleri FactSage™ 6.3 termodinamik yazılım programı kullanılarak hesaplanmıştır. Yapılan termodinamik hesaplamalara istinaden şarj bileşimleri hesaplanmıştır. Şarj bileşiminin, şarj miktarının ve stokiometrik Al ilave miktarının üretilen alaşımların bileşimine ve Cr kazanım verimi üzerine etkileri incelenmiş ve optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

4. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile gerçekleştirilen ilk seri deneylerde, reaksiyonda oluşan ısıyı arttırmak amacı ile ilave edilen kromik asit miktarının etkisi incelenmiştir. Kromik asit oranının başlangıç harmanı içerisindeki oranının artması şiddetli reaksiyon nedeniyle malzeme saçılmalarının artmasına sebep olmuş ve saçılma dolayısıyla verim azalmıştır. Konsantre/CrO₃ oranının 50/50 olduğu ve % 100 stokiometrik Al ilavesinin yapıldığı 1 nolu deneyde saçılma oranı % 57,83; Cr kazanım verimi ise % 40,42 olarak hesaplanmıştır. Bu grup içerisindeki saçılma oranının % 2,09 olarak en düşük olduğu 4 nolu deneyde ise en yüksek Cr kazanımı (% 59,15) elde edilmiştir.

5. İkinci seri deneylerde şarj miktarı ağırlığının arttırılmasının etkisi incelenmiştir. Şarj bileşimleri aynı tutulmuş ve şarj miktarı ağırlıkça 3 katına çıkarılarak deney sonuçlarına etkisi incelenmiştir. Isı verici madde olarak kullanılan kromik asit miktarının ilk seri deneylerde yetersiz geldiği belirlenen konsantre/CrO₃ oranının

70/30 olduğu şartlarda Şarj miktarının ağırlığının 3 katına arttırılmasının reaksiyonu başlatmak adına pozitif yönde etkisi olduğu saptanmıştır.

6 Son grup deneylerde redükleyici Al miktarındaki deđiŐimlerin redüksiyon üzerindeki etkileri incelenmiŐtır. nceki deneysel çalışmalarda (64,16) veriminin elde edildiği Şartlarda (konsantre/CrO₃ : 65/35) stokiyometrik Al miktarı % 90- 120 arasında deđiŐtirilmiŐtır. Bu grup içerisinde en yüksek krom kazanım verimi %110 Al olduğu deneyde % 66,64 olarak elde edilmiŐtır.

7. Deney sonuçları incelendiğinde optimum sonuçlar konsantre/CrO₃ oranının 65/35, Al miktarının da %110 oranında olduğu deneyde sağlanmıştır. Cr verimi % 66,46 olarak en yüksek değerde hesaplanmış ve oluşan alaşımın C içeriğinin de % 0,25 olduğu görülmüştür.

8. Bundan sonraki aŐamada Şarjın zerine CrO₃ ilavesi yerine Cr₂O₃ ilave edilerek redüksiyon işlemine devam edilebilir. Daha kontrollü reaksiyonlar ile alaşımdaki yüksek orandaki Al azaltılması ve bu Şekilde Cr arttırılması dolayısı ile de verimin arttırılması gerekir.

KAYNAKLAR

- [1] **Url-1** <<http://www.mta.gov.tr>>, erişim tarihi 19.04.2015.
- [2] **Url-2** <<http://www.jmo.org.tr>>, erişim tarihi 17.04.2015.
- [3] **Fichte, R., Habashi, F., Hall, F. W.** (1997). Ferroalloys, in Handbook of Extractive Metallurgy III, Ed. F. Habashi, Wiley VCH, Weinheim, Germany. pp. 438-453.
- [4] **Yücel, O., Sahin, F. C., Tekin, A.** (1996). High Temperature Materials and Processes. 15 No 1-2 103–106.
- [5] **Merzhanov, A. G.** (2002). Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS), ISMAN, Russia.
- [6] **Ağaçayak, T.** (2004). Topraktepe (Yeşildağ Beyşehir Konya) Kromitlerinin Zenginleştirme Yöntemlerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- [7] **Fichte, R., Habashi, F., Hall, F. W.** (1997). Ferroalloys, in Handbook of Extractive Metallurgy III, Ed. F. Habashi, Wiley VCH, Weinheim, Germany. volume 4.
- [8] **Dorairaja, R., Hsin, H.** (1989). Origin properties and disposal problems of chromium ore residue, International Journal of Environmental Studies, Volume 34, Issue 3, (pages 227 – 235).
- [9] **Koptagel, O.** (1996). Türkiye'deki bazı kromitlerin ana bileşen kimyası özellikleri, C.Ü., Jeoloji Müh. Böl. , Jeoloji Mühendisliği, Sayı 48.
- [10] **Akseli, A.** (1969). Kromit cevherlerimizin bazı katma maddelerinin muvacehesinde oksitlenmesinin termik ve kimyasal incelenmesi, İ.T.Ü., Kimya Fakültesi, Doktora Tezi, İstanbul.
- [11] **Url-3** <<http://www.yasambilimleridergisi.com/makale/pdf/1356037668.pdf>>, erişim tarihi 18.04.2015.
- [12] **Url-4** <http://www.tf.unikel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html>, erişim tarihi 19.04.2015.
- [13] **Kayır, Y. Z.** (2007). Dünyada ve Türkiye de Paslanmaz Çelik, Metalurji Dergisi, Sayı 146.
- [14] **Karlı, S. G.** (1994) Düşük tenörlü kromit konsantresinin karbonla katı halde redüksiyon davranışı, D.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Y. Lisans Tezi.
- [15] **Potesser, M.** An Overview of Chromium In The Metallurgy, Department of Metallurgy/Nonferrous Metallurgy, University of Leoben, A- 8700 Leoben, Austria.

- [16] Devlet Planlama Teskilatı, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Kurulu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Krom Çalışma Grubu Raporu, Ankara 2001.
- [17] **Url-5** <<http://www.kinalimadencilik.com>>, erişim tarihi 23.04.2015.
- [18] **Peters, T. J., Kramers J. D.** (1974). “Chromite Deposite in the Ophiolite Complex of Northerm Oman”, Mineral Deposita (Berl) 9, 253-259.
- [19] **Kıdımın, F. B.** (2009) Düşük Tenorlü Krom Cevherlerinin Zenginleştirilmesinin Araştırılması, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [20] **Temur, S.** (2001) Metalik Maden Yatakları, Nobel Yayınevi, sf. 204-207, Ankara.
- [21] **Graham, I. T., Franklin, B. J., Marshall, B.** (1996). Chemistry and mineralogy of podiform chromitite deposits, southern NSW, Australia: a guide to their origin and evolution, Mineralogy and Petrology 57, (s. 129-150).
- [22] **Üşümezsoy, S.** (1986). Kefdağ ve Soridağ (Güleman) Kütlelerinin Oluşumu Üzerine Yeni Bir Yaklaşım, Jeoloji Mühendisliği, Sayı 29, (s.47-60).
- [23] **Koç, S.** (2007) Maden Yatakları Ders Notu, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fak. Jeoloji Mühendisliği.
- [24] **Bilgrami, S. A.** (1969). Geology and Chemical Mineralogy of The Zhom Valley Chromite Deposits, West Pakistan, The American Mineralogist, Vol. 54.
- [25] **Özkoçak, O.** (1972). Alpin Tipindeki Kromit Yataklarının Özellikleri ve Araştırılması, Madencilik Cilt XI, Sayı 2, (s. 25-38).
- [26] **Engin, T., Balcı, M., Sümer, Y., Özkan, Y. Z.** (1980). Güleman (Elazığ) Krom Yatakları ve Peridotit Biriminin Genel Jeoloji Konumu ve Yapısal Özellikleri, Maden Tetkik ve Arama Dergisi, Sayı: 95,96 (s. 77-101).
- [27] **Zengin, Y.** (1956). Türkiye ve Krom, Maden Tetkik Arama Dergisi, Sayı 48 (s.176-179).
- [28] **Krom Raporu.** (2011). Maden Mühendisleri Odası Genel Merkezi, Ankara.
- [29] **Tahtakıran, E.** (2008). Krom cevheri, ferrokrom ve paslanmaz çelikle ilgili istatistiksel bilgiler ve yorumlar, Madencilik Bülteni.
- [30] **Tahtakıran, E.** (2008). Ülkemiz krom cevherlerinin metalurjik özellikleri, Maden Mühendisleri Odası, Ankara.
- [31] **Aydın, M. E.** (2001). Etibank Güleman Kef Konsantratör Tesisi kromit artıklarının değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır.
- [32] **Sarıçimen, H.** (1975). Krom cevherinin sanayideki yeri, Fethiye Muğla.
- [33] **Erdoğan, N., Yıldız, R.** (1995). Magnezit ve bazik refrakter malzeme teknolojisi.
- [34] **Url-6** <http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi128/d128_3237.pdf> erişim tarihi 20.04.2015.

- [35] İstanbul Maden ve Metaller İhracatçı Birlikleri, 2014 yılı maden sektör görünümü.
- [36] **Krom Raporu.** (2005). Maden Mühendisleri Odası Genel Merkezi, Ankara.
- [37] **Url-7** < <http://www.turkkrom.com> > erişim tarihi 20.04.2015.
- [38] **Fichte, R., Habashi, F., Hall, F. W.** (1997). Ferroalloys, in *Handbook of Extractive Metallurgy*, Ed. F. Habashi, Wiley VCH, Weinheim, Germany. pp. 404–415.
- [39] **Riss, M., Khodorovsky, Y.** (1967). Production of Ferroalloys, MIR Publishers, Moscow, Russia.
- [40] **European Commission.** (2014). Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industry.
- [41] **Habashi, F.** (1997). Handbook of Extractive Metallurgy, WILEY-VCH, volume 1.
- [42] **Yoruç, A. B.** (1994). Fethiye Bölgesi Kromit Cevherinin Karbon ile Redüksiyonunun Mekanizması ve Kinetiği, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- [43] **Gasik, M.** (2013). Handbook of Ferroalloys, High Carbon Ferrochrome Technology, (s. 317-363).
- [44] **Yıldırım, M. M.** (1984). Yüksek karbonlu ferrokrom ve teknolojik üretimi, Metalurji Dergisi, Sayı 32, 17-21, Mayıs.
- [45] **Lampman, J. R., Peters, A. T.** Ferroalloys and Other Additives to Liquid Iron and Steel: A Symposium, (s. 26).
- [46] U.S. Environmental protection agency, Locating and Estimating Air Emissions From Sources of Chromium, EPA-450/4-84-007G, July, 1984.
- [47] **Cridler, J. F.** (1982). Self-propagating high temperature synthesis – A Soviet method for producing ceramic materials. In W. J. Smothers (Ed.), Ceramic Engineering and Science Proceeding (s. 519-528). The American Ceramic Society.
- [48] **Weimer, A. W.** (1997). Thermochemistry and Kinetics. In *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing* (s. 79–114). Chapman & Hall, London, UK.
- [49] **Weber, F. C.,** (1902). Method Of Treating Metallic Oxids In The Production Of Metals And Alloys. Specification forming part of Letters Patent No. 705,727, dated July 29.
- [50] **Hislrey, F. C., Jean, A.** (1956). Lamoureux, Continuous Process For Metallothermic Reactions, Application April 30, Serial No. 581,343 16 Claims. (Cl. 75-27).
- [51] **Merzhanov, A. G.** (1967). Thermal explosion and ignition as a method for formal kinetic studies of exothermic reactions in the condensed phase. Combustion and Flame. 11 (3) 201-211.

- [52] **Merzhanov, A. G., Shkiro, V. M., Borovinskaya, I. P.** (1973). Method of producing refractory carbides, borides, silicides, sulfides, and nitrides of metals of groups IV, V, and VI of the periodic system, United State Patent, No: 3726643.
- [53] **Varna, A., Mukasyan, A. S.** (2002). Combustion synthesis of intermetallic compounds. In A. A. Borisov, L. De Luca and A. Merzhanov (Eds.), *Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials* (s. 1-34). Taylor & Francis, New York, NY.
- [54] **Munir, Z. A., Tamburini, U. A.** (1989). Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion, *Materials Science Reports, Cilt 3, Sayı. 6*, (s. 277–358).
- [55] **Pacheco, M. M.** (2007). Self-sustained high-temperature reactions-initiation, propagation and synthesis (doktora tezi).
- [56] **Biswas, A., Roy, S. K., Gurusurthy, K. R., Prabhu, N., Banerjee, S.** (2002). A study of self-propagating high-temperature synthesis of NiAl in thermal explosion mode, *Acta Materialia*, 50, 757–773.
- [57] **Merzhanov, A. G.** (1990). In *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials*, edited by A. Munir and J.B. Holt. New York: VHC 1.
- [58] **Tarakanov, A. Y., Shiryaev, A. A., Yukhvid, V. I., Vzryva, G. F.** (1991). *Combustion, Explosion and Shoch waves*, 27, No. 3, 68.
- [59] **Shiryaev, A. A., Tarakanov, A. Y., Nersesyan, M. D.** (1990). *Sverkhprovodimost: Fiz., Khim, Tekh.*, 3, No. 3, 498.
- [60] **Kittel, C.** (1969). *Thermal Physics*. New York: Wiley.
- [61] **Alemasov, V. E., Dregalin, A. S., Tishin, A. P.** (1969). *Theory of jet engines*. Moscow.
- [62] **Kitain, E. I., Kitain, M. M., Sukhovitskaya, E. A.** (1978). Report GIPKh 3-78. Leningrad.
- [63] **Borovinskaya, I. P., Merzhanov, A. G., Novikov, N. P., Filonenko, A. K.** (1974). 10, No. 1, 4.
- [64] **Novikov, N. P., Borovinskaya, I. P., Merzhanov, A. G.** (1975). *Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy*. Chernogolovka, 188.
- [65] **Merzhanov, A. G., Kitain, M. M., Goldschleger, U. I., Steinberg, A. S.** (1977). *Dokl Akad. Nouk. SSSR*, 237, No.2, 391.
- [66] **Mamyan, S. S., Petrov, Y. M., Stesik, L. N.** (1975). *Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy*. Chernogolovka, 188.
- [67] **Mamyan, S. S., Shiryaev, A. A., Merzhanov, A. G.** (1993). *Inzh.-Fiz. Zh.*, 65, No. 4, 431.
- [68] **Munir, A., Holt, J. B.** (1987). *Proc. MTL-SP-87-3*, Watertown, MA, 1.
- [69] **Guo, S., Yin, S., Lai, H. Y.** (1995). In *Self-Propagating High-Temperature Synthesis Technology and Materials*, edited by S. Yin and H.Y. Lai. Beijing Metall. Ind. Press, 46.

- [70] **Shiryaev, A. A.** (1993). *Inzh.-Fiz. Zh.*, 65, No. 4, 412.
- [71] **Shiryaev, A. A.** (1995). *Int. J. SHS*, 4, No.4, 351.
- [72] **Gasik, M.** (2013). *Handbook of Ferroalloys, High Carbon Ferrochrome Technology*, (s. 3-82).
- [73] **Gasik, M.** (2013). *Handbook of Ferroalloys, High Carbon Ferrochrome Technology*, (s. 267-316).
- [74] **Merzhanov, A. G.** (2012). Results of 40-year development. In A. G. Merzhanov (Ed.), *40 Years of SHS: A Lucky Star of a Scientific Discovery*, (s. 69-89). Bentham e-Books.
- [75] **Yücel, O., Çınar, F., Addemir, O., Tekin, A.** (1996). The preparation of ferroboration and ferrovanadium by aluminothermic reduction. *High Temperature Materials and Processes*. 15 (1-2) (s. 103-110).
- [76] FactSage 6.3 Thermochemical Software for Windows™. (2012). Thermfact and GTT-Technologies, Germany.
- [77] **Hall, F. W.** (2012). Aluminothermic processes. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Cilt 2, Sf. 471-481). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- [78] **Merzhanov, A. G.** (1995). History and recent developments in SHS. *Ceramics International*. 21 (5) 371-379.
- [79] **Yukhvid, V. I.** (2002). Technology of SHS casting. In A. A. Borisov, L. De Luca and A. Merzhanov (Eds.), *Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials*, (s. 238-253). Taylor & Francis, New York, NY.
- [80] **Yukhvid, V. I., Sanin, V. N., Merzhanov, A. G.** (2001). The influence of high artificial gravity on SHS processes. In L. L. Regel and W. R. Wilcox (Eds.), *Processing by Centrifugation*, (s. 185-200). Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, NY.
- [81] **Merzhanov, A. G., Sytchev, A. E.** (2002). SHS in microgravity. In A. A. Borisov, L. De Luca and A. Merzhanov (Eds.), *Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials*, (s. 301-322). Taylor & Francis, New York, NY.
- [82] **Güven, G.** (2010). Metalotermik Yöntemle Ferromolibden üretimindeki Parametrelerin Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ, İstanbul.
- [83] **Hunt, E. M., Plantier, K. B., Pantoya, M. L.** (2004). Nano-scale reactants in the self-propagating high-temperature synthesis of nickel aluminide. *Acta Materialia*. 52 (11) (s.3183-3191).
- [84] **Yangtao, X., Tiandong, X., Yanling, H.** (2009). Microstructures comparison of Stellite 6 alloy by self-propagating high-temperature synthesis and cast HS111 alloy, *Rare Metal Materials and Engineering*, Cilt 38, sayı. 8, (s. 1333–1337).
- [85] **Derin, B., Demircan, U., Yücel, O.** (2009). Producing NiCrAl Alloy by the SHS Method for Use in Thermal Spray Powder Manufacturing, *Met. Mater. Int.*, Vol. 15, No. 2 (s. 331-336).

- [86] **Mossino, P.** (2004). Some Aspects in Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Ceramics International, Turin, Italy.
- [87] **Bhonde, P. J., Ghodgaonkar, A. M., Angal, R. D.** Various Techniques to Produce Low Carbon Ferrochrome, Western Regional Instrumentation Centre, University of Mumbai, India.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Meryem NİŞ GÜNGÖR
Doğum Tarihi ve Yeri : 30.11.1986 / BURSA
E-posta : meryemnis@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2008, Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans** : 2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümü