

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇELİK CÜRUF LARININ BORLU BİLEŞİKLERLE KARARLI HALE  
GETİRİLMESİ**

**Ali Koray ÖZÇELİK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Üretim Programı**

**Danışman**

**Prof. Dr. Cemalettin YAMAN**

**Temmuz, 2019**

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇELİK CÜRUFLLARININ BORLU BİLEŞİKLERLE KARARLI HALE  
GETİRİLMESİ**

Ali Koray ÖZÇELİK tarafından hazırlanan tez çalışması çalışması .../.../2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Cemalettin YAMAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Cemalettin YAMAN, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Derya DIŞPINAR, Üye

İstanbul Üniversitesi

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Danışmanım Prof. Dr. Cemalettin YAMAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Çelik Cüruflarının Borlu Bileşiklerle Kararlı Hale Getirilmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ali Koray ÖZÇELİK

İmza



*Aileme*

*ve*

*Sevgili Arkadaşıma*

## TEŞEKKÜR

---

Bitirme tezi kapsamında gerçekleştirmiş olduğumuz bu çalışmamızın her aşamasında bilgi ve önerileri ile beni destekleyen, danışman hocam Sayın Prof. Dr. Cemalettin YAMAN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında, hammadde temininde desteklerinden dolayı bana yardımcı olan Metalurji ve Malzeme Mühendisi Sayın Ali GÜLER'e, tez aşamasında desteğini esirgemeyen Metalurji ve Malzeme Mühendisi Sayın Kutay GÖREMEN'e ve çalışma arkadaşlarıma, teşekkürlerimi sunuyorum.

Son olarak, sonsuz destekleriyle her zaman yanımda olan sevgili aileme ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ali Koray ÖZÇELİK



## İÇİNDEKİLER

---

|                                                                         |      |
|-------------------------------------------------------------------------|------|
| SİMGE LİSTESİ .....                                                     | VIII |
| KISALTMA LİSTESİ .....                                                  | IX   |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                                      | X    |
| TABLO LİSTESİ .....                                                     | XII  |
| ÖZET .....                                                              | XIV  |
| ABSTRACT.....                                                           | XVI  |
| 1 Giriş .....                                                           | 1    |
| 1.1 Literatür Özeti.....                                                | 1    |
| 1.2 Tezin Amacı .....                                                   | 3    |
| 1.3 Hipotez.....                                                        | 3    |
| 2 Ticari Bor Bileşikleri .....                                          | 4    |
| 2.1 Bor.....                                                            | 4    |
| 2.2 Borat Mineralleri.....                                              | 6    |
| 2.2.1 Kolemanit.....                                                    | 6    |
| 3 Çelik Üretimi .....                                                   | 8    |
| 3.1 Elektrik Ark Ocağı ile Çelik Üretimi.....                           | 8    |
| 3.2 Pota Ocağı.....                                                     | 10   |
| 3.2.1 Deoksidasyon.....                                                 | 12   |
| 3.2.2 Desülfirizasyon .....                                             | 13   |
| 4 Cüruf ve Cüruf Yapıcılar .....                                        | 15   |
| 4.1 Cüruf .....                                                         | 15   |
| 4.2 Floritin Pota Ocaklarında Cüruf Yapıcı Olarak Kullanılması .....    | 16   |
| 4.2.1 Floritin Kireç Çözünürlüğüne Etkisi .....                         | 17   |
| 4.3 Kolemanitin Pota Ocaklarında Cüruf Yapıcı Olarak Kullanılması ..... | 21   |
| 4.3.1 Kolemanitin Çeliğin Desülfirizasyonuna Etkisi .....               | 23   |

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.3.2 Kolemanitin Cüruf Akışkanlığı Üzerine Etkisi.....                                | 24 |
| 4.3.3 Kolemantin Kireç Çözünürlüğüne Etkisi .....                                      | 26 |
| 5 Cürufun Tozlaşma Mekanizması ve Tozlaşmanın Engellenmesi.....                        | 29 |
| 5.1 Cürufun Tozlaşma Mekanizması .....                                                 | 29 |
| 5.2 Cüruf Tozlaşmasını Engelleme Mekanizmaları.....                                    | 31 |
| 5.2.1 $\beta$ Fazını Kararlı Hale Getirmek İçin Cürufa Bor Katılması .....             | 31 |
| 5.2.2 Diğer Kimyasal Katkılarla $\beta$ Fazını Kararlı Hale Getirme .....              | 32 |
| 5.2.3 Tozlaşmayı Engellemek İçin Cüruf Kimyasının Değiştirilmesi .....                 | 33 |
| 5.2.3.1 Kuars Ekleyerek Engelleme.....                                                 | 33 |
| 5.2.4 Cürufun Hızlı Soğumasıyla Tozlaşmanın Engellenmesi.....                          | 35 |
| 6 Borlu Çelikler.....                                                                  | 36 |
| 6.1 Borlu Çelik.....                                                                   | 36 |
| 6.2 Çelikte Borun Serleşebilirliğe Etkisi .....                                        | 37 |
| 6.3 Kimyasal Kompozisyonun Bor İçeriğine Etkisi .....                                  | 40 |
| 7 Deneysel Çalışmalar .....                                                            | 41 |
| 7.1 Deneysel Çalışmalara Giriş.....                                                    | 41 |
| 7.2 Cüruf Tozlaşmasını Engellemek Üzere Yapılan Çalışmalar .....                       | 42 |
| 7.2.1 Deneylerde Kullanılan Kolemanitin Kimyasal Analizi .....                         | 43 |
| 7.2.2 Kolemanit Katkısız Cürufun Tozlaşmasının İncelenmesi.....                        | 43 |
| 7.2.3 Cüruf Tozlaşmasını Engellemek Üzere Pota Ocağına 20 Kg Kolemanit Katılması ..... | 45 |
| 7.2.4 Cüruf Tozlaşmasını Engellemek Üzere Pota Ocağına 40 Kg Kolemanit Katılması ..... | 46 |
| 7.2.5 Cüruf Tozlaşmasını Engellemek Üzere Pota Ocağına 60 Kg Kolemanit Katılması ..... | 48 |
| 7.2.6 Cüruf Tozlaşmasını Engellemek Üzere Pota Ocağına 80 Kg Kolemanit Katılması ..... | 49 |

|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7.360 kg Kolemanitli ve Kolemanitsiz Üretilen Çeliklerin Sertlik Değerlendirmesi.....                             | 50 |
| 7.3.1 Kolemanitsiz ve 60 Kg Kolemanitle Üretilen Çelik Numunelerinin Kimyasal Analizi .....                       | 51 |
| 7.3.2 Kolemanitsiz ve 60 Kg Kolemanitle Üretilen Çeliklerin Sertleştirme Isıl İşlemi İçin Hazırlanması .....      | 52 |
| 7.3.3 Kolemanitsiz ve 60 Kg Kolemanitle Üretilen Numunelerinin Sertleştirilmesi.....                              | 52 |
| 7.3.4 Sertlik Testi Yapılacak Numunelerin Hazırlanması .....                                                      | 53 |
| 7.3.5 60 Kg Kolemanit Katılarak Üretilen ve Kolemanitsiz Üretilen Çeliklerin Vickers Sertlik Ölçüm Değerleri..... | 54 |
| 7.4Kolemanitin Desülfirizasyona Etkisinin İncelenmesi .....                                                       | 56 |
| 7.5Çeşitli Oranlarda Kolemanit Katkısının Cüruf Akışkanlığına ve Refrakter Ömrüne Etkisi.....                     | 57 |
| 7.5.1 Cüruf Akışkanlığının İncelenmesi .....                                                                      | 57 |
| 7.5.2 Refrakter Hasarının İncelenmesi .....                                                                       | 60 |
| 8 Sonuçlar ve Öneriler.....                                                                                       | 62 |
| 8.1Sonuçlar.....                                                                                                  | 62 |
| 8.2Öneriler.....                                                                                                  | 63 |
| Kaynakça.....                                                                                                     | 64 |

## SİMGELİSTESİ

---

|             |                                |
|-------------|--------------------------------|
| Å           | Angström                       |
| $F_{\beta}$ | Borun sertleşebilirlik faktörü |
| °C          | Derece Santigrad               |
| $C_2S$      | Dikalsiyum Silikat             |
| °F          | Fahrenheit                     |
| $CaF_2$     | Florit-Fluşpat                 |
| $\alpha$    | Hegzagonal $C_2S$              |
| $\beta$     | Monoklinik $C_2S$              |
| $\alpha'$   | Ortorombik $C_2S$              |
| $\gamma$    | Ortorombik $C_2S$              |
| C/S         | CaO/SiO <sub>2</sub>           |

## KISALTMA LİSTESİ

---

|     |                      |
|-----|----------------------|
| BOF | Bazık Oksijen Ocağı  |
| dk  | Dakika               |
| EAF | Elektric Arc Furnace |
| EAO | Elektrik Ark Ocağı   |
| HMS | Ağır Metal Hurdası   |
| HRc | Sertlik Rockwell     |
| HV  | Sertlik Vickers      |
| kg  | Kilogram             |
| LF  | Laddle Furnace       |
| mm  | Milimetre            |
| ppm | Part per million     |
| PO  | Pota Ocağı           |
| sn  | Saniye               |
| TND | Tandiş               |

## ŞEKİL LİSTESİ

|                  |                                                                                                                     |    |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 2.1</b> | Kolemanit .....                                                                                                     | 7  |
| <b>Şekil 3.1</b> | Çelik Üretiminin Coğrafi Dağılımı.....                                                                              | 8  |
| <b>Şekil 3.2</b> | Elektrik Ark Ocağı .....                                                                                            | 9  |
| <b>Şekil 3.3</b> | Pota Ocağı Kesiti .....                                                                                             | 12 |
| <b>Şekil 3.4</b> | Bazı Elementlerin Oksijen Eğilim Sırası .....                                                                       | 13 |
| <b>Şekil 4.1</b> | CaO-SiO <sub>2</sub> İkili Faz Diyagramı.....                                                                       | 18 |
| <b>Şekil 4.2</b> | CaO-SiO <sub>2</sub> İkili Faz Diyagramının Genişletilmiş Bölümü .....                                              | 19 |
| <b>Şekil 4.3</b> | 1600 °C'de CaO-SiO <sub>2</sub> Sisteminde C/S Oranına Bağlı Olarak % Sıvı Cüruf Miktarı.....                       | 19 |
| <b>Şekil 4.4</b> | CaO-CaF <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> Üçlü Faz Diyagramı .....                                                     | 20 |
| <b>Şekil 4.5</b> | 1600 °C'de CaO-CaF <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> Cüruflarında SiO <sub>2</sub> İçeriğine Göre CaO Çözünürlüğü..... | 21 |
| <b>Şekil 4.6</b> | 1600 °C'de CaO-SiO <sub>2</sub> Sisteminde Farklı Oksitlerin Likidüs Sıcaklığına Etkisi .....                       | 22 |
| <b>Şekil 5.1</b> | C <sub>2</sub> S'in Polimorfik Dönüşümü.....                                                                        | 30 |
| <b>Şekil 5.2</b> | Paslanmaz Çelik Cürufunun Cüruf Bazikliği ile Tozlaşması arasındaki İlişki .....                                    | 31 |
| <b>Şekil 5.3</b> | Farklı Oranlarda Boraks Eklenerek Elde Edilen Pota Cürufları.....                                                   | 32 |
| <b>Şekil 5.4</b> | Farklı Oranlarda Baryum Karbonat Eklenerek Elde Edilen Pota Cürufları .....                                         | 33 |
| <b>Şekil 5.5</b> | Kuarsit Eklenerek Elde Edilen Farklı Bazikliteki Pota Cürufları .....                                               | 34 |
| <b>Şekil 6.1</b> | Şematik Olarak Borun Ferritin Çekirdeklenmesini Geciktirme Mekanizması .....                                        | 38 |
| <b>Şekil 6.2</b> | 30 MnB 5 ve 30Mn5 Kalitesindeki Çeliklerin Jominy Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması .....                        | 39 |
| <b>Şekil 7.1</b> | Kolemanitsiz Elde Edilen ve Soğuduktan Sonra Tolaşan Cüruf.....                                                     | 44 |
| <b>Şekil 7.2</b> | 20 kg Kolemanit Kullanılarak Elde Edilen ve Soğuduktan Sonra Tozlaşan Cüruf .....                                   | 46 |
| <b>Şekil 7.3</b> | 40 kg Kolemanit Kullanılarak Elde Edilen ve Soğuduktan Sonra Kompakt Cüruf.....                                     | 47 |
| <b>Şekil 7.4</b> | 60 kg Kolemanit Kullanılarak Elde Edilen ve Soğuduktan Sonra Kompakt Cüruf .....                                    | 49 |
| <b>Şekil 7.5</b> | 16 mm Çap 100 mm Boy Kesilen Numune Örneği .....                                                                    | 52 |
| <b>Şekil 7.6</b> | Isıl İşlem için Kullanılan fırın ve Numunelerin Fırın İçinde Dizilişi .....                                         | 52 |
| <b>Şekil 7.7</b> | Sertlik Testi İçin Alınan Numune Örneği .....                                                                       | 53 |
| <b>Şekil 7.8</b> | Şeffaf Olarak Bakalitlenen Numuneler .....                                                                          | 53 |

|                   |                                                                      |    |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 7.9</b>  | Numuneleri Zımparalamak İçin Kullanılan Zımpara Cihazı .....         | 54 |
| <b>Şekil 7.10</b> | Sertlik Ölçümlerinin Şematik Gösterimi.....                          | 54 |
| <b>Şekil 7.11</b> | Kolemanitsiz Üretilen Çelik Cürufu .....                             | 57 |
| <b>Şekil 7.12</b> | 20 kg Kolemanitle Üretilen Çelik Cürufu.....                         | 58 |
| <b>Şekil 7.13</b> | 40 kg Kolemanitle Üretilen Çelik Cürufu.....                         | 58 |
| <b>Şekil 7.14</b> | 60 kg Kolemanitle Üretilen Çelik Cürufu.....                         | 59 |
| <b>Şekil 7.15</b> | 80 kg Kolemanitle Üretilen Çelik Cürufu.....                         | 59 |
| <b>Şekil 7.16</b> | Stereo Mikroskopta Cüruf MgO-C Refrakter Arayüzeyi.....              | 61 |
| <b>Şekil 7.17</b> | MgO-C Refrakterin Kolemanitli ve Kolemanitsiz Cürufu Etkileşimi .... | 61 |



## TABLO LİSTESİ

|                   |                                                                                                                                               |    |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1</b>  | Dünya Bor Rezervlerinin Dağılımı(2017).....                                                                                                   | 5  |
| <b>Tablo 2.2</b>  | Türkiye Bor Rezervlerinin Dağılımı(2017).....                                                                                                 | 5  |
| <b>Tablo 2.3</b>  | Ticari Bor Cevherleri.....                                                                                                                    | 6  |
| <b>Tablo 4.1</b>  | Çeşitli Cüruf Sistemleri .....                                                                                                                | 16 |
| <b>Tablo 4.2</b>  | Kolemanitli ve Kolemanitsiz Çeliklerin Kükürt Miktarı.....                                                                                    | 24 |
| <b>Tablo 4.3</b>  | Kolemanit ve Fluspat Katkılarının Çelik Cüruflarının Akışkanlığına Etkileri .....                                                             | 26 |
| <b>Tablo 4.4</b>  | Deneylerde Kullanılan Kirecin Bileşimi.....                                                                                                   | 26 |
| <b>Tablo 4.5</b>  | İskenderun Demir-Çelik Fabrikasından Temin Edilen Cürufun Kimyasal Analizi .....                                                              | 27 |
| <b>Tablo 4.6</b>  | İskenderun Demir-Çelik Fabrikasından Alınan Cürufa SiO <sub>2</sub> Eklenmesiyle Elde Edilen Cüruf Bileşimi.....                              | 27 |
| <b>Tablo 4.7</b>  | Bileşimi Tablo 4.5'te Verilen Cüruf İçerisinde 1300°C, 1350°C ve 1400°C Sıcaklıklarda Kirecin Çözünme Süresi Üzerine Kolemanitin Etkisi ..... | 28 |
| <b>Tablo 5.1</b>  | Paslanmaz Çelik Cürufunun Polimorfik Dönüşüm Faz Yoğunlukları....                                                                             | 30 |
| <b>Tablo 6.1</b>  | 30 Mn 5 ve 30 MnB 5 Kalitesindeki Çeliklerin Kimyasal Analizleri.....                                                                         | 39 |
| <b>Tablo 7.1</b>  | Deneylerde Kullanılan Kolemanitin Kimyasal Analizi .....                                                                                      | 43 |
| <b>Tablo 7.2</b>  | Kolemanitsiz Üretilen Çelik Numunesinin Kimyasal Bileşimi .....                                                                               | 44 |
| <b>Tablo 7.3</b>  | Kolemanitsiz Üretilen Çelik Cürufunun Kimyasal Analizi.....                                                                                   | 45 |
| <b>Tablo 7.4</b>  | 20 kg Kolemanit Kullanılarak Üretilen Çelik Numunesinin Kimyasal Bileşimi .....                                                               | 45 |
| <b>Tablo 7.5</b>  | 20 kg Kolemanitle Üretilen Çelik Cürufunun Kimyasal Analizi.....                                                                              | 46 |
| <b>Tablo 7.6</b>  | 40 kg Kolemanit Kullanılarak Üretilen Çelik Numunesinin Kimyasal Bileşimi .....                                                               | 47 |
| <b>Tablo 7.7</b>  | 40 kg Kolemanitle Üretilen Çelik Cürufunun Kimyasal Analizi.....                                                                              | 48 |
| <b>Tablo 7.8</b>  | 60 kg Kolemanit Kullanılarak Üretilen Çelik Numunesinin Kimyasal Bileşimi .....                                                               | 48 |
| <b>Tablo 7.9</b>  | 60 kg Kolemanitle Üretilen Çelik Cürufunun Kimyasal Analizi.....                                                                              | 49 |
| <b>Tablo 7.10</b> | 80 kg Kolemanit Kullanılarak Üretilen Çelik Numunesinin Kimyasal Bileşimi .....                                                               | 50 |
| <b>Tablo 7.11</b> | 80 kg Kolemanitle Üretilen Çelik Cürufunun Kimyasal Analizi .....                                                                             | 50 |
| <b>Tablo 7.12</b> | Kolemanitsiz Üretilen Çeliğin Kimyasal Analizi.....                                                                                           | 51 |
| <b>Tablo 7.13</b> | 60 kg Kolemanitle Üretilen Çeliğin Kimyasal Analizi .....                                                                                     | 51 |
| <b>Tablo 7.14</b> | 5 ppm Bor İçeren Çeliğin Vickers Sertlik Değerleri .....                                                                                      | 55 |

|                   |                                                                  |    |
|-------------------|------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 7.15</b> | 25 ppm Bor İçeren eliğin Vickers Sertlik Değerleri.....         | 55 |
| <b>Tablo 7.16</b> | Kolemanit Katılarak Üretilen eliklerin Kimyasal Analizleri..... | 56 |



# Çelik Cüruflarının Borlu Bileşiklerle Kararlı Hale Getirilmesi

Ali Koray ÖZÇELİK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Cemalettin YAMAN

Geleneksel yöntemlerle pota ocaklarıyla çelik üretiminden çıkan cüruflar soğuma sonrası tozlaşarak çevreye ve fabrikaların depolama sahalarında ciddi sorun çıkarmaktadır. Türkiye’de üretilen kolemanitin cüruf yapıcı olarak fluşpatla beraber kullanılması tozlaşmayı engellemektedir.

Günümüzde, Türkiye’de bazı çelik üreticileri 120 tonluk pota ocağına 45 kg kolemanit katarak pota cürufunun tozlaşmasını engellemektedirler. Fakat bu katılan kolemanitin çelik özelliklerine etkisi konusunda herhangi bir çalışma yapılmamıştır.

Bu çalışmada, 120 tonluk pota ocağına 0, 20, 40, 60 ve 80 kg kolemanit katılarak, hem cürufun davranışına hem de çelik bileşimine ve çelik özelliklerine etkisi incelenmiştir.

20, 40 ve 60 kg kolemanit pota ocağından döküm alınmadan ortalama 5 dakika kadar önce ocağa şarj edilmiştir. 80 kg kolemanit, üretilecek çeliğin bor içeriğini izin verilen değerin (30 ppm) üzerine çıkarabileceği için döküm alındıktan sonra, pota tumba yapılmadan hemen önce cürufa katılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda fluşpatla beraber 0 ve 20 kg kolemanit katılarak elde edilen çelik cüruflarının katılaştıktan sonra tozlaştığı, 40, 60 ve 80 kg kolemanit katılarak elde edilen cürufların ise katılaştıktan sonra tozlaşmadığı görülmüştür.

Kolemanitsiz ve kolemanitli üretilen çeliklerin optik emisyon metoduyla spektral analizi yapılarak kimyasal içerikleri belirlenmiştir. Artan kolemanit oranıyla çeliğin bor içeriğinin de arttığı görülmüştür. 0, 20, 60 ve 80 kg kolemanit ile üretilen çeliklerin bor içerikleri sırasıyla 2, 5, 10, 6 ppm bulunmuştur.

Kimyasal analiz sonuçları kolemanit katkısının kükürt oranını etkilemediğini göstermektedir. Kolemanitsiz ve kolemanitli üretilen pota cüruflarından örnekler

alınarak cüruf yüzeyleri ve kesitleri makroskobik olarak incelenmiş ve kolemanitin cürufun akışkanlığına etkisi değerlendirilmiştir. Artan kolemanit miktarıyla cürufların yüzey poroziteleri azalmış ve daha kompakt yapıya ulaşmıştır. Bu durum bize çelik cürufunun akışkanlığının arttığını göstermiştir. Ayrıca 80 kg kolemanit katkısıyla elde edilen cürufların içine MgO-C refrakter tuğla atılarak, cüruf soğuyana kadar beklenmiştir. Refrakter yüzeyinde bulunan cüruf ile refrakter malzeme arayüzeyi makroskobik olarak incelenmiştir. Cürufun refrakterle bir etkileşiminin olmadığı görülmüştür.

Literatürde, borun çelik sertliğini ve sertleşebilme kabiliyetini artırdığına dair birçok çalışma mevcuttur.

Kolemanit katkısız çelikte yaklaşık bor miktarı 5 ppm olarak tespit edilmiştir. Su da sertleştirildikten sonra 5 ppm bor içeren çeliğin sertlik değerleri 245-302 HV arasında değiştiği görülmüştür. Borlu çelik üretmek için 60 kg kolemanit kullanılmış ve çelikte yaklaşık 25 ppm bor miktarına ulaşılmıştır. Su da sertleştirildikten sonra 25 ppm bor içeren çeliğin sertlik değerleri 250-327 HV arasında değiştiği görülmüştür. Burada sertliğinin artmamasının nedeni, literatürde de belirtilen çeliğin içinde bulunan bor atomlarının, azot ve karbon tarafından bağlanarak bor-nitrür ve bor karbür oluşturmaları ile çelik içindeki çözünmüş borun azalmasıyla açıklanmaktadır.

**Anahtar kelimeler:** Cüruf, Kolemanit, Fluşpat, Refrakter, Sertlik, Mikroalaşımli Çelikler, Borlu Çelikler

### **Stabilization of Steel Slag with Boron Compounds**

Ali Koray ÖZÇELİK

Department of Metallurgical and Material Engineering

Msc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Cemalettin YAMAN

Slags that come out of steel production with ladle furnace through traditional methods, create serious problems for the environment and the factory storage fields by dusting of steel slag after cooling. Using colemanite which produced in Turkey with fluorit in steelmaking slag prevents slag dusting.

Today some Turkish steel producers, prevent ladle slag dusting by using 45 kg of colemanite to a ladle furnace of 120 tons. However, there is no study conducted to reveal whether the colemanite has any effect on the characteristics of steel.

In this study 0, 20, 40, 60 and 80 kg of colemanite is charged to a ladle furnace with a capacity of 120 tons to observe the effects it creates on the slag, the steel composition and steel characteristics.

20, 40 and 60 kg of colemanite charged for approximately 5 minutes before casting from the ladle furnace. As 80 kg of colemanite can bring the boron content above the permitted value (30ppm) after the casting, the colemanite is added to the slag right before the tilting of slag. As a result of this studies, it was observed that the steel slags obtained through the charging of 0 and 20 kg of colemanite with flourit after cooling and the slags that is obtained by the charging of 40, 60 and 80 kg of colemanite no dusting was observed after cooling.

The chemical content of the steel was identified by the spectral analysis with the optical emission method of both the colemanite included and non-colemanite included steel. It was also observed that with the increased colemanite rate the boron content also rises. It was reveled that the boron content of the steel produced with 0, 20,40, 60 and 80 kg of colemanite increases respectively by 2, 5, 10, 6 ppm.

The chemical analysis results of the colemanite charging revealed no effect on the sulfur content of steel. Samples from the ladle slags produced both with colemanite and without was collected and slag surface and sections went through macroscopic analysis and colemanite's effect on the fluidity was evaluated. With the increased

colemanite the surface porosity of the slag had decreased and had reached to a more compact structure. This shows us that steel slag viscosity has decreased. In addition, the slag obtained through charging of 80 kg of colemanite was kept until the slag was cooled by adding MgO-C refractory brick. The slag-refractory interface was analyzed macroscopically. An observation was conducted to see whether there was any interaction between the slag and the refractory.

It is possible to find plenty of study in the literature that indicates boron has an increasing effect on hardness and hardenability of steel.

In the non-colemanite icharged steel the level has reached to approximately 5 ppm. It was observed that the steel that includes 5 ppm has a varying hardness value between 245-302 HV. To produce steel with boron, 60 kg of colemanite is used and 25 ppm is reached in steel. After quenching at water the hardness reaches a level that changes between 250-327 HV. The reason why the hardness does not increase can be explained by the fact that the boron within the steel is bonded with the nitrogen and carbon and transforms into boron nitride and boron carbide, which explains to the decrease of the dissolved boron within steel.

**Keywords:** Slag, Colemanite, Fluorit, Refractory, Hardness, Microalloyed Steels, Boron Steels

### 1.1 Literatür Özeti

Ülkemizde çelik üretimi alternatif yöntemlerle artmaya devam etmektedir. Bunlar arasında da en yaygın olanı elektrik ark ocakları ile çelik üretimi yöntemidir. Ülkemizde çeliklerin 2/3'si bu yöntemle üretilmektedir. Elektrik enerjisi ülkemizde pahalı bir enerji kaynağı olduğu için çelik üretiminde zamandan tasarruf etmek firmalara büyük kazanımlar getirmektedir.

Demir Çelik üretiminde metal-cüruf reaksiyonları büyük öneme sahiptir. Yüksek fırında üretilen sıvı metalin bileşimi ve çelik ocağında üretilen çeliğin bileşimi ile cürufun özellikleri arasında bir ilişki mevcuttur.

Pota metalürjisinde ton çelik başına 10-30 Kg civarında cüruf ortaya çıkmaktadır. Ortalama olarak dünyada ise 30 milyon ton tozlaşan pota cürufu ortaya çıktığı tahmin edilmektedir.

Elektrik ark ocağı ve Pota metalürjisi ile çelik üretiminde cürufun viskozitesinin düşük olması istenir. Cürufa bu özellik, çelik üretim prosesinde kullanılan fluşpat ile sağlanmaktadır. Fakat pota metalürjisinde fluşpat ve kireç kullanılarak yapılan rafinasyon işleminden sonra yüksek CaO'e sahip cüruf katılaştıktan sonra tozlaşmakta ve fluşpattan dolayı florin gazı emisyonuna neden olmaktadır. Bu durum hem çevre kirliliğine neden olmakta hem de işletmelerde stoklama sorunu çıkararak ek maliyet getirmektedir. Bu nedenle fluşpatın yerini alabilecek başka bir maddenin kullanılması bu sorunları gidermek için önem arz etmektedir.

Literatürde, bor oksitlerin kirecin ergime sıcaklığını düşürebileceği ve cürufun tozlaşmasını engellemesi ile ilgili araştırmalar mevcuttur.

Kirecin ergime noktasını düşürücü çeşitli bor oksitler içinde en önemlisi kalsiyum boratlardır. Çünkü bazik yöntemle çelik üretiminde cüruf oluşturmak için kireç eklenmektedir ve kalsiyum boratlardan kolemanit kullanımı bu işlem için uygundur.

Kolemanitin elik üretiminde kullanımı ile alakalı çeşitli makaleler bulunmaktadır.

G. Von ve H. Kegel, Ca-Si-Fe l sitemini inceleyerek fluşpat ve kolemanitin aynı görevi yaptığını keşfetmişlerdir [33].

Kilau ve diğlerleri kolemanitin cüruf viskozitesini düşürme yönündeki etkisinin fluşpattan daha fazla olduğu sonucuna varmışlardır [32].

. Kıran, Siemens-Martin ocaklarında gerçekleştirdiği çalışmasında kükürdün giderilmesinde Kolemanit'in fluşpat kadar etkili olduğu sonucuna varmıştır [32].

Rodopman ve Gürgey, Kolemanit ve fluşpatın konvertör cüruflarının ergime sıcaklığı üzerindeki etkilerini araştırarak, Cürufa %1 oranında kolemanit katkısının cürufun ergime sıcaklığını düşürdüğünü tespit etmişlerdir [30-31].

Bardenheuer ve Döhler crufufla bulunan farklı yüzdelerdeki fluşpat ve  $B_2O_3$  miktarları kirecin cüruf içindeki çözünme hızını artırdığını bulmuşlardır [32].

Seiki ve arkadaşları, paslanmaz elik cürufunun bazisitesinin 1.3 civarına düştüğünde tozlaşmanın sıfır seviyesine geldiğini raporlamıştır [36].

Eriksson ve arkadaşları, MgO kaynağı olan olivin ve kalsine dolomit ekleyince, AOD cüruflarının tozlaşmasının engellediğini raporlamıştır [38].

Kitamura ve arkadaşları, düşük bazisitede demir dışı cürufunu paslanmaz elik cürufuna eklediğinde uniform yumru şekilde cüruf elde ettiğini raporlamıştır [39].

Pontikes ve arkadaşları, uçucu kül ekleyip cüruf bazisitenin 2 olduğu durumda stabil cüruf elde ettiğini raporlamıştır [40].

Parker ve arkadaşları,  $CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3$  cüruf sisteminde  $C_2S$ 'in kararlı olduğu aralıkta kalsiyum sülfid içeriğinin ayarlanmasıyla alakalı olarak kompozisyonel limitleri belirlemiştir. Birçok sentetik ve endüstriyel cüruflar ayrı ayrı çalışmalarda incelenmiştir [41].

Alüminyum endüstrisinde üretilen kırmızı çamur içeriğinde bulunan  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  ve  $Fe_2O_3$  ve  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ,  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  yapıları tozlaşmayı engellemektedir [37].

Tata çelik firmasında termomekanik işlenmiş çelik üretiminde açığa çıkan cüruf önemli ölçüde parçalanmıştır. Ortalama baziklik kompozisyonu 55-62% CaO, 23-27% SiO<sub>2</sub>, 5-7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bu çalışmada pota ocağı cürufuna silika ekleyerek tozlaşmanın engellenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bazı deneylerde BORAX kullanılmış ve ayrıca baryum karbonat'ta kullanılmıştır [37].

Kolemanit ile cüruf eldesi esnasında çelik bünyesine bor geçişi olmakta ve çeliğin bor miktarını artırmaktadır. Çeliğin içindeki bor elementinin artması çeliğin sertliğini ve sertleşebilme kabiliyetini de artırmaktadır. Ancak borun çeliğin sertliğini artırabilmesi için çelik bünyesinde çözünmüş olarak bulunması gerekmektedir.

## **1.2 Tezin Amacı**

Demir-çelik üretim tesislerinde elektrik ark ocağı ve pota ocağı ile çelik üretiminde fluşpat kullanılarak elde edilen cüruf soğuduktan sonra tozlaşmaktadır. Bu durum çevre kirliliğine neden olmakta ve işletmelere ek maliyetler getirmektedir. Bu durumun önüne geçebilmek için kolemanit kullanılabilmektedir. Aynı zamanda cürufun tozlaşmasını engelleyecek oranının üzerinde kolemanit katılarak borlu çelik de üretilebilmektedir.

Bu çalışma ile dünya bor rezervinin %73'ünü elinde bulunduran Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek yataklarında yer alan Kolemanit'in, demir-çelik üretim tesislerinde fluşpat ile birlikte kullanılarak cürufun tozlaşmasının engellenmesi, borlu çelik üretimi ve çeliğin özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

## **1.3 Hipotez**

Bu çalışmada, pota ocaklarında çelik üretiminde Türkiye'nin kolemanit cevherleri kullanılarak, 0, 20, 40, 60, 80 kg kolemanit katkılarıyla çelik cürufunun tozlaşma davranışı incelenmiştir.

Artan kolemanitin cürufunun akışkanlığını artıracakları öngörülerek ocak refrakterine ve çeliğin desülfirizasyonuna etkisi incelenmiştir.

Kolemanit katkısının çeliğin bor içeriğini artıracakları öngörülerek, bu bor içeriğinin çeliğin sertliğine etkisi de incelenmiştir.

### **2.1 Bor**

Bor yeryüzünün 51. Yaygın elementidir. kelime kökeni olarak Arapça buraq/baurach ve Farsça“da burah kelimelerinden gelmektedir [1].

Bor tuzlarının 4 bin yıl önce ilk kez Tibet’te kullanılmıştır. Ayrıca Mısırlılar tarafından mumyalamada, Babiller tarafından eşyaların ergitilmesinde, Romalılar tarafından temizlik amacıyla kullanılmıştır [2]. Doğada yaklaşık 230 farklı bor minerali mevcuttur. Oksijene eğilimi fazla olması sebebiyle bor-oksijen bileşimi fazladır. Bunlara boratlar denir [3]. Periyodik tablodaki sembolü B harfidir. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 dur. Metalle ametal arası bir elementtir. Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk elementidir.

Çeşitli metal veya ametallerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, bor bileşiklerinin birçok endüstri alanında kullanılmasına imkan oluşturmaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektriği iletir [4].

Yeryüzünde toprak, kaya ve suda yaygın olarak bulunur. Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, ABD ve Rusyadadır [5]. Aşağıda Tablo 2.1 ‘de 2017 yılı dünya bor rezervlerinin dağılımı ve Tablo 2.2’de 2017 yılı Türkiye Bor rezervlerinin dağılımı gösterilmiştir.

**Tablo 2.1** Dünya Bor Rezervlerinin Dağılımı (2017) [5]

| ÜLKE       | TOPLAM REZERV(Bin Ton B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | TOPLAM REZERV(%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |
|------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| TÜRKİYE    | 948,712                                               | 73,4                                           |
| RUSYA      | 100,000                                               | 7,7                                            |
| ABD        | 80,000                                                | 6,2                                            |
| ŞİLİ       | 41,000                                                | 3,2                                            |
| ÇİN        | 36,000                                                | 2,8                                            |
| PERU       | 22,000                                                | 1,7                                            |
| SIRBİSTAN  | 21,000                                                | 1,6                                            |
| BOLİVYA    | 19,000                                                | 1,5                                            |
| KAZAKİSTAN | 15,000                                                | 1,2                                            |
| ARJANTİN   | 9,000                                                 | 0,7                                            |
| TOPLAM     | 1,310,300                                             | 100                                            |

**Tablo 2.2** Türkiye Bor Rezervlerinin Dağılımı (2017) [5]

| BÖLGE    | CEVHER CİNSİ                | TOPLAM(TON)   |
|----------|-----------------------------|---------------|
| EMET     | Kolemanit-Üleksit-Probertit | 1,811,072,520 |
| KIRKA    | Tinkal                      | 824,720,950   |
| BİGADIÇ  | Kolemanit-Üleksit           | 628,350,480   |
| KESTELEK | Kolemanit                   | 5,254,920     |
|          | TOPLAM                      | 3,269,398,870 |

## 2.2 Borat Mineralleri

Borat mineralleri, kimyasal bileşimlerine ve birbirleriyle olan mineralojik ilişkilerine göre: Kalsiyum boratlar, Sodyum – kalsiyum boratlar, Sodyum boratlar, Magnezyum – kalsiyum boratlar, Magnezyum boratlar, Stronsiyum boratlar, Silisyum – kalsiyum boratlar, Kompleks boratlar, Bileşik boratlar, Borat olmayanlar şeklinde ayrılabilir. Dünyada en yaygın görülen bor minerali Türkiye’de Kırka-Eskişehir’de bulunan tinkal(boraks) yani sodyum borattır. Kolemanit ise tinkalden sonra gelir ve dünyanın en büyük rezervleri Türkiye’de bulunur. Kolemanit, kalsiyum boratlar arasında en çok kullanılanıdır [1]. Ticari bor cevherleri aşağıda Tablo 2.3’de verilmiştir.

**Tablo 2.3** Ticari Bor Cevherleri [1]

| MİNERAL      | KİMYASAL FORMÜLÜ                                                  | %B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BULUNDUĞU BÖLGELER     |
|--------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| Boraks       | Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O | 36,5                           | Türkiye,ABD,Arjantin   |
| Kolemanit    | Ca <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ·5H <sub>2</sub> O | 50,8                           | Türkiye,ABD,Meksika    |
| Kernit       | Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·4H <sub>2</sub> O  | 51,0                           | ABD,Arjantin,Türkiye   |
| Üleksit      | NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> ·8H <sub>2</sub> O              | 43,0                           | Türkiye,ABD,Şili       |
| Probertit    | NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> ·5H <sub>2</sub> O              | 49,6                           | ABD,Türkiye            |
| Hidroborasit | CaMgB <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·6H <sub>2</sub> O             | 50,5                           | Türkiye,Rusya          |
| Szaybelit    | MgBO <sub>2</sub> (OH)                                            | 41,4                           | Kazakistan,Çin         |
| Pandermit    | CaB <sub>10</sub> O <sub>19</sub> ·7H <sub>2</sub> O              | 49,8                           | Türkiye, Kuzey Amerika |

### 2.2.1 Kolemanit ( 2CaO.3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O)

Kolemanit, dünya bor maden yataklarının %73’ünü sahip olan Türkiye’nin Emet, Bigadiç ve Kestelek yataklarında bulunur. Kolemanit, monoklinik kristal yapısı ile 2CaO.3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O formülüne sahiptir [6].



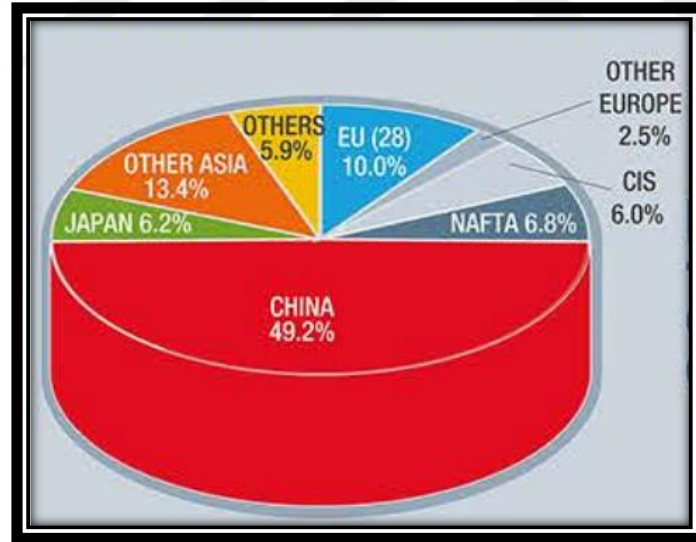
**Şekil 2.1** Kalkanit [6]

Kırka yöresinden elde edilen cevher, oldukça saf, gri renkli kristal yapıda olup az miktarda demir, silis gibi çeşitli safsızlıkları da bünyesinde bulundurmaktadır [1].

### 3.1 Elektrik Ark Ocağı ile Çelik Üretimi

Çelik üretiminde ısı kaynağı olarak elektrik akımının kullanılması sanayi devriminde yaşanan gelişmelere paralel olarak ilk defa 1870 yılında William Siemens tarafından uygulanmıştır. Bundan sonra bu alanda gelişmeler Birinci Dünya ve İkinci Dünya savaşı ile devam etmiş ve elektrik fırınları çelik üretiminde bugünkü yerini almıştır.

Küresel ham çelik üretiminin % 72'si entegre tesislerde, % 28'i yarı entegre tesislerde (EAO) üretilirken ABD, Hindistan ve Türkiye'de üretilen çeliğin çoğu yarı entegre tesislerde yapılmaktadır. Günümüze cevherden çelik üretimi ve alternatif yöntemlerle üretim değerleri Şekil 3.1'de gösterilmiştir [8].



**Şekil 3.1** Çelik Üretiminin Coğrafi Dağılımı [7]

Elektrik ark fırınları, temel olarak direkt ark ve indirekt ark tipi olmak üzere iki gruba ayrılır. Direkt ark tipi fırınlarda, oluşan ark, elektrotlar ile metal arasında, indirekt ark tipi fırınlarda elektrotlar arasında meydana gelir. Direkt ark fırınları çelik sanayinde çok daha yaygın kullanılmaktadır [8].

Elektrik ark ocakları geleneksel astarlama uygulamasına göre de asidik ve bazik olmak üzere ikiye ayrılırlar [9]. Günümüzde asit astarlı fırınların yerine bazik astarlı fırınlar kullanılmaktadır [8]. Yeni nesil elektrik ark fırını Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.2** Elektrik Ark Ocağı [10]

Çelik üretiminde kullanılan geleneksel elektrik ark ocağı, alternatif akımla direkt ark oluşturur [9]. Çoğunlukla fırınlarda üç elektrot kullanılır. Bu nedenle fırının tavanında üç delik bulunur. Fırının bu kısmına yürek denir. Elektrotlar karbon veya grafitten yapılır. Günümüzde karbon elektrot artık kullanılmamaktadır [8]. Elektrodlar ile haznedeki metal arasında oluşan yüksek güçler sayesinde yüksek sıcaklık elde edilir. Sıcaklık ark bölgesinde 3200 °C'ye kadar çıkabilir. Elektrik ark ocaklarında, uygun elektrik donanımı ve elektrodlar sayesinde çok yüksek sıcaklık temininin seri bir şekilde elde edilmesi % 100 katı şarj ile başlayarak çelik üretimini mümkün hale getirmesi yöntemin diğer çelik üretim yöntemlerine göre en üstün özelliğini belirler [9].

Modern elektrik ark ocaklarında hammeddeler ocağın üstünden şarj edilir. Bu ocaklarda tavan ve elektrotlar, bir motor veya hidrolik bir mekanizma aracılığıyla kaldırılır. Ocak bu şekilde üstten kolaylıkla şarj edilebilebilir. Genellikle, elektrik ark ocakları hurdadan çelik üretmek için kullanılır [8].

Hurdadan çelik üretiminde uygun kimyasal bileşimde seçilmiş çelik hurdaları ocağa yüklenir. Hurda ile elektrot arasında ark oluşturulur ve ergime gerçekleştirilir. İlk şarj tamamen ergidikten sonra ocakta istenilen miktarda malzeme oluncaya kadar yeniden katı veya sıvı maddeler ilave edilir [8].

Bazık astarlı ocaklarda ilk şarj ergidikten sonra curuf elde etmek için ocağa bir miktar fluspatla beraber sönmemiş kireç katılır. Oluşturulan curuf çok bazıktır. Bu cüruf hurdalar üzerinde bulunan ve ergime sırasında oluşan demir oksiti de bünyesine aldığı için oksitleyicidir. Mangan ve fosfor curuf bünyesine geçirilerek tasviye sağlanır. Bu curuf ocaktan alınır ve kireç, kok tozu ve fluspat ilavesiyle bazık fakat redükleyici karakterde yeni bir curuf elde edilir. Bu ikinci curuf sıvı çeliği deokside eder ve kükürdün CaS şeklinde curufa geçmesini sağlar. İlave edilen kok tozu ve kireç elektrik arkının tesiriyle curufta bir miktar kalsiyum karbür meydana getirir, bu da kükürdün CaS şeklinde bağlanmasını kolaylaştırır [8].

Bu son tasfiye safhasında ocakta redükleyici bir curuf olması ocağa şarj edilen alaşım maddelerinin veriminin yüksek olmasını sağlar. Banyo istenilen bileşime getirildikten ve deokside edildikten sonra cüruf alınır ve çelik döküm sıcaklığına getirilerek döküm potasına alınır [8].

Elektrikle enerjisi kullanarak ergitmenin en büyük dezavantajı, elektriğin pahalı olmasıdır. Bundan dolayı sarjın fırın içinde kalma süresini azaltmak ve şarj ergiyip istenilen sıcaklığa gelir gelmez döküm yapmak için ocağa sarj edilen hurdaların istenilen çelik bileşimine uygun olarak seçilmesi gerekir. Ayrıca, karbon giderme işlemini hızlandırmak için, banyoya verilen tufal veya demir oksitler yerine, saf oksijen kullanılabilir. Elektrikle ergitme yöntemiyle üretilen çelik Bessemer, bazık oksijen ve Siemens Martin yöntemiyle üretilen çelikten daha kalitelidir. Bu sebepten elektrik fırınlarında yüksek alaşımlı çelikler, takım çelikleri, paslanmaz çelikler ve diğer özel çelikler yapılmaktadır [8].

### **3.2 Pota Ocağı**

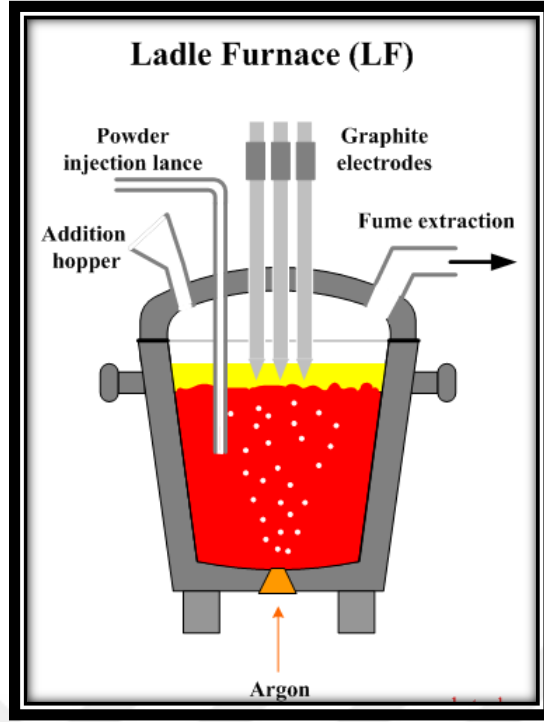
Uzun yıllardır uygulanan elektrik ark ocağıyla hurdadan çelik ergitme proseslerinde gerçekleştirilen işlemler içinde en önemli adımlardan biri, üretilen çeliğin standardına uygun olarak rafinasyonunun gerçekleştirilebilmesidir.

Yukarıda verilen bilgiler değerlendirildiğinde, geleneksel uygulamalarda, ergimiş çelikte fosfor giderme, deoksidasyon, kükürt giderme çift cüruf uygulaması ile yapılmıştır. Özellikle kükürt giderme esnasında oluşturulması gereken redükleyici bazik cüruf eldesindeki zorluklar nedeniyle geleneksel proseste ulaşılan maksimum kükürt seviyesi %0,015 seviyelerindedir. İşlemin tamamındaki diğer dezavantaj ise, ergitme dışındaki metalurjik işlemlerin hurda ergitme periyodundan daha uzun sürmesidir. Bu işlemten sonra yine ocak içinde yapılan alaşımlamadan sonra ergitilmiş çelik döküme hazır getirilmekteydi [11].

Bu işlemler prosesin süresini ciddi şekilde artırmaktaydı. Deoksidasyon, desülfirizasyon, homojenleştirme ve ısıtma gibi metalurjik işlemlerin EAO'nın dışında gerçekleştirilmeye ve EAO'nın sadece ergitme ve fosfor rafinasyonu için kullanılmaya başlanmıştır [12].

Bu durum pota ocaklarının gelişmesine neden olmuştur. Pota ocaklarının geliştirilmesi ile alaşımlama ve kükürt rafinasyonu ark ocağında yapılmadan, bazik redükleyici cüruf ile doğrudan pota ocağında gerçekleştirilmektedir. Pota ocağında bu işlemler devam ederken ark ocağı ergitme işlemine devam eder. Bu durum üretim kapasitesini ve çelik kalitesini artırmıştır [8].

Ark ocağında ergitme işleminden sonra sıvı çeliğin pota içinde ısıtılması, deoksidasyonu, desülfirizasyonu, homojenleştirilmesi, kalıntıların yüzdürülmesi ve gaz giderme işlemleri gibi metalurjik adımların tamamına 'Pota Metalurjisi' denilmektedir. Pota ocağı kesiti aşağıda Şekil 3.3'te verilmiştir.



**Şekil 3.3** Pota Ocağı Kesiti [13]

### 3.2.1 Deoksidasyon

Çelik üretim prosesinde, elektrik ark ocağında ergitme işlemini hızlandırmak ve fosfor giderebilmek (defosforizasyon) için oksijen kullanımı gereklidir. Sıvı çelik içine oksijen gönderilmesi ile çeliğin oksijen içeriği artmaktadır [11].

Pota metalurjisi prosesinin başında, sıvı çeliğin oksijen içeriği 400-1000 ppm (%0,04-%0,1) aralığındadır. Sıvı çeliğin oksijen çözünürlüğü 0,16 % ve katı çeliğin oksijen çözünürlüğü ise 0,003 %'dür. Bundan dolayı; çelik katılaşmadan önce çelik içinde gaz boşluğu oluşmaması için oksijenin belirli bir değerin altına düşürülmesi gerekmektedir (<30 ppm) [11].

EAO'dan döküm almadan önce, sıvı çelik içindeki oksijen çözünürlüğü 1000 ppm değerinin üzerine çıkabilmektedir. Birçok elementin oksijene ilgisi demirden daha fazla olduğu için bu elementlerin sıvı çelik içine ilavesiyle sıvı çelik içinde çözünen oksijen miktarı azaltılmaktadır. Şekil 3.4'te bazı elementlerin oksijen eğilimleri gösterilmektedir [11].



**Şekil 3.4** Bazı Elementlerin Oksijen Eğilim Sıralaması

Demir'den daha yüksek oksijen eğilimine sahip Al, Si, Mn gibi elementler sıvı çeliğin oksijen içeriğini düşürmek için sıvı çeliğe ilave edilirler. Bu işleme “deoksidasyon” denilmektedir [11].

### 3.2.2 Desülfirizasyon

Kükürt, çelik içerisinde tane sınırlarında FeS bileşiği şeklinde çökerek sıcak yırtılmaya, kalıntı olarak sıcak haddelemede uzayarak çeliğin üzerine gelen dik kuvvetlerde kırılmaya neden olur. Çeliğin fiziksel ve mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Kükürt sıvı cüruf içerisinde sülfür ( $S^{2-}$ ) olarak bulunmaktadır [11].

Çeliğin içindeki kükürt, bazı ilavelerle birlikte pota ocağı cürufuna katılarak çelikten uzaklaştırılır. Bu işleme “desülfirizasyon” denir [14].

Desülfirizasyonda ilave olarak sönmemiş kireç ( $CaO$ ) kullanılmaktadır.  $CaO$  cüruf bazikliğinin istenilen ölçüde ayarlanabilmesi ve çelik içindeki kükürdün giderilmesi için kullanılan cüruf yapıcı oksit bileşiktir.

Desülfirizasyon, cüruf-metal reaksiyonları ile gerçekleştiğinden dolayı cüruf viskozitesi düşük olmalıdır. Bu sayede reaksiyonlar hızlı bir şekilde gerçekleşebilmektedir. Baziklik sağlamak ve desülfirizasyon için katılan  $CaO$ 'ın

ergime sıcaklığı (2514 °C) yüksektir. Bundan dolayı cürufun ergime sıcaklığını yükseltmektedir. Ergime sıcaklığını düşüme için fluşpat ( $\text{CaF}_2$ ) kullanılarak akışkan bir cüruf elde edilir. Fluşpatın bazikliğe etkisi yoktur [11].



#### **4.1 Cüruf**

Üretilen metalin içinde bulunan safsızlıkların oluşturduğu katmana cüruf denilmektedir [15]. Cüruflar ergimiş metal oksitleri ve floritleri içeren iyonik çözeltilerdir [16].

Sıvı iyonik bileşikler sıvı metal ile birleşmezler, sıvı metal üzerinde yüzerler. Gang mineralleri redüksiyon sırasında ergimiş ise sıvı metalden kolayca ayrılır [17]. Demir ve demir dışı metallerin rafinasyonunda elde edilen cürufun özellikleri son derece önemlidir. Rafinasyon işlemi, cüruf – atmosfer ve cüruf – metal ara yüzeylerinde gerçekleşir. Dolayısı ile üretilen metalin kalitesi, cüruf ile doğrudan ilişkilidir.

Metalurjik cüruflardan beklenen özellikler aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

- Üretilmek istenen metali içermemeli
- Ocak refrakteriyle reaksiyona girmemeli
- Üretilen metalden kolayca ayrılabilmesi için düşük viskoziteli olmalı
- Metal sıcaklığının düşmemesi için düşük ısı kapasitesine sahip olmalı

Ayrıca cürufun kapladığı hacim mümkün olduğunca az olmalıdır. Cüruf hacminin artması, gerekli ısı miktarını da arttıracığından üretim maliyetini negative yönde etkilemektedir [15].

**Tablo 4.1** Çeşitli Cüruf Sistemleri [18]

| Cüruf Çeşitleri                       | Genel Özellikleri                                                   |
|---------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Demir-çelik cürufları                 | CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bazlı cüruflar |
| Koklaştırma cürufları                 | CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10<%CaO)      |
| ESR(Elektro-slag Remelting) cürufları | CaF <sub>2</sub> -CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                |
| Sürekli döküm ve kaynak cürufları     | <ağ%10 CaF <sub>2</sub> içeren metal oksitler                       |
| Cam ergiyikleri                       | Yüksek miktarda SiO <sub>2</sub>                                    |
| Emaye ergiyikleri                     | Yüksek miktarda B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       |

Gang mineralleri ve silikatları genellikle yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. Gang minerallerinin ergime sıcaklığını düşürmek amacıyla katılan maddelere flaks(flux) denir. Çoğu cüruflar saf olmayan silikat camlardır. Silika, asidik olduğu için bazik oksitlerle örneğin CaO, MgO ve amfoterik oksitlerle örneğin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile birleşir ve çeşitli silikatlar oluşurlar. Bunlar oldukça düşük sıcaklıklarda ergirler. Asidik ganglar için kireçtaşı ana flaks maddesi iken bazik ganglar için silika kum ve benzerleri ana flaks maddesidir. Cüruf oluşturmak için asidik gang minerallerine bazik oksitler, bazik gang minerallerine asidik oksitler katılır [17].

Demir-çelik üretiminde yaygın olarak kullanılan flaks kireç taşı (CaCO<sub>3</sub>) ve magnezyum (Mg), rafinasyon işleminde florit (CaF<sub>2</sub>) tir [19].

#### 4.2 Floritin Pota Ocağında Cüruf Yapıcı Olarak Kullanılması

Bugüne kadar, florit çok yönlü hizmet eden bir bileşen olarak düşünülmüştür. Siemens-Martin çelik üretim yöntemi kullanılmaya başlandığında, düşük miktarlarda floritin eklenmesi prosesin hızını artırdığı, yakıt tasarrufu sağladığı ve daha iyi kalitede çelik üretildiği keşfedilmiştir. Bu durum operasyonu daha düşük sıcaklıklarda yapmayı sağlamıştır. Cürufun topak topak kontrol edilemez yapısını, akışkan hale getirmiştir ve bu şekilde kükürtü (S) ve diğer empüritelerin giderilmesini sağlamıştır. Yani empüritelerin giderilmesiyle daha iyi kalitede çelik üretilmiştir [20].

Çelik üretiminde florit kullanımı tartışmalı bir durumdur. Birçok çalışma florit kullanımının ciddi şekilde çevreyle ilgili sorunlar çıkardığını göstermiştir. Birçok firma bu sebepten dolayı florit kullanmama kararı almıştır [21].

Florit yaygın olarak, CaO'in çözünürlüğünü artırmak ve cürufun desülfürizasyon kapasitesini iyileştirmek amacıyla cürufa eklenmektedir [20].

Floritin çelik üretimindeki amaçları aşağıdaki sıralanabilir

1-Banyo akışkanlığını artırmak

2-Reaksiyon kinetiğini artırmak

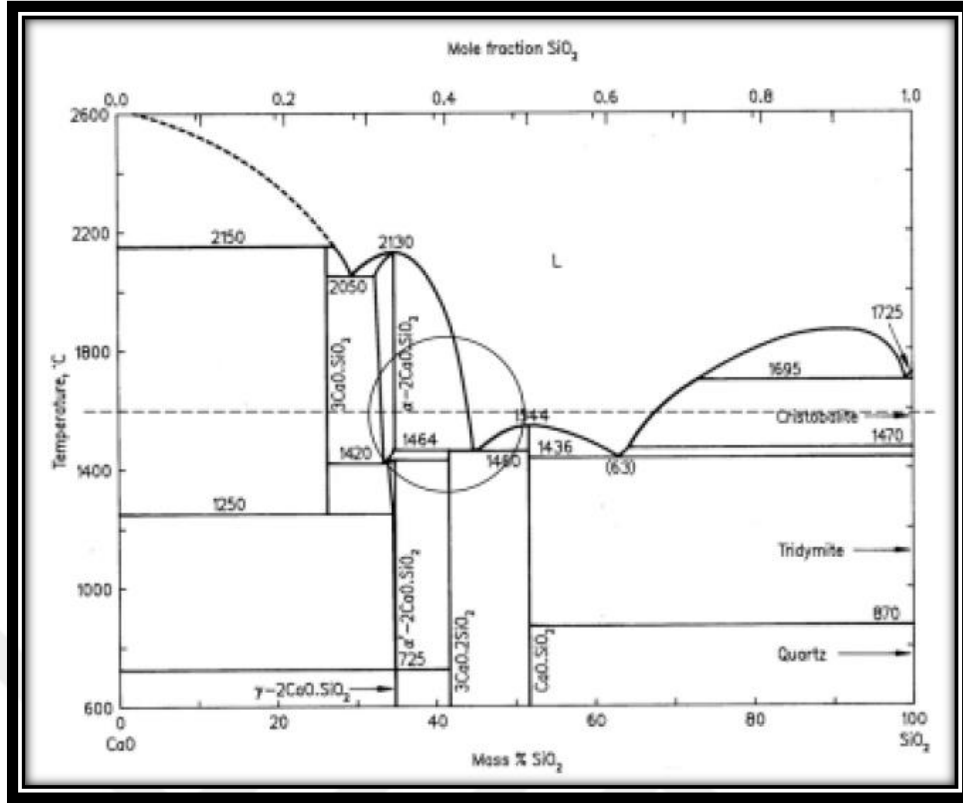
3-Kalsiyum silikat formunun oluşmasını engelleyerek ve kireç çözünürlüğünü artırarak optimum desülfürizasyon ve defosforizasyonu sağlamak

4-Bazik cürufların likidüs sıcaklığını düşürmek

5-İstenen cüruf bazikliğin sabit kalmasını sağlamak [21].

#### **4.2.1 Floritin Kireç Çözünürlüğüne Etkisi**

Basit silikat cüruflarında, kararlı  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) fazı CaO çözünürlüğünü sınırlandırmaktadır. Aşağıda Şekil 4.1'deki faz diyagramı CaO-SiO<sub>2</sub> sisteminde, belirli sıcaklıklarda CaO doygunluğunu göstermektedir. Sisteme daha fazla CaO eklemek cürufun akışkanlığını hızlı bir şekilde düşürmektedir. Buradaki önemli noktalardan birisi de cürufun sıvı kısmında bulunan çözünmüş kireç, çeliğin desülfürizasyonunu sağlamaktadır. CaO'e doymuş cürufa daha fazla kireç eklenirse cüruf akışkanlığı çok hızlı düşmekte ve bu durum çeliğin desülfürizasyonunu olumsuz etkilemektedir. [21]



**Şekil 4.1** CaO-SiO<sub>2</sub> İkili Faz Diyagramı [21]

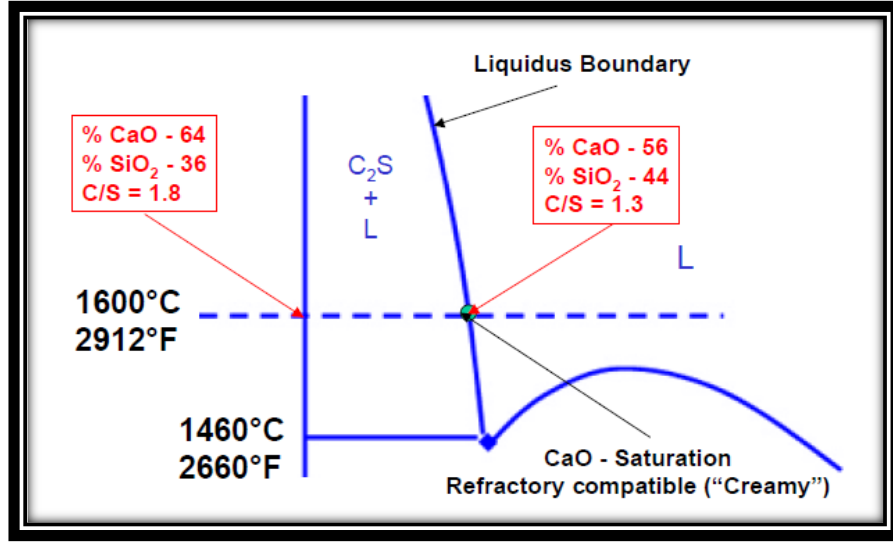
Bu diyagram aşağıdaki şu önemli noktaları göstermektedir.

1-1600°C'de CaO'e doymuş kompozisyon CaO %56, SiO<sub>2</sub> %44 şeklindedir.

2-CaO 'e doymuş yapı ergime sıcaklığı 2130°C olan Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (C<sub>2</sub>S) ile temas halindedir.

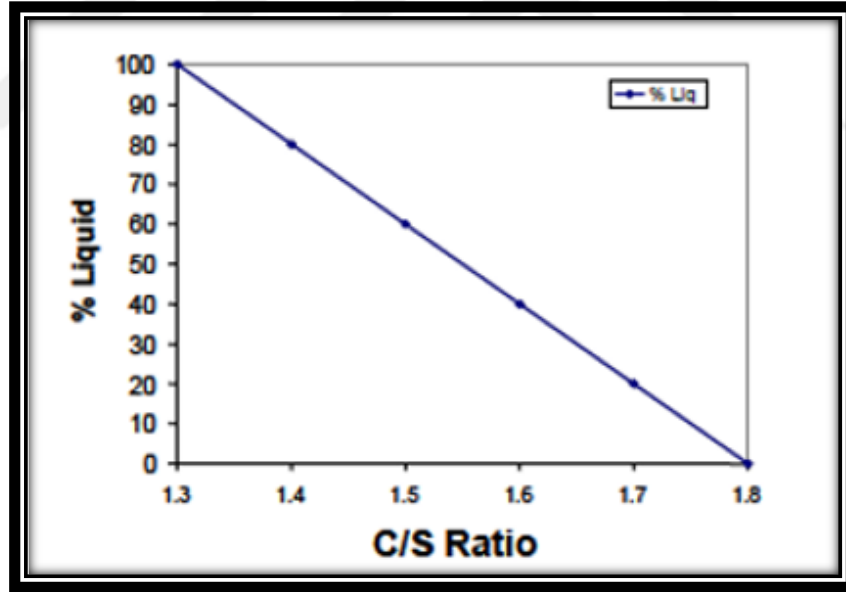
3-Bu sıvı faz için katılaşma sıcaklığı 1464 °C'dir.

Bu diyagramın ilgili kısmı daire içine alınmış ve aşağıda Şekil 4.2'de büyütülerek gösterilmiştir.



Şekil 4.2 CaO-SiO<sub>2</sub> Faz Diyagramının Genişletilmiş Bölümü [21]

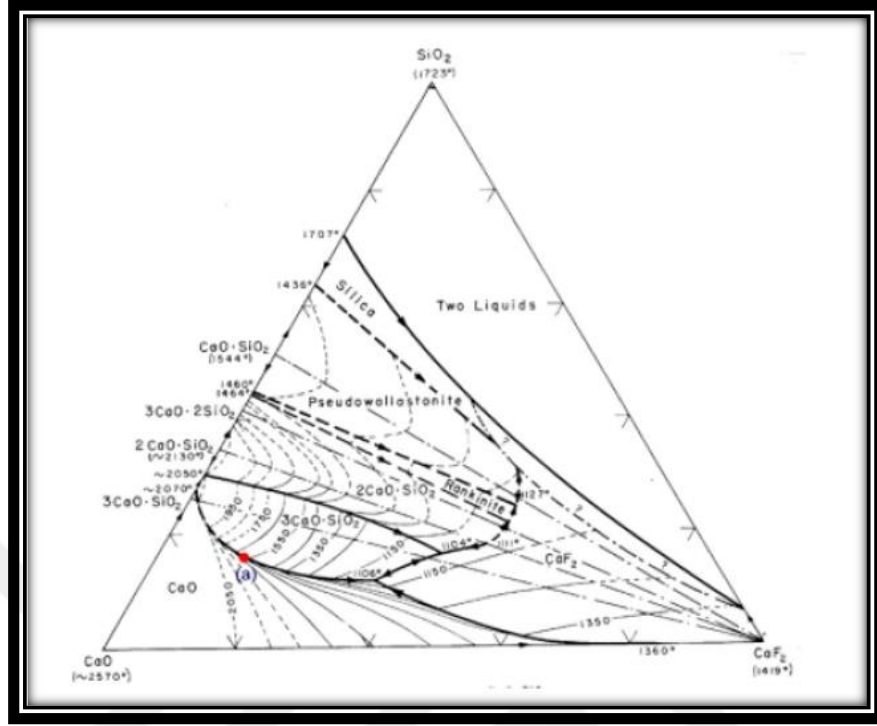
Diyagramdan çalışma alanının çok dar olduğunu görülmektedir. Cürufun baziklik oranı (C/S)>1,8 iken, çelik üretim sıcaklığında tamamen katı halde olmaktadır. Şekil 4.3'deki diyagram kullanılarak katı sıvı oranı hesaplanabilir [21].



Şekil 4.3 1600 °C de CaO-SiO<sub>2</sub> Sisteminde C/S Oranına Bağlı Olarak % Sıvı Cüruf Miktarı [21]

Yukarıdaki bilgiler ışığında C<sub>2</sub>S fazı CaO'in cüruftaki çözünürlüğünü engellemektedir. Cürufa C<sub>2</sub>S'i çözebilecek herhangi bir katkı maddesinin eklenmesi

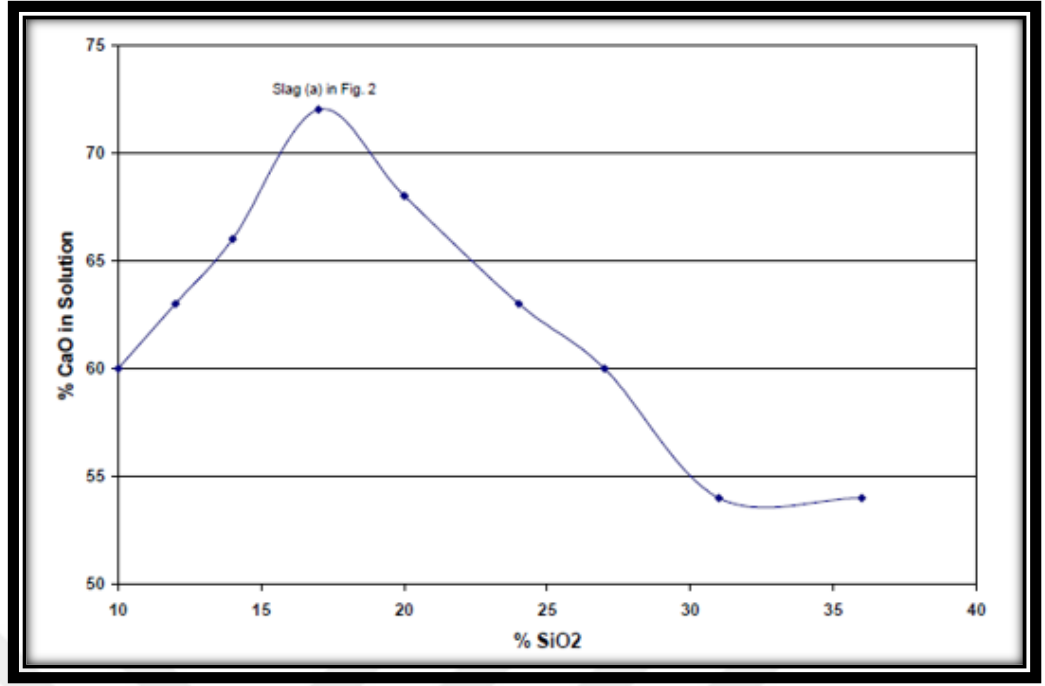
CaO'in cüruftaki çözünürlüğünü artıracaktır [21]. Bu katkı maddelerinden biri olan  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ 'in kararlı yapısını bozarak CaO'in cüruftaki çözünürlüğünü artırmaktadır.



**Şekil 4.4** CaO-CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Üçlü Faz Diyagramı

SiO<sub>2</sub> ve CaF<sub>2</sub> birlikte yüksek CaO çözünürlüğü sağlamaktadırlar. Yukarıda verilen Şekil 4.4'deki üçlü faz diyagramında bu görülmektedir. Diyagram üzerinde 1600 °C'de "a" noktası bunu göstermektedir. Bu "a" noktasında cürufun kompozisyonu CaO-72%, SiO<sub>2</sub> -17%, CaF<sub>2</sub> -11% dır [21].

CaO'in SiO<sub>2</sub> içeriğinin fonksiyonu olarak doygunluğa ulaştığı nokta aşağıda Şekil 4.5'da verilmiştir.



Şekil 4.5 1600 °C'de CaO-CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> cüruflarında SiO<sub>2</sub> içeriğine göre CaO çözünürlüğü [21]

Cüruftaki maksimum CaO çözünürlüğü CaF<sub>2</sub> %12 olduğundadır. Cürufa Daha fazla CaF<sub>2</sub> eklenmesi CaO çözünürlüğünü azaltmaktadır. Bunun nedeni cüruftaki SiO<sub>2</sub> miktarının %17 nin altına düşmesinden dolayıdır [21].

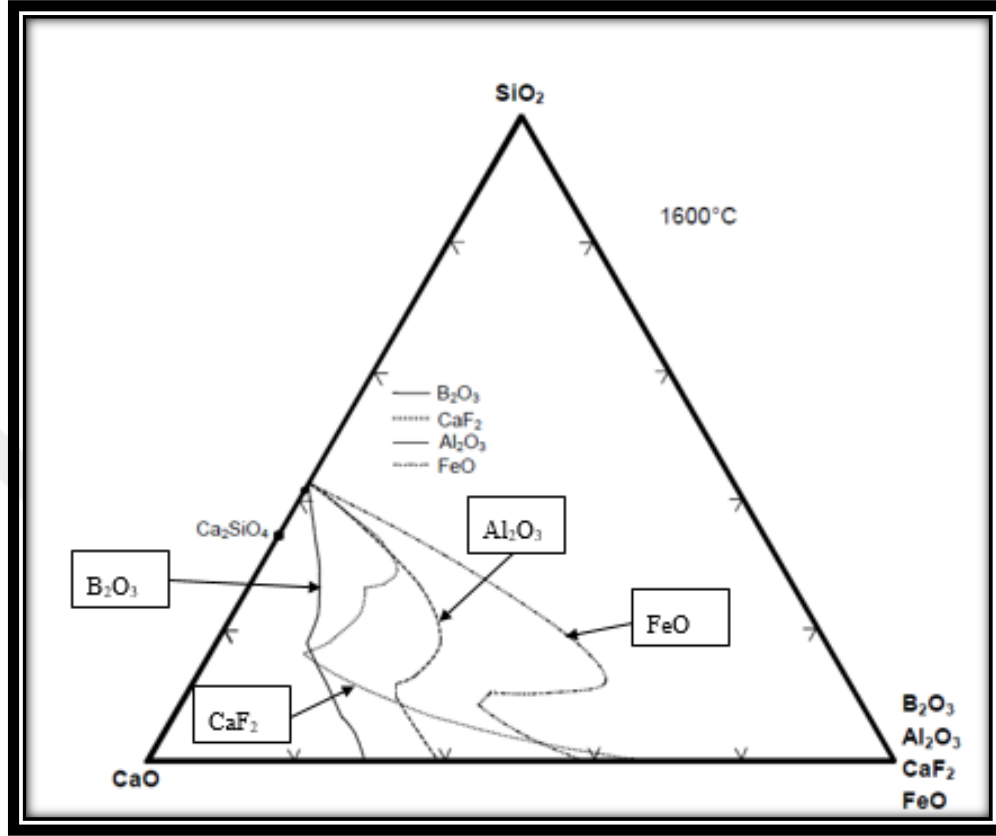
### 4.3 Kolemanitin Pota Ocaklarında Cüruf Yapıcı Olarak Kullanılması

Pratikte fluşpatın kullanılmasıyla serbest kalan florürler ve bunların bileşikleri insan sağlığına, çevreye ve aynı zamanda çelik ocaklarının refrakter astarlarına ciddi zararları vardır [22].

Bundan dolayı fluşpatsız cüruf oluşturmak kaçınılmaz olmuştur [23-24].

Teorik olarak, fluşpat yerine cüruf yapıcı olarak kolemanit, manganez cevheri, ilmenite, şamot tuğla, manganez üretiminden elde edilen cüruf, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O veya BaO bazlı flakslar, kloritler vb. Kullanılabilir [24-25-26-27-28].

Kolemanit, florit ile benzer özellikler göstermekte ve florite göre avantajlı olduğu noktalar olduğu için florit yerine kullanılabilir. Kolemanit ayrıca florit gibi florin gaz emisyonu oluşturmadiğundan avantajlıdır [20].



**Şekil 4.6** 1600 °C’de CaO-SiO<sub>2</sub> Sisteminde Farklı Oksitlerin Likidüs Sıcaklığına Etkisi [21]

Daha önceki bölümlerde de anlatıldığı üzere C<sub>2</sub>S (2CaO.SiO<sub>2</sub>) fazı, cürufu CaO çözünürlüğünü kısıtlamaktadır. Bazı bileşenlerin eklenmesi C<sub>2</sub>S’in yapısını bozmakta ve dolayısıyla cüruf içinde CaO’in çözünürlüğünü artırmaktadır. Yukarıdaki şekilde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub> ve FeO ‘nun çelik üretim sıcaklığında (1600°C) C<sub>2</sub>S stabilitesi üzerindeki etkisini göstermektedir [21].

Şekil 4.6’de verilen üçlü faz diyagramında da görüleceği üzere, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-SiO<sub>2</sub> cürufuna eklendiğinde CaO’in çözünürlüğünü hızlı bir şekilde artırmaktadır [21].

Dolomit astarlı ocaklarda flaks olarak B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılacağı zaman, cürufun CaO’e doygunluğu önem kazanmaktadır. Çünkü dolomit CaO bağlarıyla oluşmuştur. Ayrıca eklenen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ün refrakter astarda bölgesel olarak toplanmasını engellemek için ön

karışım şeklinde konulması gerekmektedir. Cürufun CaO doygunluğu da kireç eklenerek sağlanmaktadır [21].

Cürufun MgO'ya doygunluğu da önemlidir. MgO doygunluğu sağlanması daha zordur. Çünkü bir MgO kaynağı olan dolomit veya magnezit cürufa kolaylıkla eklenemez. Bazı çelik kalitelerinde,  $MgAl_2O_4$  inklüzyonundan dolayı yüksek MgO içerikli cüruf istenmez. Herhangi bir magnezit bazlı refrakter  $B_2O_3$  içeren cürufla etkileşime girerse bu durum sakıncalı olabilir [21].

#### **4.3.1 Kolemanitin Çeliğin Desülfürizasyonuna Etkisi**

Çelik üretimi, esas itibarı ile, bir tercihli oksidasyon prosesi olarak tanımlanabilir. Çünkü, örneğin pik demirden çelik istihsal edilirken pik içinde çözünmüş halde bulunan silis, mangan, karbon, kükürt ve fosfor gibi elementlerin oksitlenmeleri ve bu oksitlerin sıvı demirin bünyesinden ayrılmaları amaçlanır [33].

Kükürt giderme reaksiyonunun hızı demir çelikte sektöründe en önemli araştırma konularından biridir. Bu konuyla ilgili, farklı katkı maddelerinin metal ile cüruf arasında kükürt dağılımını nasıl etkilediği de araştırılmıştır. Sharma ve Miller isimli araştırmacılar 80 kg'lık bir model BOF konvertörü kullanılarak yaptıkları araştırmalarda kolemanitin  $CaF_2$  kadar etkili olmadığı sonucuna varmışlardır. Buxton ve Sandaluk ve daha sonra Sandaluk BOF konvertörü ve Siemens Martin ocaklarında yaptıkları çalışmalarda kükürt gidermede kolemanitin ve flüspatın aynı etkide olduklarını tespit etmişlerdir. Ülkemizde, Karabük'te yapılmış olan ve sonuçları yayınlanmamış bulunan bir başka çalışmada da aynı sonuç elde edilmiştir. Döhler, cürufaki  $B_2O_3$  miktarına bağlı olarak kükürt giderme reaksiyonunun karakter değiştirdiğini, cüruftaki bor oksit oranının %1.5'i geçmesi durumunda çelik içindeki çözünmüş kükürt miktarının arttığını belirlemişlerdir. Aynı tür deneyleri daha yakın tarihlerde yapan G.J.W. Kor ise davranışa rastlamamıştır. Buna karşılık  $CaF_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $MnO_2$  gibi katkı maddelerinin kükürt reaksiyonunda bir etkisinin bulunmadığını ortaya koymuştur [33].

G.D. Mehta kolemanit katkısının çelikteki desülfürizasyon ve defosrizasyon üzerindeki etkisini incelemek üzere 10 kg kapasiteli indüksiyon ocağında, ticari bir çeliğe demir sülfür ekleyerek kükürt oranı %0.55 ve fosfor oranı %0.024 olan

elik retmiştir. Daha sonra bu çeliğe %0.45 oranında kolemanit eklemiştir. 15 dakika boyunca 2 dakikalık aralıklarla numuneler almış ve incelemiştir. İnceleme sonucu kolemanit katkısının kükürt miktarını %0.55'den %0.45'e kadar düşürerek önemli bir etkisinin olmadığını, fosfor miktarını ise %0.024'den %0.009' a düşürdüğünü gözlemlemiştir [20].

Naci SEVİNÇ, kolemanit katkısının çelikteki kükürt oranına etkisini incelemek için indüksiyon ocağında çalışmalar gerçekleştirmiştir [33].

Alüminyum oksit potada elik ergitilerek ergimiş metal banyosunun %25'i kadar cüruf eklemiştir. Cüruf potada sıvılaştıktan sonra cüruf metal dengesinin sağlanması için bir süre beklenmiştir. Daha sonra numuneler alınmış ve kimyasal analizi yapılarak kükürt miktarı belirlenmiştir. Aşağıdaki Tablo 4.2'de kolemanitli ve kolemanitsiz cürufları altında bulunan metaldeki kükürt miktarları verilmiştir [33].

**Tablo 4.2** Kolemanitli ve Kolemanitsiz eliklerin Kükürt Miktarı [33]

| Kolemanit Oranı % | elikte znen Kükürt Oranı(%S) |
|-------------------|----------------------------------|
| 0                 | 0,030                            |
| 1                 | 0,032                            |
| 2                 | 0,028                            |
| 3                 | 0,028                            |
| 4                 | 0,027                            |
| 5                 | 0,026                            |
| 6                 | 0,026                            |

Bu tablodan da anlaşılacağı üzere kolemanitli ve kolemanitsiz üretilen çeliklerin kükürt içeriğinde kada değer bir değişimin olmadığı görülmektedir.

#### 4.3.2 Kolemanitin Cüruf Akışkanlığı zerine Etkisi

elik retiminde cürufun viskozitesinin düşük olması önem arz etmektedir. Bu zellik proses esnasında fluşpat ile gerçekleştirilmektedir. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO ikili sistemi 1932 yılında E.T. Carlson tarafından incelenmiştir. Buna göre B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO sisteminin

ilk ergimeye başladığı sıcaklık  $B_2O_3$  'den daha düşüktür ve  $935\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Halbuki  $CaO$ 'un ergime derecesi  $2600\text{ }^{\circ}\text{C}$  civarındadır [32].

1965 yılından önce laboratuvar koşullarında araştırmalar yapılmıştır. Daha sonra işletme şartlarında denemeler gerçekleştirilmiştir. Sanayide sarfiyatının büyük miktarlarda olması nedeniyle; cürufun ana bileşenleri olan  $CaO$ ,  $CaSiO_3$  ve fosfatların ergime noktasını düşürecek hamadde tabiattan çıktığı gibi kullanılabilmelidir.

Denge diyagramlarına bakıldığında boroksit ve lityumoksitlerin, kalsiyum oksit-kalsiyum silikat ve kalsiyum fosfatların ergime noktasını düşürdüğü görülmektedir. Ergime noktasını düşürmek için çeşitli boroksitler içinde kalsiyum boratlar önemli yere sahiptir. Çünkü bazik metotla çelik üretiminde cüruf oluşturmak için ana katkı maddesi  $CaO$ 'tir [32]. Literatürde bu konuyla ilgili çalışmalar mevcuttur.

Kilau ve arkadaşları kolemanitin konvertör cüruflarının viskozitesini, cüruftaki flor ve bor konsantrasyonuna bağlı olarak,  $CaF_2$  'ye göre daha fazla düşürdüğü sonucuna varmışlardır [29].

Rodopman ve Gürgey, Erdemir'de kolemanit ve  $CaF_2$ 'nin konvetör curuflarının erime sıcaklığı üzerindeki etkilerini araştırmışlar ve curufa % 1 oranındaki kolemanit ilavesi ile cürufun akışkanlığını önemli miktarda arttığını tespit etmişlerdir [30-31-32].

Naci SEVİNÇ, kolemanitin demir-çelik üretiminde kullanılması adlı çalışmasında, kolemanit katkılarının cüruf akışkanlığı üzerindeki etkilerini incelemek üzere ve akışkanlık hususunda kolemanit ile fluşpatın etkilerini karşılaştırabilmek deneyler yapılmıştır. Akışkanlık ölçümleri alınacak olan cüruflar önce alumina potalar içinde indüksiyon ocağında ergitilmişlerdir. Deneylerde cüruf sıcaklığı  $1550+10^{\circ}\text{C}$  olarak tutulmuştur. Viskozite aparatına döküm 2 dakikada yapılmış ve kanalda donan cürufun uzunluğu akışkanlık ölçüsü olarak alınmıştır. Kolemanitsiz cüruf, kolemanitli cüruflar ve fluşpatlı cürufların akışkanlık değerleri aşağıda Tablo 4.3'de verilmiştir. Bu tablodan da görüleceği üzere kolemanit ve fluşpat katkılarının her ikisi de cürufların akışkanlığını artırmaktadır. Kolemanitin akışkanlık üzerindeki etkisi aynı miktardaki fluşpatın etkisine kıyasla oldukça fazladır [33].

**Tablo 4.3** Kolemanit ve Fluşpat Katkılarının Çelik Cüruflarının Akışkanlığına Etkileri [33]

| Katkı Yüzdesi | Akışkanlık |           |
|---------------|------------|-----------|
|               | Fluşpat    | Kolemanit |
| 0             | 3,3        | 3,3       |
| 2             | 4          | 5,1       |
| 4             | 4,8        | 6,7       |
| 6             | 5,7        | 7,9       |

#### 4.3.3 Kolemanitin Kireç Çözünürlüğüne Etkisi

Cürufun kireci çözme hızı çeliğin desülfirizasyonu için önemli bir konudur. Bu konuyla ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiş ve kolemanitli ve kolemanitsiz cürufun kireç çözünme hızına etkisi araştırılmıştır.

Naci Sevinç, Kolemanitin demir-çelik üretiminde kullanılması adlı çalışmasında, cüruf bünyesinde kireç çözünme hızının belirlenmesini hedef alan deneyler yapmıştır. Belli bir bileşimde olan ve belli bir sıcaklıkta bulunan sıvı cürufa küresel bir kireç parçası atılmıştır. Cüruf içinde tamamen çözündüğü süre ölçülmüş ve bunun üzerinden yorumlanmıştır.

Yapılan deneylerde pota içerisindeki cüruf ağırlığı ve cürufa eklenen küresel kireç parçasının boyutu ve ağırlığı sabit tutulmuştur. Kullanılan küresel kireç parçaları piyasadan temin edilmiş ve laboratuvarında 4 saat boyunca 1000 °C derece kalsine edilmiştir [33].

Deneylerde kullanılan kirecin kimyasal analizi aşağıda Tablo 4.4’de verilmiştir.

**Tablo 4.4** Deneylerde Kullanılan Kirecin Bileşimi [33]

| Bileşen       | CaO   | MgO  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | S    |
|---------------|-------|------|------------------|--------------------------------|------|
| Yüzde Ağırlık | 94,72 | 0,57 | 0,44             | 0,33                           | 0,51 |

Deneylerin gerçekte karşılaşılan bileşimlere benzerlik sağlaması için İskenderun demir-çelik fabrikasından bir miktar cüruf temin edilmiştir. Bu cürufun bileşimi Tablo 4.5’de gösterilmektedir.

**Tablo 4.5** İskenderun Demir-Çelik Fabrikasından Temin Edilen Cürufun Kimyasal Analizi [33]

| Bileşen       | SiO <sub>2</sub> | CaO   | MgO | MnO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | S    |
|---------------|------------------|-------|-----|------|--------------------------------|------|-------------------------------|------|
| Yüzde ağırlık | 12.53            | 54.30 | 1.2 | 8.08 | 0.81                           | 16.2 | 0.94                          | 0.33 |

Bu cürufta bulunan SiO<sub>2</sub> miktarının az olmasından dolayı içerisine nihai SiO<sub>2</sub> miktarını %40 yapacak ölçüde SiO<sub>2</sub> eklenmiştir. Bu şekilde bileşimi Tablo 4.6’de verilen cüruf elde edilmiş ve daha sonraki deneylerde bu cüruf kullanılmıştır.

**Tablo 4.6** İskenderun Demir-Çelik Fabrikalarından Alınan Cürufa SiO<sub>2</sub> Eklenmesiyle Elde Edilen Cüruf Bileşmi [33]

| Bileşen       | SiO <sub>2</sub> | CaO   | MgO  | MnO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | S    |
|---------------|------------------|-------|------|------|--------------------------------|-------|-------------------------------|------|
| Yüzde ağırlık | 39,68            | 37,85 | 0,83 | 5,57 | 0,56                           | 11,17 | 0,65                          | 0,23 |

Bileşimi Tablo 4.6’te verilen cürufun kullanılmasıyla 1300 °C, 1350 °C ve 1400 °C sıcaklıklarda yapılan deneylerin sonuçları Tablo 4.7’de verilmektedir.

**Tablo 4.7** Bileşimi Tablo 4.5'te Verilen Cüruf İçerisinde 1300 °C, 1350 °C ve 1400 °C Sıcaklıklarda Kirecin Çözünme Süresi Üzerine Kolemanitin Etkisi [33]

| Cürufta bulunan kolemanit yüzdesi | Kireç parçasının tamamen çözünmesi için geçerli süre(sn) |         |         |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------|---------|---------|
|                                   | 1300 °C                                                  | 1350 °C | 1400 °C |
| 0                                 | 99                                                       | 42      | 28      |
| 2                                 | 50                                                       | 35      | 21      |
| 4                                 | 33                                                       | 24      | 19      |
| 6                                 | 24                                                       | -       | 17      |
| 8                                 | -                                                        | 20      | -       |
| 10                                | -                                                        | -       | 15      |
| 20                                | -                                                        | -       | 10      |
| 30                                | 14                                                       | 9       | 9       |

Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi cürufa eklenen kolemanit, kirecin cüruf içerisinde çözünme hızını bütün sıcaklıklarda artırmaktadır. Sonuçlar kolemanitin kirecin çözünme hızını artırma oranının düşük kolemanit yüzdelerinde ve düşük sıcaklıklarda daha büyük olduğunu göstermektedir [33].

## Cürufun Tozlaşma Mekanizması ve Tozlaşmanın Engellenmesi

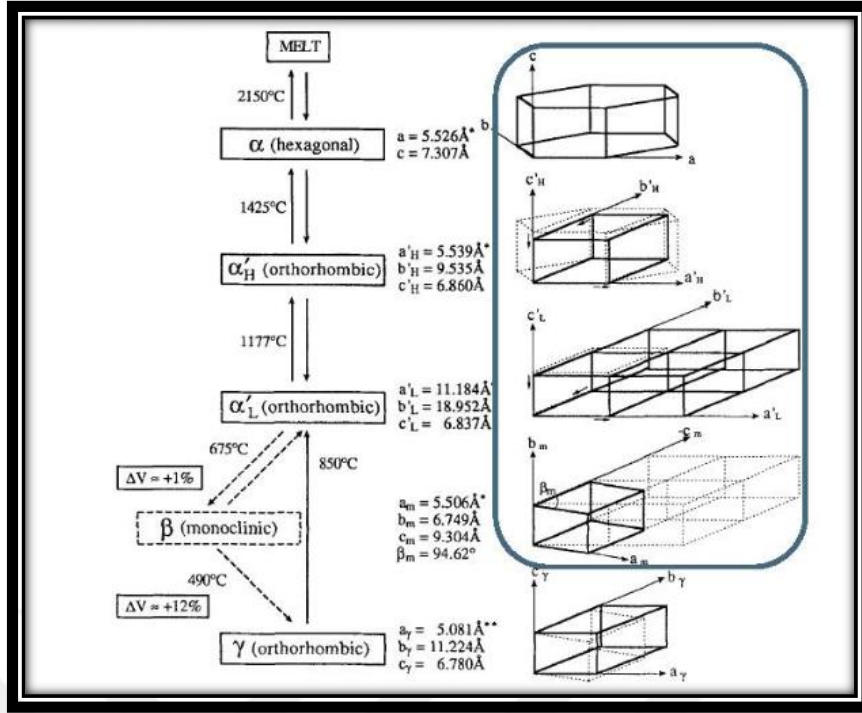
---

### 5.1 Cürufun Tozlaşma Mekanizması

Çelik cürufları yıllık çok yüksek miktarlarda üretilmekte, üretildikten sonra önemli derecede ekonomik ve çevresel durumlara neden olmaktadır. Cürufların geri dönüşüm potansiyelini artırmak için cüruf oluşturma prosesi önemli bir değer kazanmıştır.

Paslanmaz çelik cürufları, cüruf-metal oranının yüksek olmasından dolayı, orantılı olarak daha fazladır. Çelik cürufları, mevcut durumda birçok uygulamada aktif olarak kullanılmaktadır [34]. Bununla beraber, çelik cürufunun ayrılarak tozlaşması, ciddi bir şekilde maliyete sebep olmakta ve depolama maliyetlerini artırmaktadır [34].

Yüksek baziklikteki cüruf genellikle  $C_2S$  bulundurur.  $C_2S$  soğuma esnasında polimorfik dönüşüme uğramakta ve hacminde artış meydana gelmektedir. Soğuma esnasında  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  fazlarına dönüşmektedir. Polimorfik dönüşüm şematik olarak aşağıda Şekil 5.1'de verilmiştir.



**Şekil 5.1** C<sub>2</sub>S'in Polimorfik Dönüşümü [35]

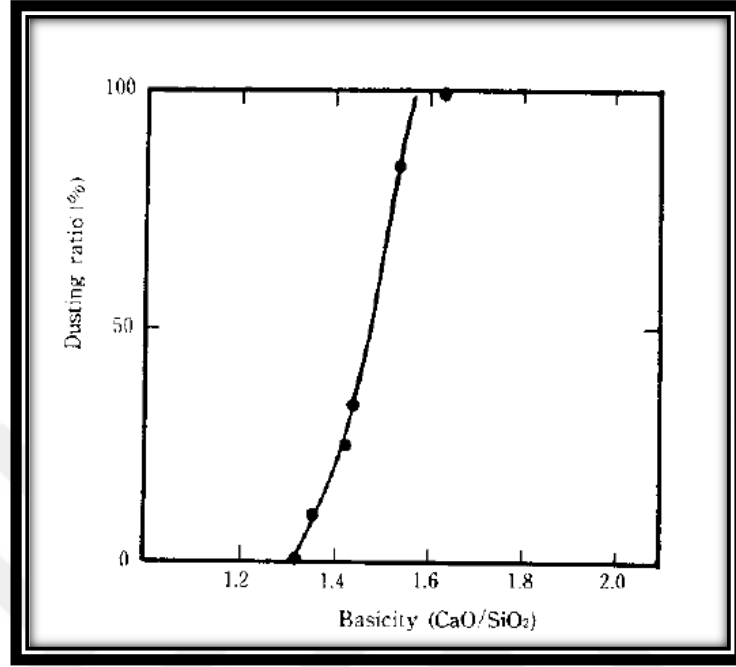
Şekil 5.1'den de görüleceği üzere 490 °C'de β-C<sub>2</sub>S fazından γ- C<sub>2</sub>S fazına dönüşürken 12-15 % aralığında hacimde artış meydana gelmektedir. Bundan dolayı yüksek iç gerilmeler cürufun tozlaşmasına neden olmaktadır [35].

Genel olarak, dönüşüm yukarıdaki sıra şeklinde gerçekleşir. Fakat, bazı durumlarda β dönüşümü gerçekleşir. Paslanmaz çeliklerdeki cürufun faz dönüşümünde fazların yoğunluk değerleri aşağıda Tablo 5.1 'de gösterilmektedir [36].

**Tablo 5.1** Paslanmaz Çelik Cürufunun Polimorfik Dönüşüm Faz Yoğunlukları [36]

| FAZLAR | YOĞUNLUKLAR |
|--------|-------------|
| α      | 3,07        |
| α'     | 3,31        |
| β      | 3,28        |
| γ      | 2,97        |

Paslanmaz çelik cüruflarının tozlaşması ile baziklik arasında bir ilişki mevcuttur. Şekil 5.2’de gösterildiği gibi tozlaşma bazikliğin 1.4 olduğu noktada başlamaktadır ve 1.55 ulaştığında cüruf tamamen ince parçalara ayrılmaktadır. [36]



**Şekil 5.2** Paslanmaz Çelik Cürufunun Cüruf Bazikliği ile Tozlaşması Arasındaki İlişki [36]

## 5.2 Cüruf Tozlaşmasını Engelleme Mekanizmaları

Literatürde, tozlaşmanın engellenmesi için 3 ayrı yöntem raporlanmıştır. Bunlar; kimyasal katkılarla stabilize etme,  $\beta$  fazını kararlı hale getirme ve cürufu hızlı soğutma şeklindedir [34].

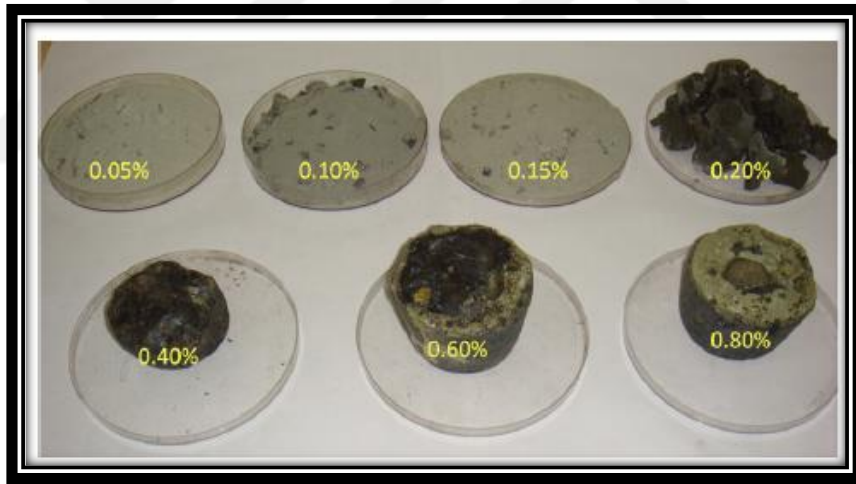
Birçok araştırmacı katkı olarak boraks, kolemanit,  $P_2O_5$ , BaO,  $Na_2O$  ve  $K_2O$  kullanmıştır. Fakat en çok kullanılanlar bor bileşikleridir. Bazı çalışmalarda, cüruf kimyası silika ve MgO ile değiştirilerek de denenmiştir [37].

### 5.2.1 $\beta$ fazını kararlı hale getirmek için cürufa bor katılması

Metalurjide  $\beta$  fazından  $\gamma$  fazına dönüşümü engelleme çalışmalarını ilk olarak Seki ve arkadaşları 1986 yılında yapmıştır. O zamanlarda boratların  $C_2S$ 'in kararlılığını bozduğu biliniyordu. Seki ve arkadaşları yüksek sıcaklıklardaki cürufa borat ekleyerek bunu kanıtladı.  $BO_3^{3-}$  lerin  $SiO_4^{4-}$  nin yerine geçtiği düşünülmektedir [36].

Seiki ve arkadaşları,  $\text{Si}^{4+}$ 'ün yerine bir başka iyonun geçebilmesi için, o iyonun atomik radiusu  $\text{Si}^{4+}$ 'ten küçük olması gerektiğini veya  $\text{Ca}^{2+}$  iyonunun yerine başka bir iyon geçebilmesi için, o iyonun atomik radiusunun daha büyük olması gerektiğini raporlamıştır. Bu iyon değişimi,  $\text{Ca}^{2+}$  göçünü ve  $\text{SiO}_4^{4-}$ 'nin  $\beta$  fazının  $\gamma$  fazına dönüşümünü engellemektedir. Atomik radiuslar arasındaki fark ne kadar artarsa, dönüşümün engellenmesindeki etki o kadar büyüktür [34].

Pota ocağı cürufuna 0,05%-0,8% boraks eklenerek çalışmalar yapılmıştır. Aşağıdaki Şekil 5.3'de çalışma yapılan cürufların fotoğrafları gösterilmektedir. 0.2 % oranında boraksın eklenmesi tozlaşmayı engellemiştir. Boraks, sodyum ve bor iyonları içermektedir ve sırasıyla atomik yarıçapları 1.02 Å ve 0.23 Å dur. Buradan da anlaşılacağı üzere borun iyon radiusu, silisyumun iyon yarıçapından (0.4 Å) daha küçüktür ve sodyumun iyonik radiusu da kalsiyumun iyonik yarıçapından (0.99 Å) büyüktür. Bundan dolayı  $\text{Ca}^{2+}$ 'nın göçü ve  $\text{SiO}_4^{4-}$ 'nin yönlenmesi engellenmekte ve tozlaşmayı durdurmaktadır [37].

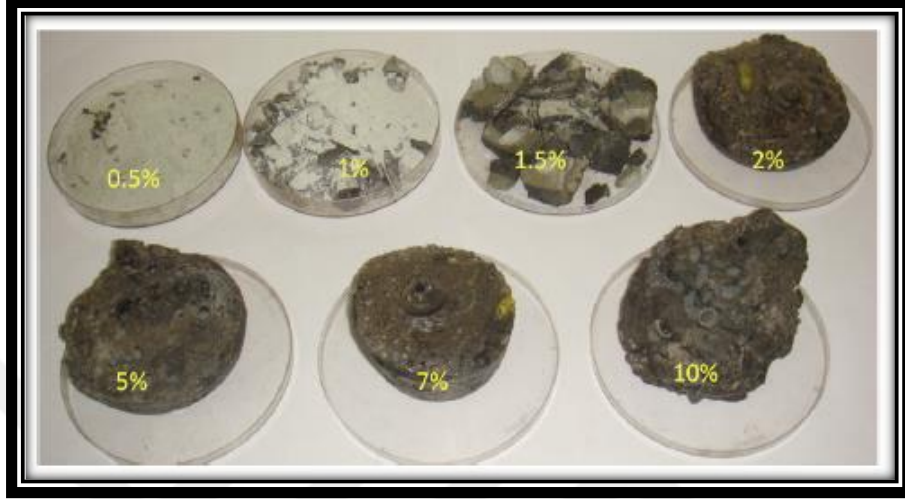


Şekil 5.3 Farklı Oranlarda Boraks Eklenerek Elde Edilen Pota Cürufları [37]

### 5.2.2 Diğer Kimyasal Katkılarla $\beta$ Fazını Kararlı Hale Getirme

Cürufun tozlaşmasını engellemek için sadece boratlar tek seçenek değildir. Eklenecek diğer katkıların kristalografik koordinasyon sayısı, iyonik yarıçapı ve iyonik valans etkileri tozlaşmayı engellemektedir. Bu katkıları  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ve diğer kombinasyonlarıdır [34].

Pota ocağı cürufuna baryum karbonat eklenerek çalışmalar yapılmıştır. 2 % baryum karbonat eklenerek tozlaşmanın önüne geçilmiştir. Baryum iyonunun yarıçapı 1.35 Å ve  $\text{Ca}^{2+}$  iyonunun yarıçapından (0.99 Å) daha büyük olduğu için  $\text{Ca}^{2+}$  göçünü engellemiş ve tozlaşmayı durdurmuştur. Yapılan çalışmalarda elde edilen cüruf fotoğrafları Şekil 5.4’de gösterilmektedir [37].



**Şekil 5.4** Farklı Oranlarda Baryum Karbonat Eklenerek Elde Edilen Pota Cürufları  
[37]

### 5.2.3 Tozlaşmayı Engellemek İçin Cüruf Kimyasının Değiştirilmesi

Alternatif olarak cüruf kimyasının değiştirilmesi de tozlaşmayı engelleme yöntemlerinden birisidir.

#### 5.2.3.1 Kuars Eklenerek Tozlaşmanın Engellenmesi

Farklı yüzdelerde kuarsit eklenerek pota cürufunun bazikliği 2.12 den 1’e düşürülmüştür. Elde edilen cüruflar Şekil 5.5’de verilmiştir. Şekil 5.5’den de görüldüğü üzere bazikliği 1.7’nin altında kalan cürufların tozlaşmadığı görülmüştür [37].



**Şekil 5.5** Kuarsit Eklenerек Farklı Bazıklıkteki Pota Cürufları [37]

Bu çalışmaların dışında literatürde cüruf kimyasının değiştirilerek bir çok çalışma yapılmıştır.

Seiki, paslanmaz çeliğin cüruf bazisitesinin 1.3 civarına düştüğünde tozlaşmanın sıfır seviyesine geldiğini raporlamıştır [36].

Eriksson, MgO kaynağı olan olivin ve kalsine dolomit ekleyince, AOD cüruflarının tozlaşmasının engellediğini raporlamıştır [38].

Kitamura, düşük bazisitede demir dışı cürufunu paslanmaz çelik cürufuna eklediğinde uniform yumru şekilde cüruf elde ettiğini raporlamıştır [39].

Pontikes, uçucu kül ekleyip bazisitenin 2 olduğu durumda stabil cüruf elde ettiğini raporlamıştır [40].

Parker,  $\text{CaO-MgO-SiO}_2 -\text{Al}_2\text{O}_3$  cüruf sisteminde  $\text{C}_2\text{S}$ 'in kararlı olduğu aralıkta kalsiyum sülfid içeriğinin ayarlanmasıyla alakalı olarak kompozisyonel limitleri belirlemiştir. Birçok sentetik ve endüstriyel cüruflar ayrı ayrı çalışmalarda incelenmiştir [41].

Alüminyum endüstrisinde üretilen kırmızı çamur içeriğinde bulunan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO}.2\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$  yapıları tozlaşmayı engellemektedir [37].

#### 5.2.4 Cürufun Hızlı Soğutulmasıyla Tozlaşmanın Engellenmesi

Ayrıca kimyasal katkıların yanı sıra  $C_2S$ 'in  $\beta \longrightarrow \gamma$  dönüşümünden hızlı soğutma ile de kaçınmak mümkündür. Cürufun tozlaşmasını engellemek için yüksek hızlarda soğutma gerekmektedir ( $50^\circ C/sn$ ). EAF'lerde hızlı soğutma ile dönüşümden kaçılabilir [34].



### 6.1 Borlu Çelik

Bor elementi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır ve bu kullanım alanlarından biri de çelik üretimidir. Bor, çelik üretiminde uzun yıllardan beri mikro alaşım elementi olarak kullanılmaktadır [42].

Düşük karbonlu mikroalaşımli çelikler boru hatlarında, konstrüksiyonda ve otomobil endüstrisinde mukavemet, tokluk ve kaynaklanabilirlik açısından iyi özellikler gösterdiğinden tercih edilmektedir. 1970 den bu zaman kadar bor bu tür çeliklere mekanik özelliklerinin artırılması için katılmaktadır.

Borun çelikte potansiyel alaşım elementi olarak kullanılması ilk olarak 1907 yılında gündeme gelmiştir. 1921 yılında bazı çeliklerde kütlece %2 bor çeliği aşırı sertleştirmiş ve gevreklettiği fark edilmiştir. Bugünlerde bu kadar bor içeriğinin çok fazla olduğu kabul edilmektedir [43].

Çelik içerisinde bor elementinin rolü oldukça karmaşık olmakla birlikte, ısıtım işlem uygulanabilen çeliklerin (ıslah çelikleri, sementasyon çelikleri...v.s.) sertleşebilirlik özelliğini arttırmakta oldukça etkilidir. [46] Çelik içerisinde 5-30 ppm (%0.0005 - %0.0030) arasında etkili olan bor elementi; genel olarak ~20-25 ppm civarında, mikro alaşım elementi olarak sementasyon ve ıslah kalitesindeki bazı çeliklere ilave edilir [42].

Bor ilave edilerek üretilen çelikler “Borlu Çelik” olarak da adlandırılmaktadır. Bor elementi ıslah çeliklerinde su verme derinliğinin, sementasyon çeliklerinde ise merkez bölgesinin dayanımının artmasında büyük rol oynamaktadır.

Çelik içerisinde bor; çözünmüş bor, oksitlenmiş bor, bor nitrür, bor karbür ve ferro bor şeklinde bulunabilir [42].

## 6.2 Çelikte Borun Sertleşebilirliğe Etkisi

Borlu çelikte çözünmüş bor ve bor karbür bulunmaktadır. [43] Bor karbür 930 °C'de çözünmeye başlar. Borlu çeliklerde borun etkili olabilmesi için en az 930 °C'de ısıtılmalıdır. Çeliğin sertleşebilme kabiliyetini artıran şey de çelikteki çözünmüş bordur. Dolayısıyla bu sıcaklık aynı zamanda bor içeren çeliklerin ısıtılmasında tavsiye edilen en düşük sıcaklıktır. [42] Çeliğin soğuması sırasında, ferrit östenit tane sınırlarında çekirdeklenir. Çelikteki çözünmüş bor östenitin tane sınırlarına yerleşerek, ferritin çekirdeklenmesini geciktirir [43].

Bor çelikte arayer olarak çözünür ve çözünürlüğü alfa katı çözeltisinde kütlece %0.003'den daha azdır [44].

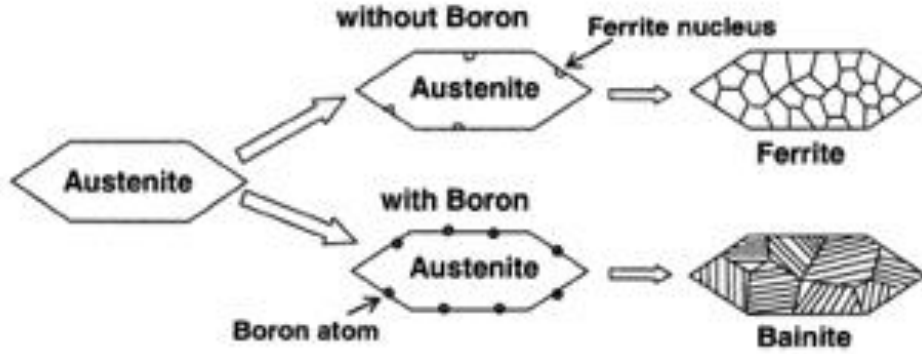
Isıl işlem uygulanabilen çeliklere bor katılmasının temel amacı sertliklerini artırmaktır [44].

Bor içeren çelikler su verme çatlamasına ve çarpılmaya daha az duyarlıdır. Sonuç olarak, bor içeren karbon ve alaşımlı çelikler otomotiv sektöründe, konstrüksiyonda ve birçok uygulamada kullanılmaktadır [45].

Tanelerarası  $Fe_{23}(B,C)_6$  içeriğinin varlığı borun sertleşebilirliğe etkisini düşürmektedir. Örneğin, düşük karbonlu çeliklerde bor içeriği %0.0025 üzerine çıkarsa, gevrek bor karbürün oluşumunda dolayı hem sertleşebilirliği hem de tokluğu düşmektedir [45].

Bor en çok %0.25 C içeren düşük alaşımlı çeliklerde etkilidir. Düşük alaşımlı çeliklere bor eklenmesi sertleşebilirliği artırmaktadır. Borun sertleşebilirliğe etkisini sağlamak için nitrür ve gibi güçlü karbür yapıcı Ti veya Nb gibi eklenir. Ti ve Nb gibi elementler çeliğin içindeki azot ve karbonu bağlayarak bor azottan ve karbondan koruyarak BN ve  $Fe_{23}(B,C)_6$  oluşmasını engeller. Bu şekilde bor çelik içinde çözünmüş olarak bulunur. Böylece çeliğin sertliğini ve sertleşebilme kabiliyetini artırır [45].

Borun azotla bor nitrür bileşiği yapmaması için çelikğin içinde yeterli miktarda Ti vb. Nitrür yapıcı elementler bulunmalıdır. Yaygın olarak çelik üretiminde bor eklenmeden önce Ti/N oranı 3.4'ten büyük olacak şekilde ayarlanmaktadır. Çünkü TiN, BN'den termodinamik olarak daha karardır [44]. Aşağıda Şekil 6.1'de şematik olarak borun ferritin çekirdeklenmesini geciktirme mekanizması görölmektedir.



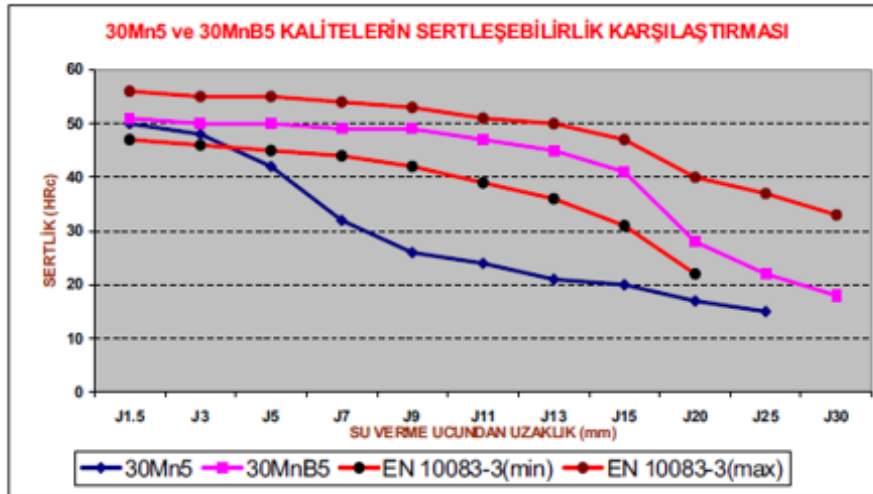
**Şekil 6.1** Şematik Olarak Borun Ferritin Çekirdeklenmesini Geciktirme Mekanizması [43]

Çeliğin sertleşebilme kabiliyetini, 10-30 ppm çözünmüş bor artırmaktadır [43]. Bor elementinin çelik içerisindeki etkisini belirlemek amacıyla daha önce yapılmış olan çalışmalar incelenmiş olup çelikteki borun sertleşebilme kabiliyetini artırdığını göstermektedir. Daha önce yapılmış bir çalışma sonuçları aşağıda verilmiştir [42].

**Tablo 6.1** 30 Mn 5 ve 30 MnB 5 Kalitesindeki Çeliklerin Kimyasal Analizleri [42]

|                         | C    | Si   | Mn   | P     | S     | Cr   | Mo   | Ni   | Al    | B      |
|-------------------------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|-------|--------|
| <b>DIN 17205(min.)</b>  | 0,27 | -    | 1,20 | -     | -     | -    | -    | -    | -     | -      |
| <b>30 Mn 5</b>          | 0,29 | 0,23 | 1,30 | 0,018 | 0,023 | 0,16 | 0,05 | 0,1  | 0,028 | -      |
| <b>DIN 17205(max.)</b>  | 0,34 | 0,60 | 1,50 | 0,040 | 0,040 | -    | -    | -    | -     | -      |
| <b>EN 10083-3(min.)</b> | 0,27 | -    | 1,15 | -     | -     | -    | -    | -    | -     | 0,0008 |
| <b>30 MnB 5</b>         | 0,30 | 0,22 | 1,29 | 0,018 | 0,003 | 0,12 | 0,02 | 0,09 | 0,025 | 0,0024 |
| <b>EN 10083-3(max.)</b> | 0,33 | 0,40 | 1,45 | 0,035 | 0,040 | -    | -    | -    | -     | 0,0050 |

İçerisinde bor bulundurmayan 30 Mn 5 çeliğinin ve kimyasal içeriği aynı olan fakat 24 ppm bor içeren 30 MnB 5 çeliğinin kimyasal analizi yukarıdaki Tablo 6.1' de verilmiştir. Aşağıda verilen Şekil 6.2'de borlu 30 MnB 5 ve borsuz 30 Mn 5 kalitelerindeki çeliklere yapılan jominy deney sonuçları gösterilmektedir. Borlu çeliğin sertleşebilirlik deneyinde J5 noktasından sonra 20 HRc üzerinde bir artış olduğu gözlemlenmektedir.

**Şekil 6.2** 30 MnB5 ve 30 Mn5 Kalitesindeki Çeliklerin Jominy Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması [43]

### 6.3 Kimyasal Kompozisyonun Bor İçeriğine Etkisi

Borun etkinliği özellikle karbon içeriğine ve çeliğin kimyasal kompozisyonuna bağlıdır. Rahrer ve Armstrong ticari olarak farklı kompozisyonlarda üretilmiş yalın karbonlu ve düşük alaşımlı çeliklerle çalışmışlardır. Kütlece %0.1 'den %1 karbon içeren çelikleri araştırmışlardır. Bu alışma ile çelikteki karbon oranının artmasıyla borun setleşme kabiliyetine etkisinin azaldığı sonucuna varmışlardır. Borun etkinliği denklem 6.1 ile açıklanabilmektedir [43].

$$F_{\beta}=1+1,5(0,9-\%C) \quad (6.1)$$

### **7.1 Deneysel Çalışmalara Giriş**

Ticari çelik üretiminde, pota cürufunun tozlaşmasını engellemek için farklı firmalarda değişik oranlarda kolemanit kullanılarak denemeler yapılmıştır. Şimdiye kadar firmaların yaptığı çalışmalar değerlendirildiğinde, firmalar arasında tozlaşmayı engellemek için farklı kolemanit miktarları bulunmuştur. Bazı firmalarda 120 tonluk ocakta yaklaşık 45 kg kolemanitin yeterli olduğu beyan edilmiştir. Bu oranların çelik bileşimi ve özelliklerine, ocak bazıklığına, çeliğin sertliğine, cürufun akışkanlığına ve cürufun potaya etkisi üzerine herhangi inceleme yapılmamıştır.

Bu nedenle, bu çalışmada adı geçen konular ve kolemanit katkısının çelik cüruflarının tozlaşma davranışına etkisi incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda 120 ton kapasiteli EAO da ergitilmek üzere %25 yerli hurda, %40 (75/25) HMS, %25 (80/20) HMS ve %10 kıyılmış toplam 140 ton hurda kullanılmıştır. Bu hurdalar EAO'na 3 aşamada şarj edilmiştir. EAO' daki ergitme işlemi için lans ile oksijen ve karbon, ek yakıt olarak doğal gaz, hurda ile birlikte sönmemiş kireç(CaO) ve karbon şarj edilmiştir. Şarj edilen hurdalar elektrik enerjisi ve kimyasal enerji kullanılarak ergitilmiştir. Başlangıçta doğal gaz, oksijen ile yakılarak brülör reaksiyonu oluşturulmuştur. Ortalama 5 dakika sonra brülörler kapatılmış ve oksijen verilmiştir. Oksijen gönderilmesi sonucu oksitlenmiş demirin (FeO) redüksiyonu için karbon enjektisi yapılmıştır. Ergimiş çeliğe, ark ocağından pota ocağına alınması esnasında ön rafinasyon amacıyla külçe Al, CaO, FeSi, FeSiMn verilmiştir.

Pota ocağında, deoksidasyon ve alaşımlama amacıyla C, FeSi, FeSiMn, külçe Al, cüruf elde etmek amacıyla sönmemiş kireç (CaO), Fluşpat (CaF<sub>2</sub>), Al drosu, cürufun tozlaşmasını engellemek ve çeliğin bor miktarını artırmak amacıyla çeşitli oranlarda

ayrı dökümlerde kalsine kolemanit ve gerekli olduğu durumda kükürdü beklenen seviyeye indirmek için karpit ( $\text{CaC}_2$ ) sarj edilmiştir.

Mevcut üretimde kirecin çözünürlüğünü artırmak için sadece fluşpat katılmaktadır. Pota ocağına gelen sıvı çelik içerisine fluşpat ( $\text{CaF}_2$ ) katılmıştır. Daha sonra pota ocağından döküm almadan ortalama 5 dk önce, cüruf tozlaşmasını engellemek için ayrı dökümlerde olmak üzere farklı miktarlarda kolemanit katılmıştır.

Daha önceki yapılan çalışmalarda yaklaşık 45 kg kolemanitin tozlaşmayı engellediği saptanmış ve bu oran referans alınarak kullanılmıştır. Bu durum göz önünde bulundurularak kolemanit miktarı 0, 20, 40, 60 kg olarak ayrı dökümlerde kolemanit katılmış ve kolemanitin cüruf içinde dağılması için 4-5 dk beklenmiştir. 80 kg kolemanit standart üretimdeki çeliğin bor miktarını artırmaması için çelik potadan ayrıldıktan sonra pota tumba yapılmadan önce cürufa katılmıştır.

Bir başka üretimde kolemanit katkısının çeliğin bileşimini ve bileşimdeki bor miktarının çeliğin sertliğini nasıl etkilediğini incelemek için pota ocağına kolemanit katılmadan ve pota ocağıprosesi başında florit ile birlikte 60 kg kolemanit katılarak üretilen B500B kalite nervürlü inşaat çeliklerinden numuneler alınmıştır.

## **7.2 Cüruf Tozlaşmasını Engellemek Üzere Yapılan Çalışmalar**

Pota ocağıyla çelik üretimde elde edilen cürufun tozlaşma davranışını incelemek üzere ayrı üretimlerde olmak üzere 0,20,40,60 kg kolemanit pota ocağına, döküm almadan ortalama 5 dakika önce katılmış ve 80 kg kolemanit ise standart üretimdeki çeliğin bor miktarını artırmaması için potadan döküm alındıktan sonra pota tumba yapılmadan önce cürufa katılmıştır.

### 7.2.1 Deneylerde Kullanılan Kolemanitin Kimyasal Analizi

**Tablo 7.1** Deneylerde Kullanılan Kolemanitin Analizi [6]

| İçerik                             | Birim              | Değer        |
|------------------------------------|--------------------|--------------|
| <b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | %                  | 40,00+/-0,50 |
| <b>CaO</b>                         | %                  | 27,00+/-1,00 |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | %                  | 4,00-6,50    |
| <b>SO<sub>4</sub></b>              | %                  | 0,60 Max.    |
| <b>As</b>                          | ppm                | 35 Max.      |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | %                  | 0,08         |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | %                  | 0,40         |
| <b>MgO</b>                         | %                  | 3,00         |
| <b>SrO</b>                         | %                  | 1,50         |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | %                  | 0,35         |
| <b>Kızdırma Kaybı</b>              | %                  | 24,60        |
| <b>Nem</b>                         | %                  | 1,00         |
| <b>Dökme Yoğunluğu</b>             | Ton/m <sup>3</sup> | 1,00         |

### 7.2.2 Kolemanit Katkısız Cürufun Tozlaşmasının İncelenmesi

EAO 'dan pota ocağına aktarılan çelikte kolemanit kullanılmadan sadece fluşpat kullanılarak cüruf elde edilmiştir. Üretilen bu çelikten numune alınmış ve optik

emisyon yöntemiyle spektral analiz yapılarak kimyasal yapısı belirlenmiştir. Bu numunenin kimyasal bileşimi Tablo 7.2’de gösterilmektedir.

**Tablo 7.2** Kolemanitsiz Üretilen Çelik Numunesinin Kimyasal Bileşimi

| Proses | Döküm   | C     | Mn    | Si    | P     | S     | B      | Ni    |
|--------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| LF0    | 1708356 | 0,077 | 0,224 | 0,084 | 0,023 | 0,059 | 0,0001 | 0,117 |
| TND1   |         | 0,233 | 0,589 | 0,133 | 0,032 | 0,043 | 0,0002 | 0,117 |

Kolemanit katılmadan sadece fluşpatla üretilen çelikte yaklaşık 2 ppm bor bulunmaktadır. Bu borun hammedden geldiği düşünülmektedir. Kolemanit katılmadığı için çeliğin kimyasal bileşiminde de görüldüğü üzere çeliğin bor miktarı, çelikte sorun teşkil etmeyen 2 ppm civarındadır. Kolemanitsiz üretilen çelikte oluşan cüruf soğuduktan sonra incelenmiş ve tozlaştığı görülmüştür. Şekil 7.1’de soğuduktan sonra tozlaşmış cüruf gösterilmektedir.



**Şekil 7.1** Kolemanitsiz Elde Edilen ve Soğuduktan Sonra Tozlaşan Cüruf

Kolemanitsiz üretilen çelik cürufunun kimyasal bileşimi aşağıda Tablo 7.3’de verilmiştir.

**Tablo 7.3** Kolemanitsiz Üretilen Çelik Cürufunun Kimyasal Analizi

| Döküm No | %FeO | %SiO <sub>2</sub> | %CaO  | %MgO | %MnO | %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | (CaO+MgO)/<br>(SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |
|----------|------|-------------------|-------|------|------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 1708356  | 1,32 | 23,76             | 57,40 | 3,08 | 0,52 | 8,14                            | 1,90                                                              |

Tablo 7.3'den görüldüğü üzere baziklik oranı 1.9 dur. Bu baziklik oranında cürufun tozlaştığı görülmektedir.

### 7.2.3 Cüruf Tozlaşmasını Engellemek Üzere Pota Ocağına 20 kg Kolemanit Katılması

EAO'da ergitildikten sonra pota ocağına alınan çeliğe proses başında fluşpat eklendikten sonra pota ocağından döküm almadan yaklaşık 5 dk önce 20 kg kolemanit katılmıştır. Üretilen bu çelikten numune alınmış ve optik emisyon yöntemiyle spektral analiz yapılmış ve kimyasal yapısı belirlenmiştir. Kimyasal analizi incelendiğinde numunenin bor miktarı yaklaşık 5 ppm olarak görülmektedir. Bu numunenin kimyasal bileşimi Tablo 7.4'de gösterilmektedir.

**Tablo 7.4** 20 kg Kolemanit Kullanılarak Üretilen Çelik Numunesinin Kimyasal Bileşimi

| Proses | Döküm   | C     | Mn    | Si    | P     | S     | B      | Ni    |
|--------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| LF0    | 1708354 | 0,070 | 0,408 | 0,129 | 0,023 | 0,061 | 0,0002 | 0,123 |
| TND1   |         | 0,203 | 0,553 | 0,121 | 0,026 | 0,037 | 0,0005 | 0,124 |

Üretilen çelik cürufu normal koşullarda soğutulduğunda, cürufun tozlaşması başlığı altında anlatıldığı gibi, cürufun içinde bulunan C<sub>2</sub>S yapısının soğuma esnasındaki faz değişimlerinden dolayı uğradığı %12 hacim genleşmesi neden olduğu iç gerilmelerden dolayı tozlaşmaktadır. Yapılan deneylerde elde edilen tozlaşmış cürufa ait görseller Şekil 7.2 'de verilmiştir.



**Şekil 7.2** 20 kg Kolemanit Kullanılarak Elde Edilen ve Soğuduktan Sonra Tozlaşan Cüruf

20 kg kolemanit kullanarak elde edilen çelik cürufunun kimyasal analizi tablo 7.5’de verilmiştir.

**Tablo 7.5** 20 kg Kolemanitle Üretilen Çelik Cürufunun Kimyasal Analizi

| Döküm No | %FeO | %SiO <sub>2</sub> | %CaO  | %MgO | %MnO | %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | (CaO+MgO)/( SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |
|----------|------|-------------------|-------|------|------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 1708354  | 0,79 | 24,28             | 48,94 | 7,64 | 0,56 | 12,01                           | 1,56                                                            |

Yukarıdaki Tablo 7.5’den de görüldüğü üzere 20 kg kolemanit katılarak elde edilen cürufun baziklik oranı 1,56 dır. Bu baziklik oranında cürufun tozlaştığı görülmektedir.

#### **7.2.4 Cüruf Tozlaşmasını Engellemek Üzere Pota Ocağına 40 kg Kolemanit Katılması**

EAO’da ergitildikten sonra pota ocağına alınan çeliğe proses başında fluşpat eklendikten sonra pota ocağından döküm almadan yaklaşık 5 dk önce 40 kg kolemanit katılmıştır. Üretilen bu çelikten numune alınmış ve optik emisyon yöntemiyle spektral analiz yapılmış ve kimyasal yapısı belirlenmiştir. Kimyasal

analizi incelendiğinde numunenin bor miktarı yaklaşık 10 ppm olarak görülmektedir. Bu numunenin kimyasal bileşimi aşağıda Tablo 7.6’da verilmiştir.

**Tablo 7.6** 40 kg Kolemanit Kullanılarak Üretilen Çelik Numunesinin Kimyasal Bileşimi

| Proses | Döküm   | C     | Mn    | Si    | P     | S     | B      | Ni    |
|--------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| LF0    | 1708355 | 0,082 | 0,462 | 0,121 | 0,033 | 0,061 | 0,0002 | 0,117 |
| TND1   |         | 0,206 | 0,585 | 0,136 | 0,035 | 0,033 | 0,0010 | 0,118 |

Üretilen çelik cürufu normal koşullarda soğutulduğunda, cürufun tozlaşması başlığı altında anlatıldığı gibi, cürufun içinde bulunan  $C_2S$  yapısının soğuma esnasındaki faz değişimi engellenmiş ve dolayısıyla tozlaşmaya neden olan %12 hacimsel olarak genişmesi de engellenmiştir. Normal koşullarda soğutulan cürufun tozlaşmadığı görülmüştür. Yapılan Deneylerde elde edilen kompakt cürufa ait görsel aşağıda Şekil 7.3 ‘de verilmiştir.



**Şekil 7.3** 40 kg Kolemanit Kullanılarak Elde Edilen ve Soğuduktan Sonra Kompakt Cüruf

Elde edilen cürufun kimyasal analizi aşağıda Tablo 7.7 ‘de verilmiştir.

**Tablo 7.7** 40 kg Kolemanitle Üretilen Çelik Cürufunun Kimyasal Analizi

| Döküm No | %FeO | %SiO <sub>2</sub> | %CaO  | %MgO | %MnO | %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | (CaO+MgO)/(SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |
|----------|------|-------------------|-------|------|------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 1708355  | 1,98 | 24,12             | 51,52 | 7,80 | 0,61 | 9,22                            | 1,78                                                          |

Yukarıdaki Tablo 7.7’den de görüldüğü üzere 40 kg kolemanit katılarak elde edilen cürufun baziklik oranı 1,78 dır. Bu baziklik oranında cürufun tozlaşmadığı görülmektedir.

#### 7.2.5 Cüruf Tozlaşmasını Engellemek Üzere Cürufa 60 kg Kolemanit Katılması

EA0’da ergitildikten sonra pota ocağına alınan çeliğe proses başında fluşpat eklendikten sonra pota ocağından döküm almadan yaklaşık 5 dk önce 60 kg kolemanit katılmıştır. Üretilen bu çelikten numune alınmış ve optik emisyon yöntemiyle spektral analiz yapılmış ve kimyasal yapısı belirlenmiştir. Kimyasal analizi incelendiğinde numunenin bor miktarı yaklaşık olarak 13 ppm olarak görülmektedir. Bu numunenin kimyasal bileşimi aşağıda Tablo 7.8’de verilmiştir.

**Tablo 7.8** 60 kg Kolemanit Kullanılarak Üretilen Çelik Numunesinin Kimyasal Bileşimi

| Proses | Döküm   | C     | Mn    | Si    | P     | S     | B       | Ni    |
|--------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|
| LF0    | 1708357 | 0,054 | 0,360 | 0,099 | 0,029 | 0,055 | 0,00019 | 0,118 |
| TND1   |         | 0,220 | 0,579 | 0,134 | 0,032 | 0,045 | 0,00126 | 0,119 |

Üretilen çelik cürufu normal koşullarda soğutulduğunda, cürufun tozlaşması başlığı altında anlatıldığı gibi, cürufun içinde bulunan C<sub>2</sub>S yapısının soğuma esnasındaki faz değişimi engellenmiş ve dolayısıyla tozlaşmaya neden olan %12 hacimsel olarak genişmesi de engellenmiştir. Normal koşullarda soğutulan cürufun tozlaşmadığı görülmüştür. Yapılan deneylerde elde edilen kompakt cürufa ait görseller aşağıda Şekil 7.4’ de verilmiştir.



**Şekil 7.4** 60 kg Kolemanit Katılarak Üretilen Çelik Cürufunun Kompakt Yapısı

Elde edilen cürufun kimyasal analizi Tablo 7.9’da verilmiştir.

**Tablo 7.9** 60 kg Kolemanitle Üretilen Çelik Cürufunun Kimyasal Analizi

| Döküm<br>No | %FeO | %SiO <sub>2</sub> | %CaO  | %MgO | %MnO | %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | (CaO+MgO)/( SiO <sub>2</sub> +<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |
|-------------|------|-------------------|-------|------|------|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 1708357     | 1,29 | 26,28             | 53,48 | 2,56 | 0,77 | 11,39                           | 1,49                                                               |

Yukarıdaki Tablo 7.9’dan da görüldüğü üzere 60 kg kolemanit katılarak elde edilen cürufun baziklik oranı 1,49 dur. Bu baziklik oranında cürufun tozlaşmadığı görülmektedir.

#### 7.2.6 Cüruf Tozlaşmasını Engellemek üzere cürufa 80 kg kolemanit

##### Katılması

Cüruf tozlaşmasının engellenmesi çalışması kapsamında pota ocağında 80 kg kolemanit kullanılmıştır. Fakat 80 kg kolemanit potada çeliğin bor miktarını fazla artıracığı için pota ocağından çelik alındıktan sonra yani pota tumba yapılmadan hemen önce direk cürufa atılmıştır. Üretilen bu çelikten numune alınmış ve optik emisyon yöntemiyle spektral analiz yapılmış ve kimyasal yapısı belirlenmiştir. Bu numunenin kimyasal bileşimi Tablo 7.10’da gösterilmektedir. Kimyasal analizi incelendiğinde, kolemanit pota ocağına tumba yapıldıktan sonra katıldığı için numunenin bor miktarı yaklaşık olarak 6 ppm olarak görülmektedir.

**Tablo 7.10** 80 kg Kolemanit Kullanılarak Üretilen Çelik Numunesinin Kimyasal Bileşimi

| Proses | Döküm   | C     | Mn    | Si    | P     | S     | B      | Ni    |
|--------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| LF0    | 1708358 | 0,106 | 0,468 | 0,148 | 0,037 | 0,060 | 0,0002 | 0,114 |
| TND1   |         | 0,197 | 0,569 | 0,129 | 0,040 | 0,035 | 0,0006 | 0,115 |

80 kg kolemanit eklenen çelik cürufu normal koşullarda soğutulduğunda tozlaşmadığı görülmüştür.

Elde edilen cürufun kimyasal analizi Tablo 7.11’de görülmektedir.

**Tablo 7.11** 80 kg Kolemanitle Üretilen Çelik Cürufunun Kimyasal Analizi

| Döküm No | %FeO | %SiO <sub>2</sub> | %CaO  | %MgO | %MnO | %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | (CaO+MgO)/( SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |
|----------|------|-------------------|-------|------|------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 1708358  | 0,98 | 26,60             | 55,44 | 7,03 | 0,65 | 6,80                            | 1,87                                                            |

Yukarıdaki Tablo 7.11’den da görüldüğü üzere 80 kg kolemanit katılarak elde edilen cürufun baziklik oranı 1,87 dir. Bu baziklik oranında cürufun tozlaşmadığı görülmektedir.

### 7.3 60 kg Kolemanitli ve Kolemanitsiz Üretilen Çeliklerin Sertlik Değerlendirmesi

Daha önceki bölümlerde, pota ocağında cürufun tozlaşmasını engellemek için yapılan çalışmalar ve sonuçları anlatılmıştı. Hem cürufun tozlaşmasını engellemek hem de çeliğin bor içeriğini artırmak amacıyla pota ocağı prosesi başında fluşpat ile birlikte 60 kg kolemanit potaya şarj edilmiştir. Kolemanit katılmadan üretilen çelikten ve 60 kg kolemanit katılarak üretilen çelikten numuneler alınmıştır. Alınan numunelerin kimyasal analizleri, numune hazırlama işlemleri, yapılan ısı işlem ve sertlik testi aşağıdaki başlıklarda verilmiştir.

### 7.3.1 Kolemanitsiz ve 60 kg Kolemanitle Üretilen Çelik Numunelerinin Kimyasal Analizi

Pota ocağı ergitmesinde kolemanitsiz üretilen B500B kalite nervürlü inşaat çeliğinden numune alınmış ve numunenin kimyasal içeriği belirlenmek üzere THERMO SCIENTIFIC marka spektrometre kullanılarak optik emisyon spektral analizi yapılmıştır. Spektral analiz sonuçlarına göre çeliğin bor miktarı 5 ppm'dir. Numunenin kimyasal analizi aşağıda Tablo 7.12'de verilmiştir.

**Tablo 7.12** Kolemanitsiz Üretilen Çeliğin Kimyasal Analizi

| Numune       | Döküm | C      | Mn     | Si     | P      | S      | B      | N      | Ti     |
|--------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Kolemanitsiz | 1501  | 0,2217 | 0,5887 | 0,1217 | 0,0325 | 0,0267 | 0,0005 | 0,0099 | 0,0003 |

Pota ocağı ergitmesinde 60 kg kolemanitle üretilen B500B kalite nervürlü inşaat çeliğinden numune alınmış ve numunenin kimyasal içeriği belirlenmek üzere THERMO SCIENTIFIC marka spektrometre kullanılarak optik emisyon spektral analizi yapılmıştır. Numunenin kimyasal analizi aşağıda Tablo 7.12'de verilmiştir.

**Tablo 7.13** 60 Kg Kolemanitle Üretilen Çeliğin Kimyasal Analizi

| Numune            | Döküm | C      | Mn     | Si     | P      | S      | B      | N      | Ti     |
|-------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 60 Kg Kolemanitli | 1503  | 0,2253 | 0,5778 | 0,1309 | 0,0425 | 0,0232 | 0,0025 | 0,0164 | 0,0003 |

Spektral analiz sonuçlarına göre çeliğin bor miktarı 25 ppm'dir. Bu durum 60 kg kolemanit kullanarak üretilen çeliğin bor içeriğinin arttığını göstermektedir.

### 7.3.2 Kolemanitsiz ve 60 kg Kolemanitli Üretilen Çelik Numunelerinin Sertleştirme Isıl İşlemi İçin Hazırlanması

Yukarıda kimyasal analizleri verilen B500B kalite Ø16 mm çapında 1000 mm betonarme çelikleri, sertlik deneyinde kullanılmak üzere, şerit testerede Ø16 mm çapında 100 mm boyunda kesilmiştir. Kesilen numuneler aşağıda Şekil 7.5’de gösterilmektedir. Kesilen numuneler bor içeriğine göre markalanmıştır.



Şekil 7.5 16 mm Çap 100 mm Boy Kesilen Numune Örneği

### 7.3.3 Kolemanitsiz ve 60 kg Kolemanitle Üretilen Çelik Numunelerin Sertleştirilmesi

Borun numune sertliklerindeki etkisini görebilmek için B500B kalite nervürlü betonarme çelikleri NUVE MF 110 marka fırında 1050 °C’ye ısıtılmış ve 1 saat boyunca 1050 °C’de bekletilmiştir. Homojen olarak 1050°C’ye ulaşan numuneler oda sıcaklığındaki suda su verilerek sertleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.6’de kullanılan fırın(solda), fırına yerleştirilen numuneler(ortada) ve ısıtıl işlem esnasında fırındaki numuneler(sağda) verilmiştir.



Şekil 7.6 Isıl İşlem İçin Kullanılan Fırın ve Numunelerin Fırın İçinde Dizilişi

#### 7.3.4 Sertlik Testi Yapılacak Numunelerin Hazırlanması

Sertlik testi için suda su verilmiş 5 ppm borlu numuneden ve 25 ppm borlu numuneden 16 mm çapında 10 mm uzunluğunda kesit alınmıştır. Kesit alınan numune Şekil 7.7 de verilmiştir.



**Şekil 7.7** Sertlik Testi İçin Alınan Numune Örneği

Daha sonra alınan bu numunelerin üzerlerine bor içeriklerini belirtecek şekilde borlu ve borsuz yazılarak ATA OPAL 410 marka bakalitleme cihazında şeffaf olarak bakalitlenmiştir. Bakalitlenen numuneler aşağıda Şekil 7.8’de gösterilmektedir.



**Şekil 7.8** Şeffaf Olarak Bakalitlenen Numuneler

Bakalitlendikten sonra numuneler 320, 500, 800, 1200 mesh zımparalar ile otomatik ATA SAPHIR 530 marka zımparalama cihazıyla dikeyde sabit 48 N yükü 300 devir/dk ile zımparalanmıştır. Daha sonra monokristalin elmas süspansiyon

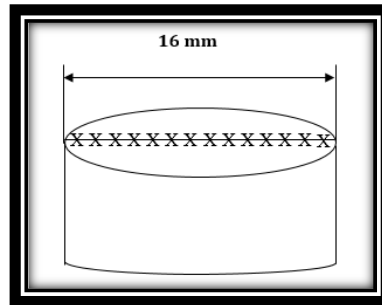
kullanılarak sentetik uha ile parlatılmıştır. Zımparalama ve parlatma cihazı aşağıda şekil 7.9’de gösterilmiştir.



**şekil 7.9** Numuneleri Zımparalamak İçin Kullanılan Zımpara Cihazı

### 7.3.5 60 kg Kolemanit Katılarak Üretilen ve Kolemanitsiz Üretilen eliğın Vickers Sertlik Ölçümü Değeri

Bakalitlenen numuneler Emcotest Durascan vickers sertlik cihazına yerleştirilmiş ve dairesel olan numunelerin çap ekseni belirlenerek eksen boyunca mikrometre yardımı ile 0,5 mm aralıklarla 1 kg ana yük uygulanarak, sertlik değeri ölçmştir. şematik olarak numuneler üzerinden ölçüm noktaları şekil 7.10 ‘da gösterilmiştir.



**şekil 7.10** Sertlik Ölçümlerinin şematik Gösterimi

1050 C’ye ısıtılıp su da su verilen 5 ppm bor içerikli numunenin sertlik değeri aşağıda Tablo 7.14 ‘de verilmiştir.

**Tablo 7.14** 5 ppm Bor İçeren Çeliğin Vickers Sertlik Değerleri

| Ölçüm Noktaları | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Sertlik Değeri  | 245 | 250 | 268 | 284 | 274 | 292 | 304 | 311 | 280 | 328 |
| Ölçüm Noktaları | 11  | 12  | 13  | 14  | 15  | 16  | 17  | 18  | 19  | 20  |
| Sertlik Değeri  | 306 | 289 | 306 | 324 | 268 | 301 | 289 | 320 | 269 | 305 |
| Ölçüm Noktaları | 21  | 22  | 23  | 24  | 25  | 26  | 27  | 28  | 29  | 30  |
| Sertlik Değeri  | 286 | 313 | 311 | 289 | 283 | 292 | 306 | 302 | 294 | 287 |

1050 °C'ye ısıtılıp su da su verilen 25 ppm bor içerikli numunenin sertlik değerleri aşağıda Tablo 7.15 'de verilmiştir.

**Tablo 7.15** 25 ppm Borlu Çeliğin Vickers Sertlik Değerleri

| Ölçüm Noktaları | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Sertlik Değeri  | 280 | 271 | 250 | 265 | 253 | 265 | 258 | 292 | 304 | 258 |
| Ölçüm Noktaları | 11  | 12  | 13  | 14  | 15  | 16  | 17  | 18  | 19  | 20  |
| Sertlik Değeri  | 280 | 327 | 316 | 313 | 302 | 318 | 328 | 306 | 301 | 315 |
| Ölçüm Noktaları | 21  | 22  | 23  | 24  | 25  | 26  | 27  | 28  | 29  | 30  |
| Sertlik Değeri  | 265 | 280 | 306 | 304 | 321 | 301 | 278 | 324 | 269 | 271 |

## 7.4 Kolemanitin Desülfirizasyona Etkisinin İncelenmesi

Naci SEVİNÇ ve G.D. MEHTA'nın yaptığı çalışmalarda kolemanit katkısının desülfirizasyona etkisinin olmadığı belirtilmişti. Tablo 7.16'deki analizlerden de görüleceği üzere kolemanit katkısının desülfirizasyona etkisinin olmadığını görmekteyiz. Bu analizler EAO'dan pota ocağına alındığında elde edilen kimyasal analiz sonucudur ve tablonun ikinci sütununda LF0 olarak gösterilmektedir. Pota ocağında yapılan desülfirizasyon çalışmaları sonrasında tablonun ikinci sütununda TND1 olarak gösterilen döküm almadan önceki kimyasal analizi gösterilmektedir. LF0 ve TND1 analizlerindeki kükürt değerleri karşılaştırıldığında çeşitli oranlarda kolemanit katılması desülfirizasyonu etkilememiştir.

**Tablo 7.16** Kolemanit Katılarak Üretilen Çeliklerin Kimyasal Analizleri

| Kolemanit<br>Miktarı | Proses | Döküm<br>No | C     | Mn    | Si    | P     | S     | B      | Ni    |
|----------------------|--------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 0 Kg                 | LF0    | 1708356     | 0,077 | 0,224 | 0,084 | 0,023 | 0,059 | 0,0001 | 0,117 |
|                      | TND1   |             | 0,233 | 0,589 | 0,133 | 0,032 | 0,043 | 0,0002 | 0,117 |
| 20 Kg                | LF0    | 1708354     | 0,070 | 0,408 | 0,129 | 0,023 | 0,061 | 0,0002 | 0,123 |
|                      | TND1   |             | 0,203 | 0,553 | 0,121 | 0,026 | 0,037 | 0,0005 | 0,124 |
| 40 Kg                | LF0    | 1708355     | 0,082 | 0,462 | 0,121 | 0,033 | 0,061 | 0,0002 | 0,117 |
|                      | TND1   |             | 0,206 | 0,585 | 0,136 | 0,035 | 0,033 | 0,0010 | 0,118 |
| 60 Kg                | LF0    | 1708357     | 0,054 | 0,360 | 0,099 | 0,029 | 0,055 | 0,0001 | 0,118 |
|                      | TND1   |             | 0,220 | 0,579 | 0,134 | 0,032 | 0,045 | 0,0012 | 0,119 |
| 80 Kg                | LF0    | 1708358     | 0,106 | 0,468 | 0,148 | 0,037 | 0,060 | 0,0002 | 0,114 |
|                      | TND1   |             | 0,197 | 0,569 | 0,129 | 0,040 | 0,035 | 0,0006 | 0,115 |

## 7.5 Çeşitli Oranlarda Kolemanit Katkısının Cüruf Akışkanlığına ve Refrakter Ömrüne Etkisi

Literatürde de belirtildiğı gibi kolemanit cürufun ergime sıcaklığını düşürmektedir.  $B_2O_3$ -CaO ikili sisteminin ergime sıcaklığı 935°C'dir. elik üretim koşullarında cürufun akışkanlığı artacaktır.

### 7.5.1 Cüruf Akışkanlığının İncelenmesi

Normal imalat sırasında pota tumba edilip cüruf yere döküldükten sonra henüz kıvılcık derecede iken henüz viskoz sıvıyken, cürufun içerisine elik çubuk sokulmuş ve elik çubuğun üzerinde bir cüruf katmanının oluşması sağlanmıştır. Daha sonra elik çubuk ve cüruf soğuduktan sonra eliğın ucundaki cüruf kırılarak alınmıştır. Kolemanitsiz, 20 ,40, 60 ve 80 kg kolemanit katkılı cürufların görselleri ve akışkanlıkla ilgili yorumları aşağıda anlatıldığı gibidir.

Kolemanit katılmadan üretilen elik cürufun fotoğrafı aşağıda Şekil 7.11'de gösterilmektedir. Bu fotoğraf incelendiğinde cürufun kesitinde ve yüzeyinde boşluklar mevcuttur. Bu durum cürufun viskoz olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.11 Kolemanitsiz Üretilen elik Cürufu

20 kg kolemanit katılarak üretilen çelik cürufunun fotoğrafı Şekil 7.12’de gösterilmiştir. 0 kg kolemanitliye göre kesiti ve yüzeyi incelendiğinde gözenek sayısı azalmış daha kompakt bir yapı gözlenmiştir.



**Şekil 7.12** 20 kg Kolemanitle Üretilen Çelik Cürufu

40 kg kolemanit katılarak üretilen çelik cürufunun fotoğrafı aşağıda Şekil 7.13’de gösterilmiştir. Bu cürufun kesiti ve yüzeyi incelendiğinde kolemanit katkısız ve 20 kg kolemanit katılarak üretilen çelik cüruflarına göre gözenekler dahada azalmış, yüzey daha kompakt yapıya ulaşmıştır.



**Şekil 7.13** 40 kg Kolemanitle Üretilen Çelik Cürufu

60 kg kolemanitle üretilen çelik cürufunun fotoğrafı aşağıda Şekil 7.14’de gösterilmiştir. Bu cürufun kesiti ve yüzeyi incelendiğinde gözenekler tamamen kaybolmuş ve kompakt bir yapı gözlenmiştir.



**Şekil 7.14** 60 kg Kolemanitle Üretilen Çelik Cürufu

Çelik potadan alındıktan sonra 80 kg kolemanit katılan cürufun fotoğrafı Şekil 7.15’de gösterilmiştir. Bu cürufun kesiti ve yüzeyi incelendiğinde gözeneğe rastlanmamış ve daha kompakt bir yapı gözlenmiştir.



**Şekil 7.15** Pota Cürufuna 80 kg Kolemanit Katıldıktan Sonraki Cüruf

Yukarıdaki sonuçlar değerlendirildiğinde gözeneklerin varlığı viskozitenin yüksek gözeneklerin kaybolması ise viskozitenin düşük olduğunu göstermektedir. Kolemanitsiz, 20 kg kolemanitli ve 40 kg kolemanitli cüruflarda gözenek görülmektedir. Fakat birbirleri arasında kıyaslama yapıldığında kolemanit miktarı arttıkça cüruf yüzeyleri daha camsı görünmektedir ve gözenekler azalmaktadır. 60 kg ve 80 kg kolemanitli cüruflarda ise yapı tamamen camsı şekildedir ve gözeneğe rastlanmamıştır. Bu durum bize cüruf viskozitenin düştüğünü dolayısıyla akışkanlığın arttığını göstermektedir.

4.3.2 kolemanitin cüruf akışkanlığına etkisi başlığı altında daha önceden cüruf akışkanlığı ile ilgili yapılmış olan deney sonuçları da bu durumu kanıtlar niteliktedir.

### **7.5.2 Refrakter Hasarının İncelenmesi**

Türkiyede çelik üretimi yapan iki firma kolemanit kullanıldığı zaman refrakter hasarıyla ilgili gözle görülür bir değişiklik olmadığını beyan etmişlerdir. Bu çalışmanın yapıldığı dönemde de refrakterlerde hasar hızını etkileyecek bir değişiklik görülmemiştir. Bir firma cürufun ıskartaya ayrılan potadan cürufun ayrılmasının zorlaştığını beyan etmektedir.

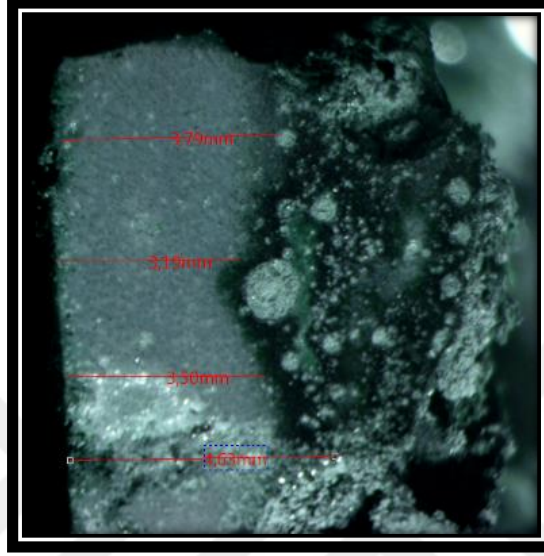
Pota cürufundan çeliğin ayrıştırılmasında sorun yaşanmadığını belirtmişlerdir. bu durum cüruf akışkanlığının arttığının göstermektedir. Tüm genel uygulamalar için cürufun akıcılığının artması refrakter hasarının artacağını beyan etmektedirler. Bu kurala göre refrakter ömründe az miktarda düşüş beklenebilir. Ama iki firma refrakter ömrüne gözle görülür bir etkisinin olmadığını beyan etmektedirler. Bu deneylerin yapıldığı dönem de refrakter ömrüyle ilgili önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

Şekil 7.16'den de görüleceği üzere cürufun refrakte nüfuziyetinin az olduğu görülmektedir.

B, +3 değerlikli olup metal mi ametalmi konusunda pek çok tartışmalara neden olmaktadır. + 3 değerlikli olduğu için nötr kabul edilebilir. Burada cürufun akıcılığını artırmasına rağmen refrakter ömrüne olumsuz etki etmemeside beklenebilir.

Pota tumba yapıldıktan sonra 80 kg kolemanit katılarak elde edilen cürufun MgO-C refrakterle etkileşimini incelemek için içerisine MgO-C refrakter atılmıştır. Daha

sonra sıcaklığı yaklaşık 700 °C altına düştükten sonra uzun bir tel ile cürufun içerisinden refrakter çıkarılmıştır. Bu işlemler sırasında cürufun refrakterle önemli bir kaynaşmasının olmadığı görülmüştür. Şekil 7.18’ de cüruf refrakter etkileşiminin stereo mikroskopta çekilmiş kesit görüntüleri verilmektedir. Görüldüğü üzere önemli bir kaynaşma ve refrakter hasarı görülmemektedir.



**Şekil 7.16** Stereo Mikroskopta Cüruf MgO-C Refrakter Ara Yüzeyi

Boyutu kaba kırılmış ve kaba boyutları 10\*10\*30 mm olan numunelerde 1400 °C’de yaklaşık %15 ağırlık kaybı olduğu görülmüştür. Bu da tüm karbonun yandığını göstermektedir.



**Şekil 7.17** MgO-C Refrakterin Kolemanitli ve Kolemanitsiz Cürufla Etkileşimi

### 8.1 Sonuçlar

Bu çalışmada pota ocaklarında üretilen çeliklerde fluşpatla birlikte farklı miktarlarda kolemanit kullanılarak, çelik cürufunun tozlaşma davranışı üzerine etkisi, cürufun akışkanlığı üzerine etkisi ve çeliğin bileşimine ve özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Cürufun tozlaşma davranışında, 120 tonluk ocakta 0 ve 20 kg kolemanitle üretilen çelik cürufunun katılaştıktan sonra tozlaştığı 40, 60 ve 80 kg kolemanit katılarak üretilen çelik cüruflarının faz dönüşümlerinin engellenerek, tozlaşmanın engellendiği görülmüştür.

Borun çelik bileşimi ve özelliklerine etkisini incelemek için, numuneler 1050 °C'ye ısıtılmış ve 1 saat bekledikten sonra suda hızlı soğutularak sertleştirilmiştir. Kolemanitsiz üretilen, 5 ppm bor içeren, çeliğin ısıtma işlem sonucu Vickers sertlik değerleri 245-302 HV arasında değiştiği görülmüştür. 60 kg kolemanit katılarak üretilen, 25 ppm bor içeren, borlu çeliğin Vickers sertlik değerleri 250-327 HV arasında değiştiği görülmüştür. Literatürde, 25 ppm bor içeren borlu çeliklerin sertlik ve sertleşebilirlik kabiliyetinin arttığı belirtilmektedir. Ancak burada literatürdeki kadar artış gözlenmemiştir. Deneysel çalışmaya konu olan borlu çelikte, literatürde bahsedilen borlu çeliklerden farklı olarak azotu ve karbonu belirli oranda bağlayacak alaşım elementlerinin bulunmamasından dolayı sertlik fazla artmamıştır. Bunun nedeni ise teorik kısımda da bahsedildiği üzere bor nitrür ve bor karbürün oluşmasından dolayı çeliğin içindeki çözünmüş bor miktarını azaltması ile açıklanmaktadır.

0, 20, 40, 60 ve 80 kg kolemanit kullanılarak elde edilen cürufların kesitleri ve yüzeyleri incelenmiş, artan kolemanit miktarına bağlı olarak cüruf yüzeylerindeki ve kesitindeki gözeneklerin azalması değerlendirilerek cürufun daha akışkan ve kompakt bir yapıya ulaştığı belirlenmiş ve fotoğraflarla ortaya konmuştur.

Akışkanlığı artan cürufun refrakter yüzeyiyle etkileşimi incelenmiş olup cürufun refrakter astarla ciddi bir etkileşiminin olmadığı görülmüştür.

Farklı miktarlarda kolemanit katılarak üretilen çelik analizleri incelenmiş ve değişen kolemanit miktarlarının çeliğin desülfirizasyonuna etkisi olmadığı görülmüştür.

## **8.2 Öneriler**

Elektrik ark ocağı ve pota ocağı ile çelik üretim prosesinde, cüruf yapıcı olarak fluşpat ile birlikte kolemanit kullanılarak çeliğin bor içeriği artırılabilir. Yani ferrobor eklemekten çeliğin bor oranı artırabilmektedir. Kullanım amacına göre bor içeriği artırılan çeliğin, hem sertlik hem de sertleşebilirlik kabiliyeti artırılabilir.

Kolemanitin pota ocağında kullanılmasının avantajları yukarıda belirtilmiştir. Kolemanit atıklarında kolemanit minerali yanında kalsit, silika ve kil mineralleri bulunmaktadır. Bu mineraller dikkate alınarak kolemanit atıkları doğrudan veya bir miktar zenginleştirme işleminden sonra pota ocağı ile çelik üretim prosesinde fluşpat ile birlikte kolemanit yerine kullanılabilir. Kalsit zaten cüruf yapıcı olarak kullanılmaktadır. Bazı uygulamalarda silika yapay cüruf yapımında kullanılmaktadır.

- [1] O. Orhan, “ Yerli Ham Bor Cevherinden Kalsiyum Hegzaborür Üretimi ve Refrakterlerde Antioksidan Olarak Kullanılması”. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
- [2] Tarihçe, <https://www.boren.gov.tr/Sayfa/tarihce/21>, 17 Mayıs 2019.
- [3] Bor Mineralleri, URL:<https://www.boren.gov.tr/Sayfa/bor-mineralleri/24>, 17 Mayıs 2019.
- [4] Bor Elementi, <https://www.boren.gov.tr/Sayfa/bor-elementi/23> (Erişim zamanı; Mayıs,17, 2019).
- [5] Rezervler, <https://www.boren.gov.tr/Sayfa/rezervler/26>, 17 Mayıs 2019.
- [6] Kolemanit, <http://www.etimaden.gov.tr/kolemanit>, 13 Mayıs 2019.
- [7] World Steel in Figures 2018,URL:<https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:fde050df-2a2b-4c1d-8a2b8abba8c42761/World%2520Steel%2520in%2520Figures%25202018.pdf>, (Erişim zamanı; Nisan, 19, 2019).
- [8] F. Gündoğan Kahrıman, “Elektrik Ark Fırını Cürufunun Grit Malzemesi Olarak Kullanımı İçin Karakterizasyonu”. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2008.
- [9] A.Bakkaloğlu, Demir-Çelik Üretimi Ders Notları, Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul 2010.
- [10] Electric Arc Furnace,URL: <https://www.exportersindia.com/indian-suppliers/electric-arc-furnace.html>, (Erişim zamanı;Haziran,3,2019).
- [11] M.G. Özaksoy,“İkincil Çelik Üretiminde Kükürt Giderme ve Çelik Kalitesi” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2004.
- [12] A. Ghost, “Secondary Steelmaking, Principles and Application”, CRC Press, London, 2001.
- [13] Laddle Refining, [www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=ladle\\_refining](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=ladle_refining), 5 Nisan 2019.
- [14] E.T. Türkoğlu, “Fundamentals of Steelmaking” The Institute of Materials, London, 1996.
- [15] C.B.Derin,“Kurşun Oksit İçeren Cürufaların Kükürt Kapasitelerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2004.
- [16] Fundamentals of EAF and Laddle Refining Principles, URL:[www.academia.edu/34134047/FUNDAMENTALS\\_OF\\_EAF\\_AND\\_LADLE\\_REFINING\\_PRINCIPLES](http://www.academia.edu/34134047/FUNDAMENTALS_OF_EAF_AND_LADLE_REFINING_PRINCIPLES), (Erişim zamanı; Haziran,15, 2018).

- [17] A.Cottrell, "An Introduction to Metallurgy",second edition, Edward Arnold Press,1976.
- [18] K. Mills, "The Estimation of Slag Properties. Department of Materials", Imperial College, London, 2011.
- [19] T. Rosenqvist, "Principles of Extractive Metallurgy", McGraw – Hill Series in Materials Science and Engineering, USA, 1974.
- [20] G.D. MEHTA, "Evaluation of Colemanite as Full or Partial Replacement of Fluorspar in Steel Production", National Metallurgical Laboratory, Borochemie Jamshedpur, India
- [21] E.B. Pretorius, "Can Fluorspar be replaced in steelmaking". Unpublished technical document.
- [22] G.L. Dressel, "Iron &Steelmaker" 25, pp.47-48, 1998.
- [23] Borovský ,J. Kijac, M. Domovec, Acta Metallurgica Slovaca, 15, No. 2, pp. 12-18, 2009.
- [24] G. Li, T. Hamano, F. Tsukihashi, ISIJ International, 45, No. 1, pp. 12-18, 2005.
- [25] T. Hamano, M. Horibe, K.Ito, ISIJ International, 45, No.2, pp. 263-267, 2004.
- [26] F.P. Jedneral, "Electrometallurgy of steel and ferroalloys", Alfa, Bratislava, Slovakia, 1981.
- [27] G. J. W. Kor,"Metalurgical and Materials Transactions B, 8B, No.1, pp.107-113, 1977.
- [28] C. Nassaralla, R.J. Fruehan, D.J. Min, "Metallurgical and Materials Transaction B, 22, No. 1, p.33, 1991.
- [29] H.W.Kilau, V.R.Spironello ve W.M.Mahan, US Bureau of Mines report no:8292.
- [30] D. Rodopman, İ. Gürgey, " The Effect of Boraks, Colemanite, Uleksite and Fluorite on the Melting Point of BOF Slags, Chemica Acta Turcica.
- [31] D. Rodopman, İ. Gürgey," Fluidity and basicity of BOF Slags Containing Colemanite, Ulelxite and Fluorite Fluxes", Chemica Acta Turcica.
- [32] Çelik Üretiminde Bor Oksitlerin Kullanımı, URL:[https://www.researchgate.net/publication/330094381\\_CELK\\_URETMN\\_DE\\_BOR\\_OKSTLERN\\_KULLANIMI\\_Summary\\_Steel\\_Production\\_use\\_Boron\\_Oxides](https://www.researchgate.net/publication/330094381_CELK_URETMN_DE_BOR_OKSTLERN_KULLANIMI_Summary_Steel_Production_use_Boron_Oxides), (Erişim zamanı; Nisan,1, 2019).
- [33] M. Timuçin, A.Geveci, N. Sevinç, Y. Topkaya, H.Eriç, "Kolemanit'in Demir Çelik Üretiminde Kullanılması", O.D.T.Ü Projesi 1986.
- [34] Y. Pontikes, P.T. Jones, D. Geysen, B. Blanpain, "Options to Prevent Dicalcium Silicate-Driven Disintegration of Stainless Steel Slags", 55, No. 4, pp. 1167-1172, 2010.
- [35] C.J. Chan, M. W. Kriven, J.F. Young Ceramic Soc. , 75, No. 6, pp.1621-1627, 1992.

- [36] A. Seki, Y.Aso, M.Okubo, F. Sudo ve K.Ishizaka, “ Development of dusting prevention stabilizer for stainless steel slags”. Kawasaki Steel Giho, 18, pp. 20-24,1986.
- [37] S. Ghorai, G.K. Mandal, S. Roy, R.K. Minj, A. Agrawal, D.P. Singh, A. Kumar, R.B.V. Ramna,” Treatment of LF Slag to Prevent Powdering During Cooling”, Journal of Mining and Metllurgy Section B, 53, No.2,pp123-130, 2017.
- [38] J. Eriksson, B. Bjorkman, VII International Conference on Molten slags, fluxes and salts, the South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, p. 455-459, 2004.
- [39] S. Kitamura, N. Maruoka, First International Slag Valorisation Symposium, 6-7 April, Leuven, Belgium, pp. 93-100,2009.
- [40] Y. Pontikes, L. Kriskova, X. Wang, D. Geysen, S. Arnout, E. Nagels, O. Cizer, T.V. Gerven, J. Elsen, M. Guo, P.T. Jones, B. Blanpain, 2nd International slag valorization symposium, Leuven, Belgium 18-20 April, p. 313-326, 2011.
- [41] T.W. Parker, J.F. Ryder, Journal of the Iron and Steel Institute, Vol. 146, pp.21–61,1942.
- [42] Borlu Çelik, URL: [https://www.researchgate.net/publication/330359146\\_BORON\\_STELL\\_BORLU\\_CELiK\\_Levent\\_OZMEN\\_Necdet\\_UTKANLAR\\_ve\\_Bulent\\_OZMEL](https://www.researchgate.net/publication/330359146_BORON_STELL_BORLU_CELiK_Levent_OZMEN_Necdet_UTKANLAR_ve_Bulent_OZMEL), (Erişim zamanı; Mart,30, 2019).
- [43] Yu Lu, “Effect of boron on microstructure and mechanical properties of low carbon microalloyed steels”, Department of Mining, Metals and Materials Engineering, McGill University Montreal, Canada,2007.
- [44] N. Ghali Saeed, S. El-Faramawy Hoda, M. Eissa Mamdouh, “Influence of Boron Additions on Mechanical Properties of Carbon Steel”, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 11, pp.995-999, 2012.
- [45] M. El-Shennawy, A. I. Farahat, M. I. Masoud, A. I. Abdel-Aziz,” Heat Treatment Effect on Microalloyed Low Carbon Steel With Different Boron Content”, International Journal of Mechanical Engineering (IJME), ISSN(E): 2319-2259, 5, No.4, pp.9-20,2016