



**SIVI ÇELİK ÜRETİM METALURJİSİNDE KALSİYUM
ELEMENTİNİN ÇELİK İÇERİSİNDE ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EYÜP VEYSEL ÖZDEMİR

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
OCAK - 2024**

**SIVI ÇELİK ÜRETİM METALURJİSİNDE KALSİYUM
ELEMENTİNİN ÇELİK İÇERİSİNDE ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**EYÜP VEYSEL ÖZDEMİR
ORCID ID: 0009-0005-2234-0801**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Doç. Dr. HÜSEYİN ŞEVİK
ORCID ID: 0000-0002-6774-9193**

**MERSİN
OCAK - 2024**

ÖZET

SIVI ÇELİK ÜRETİM METALURJİSİNDE KALSIYUM ELEMENTİNİN ÇELİK İÇERİSİNDE ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN ARAŞTIRILMASI

Çelik üretiminde kimyasal analiz süreci; çeliğin sıvı formu ile yapılabilmektedir. Sıvı çelik üretim metalürjisinde; kimyasal analizin arzu edilen boyuta getirilmesiyle, çelik kalitesine uygun kullanım alanı kazandırılır. Sıvı çelik üretiminin işlem sürecinde; reaksiyonlar sonucu oluşan, pota refrakterinden geçen ve curuf yapısından sıvı çelik içerisine geçen metalik olmayan inklüzyon yapılar, çeliğin nihai kullanım alanlarında malzemenin mekanik özelliklerini kısa ve uzun vadede etkileyebilmektedir. Oluşan bu yapıların, katılaşma sonrası çelik içerisinde aktif rol oynamasının ve malzeme kalitesini düşürmesinin önüne geçilmesi için; sıvı çelik içerisine kalsiyum elementinin enjeksiyonu yapılmaktadır. Kalsiyum elementi ile sıvı çelik içerisinde, ergime noktası daha düşük ve yapısal formu katılaşma sonrası haddelenebilen (süreksizlik yaratmayan) inklüzyon yapılar oluşturulmakta ve sıvı çeliğin metalik olmayan inklüzyonlardan temizliği sağlanabilmektedir.

Bu çalışmanın öncelikli amacı; kalsiyum elementinin, sıvı çelik içerisinde çözünme davranışlarının, kimyasal analiz süreçleri ile takip edilmesi ve buna bağlı olarak temiz çelik üretiminin sağlandığı koşulların araştırılması olmuştur. Çelik içerisinde bulunan %Ca elementinin; malzeme formlarına göre değişkenlik gösterdiği durumlar, kimyasal analiz ve mikro yapı testleri ile kıyaslamalı olarak takip edilmiştir. Sıvı çelik kimyasal analizine (çelik kalitesine) göre oluşturulan değişkenler ile çözünmüş %Ca miktarlarının araştırması yapılmıştır. Bu şekilde; temiz çelik üretim prosedürünün, yeterliliğinin ve verimliliğinin gözlemlenmesi sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çelik, kimyasal analiz, metalik olmayan inklüzyonlar, Ca injection, temiz çelik üretimi

Danışman: Doç. Dr. Hüseyin ŞEVİK, Mersin Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE SOLUBILITY OF CALCIUM ELEMENT IN LIQUID STEEL PRODUCTION METALLURGY

Chemical analysis process in steel can be made with the liquid form of steel. In liquid steel production metallurgy; By bringing the chemical analysis to the desired size, the steel quality is produced a suitable usage area. Liquid steel production process; Non-metallic inclusion structures passing from the crucible refractories and the slag structure into the liquid may affect the end use area of the steel, the physical properties of the production, short and long-term mechanical rules. In order to prevent these structures from playing an active role in the steel after solidification and reducing the confidentiality of the material; The amount of element in the liquid steel is filled with the calcium element, inks with a lower melting point and a durable formula that can be rolled after solidification (not creating discontinuities) are formed in liquid steel, and liquid steel cleaning (refining) can be achieved.

The purpose of these investigation is; It has been in the regions where the conditions where the dissolution rates of the calcium element and liquid steel were monitored by the analysis of chemical parts and, accordingly, clean steel production was achieved. %Ca element found in steel; Situations that vary depending on material forms are followed comparatively with chemical analyzes and microstructure tests. Variables and dissolved Ca amounts were investigated according to steel quality. In this way; Observation of clean steel procedure, adequacy and processes was ensured.

Keywords: Steel, chemical analysis, non-metallic inclusions, Ca injection, clean steel production.

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Hüseyin ŞEVİK, Mersin University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Mersin.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tezimin hazırlanması süresince bilgi birikimlerini ve desteklerini esirgemeyen danışman hocam Sn. Doç. Dr. Hüseyin ŞEVİK'e teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELEr VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	2
2.1.Dünya’ da Çelik	2
2.2.Çelik Üretimi	3
2.3.Sıvı Çelik Üretim Metalurjisi	4
2.3.1.Birincil Metalurji	4
2.3.2.İkincil Metalurji	5
2.4.Temiz Çelik Kavramı ve Üretimi	7
2.4.1. Metalik Olmayan İnküzyonlar	7
2.4.2.Kalsiyum Tel Enjeksiyonu	9
3.MATERYAL VE YÖNTEM	11
3.1.Çelik Numunelerinin Hazırlanması	11
3.2.Sayısal Veri İncelemeleri	12
3.3.Mikro Yapı İncelemeleri	12
4.BULGULAR VE TARTIŞMA	13
4.1.Verit Seti İnceleme Sonuçları	13
4.2.Mikro Yapı İnceleme Sonuçları	14
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER	15
KAYNAKLAR	16
ÖZGEÇMİŞ	17

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Dünya’ da Çelik üretimi-en büyük 10 üretici Ülke	2
Tablo 3.1. Si miktarındaki değişime göre gruplandırılan döküm veri seti	12
Tablo 4.1 %Si miktarına göre oluşturulmuş 3 ayrı grubun spesifik döküm analizleri	13
Tablo 4.2. Düşük ve yüksek silisyum içerikli kalite için inklüzyon tarama verisi	15



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Birincil Metalurji-Konverter ve İkincil Metalurji-Pota Fırını (LF) şematik gösterimi	4
Şekil 2.2. Argon alttan karıştırma sistem	5
Şekil 2.3. Elektrotlar yardımıyla pota ısıtma işlemi	6
Şekil 2.4. Sıcak haddeleme sırasında deforme edilebilen ve edilemeyen inklüzyonlar tipleri	8
Şekil 2.5. CaO-Al ₂ O ₃ İkili faz diyagramı	9
Şekil 2.6. Kalsiyum enjeksiyonunu sağlayan teller	10
Şekil 3.1. Sıvı Çelik içerisinden alınmış numune örneği	11
Şekil 4.1. Silis gruplarına göre %Ca çözünürlük davranışının grafik gösterimi	13
Şekil 4.2. Düşük silisli kaliteye ait mikroyapı	14
Şekil 4.3. Yüksek silisli kaliteye ait mikroyapı	14



SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltma/Simgesi	Tanım
%	Yüzde
°C	Santigrat Derece
kg	Kilogram
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
LF	Pota Fırınları (Ladle Furnace)
ppm	Parts per million (milyonda bir birim)
cm	Santimetre
mm	Milimetre
OES	Optik Emisyon Spektrometresi
mt/dk	metre/dakika
lt/dk	litre/dakika
bar	bar (Basınç)

1. GİRİŞ

Çelik dünya üzerinde en çok kullanılmakta olan metal vasfını korumaktadır. Dünyada yıllık çelik üretim tonajı 2 milyar tona yaklaşmıştır. Çeliğin son kullanım alanlarında talep edilen ihtiyaçlara göre, dünyada kabul görmüş standart çelik kaliteleri üretilmektedir. Bu çeşitliliği oluşturan en büyük parametre; çeliğin kimyasal içeriği/analizidir.

Homojen malzeme özelliğine sahip metalik malzemeler grubunda yer alan demir-çelik için istenilen nihai kimyasal analiz, çeliğin sıvı formu ile sağlanmaktadır. Ortalama 1600 °C sıcaklıkta işleme yapılan sıvı çelik üretiminde, istenilen kalite üretimi için C, Mn, Si, Ti, Nb, V, Cr, B gibi alaşım ilaveleri yapılmaktadır. Bunlara ilave olarak, sıvı çelik üretiminin önemli bileşeni olan yüzey cürufu yapımı için de; CaO, CaF₂, Al₂O₃ gibi curufun kimyasal yapısını ve hacmini arttıran girdiler kullanılmaktadır. Sıvı çelik içerisinde yer alan Oksijen ve Kükürt elementlerinin aktivitesi, yüzeyde oluşturulan curuf ile kontrol edilmektedir.

Sıvı çelik üretimi sırasında; pota içerisinde katkısı yapılan alaşım ilaveleri, curuf yapıcı ilaveleri ve pota refrakterinden çeliğe geçen yapılar sürekli denge oluşturmak için reaksiyon halindedirler. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan ve sıvı çelik içerisinde çözünmüş olarak bulunan metalik olmayan yapılar/inklüzyonlar, katılaşma sonrasında çeliğin nihai kullanım alanlarına göre problemler teşkil edebilmektedir. Özellikle dinamik kullanım alanına sahip otomotiv parçaları gibi çeliklerde, bu inklüzyonlar belirli bir seviye altında olması koşuluyla kabul görebilmektedir. Bu nedenle, inklüzyon kontrolü için, sıvı çelik üretim metalürjisinde, temiz çelik üretim prosedürü sağlanması bütün dünyada kabul görmüş yöntemler ile sağlanmaktadır. Gerekli temiz çelik üretim prosedürünün takibi ise; çelik içerisinde çözünmüş Ca elementinin varlığı ve çeliğin mikro yapı kontrolleri ile sağlanmaktadır.

Temiz çelik üretim prosedüründe kullanılan Ca elementi, sıvı çelik dolu pota içerisinde tel formuna getirilmiş ve içi toz Ca ile doldurulmuş (cored wire) teller ile sağlanmaktadır. Endüstriyel üretimlerde, tel verme makinelerine bağlanarak, sıvı çelik dolu potaya yüksek hızlarla enjeksiyonu yapılan Ca elementleri; Ca, CaFe ve CaSi formlarında verilmektedir. Bu uygulama sayesinde; sıvı çelik ile Ca elementi doğrudan temasa geçirilerek, çelik içerisinde yer alan ve ergime noktası yüksek olan Al₂O₃ inklüzyonlarının, ergime noktası daha düşük yeni inklüzyonlara dönüşümü sağlanmaktadır. Elde edilen bu yeni inklüzyon formlarının ergime noktası ve yoğunluğu düştükçe, çelikten yüzeye doğru yani curufa doğru geçişi sağlanır.

Bu çalışmanın amacı; kalsiyum elementinin sıvı çelik içerisinde çözünme davranışlarının, çeliğin kimyasal analiz süreçleri ile takip edilmesi ve buna bağlı olarak temiz çelik üretiminin sağlandığı koşulların araştırılmasıdır.

Çelik içerisinde %Ca çözünürlüğünün, çeliğin kimyasal analizinde öne çıkan elementlere göre oluşturulan değişkenler ile takip edilmesi ve elde edilen bu çıktıların mikro yapı incelemeleri ile standardına uygun şekilde doğrulamalarının yapılması; çalışmanın nihai sonuçlarını gösterecektir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Dünya’da Çelik

İnsanlık, tarihsel bir geçmişten bu yana demir-çelik ihtiyacını karşılamaktadır. Sanayi devrimi ile birlikte çelik üretimi kitlesel konumlara ulaşmıştır. Çeliğin üretimindeki artış ve ulaşılabilirliğindeki kolaylıkla, dünyada yerleşik düzenler kurulmuş, şehirler inşa edilmiş ve kendini çeviren ekonomiler oluşturulmuştur.

Tarihsel döngü içerisinde her dönemde yer edinen savaşlar, göçler ve yeniden inşa süreçleri, çelik üretiminin dünya genelinde üretimini ve lojistiğini her zaman zorunlu kılmıştır. Bugün dünya çelik üretimi 2022 yılında 1 milyar 831 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Bu değer son 5 yıl çelik üretim ortalaması olan 1 milyar 876 milyon ton ile uyumlu bir aritmetiğe sahiptir. Dünyada 2019 ve 2020 yıllarında meydana gelen pandemi döneminde bile 1 milyar 870 milyon ton (2019) ve 1 milyar 864 milyon ton (2020) üretim rakamları dramatik bir düşüş yaşamamıştır. 5 yıl önceye ait 2018 üretim rakamı da 1 milyar 808 milyon ton olarak gerçekleşmiştir.

Son 30 yıllık periyotta, dünya çelik piyasası ABD ve Avrupa da Çin bölgesine doğru kaymıştır. 2022 yılında 1 milyar 831 milyon ton üretilen dünya ham çelik üretiminin, 1 milyar 13 milyonluk bölümünü, yani %53’ e tekabül eden dilimini, kendi yüksek fırınlarını kurabilen ve işletebilen, Çin tek başına gerçekleştirmiştir. Çin’i takip eden çelik üreticisi ülke olan Hindistan ise 124,7 milyon tonluk ham çelik üretimiyle bu yüksek farkın ardından ikinci sırada yer almaktadır. Başka bir Asya ülkesi olan Japonya; 89,2 milyon ton üretimi ile dünyada üçüncü büyük ham çelik üreticisi konumundadır. Dünyanın en büyük 10 çelik üreticisi konumundaki diğer ülkeler ise şöyle sıralanmaktadır:

Tablo 2.1. Dünya’ da çelik üretimi-en büyük 10 üretici Ülke

Ülke	Milyon Ton
1 Çin:	1013,0
2 Hindistan:	124,7
3-Japonya:	89,2
4- ABD:	80,7
5- Rusya:	71,5
6- Güney Kore:	65,9
7- Almanya:	36,8
8- Türkiye:	35,1
9- Brezilya:	34,0
10- İran:	30,6

Türkiye'nin artan çelik üretim tonajı ile birlikte katma değeri yüksek çelik üretimi; dış ticaret açığındaki makas için önemli bir kilometre taşı konumundadır. Üretim yöntemlerinin teknik yönden sürekli geliştirildiği dünya konjüktöründe, katma değerli ürünler için ülkemizde de araştırmalar son 10 yıl içinde artış göstermiştir. Otomotiv ve savunma sanayi gibi sektörel farkı olan yatırımlarda ihtiyaç duyulan çelik gruplarının, ülkemizde üretimi için yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

2.2. Çelik Üretimi

Çelik üretimini 2 farklı üretim metoduna göre ayırabiliriz;

Demir cevherinin kok gibi indirgeyici karbon ihtiva eden kaynaklarla indirgenmesi ile elde edilen 'yüksek fırın prosesi' ve dünya genelinde toplanabilen ve geri dönüştürülebilir hurda eritme metoduyla 'elektrik ark ocağı prosesi' bu iki başlığın adıdır.

Yüksek Fırın Prosesi; Dünya genelinde en yaygın üretim metodu, Yüksek Fırın Prosesidir. Dünya ham çelik üretiminin %70 ini bu proses oluşturmaktadır. Maden olarak çıkarılan Demir-Oksit bileşenlerinden, demirin karbon kaynakları ile indirgenmesi işlemidir. Prosesi oluşturan 2 temel bileşen; cevher ve kok kömürüdür. Cevherin zengin olması ve kok kömürünün kalori kalitesi öne çıkan 2 önemli parametredir. Cevherin zenginleştirilmesi; prosesin devamlılığında önemlidir, buna istinaden entegre tesislerde cevherin buna uygun hazırlanması için ayrı bölümler vardır. Aynı şekilde, kalorisi demiri indirgemek için düşük olan kömürün koklaştırılma işlemi de yine ayrı bir tesis gerektirmektedir.

Yüksek fırınlarda cevher ve kok kömürünün reaksiyon çıktıları; sıvı ham demir ve karbonmonoksit gazıdır. Elde edilen sıvı ham demir torpidolar yardımıyla çelikhanelere taşınırken, elde edilen karbonmonooksit gazı enerji/elektrik üretimi için entegre tesisin Enerji Tesisleri/Kuvvet Santralleri bölümüne aktarılır.

Sıvı ham demirin içeriğinde %4-4,5 karbon içeriği vardır. Sıcaklığı 1300 °C olan sıvı demir formuna çelikhane öncesi katkı sağlamak amacıyla; kireç, silisyum, alüminyum gibi bileşenler ilave edilebilmektedir. Burada elde edilen demirin sıvı formuna karbon içeriğinden ötürü henüz çelik tabiri verilmez. Bu işlemin yapıldığı yer olan çelikhane tesislerinde; bazik oksijen fırınlarında, sıvı ham demirini içerisine oksijen üflemesi gerçekleştirilir. Oksijen gazının yakıcı özelliğiyle birlikte; sıvı ham demiri içerisindeki %4-4,5 karbon içeriği %0,04 kadar düşürülmektedir. Yanma reaksiyonu sırasında ekzotermik tepkimelerden dolayı yüksek sıcaklık meydana gelmektedir. Bu değer dengelemesi için toplam tonajın %15-30 civarında hurda yüklemesi yapılmalıdır. Bu şekilde optimum sıcaklık dengesi sağlanmaktadır.

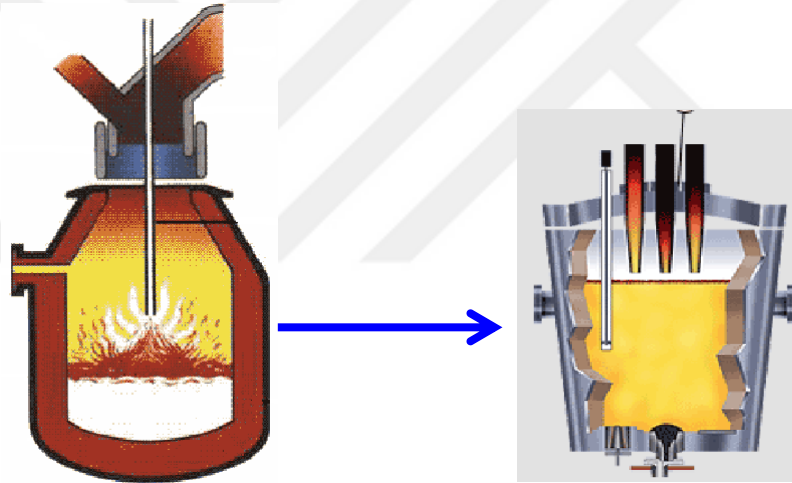
Karbonun yakılması sonrası; çelik içerisinde yer alması gereken elementel ilaveler yapılarak, çeliğin istenilen analize getirilmesi gerekmektedir. Bu ilaveler; Si, Mn, Ti, B, Nb vb. olabilmektedir. Çeliğin üretim safhalarında; kullanım aşamasında mekanik özelliklerini olumsuz yönden etkileyen önemli çıktılar da vardır. Bunlar; kükürt miktarı, fosfor miktarı, serbest azot-oksijen ve hidrojen elementleri ve inklüzyonlardır. Kullanım alanındaki spesifik taleplerin karşılanması için; belirtilen bu

olumsuzlukların sıvı çelik üretim aşamasında minimize edilmesi gerekmektedir. Özellikle inklüzyon giderimi, temiz çelik tabirinin yerini bulması için olması gerekli bir kabuldür.

Sıvı çelik üretimin bu aşamalarından sonra; istenilen sıcaklığın ayarlanması sonrasında, çeliğin katılaşma prosesi başlamaktadır. Slab/yassı veya kütük/uzun üretimi açısından farklı metalürjik gereklilikler yerine getirilerek, katılaşma süreci takip edilmektedir. Kalıp içerisinde soğutma suları ile kontrollü katılaşma; çelik içerisinde gaz boşlukları, düzensiz katılaşma ve sıcak yırtılmaların önüne geçilmesi için çok önemlidir. Burada elde edilen slablar haddelenerek bobin halini, kütükler haddelenerek kangal/filmaşın halini almaktadır. Üretilen bu ürünlere ham çelik adı verilmektedir.

2.3 Sıvı Çelik Üretim Metalürjisi

Sıvı çelik üretim aşaması, birincil metalürji ve ikincil metalürji prosesleri olmak üzere 2 temel basamaktan oluşmaktadır;



Şekil 2.1. (Sol) Birincil metalürji; konverter ve (Sağ) İkincil metalürji pota fırını (LF) şematik gösterimi

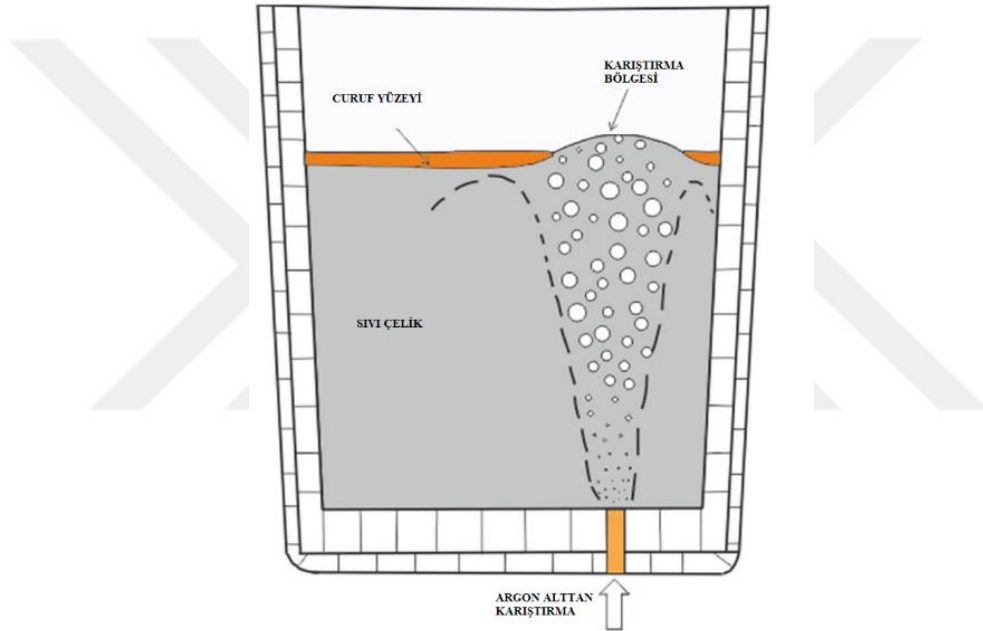
2.3.1. Birincil Metalürji

Sıvı ham demirin oksijen ile konverter içerisinde yakılmasıyla, karbon oranının %4-4,5 civarından %0,02-0,10 miktarına kadar indirilmesi, yani demir formundan çeliğe dönüşümüyle başlar. Bu prosesin oluşumu sırasında, sıcaklık 1300 °C den 1700 °C ye kadar yükselmektedir. Sıcaklık dengesi ve curuf oluşumu için, konverter içerisine %20-40 oranında hurda ilavesi ve ihtiyaca göre 6-15 ton kireç+dolomit ilaveleri yapılır. Elde edilen bu çeliğe, kaynar çelik adı verilmektedir. Bu çeliğe; nihai sıvı formunun kazandırılması için ikincil metalürji prosesleri uygulanır.

2.3.2. İkincil Metalurji

İkincil metalürji prosesi bir diğer adıyla Pota Fırınları prosesi (LF); ham çeliğin sakinleşmiş-deokside olmuş çelik durumuna getirilmesiyle başlamaktadır. Çeliğin deoksidasyonu, içerisinde bulunan çözülmüş oksijen miktarına göre, silisyum ve/veya alüminyum ilaveleri ile yapılmaktadır. Bu ilaveler genellikle konverterden potaya çelik boşalması sırasında tamamlanmaktadır. Çeliğin silisyum veya alüminyum ile deokside edilmesi, Si-sakinleştirilmiş (killed) veya Al-sakinleştirilmiş(killed) tabirini kazandırır.

İkincil metalürji prosesinin en önemli bileşeni, işlem süresi boyunca uygulanan karıştırma işlemidir.



Şekil 2.2. Argon alttan karıştırma sistemi

Karıştırma işlemi, potanın altından argon gazının uygun refrakter malzeme dizaynı yardımıyla sağlanan basınç(bar) ve debinin(lt/dk) verilmesi ile uygulanmaktadır. Argon, inert bir gaz olması nedeniyle endüstriyel çelik üretiminde kullanılmaktadır. Karıştırma debisi; işlem süresi boyunca alaşımlama, ısıtma ve çelik temizliği gibi farklı iç işlemler için değişken karıştırma debilerini gerektirmektedir. Bu farklı karıştırma debileri, çelik üretiminde önemli bir teknik akış ile elde edilmektedir. Bu iç işlemler için ayarlanması gereken optimum karıştırma işlemleri, homojen çelik üretimi için olması gerekli bir unsurdur.

İkincil metalürji aşamasında tamamlanan 3 temel proses başlığı aşağıdaki gibidir;

- Isıtma, Sıvı Çelik Sıcaklığının Ayarlanması İşlemi;
- Alaşımlama İşlemleri

- Rafinasyon Aşaması

Isıtma, Sıvı Çelik Sıcaklığının Ayarlanması İşlemi; İkincil metalürji prosesinde ısıtma işlemleri, grafit elektrotlar ile sağlanmaktadır. Sıvı çelik dolu pota yüzeyinde, çelik içerisine dalmadan, yüzey üzerinde oluşturulan yüksek elektrik akımı ile çelik sıcaklığı, sürekli döküme uygun sıcaklıklara ısıtılmaktadır.



Şekil 2.3. Elektrotlar yardımıyla pota ısıtma işlemi

Bu işlem sırasında yüklü elektrik tüketimleri mevcuttur. Ayrıca iyi bir ergiyik sıvı formda curuf eldesi için, ısıtma rejimi uygulaması proses için zorunludur. Çünkü çelik ve curuf ancak sıvı formlarda olduğu müddetçe reaksiyonlarını devam ettirebilmektedir.

Alaşımlama İşlemleri; Sıvı çelik üretimi sırasında, pota içerisinden alınan numunelere yapılan kimyasal analiz süreçleri ile alaşım ilaveleri belirlenmektedir. Son üründe istenilen kimyasal analiz talebine göre; başlıca C, Mn, Si elementleri ilave edilmektedir. Çeliğin nihai kullanım alanlarında istenilen özelliklerin sağlanabilmesi için; Ti, Nb, Cr, V, B gibi alaşım elementleri çözünür halde veya karbür-nitrür formlarda çelik içerisinde ilave edilir. Özellikle oksidasyon seviyesi ve maliyeti yüksek olan; Ti, B gibi elementler sıvı çelik üretim metalürjisinin son aşamalarında verilmektedir.

Rafinasyon Aşaması; Sıvı çelik üretiminde, ısıtma ile döküm sıcaklığının ve alaşımlama ile kimyasal analiz süreçlerinin tamamlanmasının akabinde, düşük karıştırma debilerinde, çelik içerisinde yer alan inklüzyonların curufa doğru alınma işlemine çelik rafinasyonu denir. Rafinasyon işlemi, kimyasal ve mekanik (karıştırma) bir yöntem olup sürecin kabul görmüş yöntemi Ca teli (kalsiyum teli) enjeksiyonudur. Sıvı çelik içerisine enjekte edilen kalsiyum telleri, inklüzyonların daha düşük ergime noktasına dönüşümünü ve çelikten curufa geçişini sağlar (Holappa ve ark., 2003). Bu yöntem, daha temiz çelik üretiminin önemli bir reaksiyon alt yapısını oluşturur. Bu aşamadan sonra sıvı çeliğe müdahale edilmemesi, temiz çelik prosedürünün sağlanması açısından oldukça önemlidir.

2.4. Temiz Çelik Kavramı ve Üretimi

2.4.1. Metalik Olmayan Inklüzyonlar

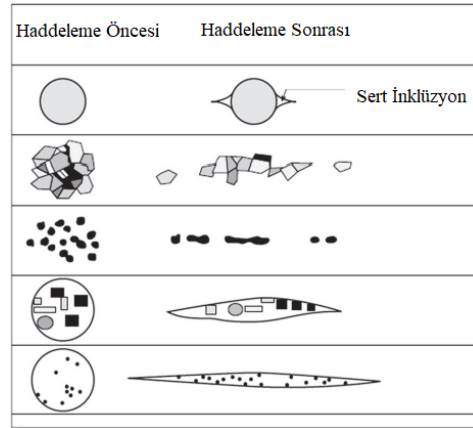
Çelik üretimi sırasında, analiz sürecinde kendisini belli etmeyip, nihai ürün mikro incelemelerinde ürünün kalitesini etkileyen metalik olmayan süreksizliklere inklüzyon ismi verilmektedir. Inklüzyonlar; sülfid, oksit, nitrür veya fosforit olarak çelik yapısında bulunabilmektedir.

Sülfürler; FeS, MnS, Al₂S₃, CaS

Oksitler; SiO₂, Al₂O₃, TiO₂

Nitrürler; TiN, AlN örnek olarak gösterilebilir.

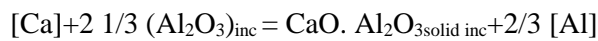
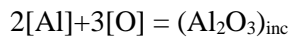
Çelik malzemelerde bulunan bu yapılar haddelenebilir yapıda olanlar ve haddelendiği sırada çelik yapıda süreksizlikler yaratanlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Çelik üretim ortamında; Sülfürler analiz içerisinde kükürtün düşürülmesiyle elde edilebilirken, oksitli yapılar ise ergime noktası daha düşük bileşikler haline getirilerek etkisizleştirilmektedir. Nitrür yapıların oluşumu ise kontrollü olarak alaşım ilaveleri ile istenen miktarlarda tutulabilmekte ve ilave mukavemet istenen kullanım alanlarında ayrı bir üretim yöntemiyle sağlanabilmektedir. Fosforit yapılar; çelik içerisinde çok az miktarda bulunmakta ve etkileri yok denecek kadar azdır (André, 2019).



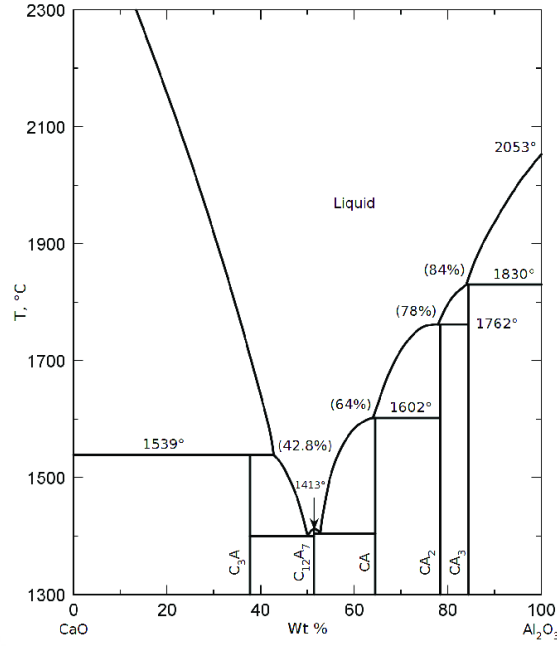
Şekil 2.4. Sıcak haddeleme sırasında deforme edilebilen ve edilemeyen inklüzyonlar tipleri

Şekil 2.4. te verilen şematik gösterimlerde en üstte yer alan ve haddeleme sırasında en yüksek dirence sahip yapılar alüminyum oksitlerdir. Bu yapılar, sıvı çeliğin %C içeriğine de bağlı olarak, katılaşma sürecinde sülfürle birlikte çökme gerçekleştirir ve nihai ürüne kadar aynı şekline çok yakın durumda kalır. Çelik üreticileri bu durumun önüne geçebilmek adına; ikincil metalurji safhasında, çelik içerisine kalsiyum enjeksiyonu-beslemesi yaparlar (Ca treatment).

Çelik üretimi sırasında deoksidasyon amacıyla kullanılmakta olan Alüminyum, Al_2O_3 bileşiğini oluşturarak büyük çoğunlukla çelik yüzeyinde bulunan cürufu toplanabilmekle beraber, çelik içerisinde de çözülmüş olarak bulunmaktadır. Bu yapılar katılaşma sürecinden önce, ergime noktası daha düşük olan $CaO.Al_2O_3$ bileşiğine dönüştürülmesiyle, ergiyik hale getirilerek curufa alınabilmektedirler. Oluşan bu reaksiyonlar aşağıda sırasıyla gösterilmektedir (Han ve ark., 2004; Lu ve ark., 1994).



1.sırada yer alan reaksiyon, çelik içindeki Al ile birincil metalürji sürecinden gelen oksijen oluşturduğu alüminalardır. 2, 3 ve 4. sırada yer alan reaksiyonlar; kalsiyum alüminatın 3 farklı bileşiğidir (Han ve ark., 2004; Lu ve ark., 1994). CaO ve Al_2O_3 e ait ikili faz diyagramları ile ergime noktası daha düşük yapılar ikili faz diyagramı üzerinden bilinmektedir;



Şekil 2.5. CaO-Al₂O₃ ikili faz diyagramı

Resim. 3 de verilen diyagrama göre; ergime noktası 2050 °C olan Al₂O₃ yerine; CaO.Al₂O₃ yapılar oluşturulmaktadır. Bileşik oluşturdukları alanlarda, 1413 °C ye kadar ergime noktası elde edilebilmektedir. Bu reaksiyonların oluşumu; sıvı çelik üretiminin son basamağında sağlanmakta ve nihai ürüne kazandırılmaktadır. Bu sistematik ile üretimi sağlanmış çeliklere, temiz çelik (clean steel) adı verilmektedir (Tähtinen ve ark., 1980; Gatellier ve ark., 1988).

2.4.2 Kalsiyum Teli Enjeksiyonu

Temiz çelik üretimi için sıvı çeliğe Ca verme işlemi endüstriyel olarak Ca telleri sağlanmaktadır. Bu teller; genellikle dış çeperi ince alaşımsız sac (0,4-0,6 mm) malzeme ile çevrilmiş Ca tozundan oluşmaktadır. Çapı 7-13 mm arasında değişkenlik gösteren bu teller, sıvı çelik içerisine tel verme makineleri yardımıyla, 100-250 mt/dk hızlar ile verilebilmektedir. Bu yüksek hızın temel amacı, Ca elementinin yüksek reaktif olması ve cüruflla etkileşim sağlamadan, doğrudan çelik içerisine daldırılabilmesi içindir. Ca tozu, reaksiyonların kontrollü olarak devam edebilmesi ve ekzotermik etkinin yarattığı yüksek sıcaklık oluşumlarının azaltılabilmesi için; Fe veya Si tozları ile karışım halinde verilmektedirler. CaFe: %70Fe+%30Ca veya CaSi: %70Si+%30Ca formları kullanılmaktadır (Kawasaki ve ark., 1988; Sağlam ve ark., 2022).



Şekil 2.6. Kalsiyum enjeksiyonunu sağlayan teller (Cored wire)



3.MATERYAL VE YÖNTEM

Çelik üretimi sırasında meydana gelen alüminaların (alüminyum oksit bileşiklerinin), ergime noktası daha düşük bileşik yapılara dönüştürülmesi için sıvı çeliğe enjekte edilen Ca tellerinin, çözünürlük davranışının ve temiz çelik veriminin araştırılması adına;

Çeliğin kimyasal analizi içerisinde yer alan; Si, Al, S ve P elementlerinin etkileşimi sayısal veri yöntemleri ile incelemeye tabi tutulmuştur. Sayısal veri incelemeleriyle elde edilen sonuçlar ışığında, Mikroyapı incelemeleri ASTM E-45 Metalik Olmayan İnküzyon İçeriklerinin Saptanması (Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel) standardı ile kıyaslamalı gözlemlenmiştir.

3.1.Çelik Numunelerinin Hazırlanması

Kimyasal analiz süreçlerinin ve mikroyapı incelemelerinin yapılması için; aşağıda gösterildiği gibi 5x2x0,4 cm çelik numuneler elde edilmiştir. Elde edilen bu çelik numuneler; 200 tonluk sıvı çelik dolu potalarda nihai kimyasal analizin sağlandığı ve Ca elementinin enjeksiyonun yapıldığı numuneler olup, bu aşamadan sonra çeliğin kimyasal analizinde değişiklik yaratacak bir etken oluşmamasına dikkat edilmiştir.



Şekil 3.1. Sıvı çelik içerisinde alınmış numune örneği

Çelik numunelerine yapılan kimyasal analiz ölçümleri; OES (Optik Emisyon Spektrometresi) ile yapılmıştır.

Her bir döküm potası içerisine sabit 14 kg Ca tozu tel formda enjekte edilmiştir. Enjeksiyon ile birlikte karıştırma seviyeleri reaksiyonların uygun şekilde tamamlanması için optimum seviyede yani parlamadan uzak şekilde ayarlanmıştır. Minimum 8-10 dk süre bu aşamanın tamamlanması için ayrılmıştır.

3.2.Sayısal Veri İncelemeleri

Ca elementinin % çözünürlük davranışının; çelik analizindeki %Si, %Al, %S ve %P elementlerine göre değişkenliğinin incelenmesi için aşağıdaki tabloya göre veri seti oluşturulmuştur.

Bunun için öncelikli olarak;

%Si miktarı;

1.Grup; 0,03 ün altında olan düşük silisli çelik kaliteleri,

2.Grup; 0,05<Si<0,10 arasında olan orta silisli çelik kaliteleri ve

3.Grup; 0,15 in üzerinde olan yüksek silisli kaliteler incelenmiştir.

Tablo 3.1. Si miktarındaki değişime göre gruplandırılan döküm veri seti

	ADE T	C	Mn	Si*	Al	S	P
1.Grup	190	0,02<C<0,17	0,40<Mn<1,60	Si<0,03	0,200<Al<0,700	0<S<0,200	0,0070<P<0,200
2.Grup	199	0,02<C<0,17	0,40<Mn<1,60	0,05<Si<0,10	0,200<Al<0,700	0<S<0,200	0,0070<P<0,200
3.Grup	747	0,02<C<0,17	0,40<Mn<1,60	Si>0,15	0,200<Al<0,700	0<S<0,200	0,0070<P<0,200

%Si miktarındaki artışa göre; 3 ayrı grupta toplam 1136 döküm analizi incelemeye tabi tutulmuştur. 3 grup içerisinde yer alan %Si miktarı artışına bağlı olarak, %Ca çözünürlük miktarı karşılaştırılmıştır. Elde edilen veriler ışığında yüksek çözünürlüğün sağlandığı koşullarda; %Al ve %S miktarlarının etkisi incelenmiştir. %C, %Mn ve %P çelik içerisinde ilgili reaksiyonlardan bağımsız olduğu için değerlendirme dışında tutulmuştur.

3.3.Mikroyapı İncelemeleri

Veri seti incelemelerinin temiz çelik prosedürü yönüyle doğrulanması amacıyla, %Ca miktarı farklı olan dökümlere ait çelik numune incelemeleri; numunelerin zımparalama ve parlatma aşamaları ile hazırlanmıştır. Mikro yapıda tane sınırlarına bakılmaksızın istenen çelik temizliği görüntülemesi için ilave bir dağlama süreci yapılmamıştır. Ancak, görüntüleme sırasında çelik yüzeyinde kalabilecek kalıntıların, inklüzyon olarak karıştırılmaması için parlatma süreçlerinin itina ile tamamlanmasına dikkat edilmiştir.

Yüzeyi hazır duruma getirilen çelik numuneleri, NIKON Nis Element mikroskop ve görüntüleme programı ile 100x büyütme altında analiz edilmiştir. Görüntüleme ve tespitler ASTM E-45A Metalik Olmayan Inklüzyon İçeriklerinin Saptanması (Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel) standardında yer alan teknik ayrımlar gözetilerek araştırılmıştır. İlgili programa göre;

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Veri Seti İnceleme Sonuçları

Veri seti üzerinde %Si miktarına göre 3 ayrı grupta yapılan incelemelerde;

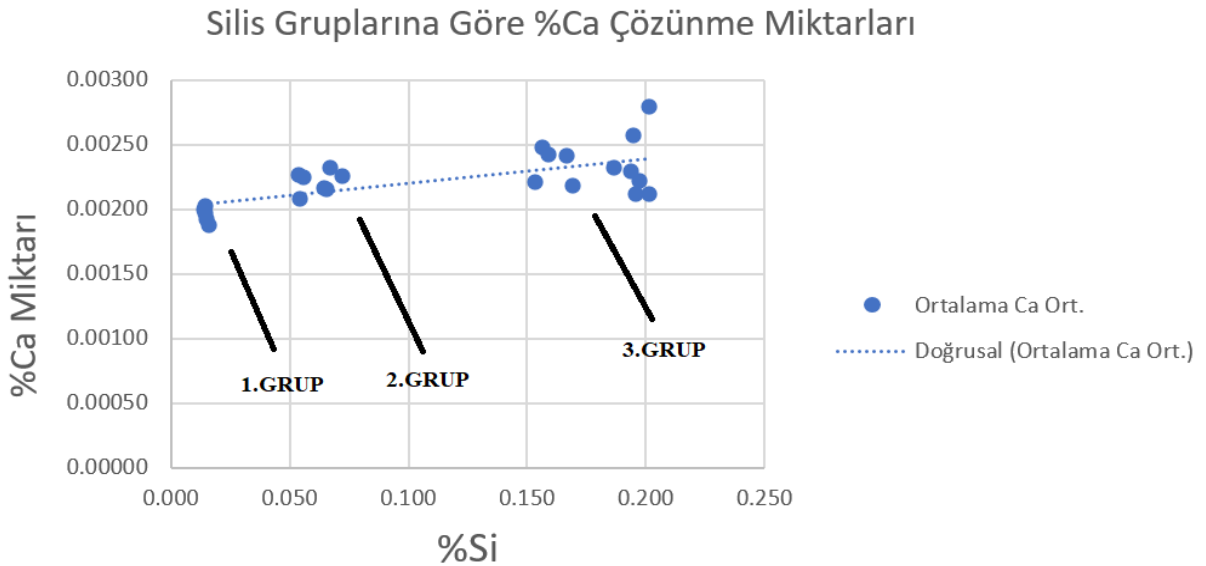
Döküm analizlerinde grup bazında %Si miktarındaki artışa bağlı olarak, %Ca miktarında artış görülmüştür.

Çelik içerisinde, %Ca çözünürlüğünün %Si miktarındaki artışına göre aritmetik veya bir model(desen) üzerinden doğrudan bir artışı tespit edilmemiştir. Minitab incelemelerinde Fit Regression Model rsquare değeri; %26,1 ile düşük model değeri sağlamıştır. Bu değer minimum %65 olsaydı, önermemiz model ile formülize edilebilirdi.

Tablo 4.1. %Si miktarına göre oluşturulmuş 3 ayrı grubun spesifik döküm analizleri

%Si Grup	C	Mn	Si	Al	S	P	Cu+Cr+Ni	N	Ca
1.Grup	0.071	1.10	0.015	0.0409	0.0084	0.0128	<0,100	0.0055	0.00196
2.Grup	0.056	1.37	0.062	0.0407	0.0036	0.0121	<0,100	0.0048	0.00221
3.Grup	0.098	1.25	0.181	0.0374	0.0038	0.0133	<0,100	0.0051	0.00235

3 ayrı grupta incelemesi yapılan toplam 1136 döküm için, %Si miktarına göre farklı 3 alan aşağıdaki grafikte gösterildiği gibi artış trendi göstermiştir;



Şekil 4.1. Silis gruplarına göre %Ca çözünürlük davranışının grafik gösterimi

1. Grupta yer alan ve %Si miktarı <0,03 olan grupta yer alan 5 ayrı kalite grubu için 20 ppm seviyesi sınırda yakalanmış veya hemen altında kalmıştır. Bütün kalitelerde ortalama 0,00196 değeri elde edilmiştir.

2. *Grupta* yer alan ve %Si miktarı $0,05 < Si < 0,10$ olan grupta yer alan 7 ayrı kalite grubu için 20 ppm seviyesi bütün kalitelere yakalanmış ve 0,00221 değeri sağlanmıştır.

3. *Grupta* yer alan ve %Si miktarı $> 0,15$ olan grupta yer alan 15 ayrı kalite grubu için 20 ppm seviyesi bütün kalitelere yakalanmış ve 0,00235 ortalama değeri sağlanarak en yüksek %Ca değerini gerçekleştirmiştir.

3 ayrı Si grubunda gözlemlenen bir diğer değer %S miktarındaki düşüş olmuştur. 1. grupta gerçekleşen %S miktarı %0,0084 olurken, 2. ve 3. gruplarda %0,0036 ve %0,0038 gerçekleşmiştir. Ancak %Si miktarındaki gruplara göre eğimsel bir çıktıya rastlanmamıştır. Oluşan bu durumun; %Si miktarı arttıkça %S miktarındaki düşüşe etki etmesi olarak değerlendirilmiştir.

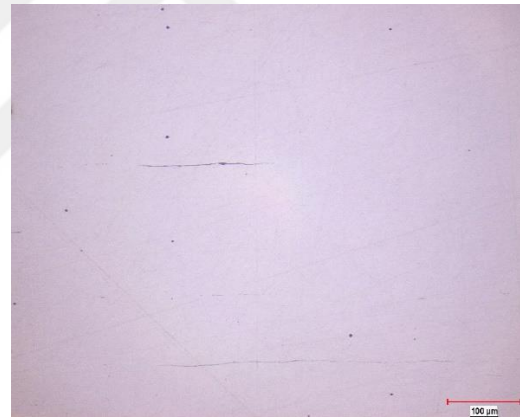
%Al ve %P değerlerinin %Ca çözünürlüğü üzerine yapılan gözlemlerde öne çıkan bir değer akışı oluşmamıştır.

4.2. Mikro Yapı İnceleme Sonuçları

1. Grup ve 3. Grup numunelerine ait mikro yapı incelemelerine aşağıda resim olarak yer verilmiştir.



Şekil 4.2. Düşük silisli kaliteye ait mikroyapı



Şekil 4.3. Yüksek silisli kaliteye ait mikroyapı

Sol tarafta yer alan mikro yapı 1. Grupta yer alan inklüzyon incelemesine ait olup, çelik içerisinde globular yapıda inklüzyon yoğunluğu daha yüksektir. 3. Grupta yer alan döküme ait mikroyapı incelemelerinde ise çok daha düşük miktarda ve küçük boyutlarda globular yapıların oluştuğu görülmüştür.

ASTM E45-A ya göre yapılan incelemelerde ise aşağıda verilen tablolar elde edilmiştir.

Tablo 4.2. Düşük Silisyum İçerikli kalite için inklüzyon tarama verisi (Üstte) ve Yüksek Silisyum İçerikli kalite için inklüzyon tarama verisi (Altta)

Sulfide A		Alumina B		Silicate C		Globular D	
Thin	Heavy	Thin	Heavy	Thin	Heavy	Thin	Heavy
1,00	0,25	0,25	0,00	0,00	0,00	1,25	0,50

Sulfide A		Alumina B		Silicate C		Globular D	
Thin	Heavy	Thin	Heavy	Thin	Heavy	Thin	Heavy
1,00	0,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,50	0,00

Tablo incelendiğinde Alümina tip inklüzyonların çok az miktarda 1.grupta olduğu gözlemlenirken, 3.gruba ait döküm mikro yapısında ise standarda göre alümina oluşumları yoktur.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Çelik içerisinde bulunan %Si miktarına göre oluşturulan 3 ayrı grup için veri seti incelemeleri ve mikro yapı araştırmalarına göre; artan %Si miktarına göre doğrusal bir %Ca çözünürlük seviyesi elde edilememiş olsa da, %Si miktarına göre oluşturulan 3 ayrı grup için; artan %Si miktarına göre %Ca çözünürlüğünde artış tespiti yapılmıştır. Elde edilen bu sonucun; Silisyumun yüksek oksijen afinitesi olmasından dolayı, çelik içerisinde çözünmüş oksijeni yüksek oranda deokside etmesi ve buna bağlı olarak Ca tellerinden gelen miktarın çözünürlüğüne katkı sağlaması olarak yorumlanmıştır.
- 1. ve 3. grupta yer alan düşük ve yüksek silisli kalitelerde %Ca çözünürlüğünün etkisiyle birlikte; yüksek silisli grubun daha temiz çelik kavramını yakaladığı görülmüştür.



KAYNAKLAR

André, Luiz (2019). Vasconcellos da costa e silva, the effects of non-metallic inclusions on properties relevant to the performance of steel in structural and mechanical applications, J.Mater Res Technology, Vol. 8, No. 2, pp. 2408–2422.

Eshwar Ramasetti Ville-Valtteri Visuri Petri Sulasalmi Modeling of the Effect of the Gas Flow Rate on the Fluid Flow and Open-Eye Formation in a Water Model of a Steelmaking Ladle.

Gatellier, C. Gaye, H. and Nadit, M. (1988). Intern. Calcium Treatment Symposium, University of Strathclyde, Glasgow.

Han, Z. Lind, M. and Holappa L. (2004). Int. conf. on non-metallic inclusions control and continuous improvement of processes based on objective measurement, borlänge, sweden, s.13.

Holappa, L. Hamalainen, M. Liukkonen M. and Lind, M. (2023). Thermodynamic examination of inclusion modification and precipitation from calciumtreatment to solidified steel, ironmaking and steelmaking, pp. 30, 2.

Kawasaki, S. Okushima, S. Kominami, T. Sato, T. and Ogawa, K. (1988). Intern. Calcium Treatment Symposium, University of Strathclyde, Glasgow.

Lu, D.Z. Irons, G.A. and Lu, W.K. (1994). Ironmaking Steelmaking, Vol. 21, No. 5, pp. 362-71.

Sağlam, M. Keler, Kağan M. Akgün, K. Özdemir, E.V. Çakır, A.M. and Çelik, B. (2022). Optimization of calcium treatment in secondary metallurgical operations, International Iron Steel Symposium. Izmir.

Tähtinen, K. Väinölä, R. and Sandholm, R. (1980). Scaninject II, int. conf. Injection Metallurgy, Luleå, Sweden, pp. 1-24.

World Steel Association, Steel Statistical Book, Chapter 1, Total Production of Crude Steel, (2022).

