

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METALOTERMİK YÖNTEMLE FERROMOLİBDEN ÜRETİMİNDEKİ
PARAMETRELERİN OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Güvenç GÜVEN**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Müh.

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METALOTERMİK YÖNTEMLE FERROMOLİBDEN ÜRETİMİNDEKİ
PARAMETRELERİN OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Güvenç GÜVEN
(506081207)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 03 Haziran 2010

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Onuralp YÜCEL (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Ayhan MERGEN (Marmara Ü.)
Yrd. Doç. Dr. C. Bora DERİN (İTÜ)**

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca tez yönetimimi üstlenen değerli hocam Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerdeki yardımları ve tezin oluşturulmasında çok büyük özverisi ve katkıları için değerli hocam Yrd. Doç. Dr. C. Bora DERİN'e ve Yüksek Metalurji Mühendisi arkadaşım Murat ALKAN'a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarım boyunca kimyasal analizlerdeki yardımları için Yüksek Kimyager Hakan MORCALI'ya, Kimyager Bihter ZEYTUNCU'ya ve Tekniker Hasan DİNÇER'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen Metalurji Mühendisi arkadaşlarım Burcu AKKAŞ'a, Can AKKAŞ'a, Ahmet TURAN'a, Yeliz DEMİRAY'a, Fahri Cihan DEMİRCİ'ye, Erdem BAŞKURT'a, Berkay UYGUN'a ve bütün Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Teknolojileri Uygulama Araştırma Merkezi çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca beni hep destekleyen ve yanımda olan babam Erdoğan GÜVEN'e, annem Halide GÜVEN'e, ablam Deniz GÜVEN'e, ailem ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran, 2010

Güvenç GÜVEN
Metalurji ve Malzeme Müh.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. MOLİBDEN METALİ.....	3
2.1 Molibden Metalinin Tarihçesi	3
2.2 Molibdenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
2.3 Molibden Mineralleri	4
2.4 Molibden Metalinin Kullanım Alanları.....	6
3. FERROALAŞIMLAR.....	9
3.1 Ferroalaşımların Genel Özellikleri.....	9
3.2 Ferroalaşımların Üretim Yöntemleri	10
3.3 Ferroalaşım Fiyatları	11
3.4 Ferroalaşımların Kullanım Alanları	11
4. FERROMOLİBDEN.....	13
4.1 Ferromolibden Alaşımının Özellikleri	13
4.2 Ferromolibden Alaşımı Üretim Yöntemleri	15
4.2.1 Karbotermik redüksiyon.....	15
4.2.2 Metalotermik redüksiyon	17
5. KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ.....	21
5.1 Yöntem ve Karakterizasyon	21
5.2 SHS Ürünleri	24
5.3 SHS Yönteminin Esasları.....	25
5.4 SHS Üretim Metotları	25
5.5 Uygulama Alanları	25
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
6.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler	27
6.2 Yöntem	28
7. DENEY SONUÇLARI VE DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ.....	31
7.1 Pota Boyutunun Etkisi.....	31
7.2 Curuflaştırıcı İlavelerinin Etkisi	33
7.3 Stokiyometrik Al İlavesinin Etkisi	38
7.4 FeSi İlavesinin Etkisi	41
7.5 Fe Talaşı İlavesinin Etkisi	43
7.6 Birden Fazla Parametrenin Etkilerinin İncelendiği Deneyler	47
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	55
KAYNAKLAR	59
EKLER.....	61

ÖZGEÇMİŞ.....	67
----------------------	-----------

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Molibdenin karakteristik özellikleri	4
Çizelge 2.2 : Türkiye'deki molibden rezervleri (Ton).....	5
Çizelge 3.1 : Ferroalaşımlar ve bileşimleri.....	9
Çizelge 3.2 : 2007 yılı ortalama ferroalaşım fiyatları.....	11
Çizelge 4.1 : Uluslararası ferromolibden standartları.....	13
Çizelge 4.2 : Türk standartlarına göre ferromolibden kimyasal bileşimleri.....	14
Çizelge 6.1 : Kullanılan MoO_3 'ün bileşimi	28
Çizelge 7.1 : Pota boyutunun etkisinin incelendiği çalışmaların sonuçları	31
Çizelge 7.2 : CaO ilavesinin etkisinin incelendiği çalışmaların sonuçları	33
Çizelge 7.3 : CaF_2 ilavesinin etkisinin incelendiği çalışmaların sonuçları.....	36
Çizelge 7.4 : Al miktarındaki değişimin incelendiği çalışmaların sonuçları.....	39
Çizelge 7.5 : FeSi miktarındaki değişimin incelendiği çalışmaların sonuçları	41
Çizelge 7.6 : Demir talaşı miktarındaki değişimin incelendiği çalışmaların sonuçları	44
Çizelge 7.7 : İkili ve üçlü etkileşimlerin denendiği çalışmalar	47
Çizelge A.1 : Metalotermik redüksiyon deneylerinde kullanılan hammadde miktarları	63
Çizelge A.2 : Çalışmalarda gerçekleşen reaksiyonların entalpi, adyabatik sıcaklık ve spesifik ısı değerleri.....	65

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Dünyadaki molibden rezervleri	5
Şekil 3.1 : 2001 yılı ferroalaşımların kullanım alanları	12
Şekil 3.2 : 2001 yılı kitlesel ferroalaşımların kullanım alanları	12
Şekil 3.3 : 2001 yılı özel ferroalaşımların kullanım alanları	12
Şekil 4.1 : Fe-Mo denge diyagramı	14
Şekil 4.2 : Oksit ve karbür oluşumları	16
Şekil 4.3 : Ark fırını.....	17
Şekil 4.4 : Endüstriyel metalotermik proses	19
Şekil 6.1 : MoO ₃ X-ışını analizi	27
Şekil 6.2 : Kullanılan potanın şematik görünümü	28
Şekil 6.3 : Deney düzeneği	29
Şekil 7.1 : Kullanılan pota boyutlarının Mo kazanım verimi üzerine olan etkisi.....	32
Şekil 7.2 : Alaşımdaki ağırlıkça yüzde metal içerikleri ve safsızlık miktarları.....	32
Şekil 7.3 : Alaşıma geçen, curufa geçen ve kaybolan molibden miktarları	33
Şekil 7.4 : CaO ilavelerinin Mo kazanım verimi üzerine olan etkisi.....	34
Şekil 7.5 : Farklı CaO ilaveleri sonucu oluşan alaşımlardaki ağırlıkça yüzde metal içerikleri ve safsızlık miktarları.....	35
Şekil 7.6 : Alaşıma geçen, curufa geçen ve kaybolan molibden miktarları	35
Şekil 7.7 : CaO ilavesi ile değişen spesifik ısı ve adyabatik sıcaklık değerleri.....	36
Şekil 7.8 : CaF ₂ ilavesinin Mo kazanım verimi üzerine olan etkisi.....	37
Şekil 7.9 : Farklı CaF ₂ ilaveleri sonucu oluşan alaşımlardaki ağırlıkça yüzde metal içerikleri ve safsızlık miktarları.....	38
Şekil 7.10 : Alaşıma geçen, curufa geçen ve kaybolan molibden miktarları	38
Şekil 7.11 : Al miktarındaki değişimin elde edilen alaşımlardaki Mo kazanım verimlerine olan etkisi	39
Şekil 7.12 : Alaşımlardaki ağırlıkça yüzde metal içerikleri ve safsızlık miktarları...	40
Şekil 7.13 : Alaşıma geçen, curufa geçen ve kaybolan molibden miktarları	40
Şekil 7.14 : FeSi miktarındaki değişimin elde edilen alaşımlardaki Mo kazanım verimlerine olan etkisi	41
Şekil 7.15 : Alaşımlardaki ağırlıkça yüzde metal içerikleri ve safsızlık miktarları...	42
Şekil 7.16 : Alaşıma geçen, curufa geçen ve kaybolan molibden miktarları	42
Şekil 7.17 : FeSi ilavesi ile değişen spesifik ısı ve adyabatik sıcaklık değerleri.....	43
Şekil 7.18 : Fe talaşı miktarındaki değişimin elde edilen alaşımlardaki Mo kazanım verimlerine olan etkisi	44
Şekil 7.19 : Alaşımlardaki ağırlıkça yüzde metal içerikleri ve safsızlık miktarları...	45
Şekil 7.20 : Alaşıma geçen, curufa geçen ve kaybolan molibden miktarları	46
Şekil 7.21 : Fe talaşı ilavesi ile değişen spesifik ısı ve adyabatik sıcaklık değerleri.	46
Şekil 7.22 : Elde edilen alaşımlardaki Mo kazanım verimleri	48
Şekil 7.23 : Alaşımlardaki ağırlıkça yüzde metal içerikleri ve safsızlık miktarları...	48
Şekil 7.24 : Alaşıma geçen, curufa geçen ve kaybolan molibden miktarları	49
Şekil 7.25 : Elde edilen alaşımlardaki Mo kazanım verimleri	49

Şekil 7.26 : Alaşımlardaki ağırlıkça yüzde metal içerikleri ve safsızlık miktarları...	50
Şekil 7.27 : Alaşıma geçen, curufa geçen ve kaybolan molibden miktarları.....	50
Şekil 7.28 : CaO ilavesi ile değişen spesifik ısı ve adyabatik sıcaklık değerleri	51
Şekil 7.29 : Elde edilen alaşımlardaki Mo kazanım verimleri.....	52
Şekil 7.30 : Alaşımlardaki ağırlıkça yüzde metal içerikleri ve safsızlık miktarları...	53
Şekil 7.31 : Alaşıma geçen, curufa geçen ve kaybolan molibden miktarları.....	53
Şekil 7.32 : Ferrosilis ve CaO ilavesi ile değişen spesifik ısı ve adyabatik sıcaklık değerleri.....	54

METALOTERMİK YÖNTEMLE FERROMOLİBDEN ÜRETİMİNDEKİ PARAMETRELERİN OPTİMİZASYONU

ÖZET

Bu tez çalışmasında çeliğin mekaniksel ve fiziksel özelliklerini arttıran bir alaşım ilavesi olan ferromolibden alaşımı metalotermik redükleyici ergitme yöntemi ile üretilmiş ve üretimi etkileyen parametreler araştırılmıştır. Çalışmalar sırasında tenik kalite MoO_3 , granüle Fe_2O_3 , çelik talaşı, redükleyici Al ve ferrosilisyum tozları ile curuflaştırıcı olarak CaO ve CaF_2 tozları hammadde olarak kullanılmıştır.

Metalotermik redükleyici ergitme sırasında kullanılan pota boyutlarının, yapılan kalsiyum bazlı curuflaştırıcı ilavelerinin, redükleyici olarak kullanılan Al ve FeSi ilavelerinin, demir içerikli hammadde olarak çelik talaşı ilavesi gibi parametrelerin elde edilen alaşım üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ayrıca bu parametrelerin ikili ve üçlü etkileşimleri de araştırılmıştır.

Metalotermik redükleyici ergitme deneyleri açık atmosferde Al_2O_3 astarlı metalotermi potasında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda tek bir halde metal ve curuf elde edilmiştir. Yüzeydeki curuf kırılarak metal curuf ayrımı gerçekleştirilmiş ve hem alaşım hem de curuf karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Aşırı ekzotermik bir şekilde gerçekleşen redüksiyon işlemi nedeni ile hammadde olarak kullanılan ve düşük sıcaklıklarda buhar fazına geçebilen MoO_3 'in bir kısmının saçılarak kapakta ve pota üzerinde birikmesi gerçekleşmiştir.

Tez çalışması bünyesinde yapılan deneysel çalışmalarda, standartlara uygun ferromolibden üretimi koşullarının saptanması amacıyla; 300g MoO_3 sabit tutularak; %0–20 arasında değişen CaO, %0–12,5 arasında değişen CaF_2 ilaveleri ile redükleyici olarak kullanılan Al stokiyometrisinin, %0–30 oranları arasında yapılan FeSi ilavesinin ve son olarak da %0–100 oranları arasında değişen Fe talaşı ilavelerinin etkileri incelenmiştir.

Deneyler sonunda elde edilen alaşım ve curuflar öğütülüp EPMA, AAS ve XRF teknikleri ile incelenerek ürünlerdeki Mo kazanım verimleri araştırılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda başlangıç şarj karışımındaki toplam Mo ve Fe miktarları göz önüne alınarak metalotermik redükleyici ergitme işlemleri ile %90,7 Mo kazanım verimleri ile FeMo alaşımı üretildiği saptanmıştır.

OPTIMIZATION OF PARAMETERS OF FERROMOLYBDENUM PRODUCTION VIA METALOTHERMIC REDUCTION PROCESS

SUMMARY

In this study, production conditions of ferromolybdenum alloys by metallothermic reduction process were investigated. The formation of FeMo was tried to practice by using technical grade MoO_3 , granulated Fe_2O_3 , steel scrap, aluminum, ferrosilicon, CaO and CaF_2 powders.

Effects of the crucible volume, addition of Ca based fluxes, stoichiometric ratio of Al, FeSi and addition of the steel scrap on the metallothermic experiments were investigated, respectively.

Metallothermic reduction experiments were realized in Al_2O_3 lined crucible in open air. At the end of the experiments, solid alloy and slag products were obtained. These products were crashed and metal-slag separation was done. Alloys and slag were characterized by separately. Due to the high exothermic characteristic of the reaction, some of the MoO_2 was scattered from the crucible.

In the experimental studies, the conditions for producing of ferromolybdenum that provides the world standards were investigated. All the experiments were realized with 300g of MoO_2 addition. Different ratios of CaO, CaF_2 , Al, steel scraps and FeSi were tried to produce ferromolybdenum. Ferromolybdenum alloys and the slag obtained from the experiments were characterized by using EPMA, AAS and XRF techniques.

At the end of the experiments, ferromolybdenum alloys had 90,7% of Mo recovery were produced by the metallothermic reduction.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Kimyasal özellikleri bakımından krom ve tungsten ile benzerlik gösteren molibden, yüksek ergime ve kaynama noktası, yüksek ısı dayanımı, yüksek ısı iletkenliği ve düşük termal genleşme gibi üstün özelliklere sahiptir [1].

Yer kabuğunda 1,5 ppm civarında bulunan molibdeni içeren 10 kadar mineral bilinmesine rağmen, ekonomik değere sahip tek mineral molibdenittir (MoS_2). Teknik kalite molibden trioksit, molibdenit konsantresinin kavrulması sonucu oluşur. Dünyada üretilen, kavrulmuş molibdenit konsantresinin %30–40’lık kesimi ferromolibden üretiminde kullanılmaktadır [1].

Molibden, çeliğin mekaniksel ve fiziksel özelliklerini arttıran bir alaşım ilavesidir. Molibden ilavesi çelik mikro yapısında üniform dağılım sağlar, sertleştirilebilme kabiliyetini artırır ve tavlama sonrası oluşan gevrekliği önler. Molibden genellikle; yüksek hız çelikleri, paslanmaz çelikler ile ısı ve asitlere karşı dayanım gerektiren çeliklerin üretiminde kullanılır [2].

Ferroalaşımlar, demir ile birlikte bir veya birden fazla demir dışı metalin birlikte oluşturduğu alaşımlardır. Molibden, krom, nikel, silisyum, mangan, vanadyum gibi alaşım elementlerinin ekonomik ve güvenli bir şekilde metalurjik proseslere katılmasını sağlamaktadırlar. Bu elementler alaşım yapılan metale korozyon dayanımı, sertlik veya aşınma direncinin artması, yüksek sıcaklık dayanımı gibi son derece önemli özellikler sağlamaktadır [3].

Saf molibden metaline kıyasla, ferromolibden ilavesi sayesinde molibden ergimiş çelik içerisinde daha kolay çözünmektedir. Bunun yanı sıra ferromolibdenin üretimi molibden metalinin üretiminden çok daha ucuz ve kolay bir şekilde yapılmaktadır. Ferromolibden alaşımlarının Mo içeriği ağırlıkça %55–75 arasında değişmektedir [4].

Ferromolibden, molibden trioksitin karbotermik veya metalotermik redüksiyonu ile üretilmektedir. Ergitme işleminde kullanılan ekipmanlar ve üretim maliyetlerinin

artması gibi nedenlerden dolayı, ferromolibdenin metalotermik üretimi karbotermik üretiminden daha önemli bir hale gelmiştir [4].

Bu çalışmanın amacı, metalotermik redükleyici ergitme yöntemi ile “TSE 5138 ISO 5452 Ferromolibden – Özellikler ve Teslim Şartları” ve diğer dünya standartlarında belirtilmiş FeMo70 bileşimine uygun kimyasal bileşime sahip ferromolibden alaşımı üretimine etki eden parametrelerin ve elde edilen bileşime etkilerinin araştırılmasıdır.

2. MOLİBDEN METALİ

2.1 Molibden Metalinin Tarihçesi

Molibden geçiş metallerinden olup saf halde gümüşümsü beyaz renkli ve çok sert bir metaldir. Ergime sıcaklığı oldukça yüksektir. Az miktarda ilavesiyle çeliğin daha da sertleştirilmesi sağlanabilir. Molibden bitkilerin beslenmesinde de önemli olup bazı enzimlerde yer alır [5].

İsveçli kimyacı Carl Wilhelm Scheele 1778’de, o döneme ait bir kurşun cevheri ya da grafit olduğu sanılan mineralin (molibdenit) bilinmeyen bir metalin sülfür bileşiği olduğunu göstermiştir. İsveçli kimyacı Peter Jacob Hjelm ise 1782’de molibdeni metal halinde ayırmış ve Yunanca "kurşuna benzer" anlamına gelen molybdos sözcüğünden esinlenerek adlandırmıştır [6].

Uzun bir süre endüstriyel uygulamalarda kullanılmayan molibden ilk olarak Japonya’da çelik kılıçların güçlendirilmesinde kullanılmıştır. Daha sonra Fransız Schneider Electric şirketi 1894 yılında ilk molibden katkılı çelik zırhı üretmiştir. 1. Dünya Savaşı sırasında askeri uygulamalarda kullanılan molibdene daha sonra otomotiv endüstrisinde, kimyasal ve metalurjik uygulamalarda da kullanılmaya başlanmasının ardından talep daha da artmaya başlamıştır [5].

Molibden doğrudan madencilik yoluyla ve bakır madenciliği sırasında yan ürün olarak da elde edilebilir. Molibden, cevherlerinde %0.01 den %0,5’e değişen miktarlarda bulunur. Dünya molibden madenciliğinin yaklaşık yarısı ABD’de yapılmaktadır [5].

2.2 Molibdenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kimyasal özellikleri bakımından (Çizelge 2.1) krom ve tungsten ile benzerlik gösteren molibden, yüksek ergime ve kaynama noktası, yüksek ısı dayanımı, yüksek ısı iletkenliği ve düşük termal genleşme gibi üstün özelliklere sahiptir. 2623 °C de eriyen molibden bu özelliği ile tantal, osmiyum, renyum, tungsten ve karbonun

ardından metaller arasında altıncı sırayı alır. 4639 °C de kaynayan molibden, soğukta havadan etkilenmez ve akkor halindeyken oksitlenir (2.1) [5, 7].



10,28 gr/cm³ yoğunluğa sahip olan molibden nitrik ve sülfürik asitlerden etkilenir, yüksek sıcaklıkta su buharını ayrıştırır.

Çizelge 2.1 : Molibdenin karakteristik özellikleri [6].

Atom Ağırlığı	95,95	g / mol
Yoğunluk	10,22	g / cm ³
Ergime Sıcaklığı	2610	°C (en yüksek değeri)
Termal Genleşme Katsayısı	$4,3 \times 10^{-6}$	1 / °C (en düşük değeri)
Termal İletkenliği	142	W / m·K (20 °C’de)
Kristal Yapısı	HMK	
Latis Parametresi	a = 3,1468	Å

Serbest halde bulunmayan molibden, çoğunlukla molibdenit minerali içeren cevherlerden üretilir. Mineralin zenginleştirildikten sonra bol hava bulunan bir ortamda kavrulmasıyla molibden trioksit (2.2) elde edilir [5]:

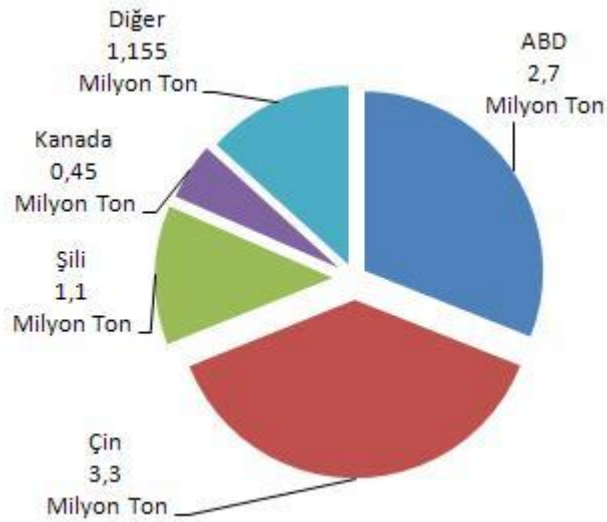


2.3 Molibden Mineralleri

Molibden, Dünya kabuğunda en fazla bulunan 37. elementtir. Yer kabuğunda 1,5 ppm civarında bulunan molibdeni içeren 10 kadar mineral bilinmesine rağmen, ekonomik değere sahip tek mineral molibdenittir (MoS₂). Diğer bazı mineraller vulfenit (PbMoO₄), povellit (CaMoO₄) ve ferrimolibdittir (Fe₂O₃.3MoO₃.8H₂O). Molibden içeren cevherler genellikle porfiri ve dissemine yataklar, kontakt ve metamorfik yataklar, kuvars damarları, pegmatit ve aplit daykları ile sedimanter kayalardaki tabakalı yataklarda bulunmaktadır [1].

Molibdenit, ekonomik değeri olan maden yataklarında %0,01 Mo ile %0,50 Mo arasında ve genellikle diğer metallerin özellikle bakırın sülfürlü mineralleri ile birlikte bulunmaktadır [5].

Dünyadaki 8,7 milyon ton civarında olan kullanılabilir molibden rezervlerinin (Şekil 2.1) büyük bir kısmı Amerika Birleşik Devletleri ve Çin’de bulunmaktadır.



Şekil 2.1 : Dünyadaki molibden rezervleri (Milyon Ton) [2]

Molibden üretiminde, dünya maden çıkışı 2006 yılında 179000 ton olarak gerçekleşmiştir (konsantre içindeki molibden miktarı). Maden üretiminin %95'ini ABD, Şili, Çin, Kanada, Peru ve Meksika karşılamıştır [2].

Türkiye'de (Çizelge 2.2) ise yaklaşık 350000 ton civarında molibden rezervi bulunmaktadır [1, 8].

Çizelge 2.2 : Türkiye'deki molibden rezervleri (Ton) [1].

Yer	%Tenor	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam
Kırklareli İkiztepeler (Cu+Mo)	0,5 Cu eşdeğeri		2000		2000
Kırklareli Şükrüpaşa	0,3-0,4 Cu, 0,01-0,02 Mo		8000	8000	
	0,89 Cu, 0,0023 Mo		1500		15000
	0,50 Cu, 0,0064 Mo		15000		15000
Kırklareli Dereköy	0,31 Cu, 0,0038 Mo		50000		50000
	0,26 Cu ,0,0024 Mo		175000		175000
	0,24 Cu, 0,0027 Mo		221000		221000
Elazığ-Keban Nallıziyaret (Cu+Mo)	0,92 Cu eşdeğeri		4500		4500
Elazığ-Keban Karamağala	0,8 Mo	30	70		100
Trabzon-Maçka Güzelyayla	0,3 Cu eşdeğeri		155000		155000
Erzurum-İspir Ulutaş	0,27 Cu, 0,0176 Mo			143000	143000
Keskin-Balışeyh	1 Mo	26	31		57
Toplam		56	211601	143000	362657

2009 yılı sonunda fiyatı 27,8 \$/kg Mo olan ferromolibdenin 2010 Nisan ayındaki fiyatı yaklaşık 45 \$/kg Mo değerine yükselmiştir. Ayrıca 2010 Nisan ayı sonunda %57 Mo içeren teknik kalite MoO₃'ün satış fiyatı yaklaşık 38,6 \$/kg Mo değerlerindedir [9, 10, 11, 12].

2.4 Molibden Metalinin Kullanım Alanları

Üretilen molibdenin üçte ikisinden fazlası alaşımlarda kullanılır. Bu alaşımlardan en önemlileri; yüksek mukavemetli alaşımlar ve yüksek sıcaklık çelikleridir. Hastelloy gibi bazı molibden içeren alaşımlar, ısı ve korozyon dayanımı yüksek alaşımlardır. Molibden, uçak ve füze parçalarının yapımında ve ayrıca filamanlarda kullanılır. Petrol endüstrisinde, petrol ürünlerinden organik sülfürün uzaklaştırılmasında, katalizör olarak kullanılır. Mo-99 nükleer izotop endüstrisinde kullanılır. Molibden sarısı olarak bilinen pigment, kırmızımsı sarıdan parlak kırmızıya değişik renkler vermekte olup boya, mürekkep, plastik ve kauçuk bileşenlerinde kullanılır. Molibden sülfür (MoS_2) özellikle yüksek sıcaklıklarda iyi bir yağlayıcıdır. Molibden ayrıca, ince film transistörlerin iletken metal tabakaları gibi bazı elektronik uygulamalarda da kullanılır [6].

Saf metal halindeki molibden, tel, şerit, çubuk veya levha şekline getirilerek, dirençli ısıtma elemanlarının hazırlanmasında veya karbon ve oksijen etkisiyle bozulduğu için koruyucu bir atmosfer altında, ateşe dayanıklı fırın parçalarının yapımında kullanılır. Bu parçalar $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye kadar çıkabilirler. Elektrik ve elektronik uygulamalarında, filaman elektrot lamba yuvaları, valflar ve redresör lambaları yapımında tüketilir. Molibdenli özel çeliklerde ise bu metal, nikel, krom ve vanadyumun dışında mekanik özellikleri (çeliğin sertliğinin ve çekme direncinin artması, kırılabilirliğinin azalması) arttırmak ve yapılacak ısı işlemleri kolaylaştırmak için kullanılır. %3 Ni ve %0,7–1 Cr içeren çeliklere %0,3 oranında molibden katılması, su verildikten sonra $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ de menevişleme sırasında, bu çeliklerin kırılabilirliklerini azaltır. Molibden, bazı çeliklerde nikel ve tungsten gibi pahalı veya ender bulunan elementlerin yerini alır. Hızlı takım çeliklerinde normal olarak %18 oranında bulunan tungsten yerine, tamamen veya kısmen, %7 oranında molibden kullanılır. Özel dökme demirlere mekanik direncin artırılması ve bileşimdeki grafit parçacıklarının giderilmesi için genellikle %0,3 oranında (en çok %2) molibden katılır. Molibden, değişik niteliklerdeki birçok alaşımda da önemli oranlarda bulunur: gaz türbinlerinde kullanılan ateşe dayanıklı alaşımlarda (Hastelloy) %4 ile %30; manyetik geçirgenliği yüksek olan ferronikelerde %5 e kadar ve kalıcı mıknatıs yapımında kullanılan alaşımlarda %20 ye kadar. Molibden ayrıca, bisülfür halinde, $400\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lere kadar katı yağlayıcı madde olarak ya da greslerde, yağlarda katkı maddesi olarak kullanılır. Ayrıca dental implant materyalleri içinde Co-Cr-Mo

alaşımları olarak kullanılır. Co-Cr-Mo alaşımlarındaki molibden dayanıklılık ve korozyon rezistansı sağlar [13, 14].

3. FERROALAŞIMLAR

3.1 Ferroalaşımların Genel Özellikleri

Ferroalaşımlar, demir ve bir veya daha fazla demir-dışı metallerin oluşturduğu alaşımlardır. Ferroalaşımlar; krom, silisyum, mangan, vanadyum, molibden gibi alaşım elementlerinin güvenli ve ekonomik bir şekilde metalurjik proseslere katılmasını sağlamaktadır, bu sayede alaşım yapılan metale korozyon dayanımı, sertlik veya aşınma direncinin artması gibi son derece önemli özellikler sağlamaktadır [15, 16].

Ticari olarak üretilen bazı ferroalaşımların bileşimleri Çizelge 3.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1 : Ferroalaşımlar ve bileşimleri [15].

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

Ferro-alaşımlar genellikle iki grup halinde sınıflandırılır:

- Kitlesel ferroalaşımlar (ferrokrom, ferrosilis, ferromangan and ferrosiliko-mangan), elektrik ark fırınlarında büyük miktarlarda üretilenler
- Özel ferroalaşımlar (ferrotitanyum, ferrovanadyum, ferrotungsten, ferroniyobyum, ferromolibden, ferrobor) düşük miktarlarda üretilen ve önemi giderek artan alaşımlar[15].

Ferroalaşım üretiminde lider ülkeler sırasıyla; Çin, Güney Afrika, Ukrayna, Rusya ve Kazakistan. Bu ülkeler dünya ferro-alaşım üretiminin %70'ine sahiptir [12].

Ferroalaşım endüstrisi, demir ve çelik endüstrisi ile yakınlık göstermektedir. Büyük miktarlarda üretimi yapılan kitlesel ferroalaşımların 2005 yılı üretimi 24,4 milyon tondur [12].

3.2 Ferroalaşımların Üretim Yöntemleri

Kullanılan hammaddenin türüne göre, ferroalaşım üretimi birincil veya ikincil üretim olarak tanımlanır.

- Birincil Üretim

Oksitli metal cevheri + demir cevheri/hurdası + redükleyici $\rightarrow$ ferroalaşım + redükleyici metalin oksidi + curuf

- İkincil Üretim

Metal hurdası + demir hurdası $\rightarrow$ ferroalaşım

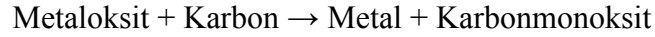
Ferroalaşımların birincil üretimi oksitli cevherlerin veya konsantrelerin karbotermik veya metalotermik redüksiyonu ile gerçekleşmektedir [16].

En çok kullanılan birincil üretim yöntemi ise karbotermik redüksiyondur. Bu yöntem ile kitlesel ferroalaşımlar (ferrosilisyum, ferromangan, ferrokrom, ferronikel ve ferrotungsten gibi) üretilmektedir [15, 16].

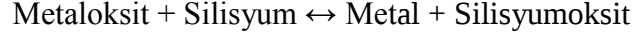
Özel ferroalaşımların (ferromolibden, ferrobor, ferrotitanyum ve ferrovanadyum) üretim yöntemi olarak ise metalotermik redüksiyon kullanılmaktadır. Bu yöntemde redükleyici olarak çoğunlukla silisyum veya alüminyum kullanılmaktadır [15].

Gerçekleşen karbotermik ve metalotermik redüksiyon reaksiyonları şu şekildedir:

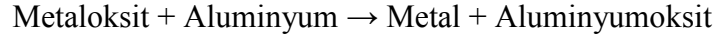
- Karbotermik redüksiyon:



- Silikotermik redüksiyon:



- Aluminatermik redüksiyon:



3.3 Ferroalaşım Fiyatları

2007 yılında dünya genelinde satılan ferroalaşımların ortalama fiyatları Çizelge 3.2’de gösterilmektedir. Kitlesel olarak üretilen ferroalaşımların fiyatları özel ferroalaşım fiyatlarından çok daha ucuzdur. Bunun nedeni ise kitlesel ferroalaşımların milyon ton üzerinde üretilmesi ve bu ferroalaşımların üretim yöntemlerinin karbotermik redüksiyon olmasından kaynaklanmaktadır [9-12].

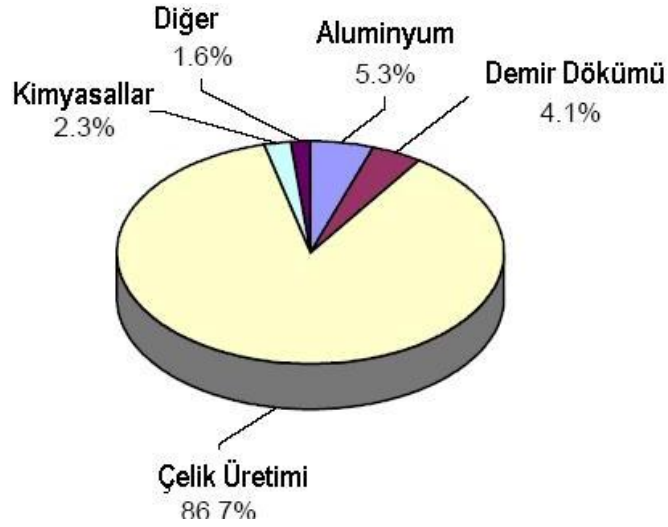
Çizelge 3.2 : 2007 yılı ortalama ferroalaşım fiyatları [12].

Ferroalaşım	Fiyat (\$/ton)
Ferrokrom (%52 Cr, %6–8 C)	3090
Ferrosilisyum (%75 Si)	1882
Ferromolibden (%65–70 Mo)	45000
Ferromangan (%78 Mn)	1428
Ferrotitanyum (%70 Ti)	7500
Ferrovandiyum (%78–82 V)	34000

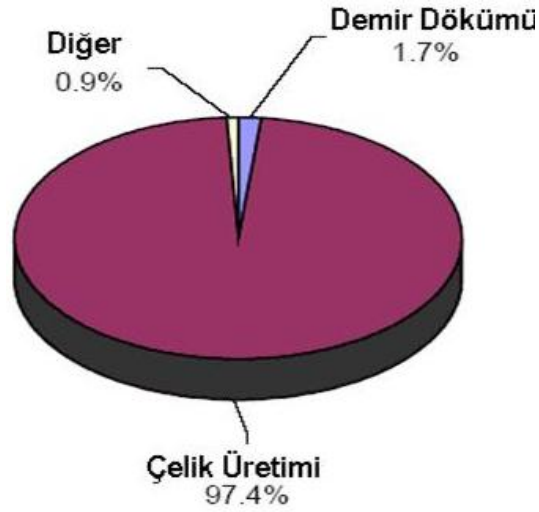
3.4 Ferroalaşımların Kullanım Alanları

Kitlesel üretilen ferroalaşımlar özellikle çelik yapımı ve demir-çelik dökümhanelerinde kullanılmaktadır. Özel ferroalaşımların kullanımı daha da çeşitlilik göstermektedir ve özellikle son yıllarda aluminyum ve kimya endüstrisinde kullanılmasından dolayı çelik yapımında kullanılma oranı oldukça azalmıştır [17].

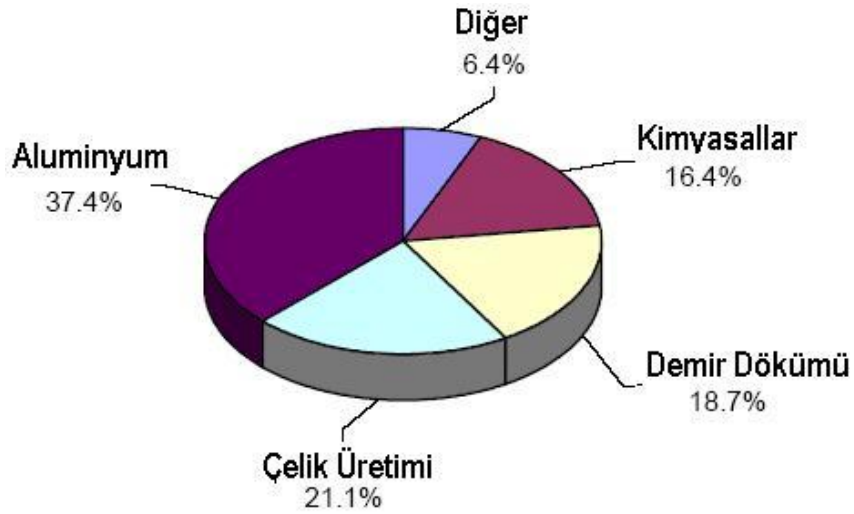
Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3’te ferroalaşımların kullanım alanları görülmektedir.



Şekil 3.1 : 2001 yılı ferroalaşımların kullanım alanları [17]



Şekil 3.2 : 2001 yılı kitlesel ferroalaşımların kullanım alanları [17]



Şekil 3.3 : 2001 yılı özel ferroalaşımların kullanım alanları [17]

4. FERROMOLİBDEN

4.1 Ferromolibden Alaşımının Özellikleri

Molibden, çeliğin mekaniksel ve fiziksel özelliklerini arttıran bir alaşım ilavesidir. Molibden ilavesi çelik mikro yapısında üniform dağılım sağlar, sertleştirilebilme kabiliyetini artırır ve tavlama sonrası oluşan gevrekliği önler. Molibden genellikle; yüksek hız çelikleri, paslanmaz çelikler ile ısı ve asitlere karşı dayanım gerektiren çeliklerin üretiminde kullanılır. Demir-çelik sektöründe Mo alaşımlandırılması, ergimiş metale teknik kalite MoO_3 olarak ya da ferromolibden alaşımı ilavesi sayesinde gerçekleşmektedir [4].

Çizelge 4.1’de uluslar arası ferromolibden alaşımının standartları gösterilmektedir.

Çizelge 4.1 : Uluslararası ferromolibden standartları [4].

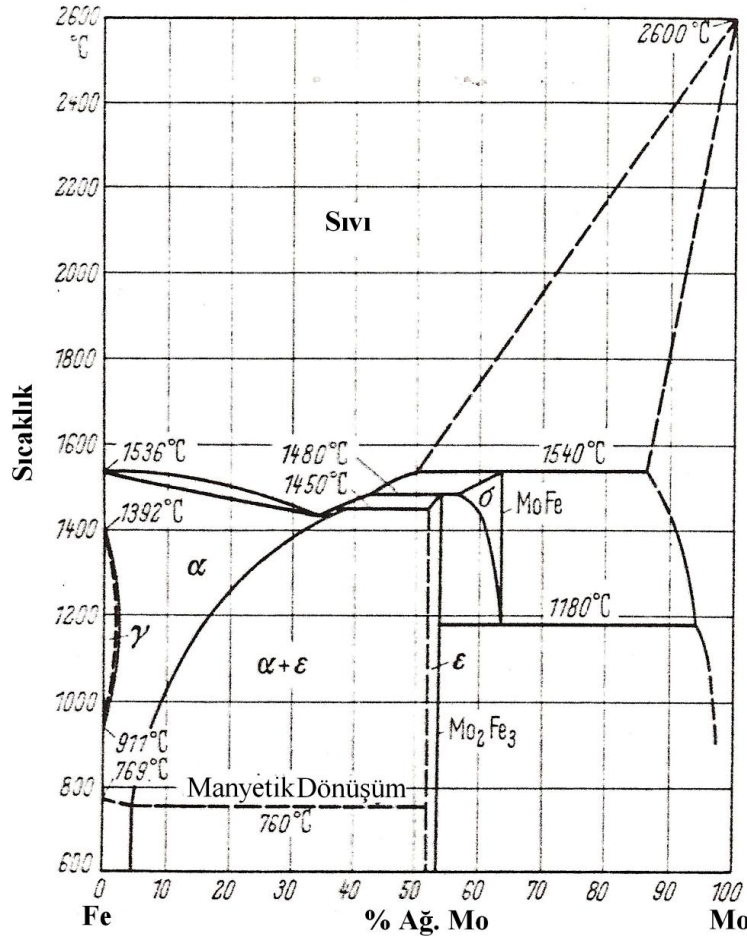
Standart	Sembol	Kimyasal Bileşim %							
		Mo	Si (max)	C (max)	S (max)	P (max)	Cu (max)	Pb (max)	Sn (max)
ASTM 132-75	Ferromolibden	60,0 min	1	0,1	0,15	0,05	1	0,01	0,01
DIN 17561	FeMo 70 (0,4270)	60-75	1	0,1	0,1	0,1	0,5		
	FeMo 62 (0,4262)	58-65	2	0,5	0,1	0,1	1		
ISO 5452	FeMo 60	55-65	1	0,1	0,1	0,05	0,5		
	FeMo 60 Cu 1	55-65	1,5	0,1	0,1	0,05	1		
	FeMo 60 Cu 1.5	55-65	2	0,5	0,15	0,05	1,5		
	FeMo 70	65-75	1,5	0,1	0,1	0,05	0,5		
	FeMo 70 Cu 1	65-75	2	0,1	0,1	0,05	1		
	FeMo 70 Cu 1.5	65-75	2,5	0,1	0,2	0,1	1,5		
JIS G 2307 1978	FMoH (yüksek karbon)	55-65	3	6	0,2	0,1	0,5		
	FMoL (düşük karbon)	60-70	2	0,1	0,1	0,06	0,5		

Çizelge 4.2’de ise TSE 5138 ISO 5452 Ferromolibden – Özellikler ve Teslim Şartları standardında tanımlanan ferromolibden alaşımının bileşimleri verilmektedir.

Çizelge 4.2 : Türk standartlarına göre ferromolibden kimyasal bileşimleri [18].

Sembol	Kimyasal Bileşim %					
	Mo	Si (max)	C (max)	P (max)	S (max)	Cu (max)
FeMo60	55–65	1	0,1	0,05	0,1	0,5
FeMo60Cu1	55–65	1,5	0,1	0,05	0,1	0,1
FeMo60Cu1,5	55–65	2	0,5	0,05	0,15	1,5
FeMo70	65–75	1,5	0,1	0,05	0,1	0,5
FeMoCu1	65–75	2	0,1	0,05	0,1	1
FeMoCu1,5	65–75	2,5	0,1	0,1	0,2	1,5

Saf molibden metale kıyasla, ferromolibden ilavesi sayesinde molibden ergimiş çelik içerisinde daha kolay çözünmektedir. Bunun yanı sıra ferromolibdenin üretimi molibden metalinin üretiminden çok daha ucuz ve kolay bir şekilde yapılmaktadır. Ferromolibden alaşımlarının Mo içeriği ağırlıkça %55–75 arasında değişmektedir. Çözünme karakteristiği göz önünde bulundurulduğunda %75 Mo içeren ferromolibden alaşımı her ne kadar sıvı çelik içerisinde çözünürlüğe sahip olsa da %65 Mo içeren ferromolibden alaşımları endüstriyel uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir. Şekil 4.1’de Fe-Mo ikili denge diyagramı gösterilmektedir [4].



Şekil 4.1 : Fe-Mo denge diyagramı [19]

4.2 Ferromolibden Alaşımı Üretim Yöntemleri

Ferromolibden üretiminde kullanılan temel hammadde teknik kalitedeki MoO_3 tozu olmasıyla birlikte molibden içeren diğer bileşikler de (amonyum dimolibdat, sodium molibdat veya molibden metali) üretimde kullanılmaktadırlar. Teknik kalite molibden trioksit, molibdenit konsantresinin kavrulması sonucu oluşur. Dünyada üretilen, kavrulmuş molibdenit konsantresinin %30 – 40’lık kesimi ferromolibden üretiminde kullanılmaktadır [17].

Ferromolibden, molibden trioksitin karbotermik veya metalotermik redüksiyonu ile üretilmektedir. Ergitme işleminde kullanılan ekipmanlar ve üretim maliyetlerinin artması gibi nedenlerden dolayı, ferromolibdenin metalotermik üretimi karbotermik üretiminden daha önemli bir hale gelmiştir [17, 20].

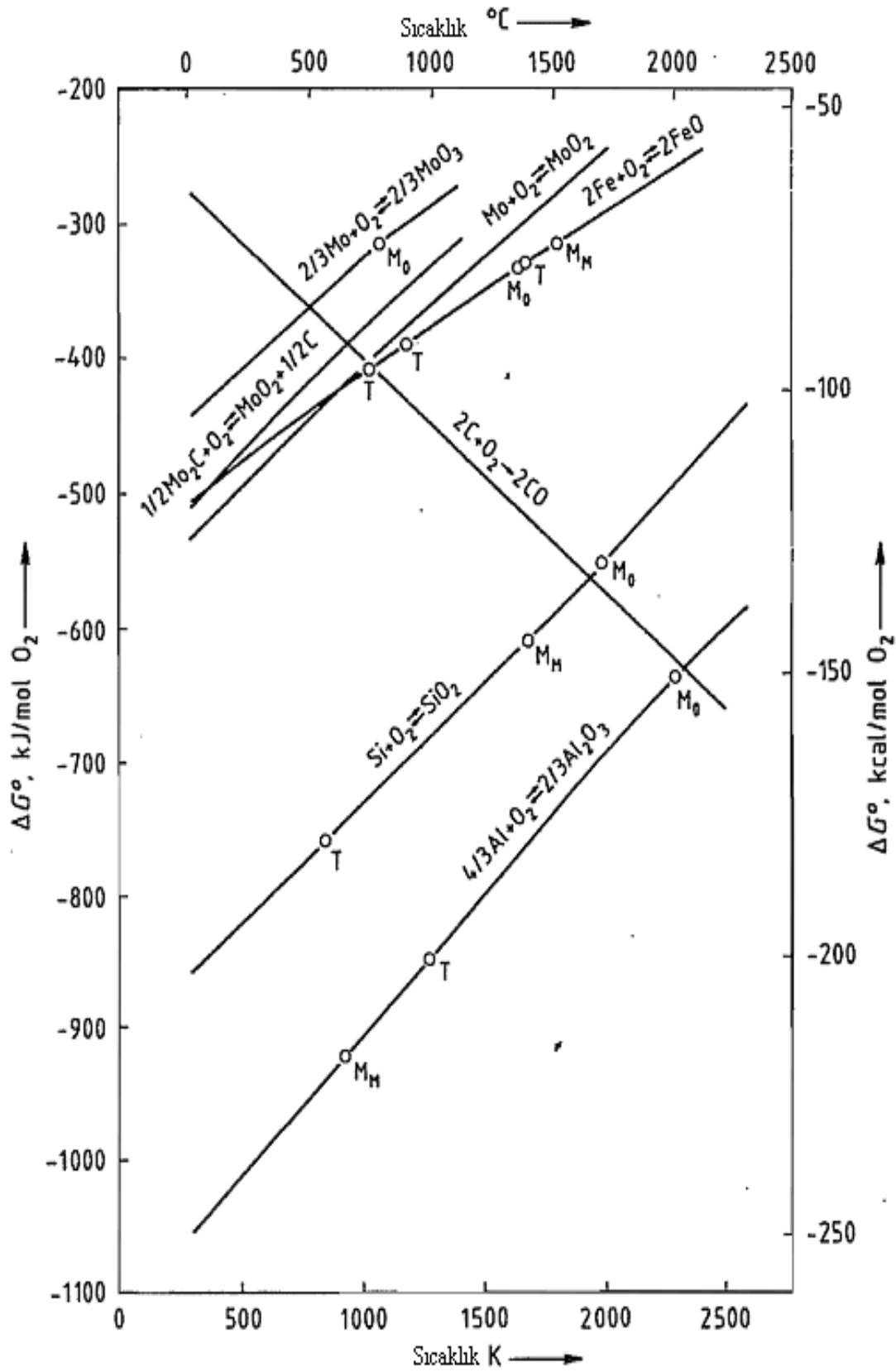
4.2.1 Karbotermik redüksiyon

MoO_3 ’in karbotermik redüksiyonu sonucunda oluşan reaksiyonlar şu şekildedir:

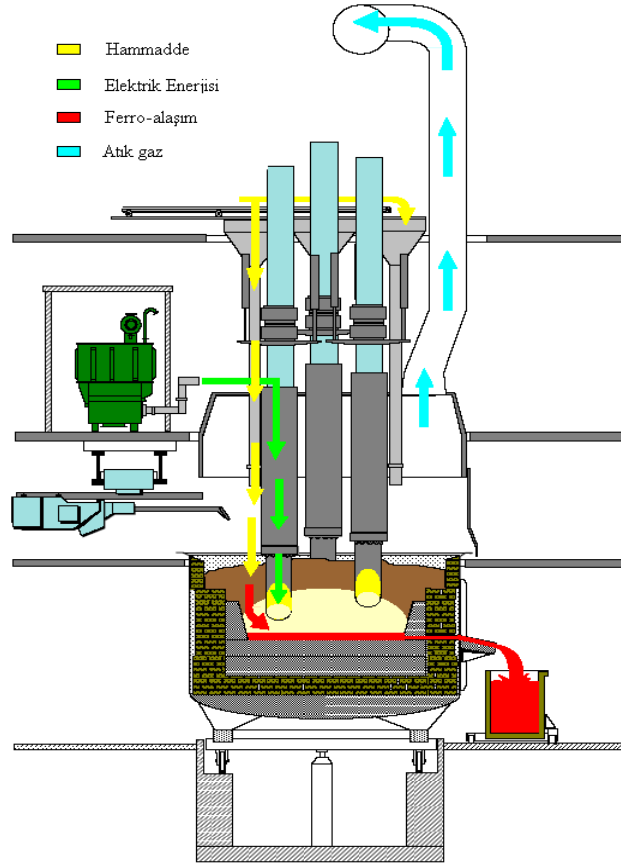


MoO_3 ’in karbotermik redüksiyonu düşük sıcaklıklarda başlamaktadır. Karbotermik redüksiyon sırasında, düşük sıcaklıklarda (600°C) çalışılması durumunda molibdenden daha kararlı olan Mo_2C yapısı oluşmaktadır. Ancak $1700\text{-}2000^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda çalışılması durumunda Mo_2C yapısından molibden metaline geçiş sağlanmaktadır. Şekil 4.2’de oksit ve karbür oluşumları sırasındaki Gibbs Serbest Enerji değişimi grafiği görülmektedir [3,4].

Ferromolibden alaşımlarının karbotermik redüksiyonu, tek veya üç fazlı (elektrotlu) elektrik ark fırınlarında (Şekil 4.3) gerçekleşmektedir. Tek fazlı elektrik ark fırını sistemlerinde, fırın içinde oluşan yüksek enerji yoğunluğu önemli bir avantaj sağlamaktadır. Tek fazlı sistemlerde $300\text{-}500 \text{ kW}$ güç kullanılırken üç fazlı sistemlerde bu güç değeri $1500\text{-}2000 \text{ kW}$ değerine ulaşmaktadır [4, 17].



Şekil 4.2 : Oksit ve karbür oluşumları [4]



Şekil 4.3 : Ark fırını [17]

Karbotermik redüksiyon sırasında teknik kalite MoO_3 , demir cevheri ya da hurdası, redükleyici olarak metalurjik kok ile kireç ve CaF_2 gibi curuflaştırıcılar hammadde olarak kullanılmaktadır. MoO_3 'ün düşük sıcaklıklarda gaz fazına geçerek kayıplara neden olmasından ötürü hammaddeler peletlenerek sisteme şarj edilmektedir. Prosesin ilk aşaması bir önceki işlemde kalan, MoO_2 ve FeO içeren curufun yeniden ergitilmesidir. Daha sonra molibden trioksit pelet halinde prosese eklenmektedir. Metal ve curuf ayrımının daha kolay gerçekleşmesi için sisteme curuflaştırıcılar ilave edilmektedir. Redüksiyon işlemi sonunda, curuf fırından çekilir ve metal hala sıcakken fırından alınarak su verme işlemi ile soğutulur. Molibdence zengin olan curuf bir sonraki redüksiyon işlemi için tekrar ergitilerek kullanılmaktadır [4].

4.2.2 Metalotermik redüksiyon

Ferromolibden alaşımı üretiminde en fazla kullanılan yöntem metalotermik redükleyici ergitme işlemidir. Bu yöntemin tek kademede gerçekleşmesi ve ergitme sonunda düşük molibden içeren curufların oluşması gibi sağladığı avantajları bulunmaktadır. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, alüminyum oksit ve silisyum oksitin

Gibbs serbest enerjilerinin molibden oksitinkinden çok daha fazla olması, %100 molibden kazanımı için uygun bir koşul sağlamaktadır [4].

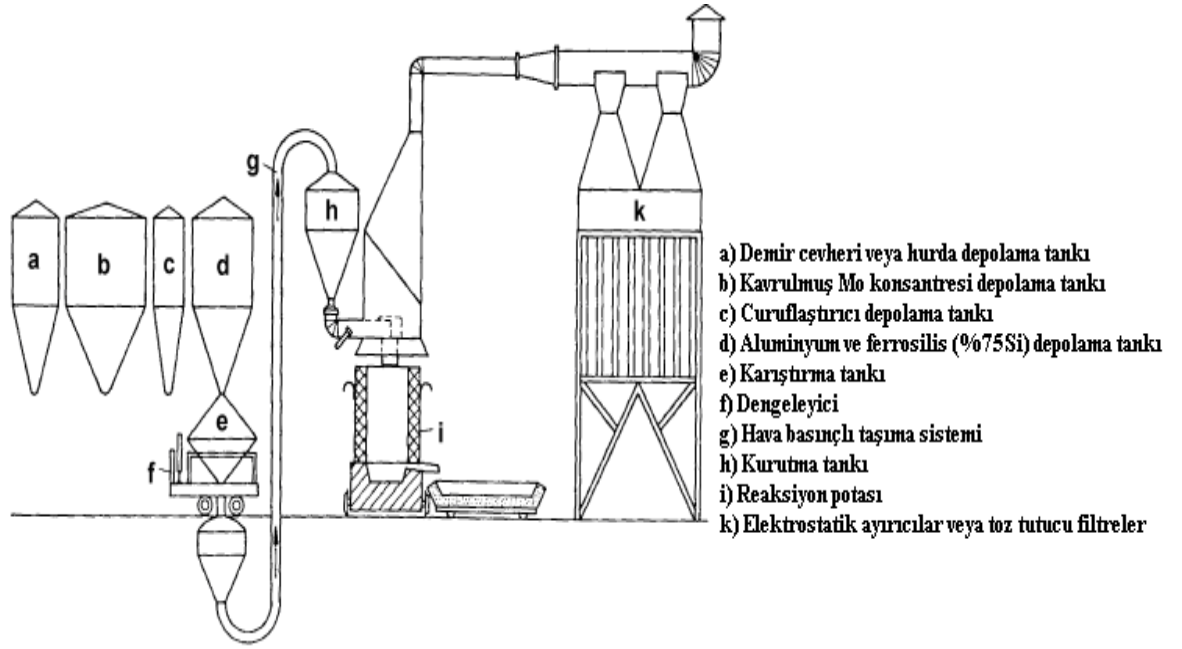
Aluminotermik veya silikotermik reaksiyonda, reaksiyon entalpisi açığa çıkan ısı belirlenerek işlem esnasında metal ve curufun ergitilmesi ve yoğunluk farkları yardımıyla birbirlerinden iyice ayrılmaları için yeterli sıcaklığın oluşup oluşmadığının belirlenmesinde kullanılan önemli bir göstergedir. Bu değer 2250 ile 4500 J/g arasında ise metalotermik reaksiyon kontrollü ve kendiliğinden devam eden bir seyir göstermektedir. Aşağıdaki eşitliklerde MoO_3 'ün aluminotermik ve silikotermik reaksiyonları sonucunda açığa çıkan enerjiler verilmektedir [4].



Aluminyumun Gibbs serbest enerjisinin silisyumdan daha yüksek olması nedeni ile daha güvenli bir üretim için endüstriyel uygulamalarda silisyum metali redükleyici olarak kullanılmaktadır. Buna rağmen, istenen ısı dengesine ulaşılabilmesi için bir miktar aluminyum ilavesinin yapılması gerekmektedir. Silisyumun tercih edilmesinin bir başka sebebi ise 1 ton molibden metali üretimi için 0,439 kg silisyum gerekir iken 0,562 kg aluminyum metaline ihtiyaç duyulmasıdır [4].

Metalotermik yöntem ile ferromolibden alaşımı üretimi işleminde 2 farklı pota dizaynı kullanılmaktadır. Bunlardan ilkinde refrakter bağlı çelik silindir pota uzun kum dolu bir çukur içerisine yerleştirilmektedir. Diğerinde ise refrakter bağlı pota kendi girebileceği boyutlardaki yüzeydeki bir odaya yerleştirilmektedir. Üstten ateşleme ile reaksiyon tetiklenmektedir. Hammadde şarj karışımı ya tek seferde ya da tetikleme ardından 2 kademeli olarak sisteme dahil edilmektedir. Proses esnasında oluşan toz ve dumanların, %97–99 arasında molibden verime ulaşabilmek için toplanıp, temizlenip geri besleme üniteleri ile prosese tekrar katılmaları gerekmektedir. Şekil 4.4'te endüstriyel olarak kullanılan sistemin şematik görünümü verilmektedir [4].

Ergitme işlemi sonunda 2,5-3 ton civarında bir alaşım bloğu elde edilmektedir. Bu blok soğutulduktan sonra kırılarak parçalanır, entegre öğütücüler ve elekler kullanılarak boyutlandırılır [4].



Şekil 4.4 : Endüstriyel metalotermik proses [4]

5. KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), diğer adı yanma sentezi, ileri seramikleri ve intermetalik malzemelerin üretiminde kullanılan basit bir yöntemdir. Yöntemin işleyişi, tetikleme ile aşırı ekzotermik reaksiyonun kendiliğinden başlaması ve bir dalga şeklinde reaksiyon karışımı üzerinde kendiliğinden ilerlemesi şeklinde olmaktadır. Bu olayların olabilmesi için reaksiyonun kısmen yüksek aktivasyon enerjisi olmalı ve aşırı yüksek ısı üretilmelidir. SHS yönteminde kullanılan hammaddeler toz karışımları, ince filmler, sıvılar ve gazlar olmakla birlikte en yaygın olarak kullanılan ince taneli toz karışımları ile toz-gaz sistemleri olmaktadır. SHS reaksiyonu açık atmosferde yapılabildiği gibi vakum altında, koruyucu veya reaktif gaz atmosferi altında da gerçekleştirilmektedir [21].

Yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girebilen elementler, bileşikler ve bunların karışımları SHS reaktanları olarak kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra reaksiyona girmeyen bileşikler de SHS uygulamalarında kullanılmaktadır. En çok kullanılan reaktanlar H_2 , B, Al, C, N_2 , O_2 , Mg, Ti, Nb, Mo, Si, Ni, Fe, B_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 ve NiO'tir. SHS reaksiyonları ekzotermik olmalı ve reaksiyon sonrası oluşan ürünler kullanılabilir olmalıdır. Bununla birlikte prosesin ekonomik açıdan uygulanabilirliği de olmalıdır [21].

5.1 Yöntem ve Karakterizasyon

SHS prosesi yanma sentezi olarak da bilinmektedir ve yanma (tutuşma) farklı sistemlerde gerçekleşebilmektedir. Bunlarda ilki toz karışımları üzerine hiçbir gaz fazının geçirilmediği gaz içermeyen tutuşma (gasless combustion), diğeri ise reaktif gaz kullanılan katı-gaz sistemlerinde gerçekleşen filtrasyon kontrollü tutuşmadır (infiltration assisted combustion). Ayrıca yeni bir yöntem olarak çok bileşenli sistemlerde kullanılmaya başlanan çok fazlı tutuşma da (multiphase combustion) çalışılmaktadır [22].

SHS reaksiyonu genellikle karışımın yüzeyine uygulanan ısı akışı (direnç teli, elektrik, lazer gibi) ile tetiklenerek (initiation) başlatılmaktadır. Tetiklemenin

ardından reaksiyon kendiliğinden ilerlemektedir. Isınma süresi, tutuşma süresine göre çok daha kısa olmaktadır. Düşük ısı üretilen reaksiyonlar gibi bazı durumlarda reaksiyon fırın gibi dışarıdan bir ısı uygulanarak tetiklenmekte ve termal bir patlama (thermal explosion) söz konusu olmaktadır [22].

Kendiliğinden sürekli ilerlemenin en basit ve de en önemli koşulu, bir dalga şeklinde ilerleyen ısı akışının sabit veya hemen hemen aynı hızda ilerlemesidir. Sabitliğin bozulması sistemde düzlemsel yörüngede gerçekleşen otomatik salınımların olmasına, spiral yörünge üzerinde ilerleyen bir veya birden çok noktada lokal gerçekleşen reaksiyonlara veya karmakarışık yönlerde oluşan çok fazla sıcak bölgelere neden olmaktadır. Çok büyük değerlerde gerçekleşen ısı kayıplarında (küçük yarıçapa sahip numuneler ve düşük adyabatik sıcaklık) bir dalga şeklinde gerçekleşmesi gereken ilerlemenin karışım boyunca sürmemesine neden olmaktadır [23].

Isı oluşumunun yanı sıra SHS prosesi sırasında oluşan kimyasal reaksiyon birçok fizikokimyasal prosesin oluşmasına neden olmaktadır. Isı dalgası birçok bölgenin oluşmasına ve genişlemesine neden olmaktadır. Bunlar; ısınma bölgesi, reaksiyon bölgesi, yanma sonrası bölge, ikincil işlem (soğuma ve reaksiyon ürünlerinin yapısının oluşması) bölgesidir. Isı dalgası ise kimyasal reaksiyonun ilerleme bölgesidir. Isı dalgasının ön yüzeyinin ısınma bölgesi ile reaksiyon bölgesini ayırdığı kabul edilmektedir. Isı dalgasının ilerlemesi SHS prosesinin ilk bölümünü oluştururken, ikincil fizikokimyasal dönüşümler ise SHS prosesinin ikinci bölümünü oluşturmaktadır [21].

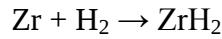
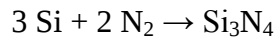
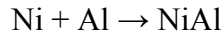
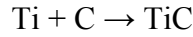
SHS prosesinin karakteristik özellikleri aşağıdaki parametreler ele alınarak tespit edilmektedir:

1. Sönme noktası (şiddetli tetiklemede dahi tutuşmanın olmaması)
2. Denge noktası (sabit veya sabit olmayan ilerleme)
3. Yanmanın ilerleme hızı
4. En yüksek tutuşma sıcaklığı
5. Tutuşma sırasındaki ısınma hızı
6. Sabit hızla ilerlemeyen proseslerdeki titreşim frekansı
7. Dönüşüm değerleri

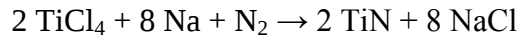
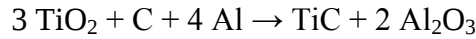
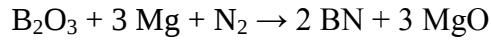
8. Faz veya yapı oluşum değerleri

SHS prosesinde başlangıç reaktanları önemli değildir. Çok daha önemli olan reaksiyon sırasında açığa çıkan ısı ile ısı yayılımı / iletimi yöntemi veya faz/yapı dönüşümünün kinetiği gibi parametreler arasındaki ilişkidir. Bu nedenle SHS kimyası çok yönlüdür. En önemli reaksiyonlar aşağıda verilmektedir [23]:

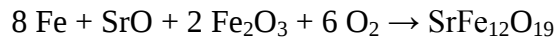
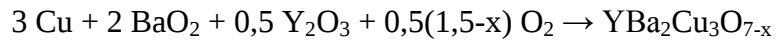
1. Elementel sentez:



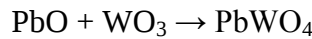
2. Redoks reaksiyonları:



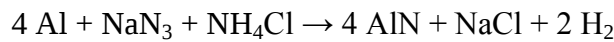
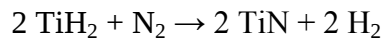
3. Kompleks oksitler ile metal oksit sentezi:



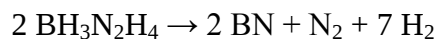
4. Bileşiklerin sentezi:



5. Elementler ile bileşiklerin yer değiştirme reaksiyonları:



6. Termal bozunma:



5.2 SHS Ürünleri

Katı haldeki SHS toz, yığın partikülleri, köpük, topak, ingot, film, whisker, fiber ve kristal formunda olabilmektedir. Yığının ağırlığı şarj miktarına ve prosesin türüne bağlıdır. Hammadde karışımının homojen olarak karıştırılmasına bağlı olarak SHS ürünlerinin makro yapısı eş dağılım göstermektedir. Katı-gaz sistemlerinde ürün bileşiminde yarı çap boyunca değişiklik göstermesi beklenmektedir. Birden çok katmana sahip malzeme ve kademeli olarak derecelendirilen malzeme üretimi gibi bazı durumlarda ise ürün yapısının bilerek eş dağılıma sahip olması istenir [22, 23].

SHS ürününün kimyasal ve faz bileşimleri hammadde karışımına, gerçekleşen dönüşümün büyüklüğüne ve soğutma durumuna bağlı olmaktadır. Sonuç SHS ürünün safiyeti sadece başlangıç malzemelerin safiyetine bağlı olmamakla birlikte reaksiyon süresince kendiliğinden gerçekleşen safsızlaşma değerine de bağlıdır. Optimum koşullarda elde edilen SHS ürünlerinin düşük miktarlarda reaksiyona girmeyen malzeme ve kirlilik içermesi beklenir [22, 23].

SHS ürünleri genelde 1 – 5mm tane boyutuna sahip polikristalin yapılardan oluşmaktadır. SHS reaksiyonu ile ayrıca nano boyutlu ürünler, amorf veya kaba taneli ürünler de üretilebilmektedir. SHS ürünlerinin tane boyutu, soğutma hızı ile kristalleşme ve yeniden kristalleşme kinetiğine bağlıdır. Ürünlerin porozitesi de kompakt malzeme ile köpük yapı arasında değişebilmektedir [22, 23].

SHS üretim yöntemi aşağıda listelenen malzemelerin üretimi için kullanılabilmektedir [22, 23].

1. Oksijen içermeyen refrakter bileşikler, oksitli bileşikler, intermetalikler, fosfurlu ve hidrurlu bileşikler
2. Redüklenen elementler (B, Ti, Mo)
3. İnorganik kompozitler (seramikler, mineralo-seramikler, kompozit malzemeler)
4. Organik bileşikler
5. Polimerler

5.3 SHS Yönteminin Esasları

SHS yöntemi bilim yoğun bir prosestir. Yöntemin anlaşılabilirliği için termodinamik, kimyasal kinetik, genel ve yapısal makro-kinetik, malzeme bilimi ve bu konulara ortak bilimlerle ilgili bilgiye ihtiyaç duyulmaktadır [21, 24].

SHS reaksiyonlarında termokimyasal hesaplamalar hem adyabatik tutuşma sıcaklığın tayini için hem de yanma sıcaklığı ve ürün bileşiminin tayinini bulmak için kullanılmaktadır. Değerler tutuşma ve elektrotermal patlamanın termogramlarının yanı sıra tutuşma sıcaklığındaki yanma hızına bağlı olarak da ölçülebilmektedir. Metaller ile gazların reaksiyona girdiği durumlarda benzer veriler elektrotermografik ölçümlerden elde edilmektedir [21, 24].

Klasik malzeme bilimi metotları SHS ürünleri karakterizasyonu için kullanılmaktadır. SHS ürünlerinin dengesi üzerine soğutma etkisi araştırılmıştır.

5.4 SHS Üretim Metotları

SHS üretim yöntemi, hammadde-sentez-ürün üretim yönteminde yer almaktadır. SHS reaksiyonları fırın yerine reaktörlerde gerçekleştirilmektedir. Altı adet teknolojik SHS üretim yöntemi bulunmaktadır [21]:

1. Kimyasal sentez; süngerimsi yapıların oluşup toz haline öğütülmesi
2. SHS sinterleme; hazırlanan peletlerin sinterlenmesi
3. Yük uygulanarak kompakt SHS yöntemi; dışarıdan yük uygulanarak sıcak SHS ürünlerin sıkıştırılması
4. SHS metalurjisi; yüksek enerjili reaksiyonlar ile ergimiş ürünlerin üretilmesi
5. SHS kaynak; iki numuneyi birleştirmek için arasındaki bölgede SHS reaksiyonunun uygulanması
6. Gaz içeren kütle-taşıyım ajanı ile SHS; hammadde karışım içerisine yerleştirilmiş numunenin yüzeyinde ince film oluşturulan reaksiyon

5.5 Uygulama Alanları

SHS ürünleri makine mühendisliği uygulamaları, metalürji uygulamaları, kimya sanayi, elektrik ve elektronik mühendisliği uygulamaları, uzay endüstrisi ve yapı

endüstrisi gibi alanlarda kullanılmaktadır. SHS yöntemi ile üretilen ürünlerden bazıları medikal uygulamalarda da (implant, cerrahi operasyon malzemeleri) kullanılmaktadır [22, 23].

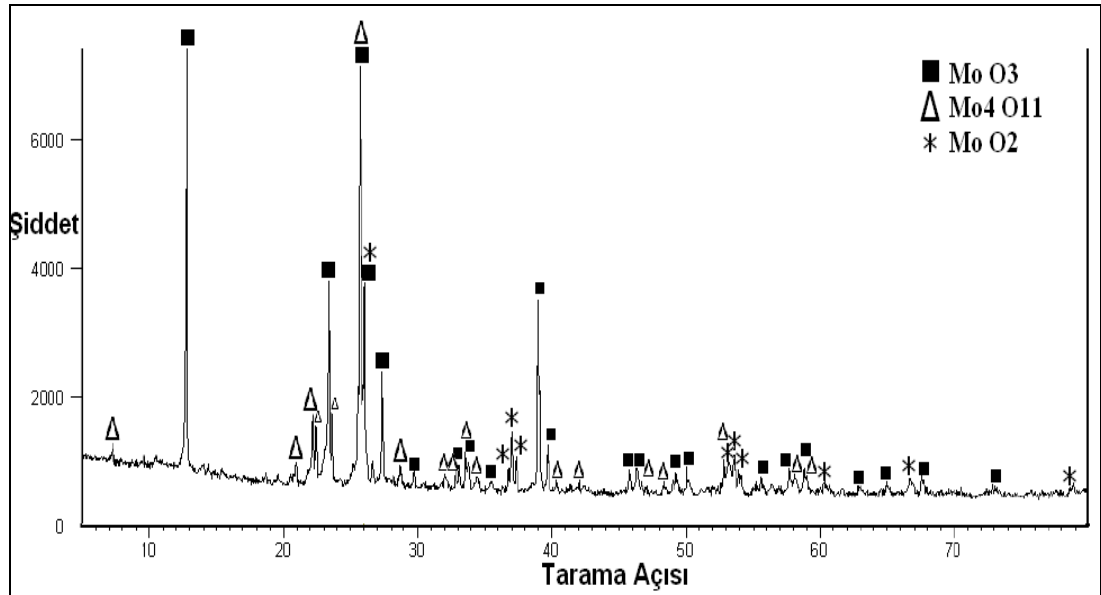
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler

Ferromolibden üretmek amacıyla metalotermik redükleyici ergitme yönteminin kullanıldığı bu çalışmada hammaddeler teknik kalite molibden trioksit tozu, granüle hematit, çelik talaşı, curuflaştırıcı olarak CaO ve CaF₂ tozları ve redükleyici olarak alüminyum ve ferrosilisyum tozlarıdır.

Kullanılan teknik kalite molibden trioksit tozu 45 µm tane boyutu altında % 98 safiyete sahip olup bileşimi Çizelge 6.1’de X-ışını analizi Şekil 6.1’de verilmiştir. Kullanılan granül hematit ağırlıkça %96,5 Fe₂O₃ ve %2,6 SiO₂ içermektedir. Düşük alaşımlı çelik hurdası %3’ den az Si ve Mn içermektedir. Kullanılan alüminyum tozu %96 safiyete sahip olup %1,4 Fe, %1,2 Mg, %0,4 Si, %0,4 Cu ve %0,4 Zn içermektedir.

Redükleyici olarak kullanılan ferrosilisyum tozu ağırlıkça %75 Si içermekte ve maksimum %1 Al ihtiva etmektedir. Curuflaştırıcı olarak kullanılan CaO ve CaF₂ tozları %99,5 safiyete sahiptirler.



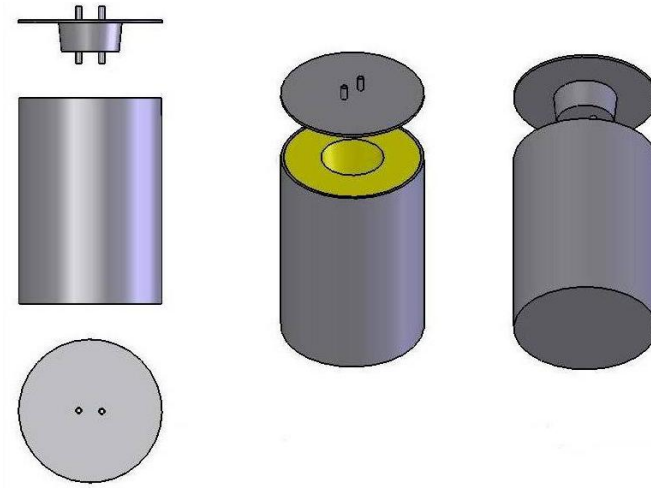
Şekil 6.1 : MoO₃ X-ışını analizi

Çizelge 6.1 : Kullanılan MoO₃'in bileşimi.

Bileşik	Ağ. %
MoO ₃	56,5
MoO ₂	18,6
Mo ₄ O ₁₁	22,9
SiO ₂	1,3
Fe ₂ O ₃	0,7

6.2 Yöntem

Deneyler öncesi hammaddeler 105 °C' de 30 dakika kurutulup tartımı alınmış ve 30 dakika süresince Turbula mikserde karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra hammadde harmanı çelik kasalı, Al₂O₃ astarlı önceden oksitlenmiş alevi ile ısıtılarak hazırlanan metalotermi potasına (Şekil 6.2) beslenmiş ve sıkıştırılmıştır. Sıkıştırılan harman üzerine tungsten direnç teli yerleştirilip üstüne öğütülmüş Al ve KClO₃ toz karışımı dökülüp, direnç teli ile güç kaynağı arasındaki elektrik bağlantısı bakır kablo ile yapıldıktan sonra potanın ağzı paslanmaz çelik kapak ile kapatılmıştır. Güç kaynağı ile reaksiyon tetiklenerek saniyeler içerisinde reaksiyon ve ergime gerçekleşmiştir.

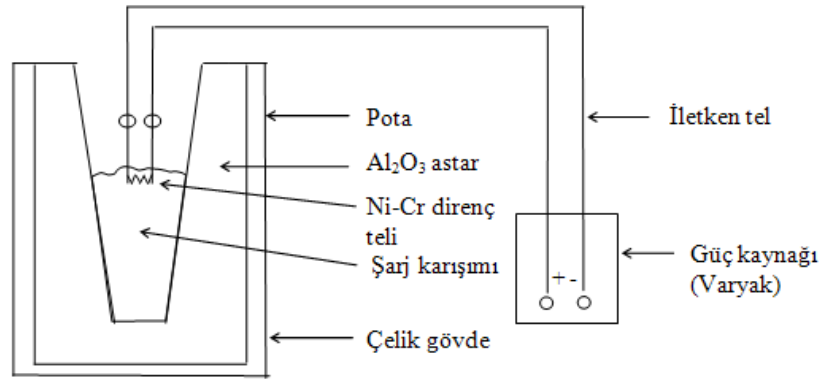


Şekil 6.2 : Kullanılan potanın şematik görünümü



Reaksiyon (6.1) ve (6.2) gereğince, 300 g MoO₃ sabit tutulmuş ve %70 Mo içeren ferromolibden üretmek için gerekli stokiometride karışımlar hazırlanmıştır.

Metalotermik ergitme işlemlerinin gerçekleştiği deney düzeneği şematik olarak Şekil 6.3'te verilmektedir.



Şekil 6.3 : Deney düzeneği

Curuflaştırıcı ilavesi, kullanılan alüminyum tozu ile orantılı olarak ilave edilmiştir. Çelik talaşı ilavesinin yapıldığı deneylerde gerekli stokiyometrinin sağlanabilmesi için Fe_2O_3 ve Fe_2O_3 'i redükleyecek alüminyum tozu miktarları azaltılmıştır. Redükleyici olarak ferrosilisyumun kullanıldığı deneylerde ise artan ferrosilisyum miktarı ile orantılı olarak Al ilavesi azaltılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalara ait veriler Çizelge A.1'de verilmiştir. Açık atmosferde gerçekleştirilen deneyler sonrasında reaksiyon potasının soğumasını takiben metal ve curuf kırılarak ayrılmış, tartım alınarak kimyasal analizler için numuneler hazırlanmıştır.

7. DENEY SONUÇLARI VE DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

Deneysel çalışmalarda kullanılan pota hacminin, curuflaştırıcı ilavelerinin, demir talaşı ilavesinin, stokiyometrik Al ilavesinin, redükleyici Al ve ferrosilisyum oranlarının elde edilen ürün üzerindeki etkileri ile molibden kazanım verimlerine yönelik araştırmalar yapılmıştır.

Çalışmalarda gerçekleşen reaksiyonların HSC Termodinamik Veri Tabanı Programı yardımı ile hesaplanan entalpi, spesifik ısı ve adyabatik sıcaklık değerleri Çizelge A.2’te verilmektedir.

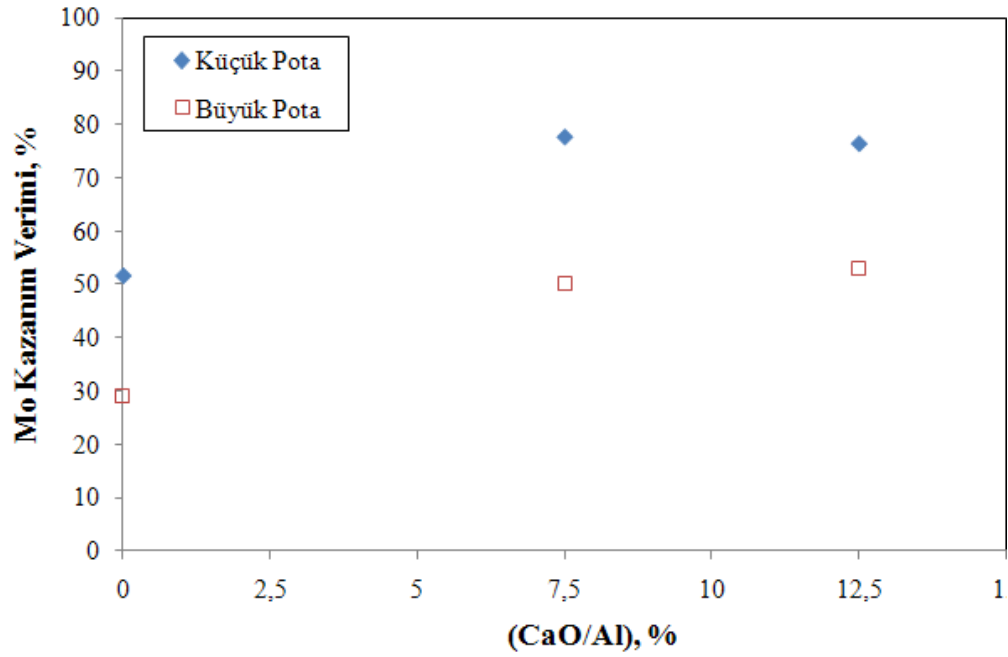
7.1 Pota Boyutunun Etkisi

İlk seri deneylerde, pota boyutlarının molibden kazanım verimi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Taban çapı 80 mm (K - 1785 cm³) ve 110 mm (B - 3080 cm³) olan iki ayrı potada deneyler yapılmış ve bunların sonucunda oluşan ürün miktarları ve bileşimleri Çizelge 7.1’de verilmektedir.

Çizelge 7.1 : Pota boyutunun etkisinin incelendiği çalışmaların sonuçları.

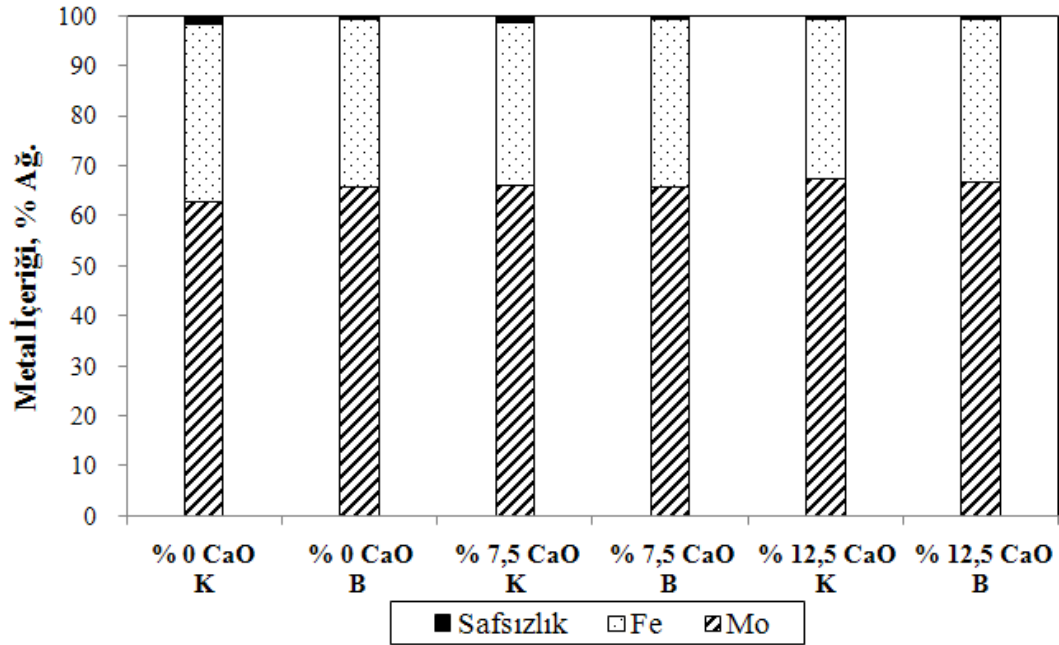
Deney No	Pota Boyutu	(CaO / Al), %	Ürün Metal (g)	%Mo	%Fe	Mo Verimi,%
1	K	0	155,40	62,66	35,67	51,52
5	K	7,5	223,00	65,82	32,82	77,66
7	K	12,5	215,10	67,13	31,99	76,41
2	B	0	83,20	65,76	33,33	28,95
6	B	7,5	144,50	65,66	33,61	50,19
4	B	12,5	149,70	66,70	32,40	52,83

Deneyler sonucunda hammadde karışımının temas yüzeyinin daha fazla olduğu, küçük hacimli potada elde edilen ürün metal ağırlıklarının büyük potadan elde edilen ürünlere kıyasla daha fazla olduğu ortaya çıkmıştır. Kullanılan alüminyum tozu ile oranlanarak farklı miktarlarda CaO ilaveleri yapılmıştır. Küçük hacimli potadan elde edilen metal miktarları, büyük potadan elde edilen ürün miktarlarından %25 e varan bir oranda fazla olmuştur. Şekil 7.1’de verilen grafik kullanılan pota boyutunun molibden kazanım verimine olan etkisini göstermektedir.



Şekil 7.1 : Kullanılan pota boyutlarının Mo kazanım verimi üzerine olan etkisi

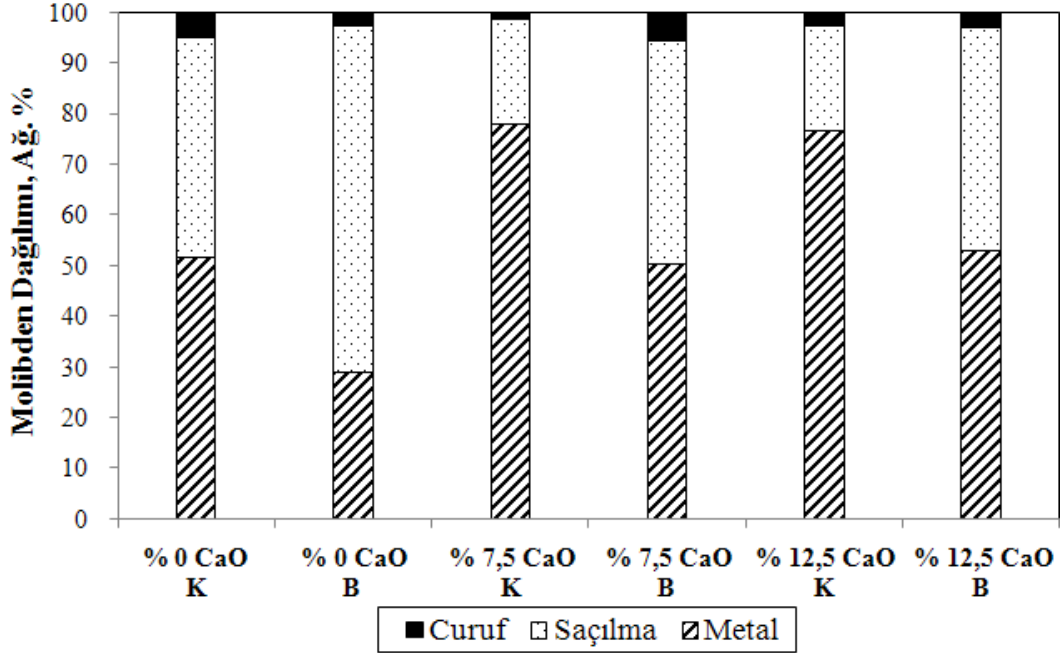
Artan CaO ilavesi ile Mo Kazanım verimleri her iki pota kullanıldığında da artmaktadır. Ürün alaşımındaki ağırlıkça %bileşim miktarları Şekil 7.2’de gösterilmektedir.



Şekil 7.2 : Alaşımdaki ağırlıkça yüzde metal içerikleri ve safsızlık miktarları

Yapılan deneyler sonucunda elde edilen alaşımlarda ağırlıkça %62-66 arasında molibden bulunmaktadır. Şekil 7.3’te kullanılan molibdenin dağılım grafiği görülmektedir. Küçük hacimli potada yapılan çalışmalar sonucunda, alaşıma geçen

molibden miktarının aynı koşullarda büyük hacimli potada yapılan çalışmalardan daha fazla olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni ise büyük hacimli potada ekzotermik reaksiyon sonucunda saçılmaların daha fazla olmasındandır.



Şekil 7.3 : Alaşıma geçen, curufa geçen ve kaybolan molibden miktarları

7.2 Curuflaştırıcı İlavelerinin Etkisi

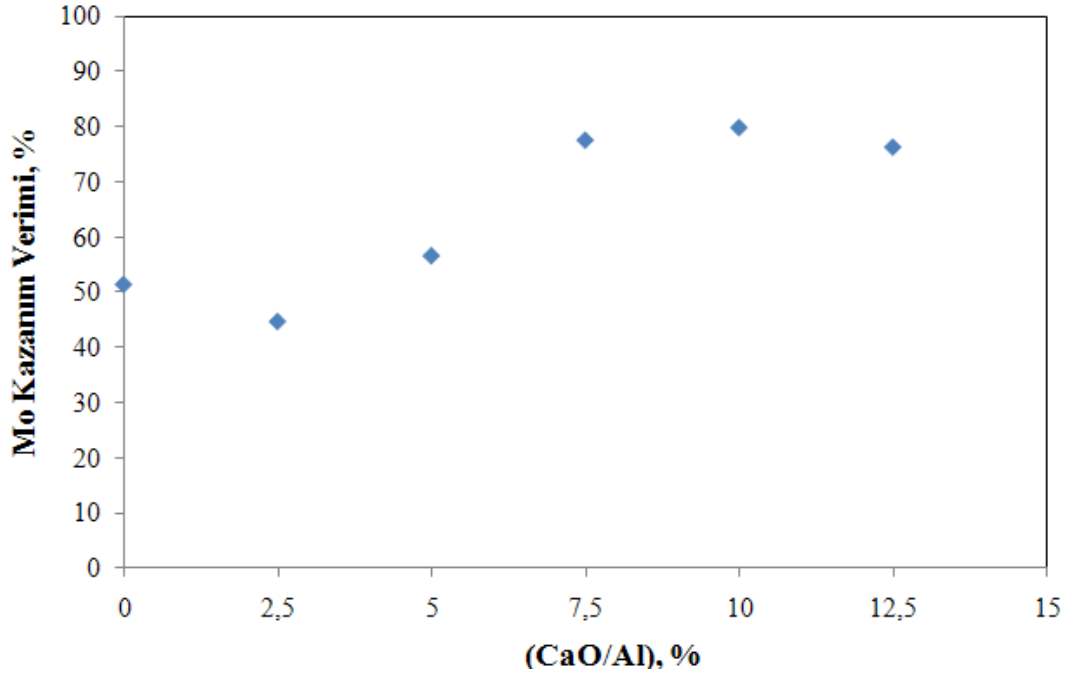
İkinci seri deneylerde daha yüksek oranda ürün eldesine olanak verdiğinden dolayı 1785 cm³ hacimde pota (K) kullanılmış ve curuflaştırıcı CaO ve CaF₂ ilavelerinin etkileri incelenmiştir. Kullanılan alüminyum miktarının %0, 2.5, 5, 7.5, 10 ve 12.5 oranında CaO ve CaF₂ ilaveleri yapılan deneylerden Çizelge 7.2’de verilen sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 7.2 : CaO ilavesinin etkisinin incelendiği çalışmaların sonuçları.

Deney No	(CaO / Al), %	Ürün Metal (g)	%Mo	%Fe	Mo Kazanım Verimi
26	0	155,40	62,66	35,67	51,52
16	2,5	134,80	62,80	31,30	44,80
14	5	171,60	62,45	31,35	56,71
5	7,5	223,00	65,82	32,82	77,66
3	10	239,00	63,21	30,80	79,94
7	12,5	215,10	67,13	31,99	76,41

Ekzotermik olarak gerçekleşen bu türdeki reaksiyonlarda, CaO gibi curuflaştırıcıların kullanılması ile açığa çıkan ısıнын soğurulması ve saçılmalar dolayısıyla oluşan

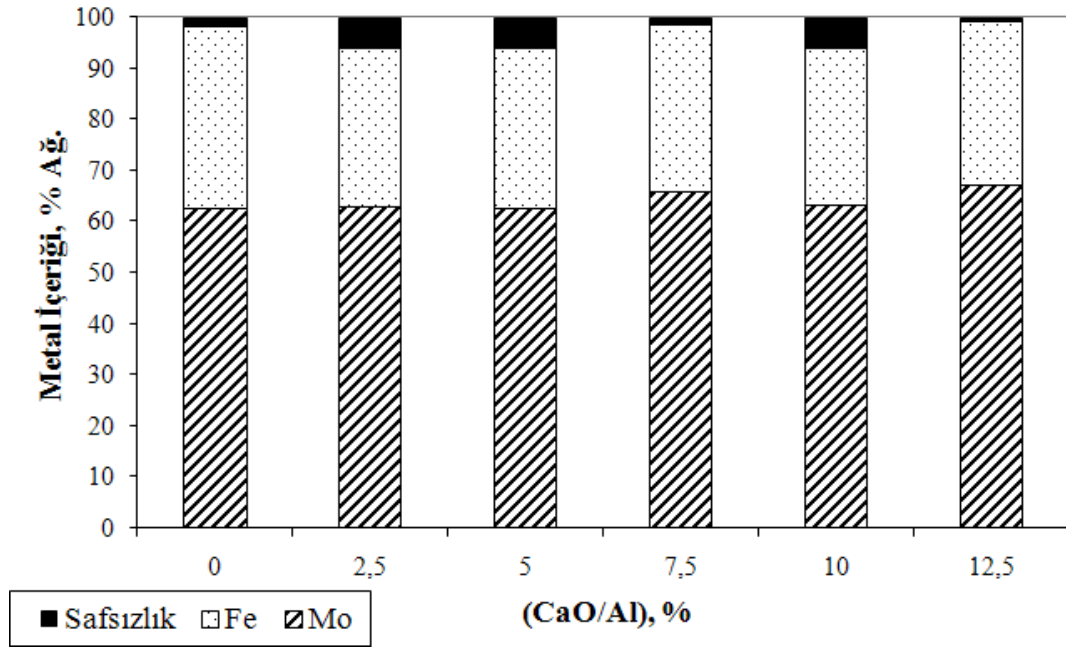
kayıpların azalması hedeflenmiştir. Şekil 7.4'te CaO ilavesinin molibden kazanım verimi üzerine olan etkileri görülmektedir.



Şekil 7.4 : CaO ilavelerinin Mo kazanım verimi üzerine olan etkisi

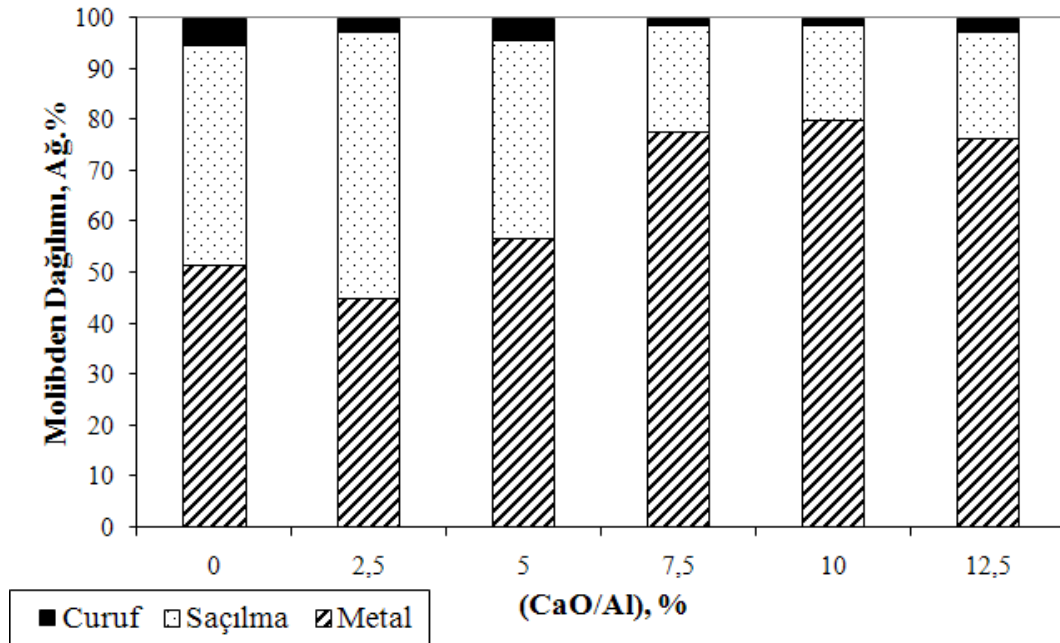
CaO ağırlıkça %10 a kadar ilave edildiğinde elde edilen metal miktarının 155,4g' dan 239g' a, molibden kazanım verimlerinin %51,52' den %79,94'e çıktığı gözlenmiştir. İlave edilen bazik karakterdeki CaO, Al_2O_3 ' ün aktivasyonunu düşürürken aynı zamanda Al_2O_3 -CaO fazları ötektik oluşturarak ergime sıcaklığını düşürmekte ve metal miktarının artmasına neden olmaktadır. Gereğinden fazla miktarda kullanılan CaO, ötektik noktanın aşılmasına ve curuf ergime sıcaklığının tekrar artmasına neden olmakta ve reaksiyon ürünlerinin temasını azaltarak reaksiyonun verimini düşürmektedir. Alüminyum ağırlığının %10' u miktarında CaO ilavesinin yapıldığı deneyde en yüksek metal eldesine ulaşılmış olup, CaO miktarının %12,5' e çıkması durumunda metal eldesi ve molibden kazanım veriminin azaldığı gözlenmiştir. Şekil 7.5'te CaO ilavelerinin sonucunda ürün alaşımdaki metal ve safsızlık değerlerinin grafiği verilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda oluşan alaşımlardaki Mo içerikleri ağırlıkça %62,45–67,13 değerleri arasında değişmektedir. %10 CaO ilavesi sonucunda %80'e yakın Mo kazanım verimi elde edilmesine rağmen alaşımın ağırlıkça %63,21 Mo içermesi bu ürünün istenilen standartlara uymamasına neden olmaktadır. %7,5 ve %12,5 CaO ilavesi yapılan deneyler sonucunda ise standartlara uygun alaşımlar elde edilmiştir.



Şekil 7.5 : Farklı CaO ilaveleri sonucu oluşan alaşımlardaki ağırlıkça yüzde metal içerikleri ve safsızlık miktarları

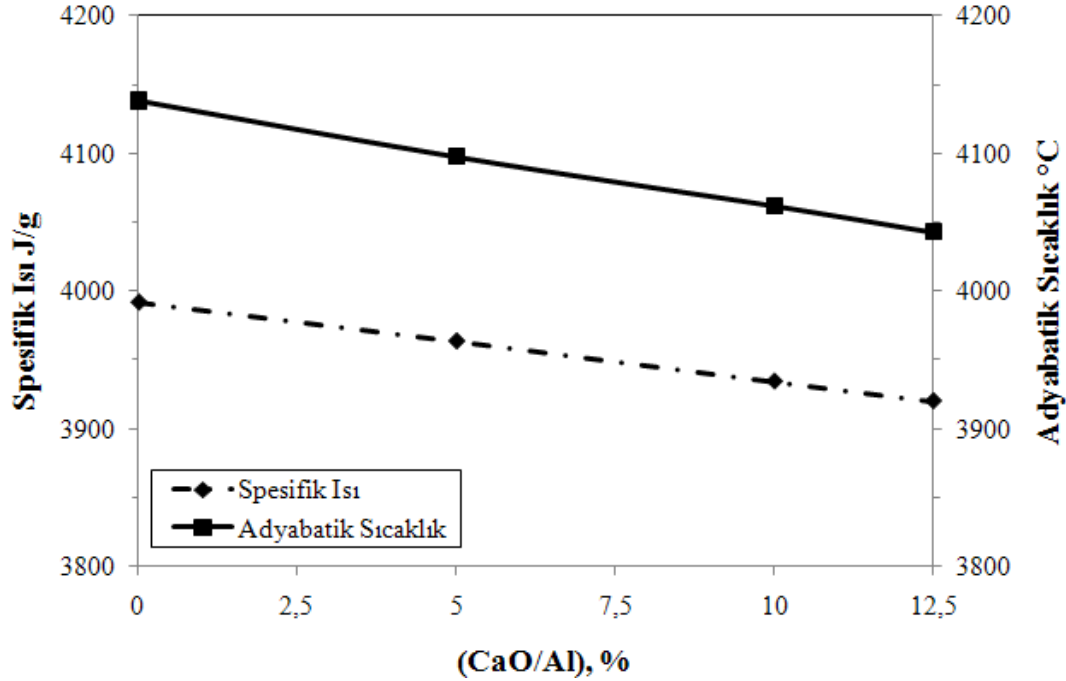
Şekil 7.6’da gösterilen molibdenin dağılım grafiğine göre, kullanılan CaO ilavesinin artması ile birlikte alaşıma geçen molibden miktarı artmaktadır. Ayrıca curufa geçen ve kaybolan molibden miktarlarında da azalma görülmektedir.



Şekil 7.6 : Alaşıma geçen, curufa geçen ve kaybolan molibden miktarları

Şekil 7.7 ‘de ise adyabatik sıcaklık ve spesifik ısı değişimleri verilmektedir. CaO ilavesinin artması sonucunda adyabatik sıcaklıkta ve spesifik ısıda düşüş görülmektedir. Bunun sonucunda ise daha kontrollü çalışmalar gerçekleştirilmektedir.

Buna bağılı olarak alaşıma geçen molibden miktarı ve molibden kazanım verimlerinde artış sağlanmıştır.



Şekil 7.7 : CaO ilavesi ile değişen spesifik ısı ve adyabatik sıcaklık değerleri

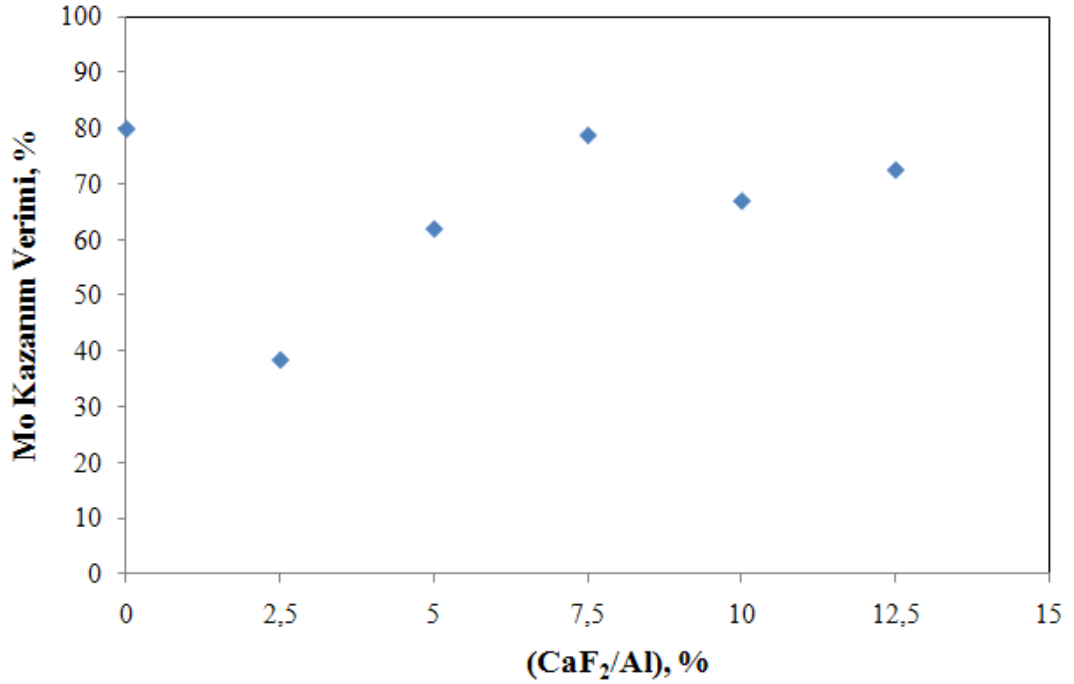
Curuflaştırıcı olarak CaO'in yanı sıra CaF₂ ilavesinin de etkileri incelenmiştir. En yüksek Mo kazanım veriminin gerçekleştiği %10 (CaO/Al) oranında deneyler yapılmış ve ağırlıkça %0 – 12,5 (CaF₂/Al) ilaveleri yapılarak sonuç üründe gerçekleşen değişimler incelenmiştir. Curuflaştırıcı olarak CaF₂ ilavesinin yapıldığı deneylerde oluşan alaşımların bileşimleri Çizelge 7.3'te verilmiştir.

Çizelge 7.3 : CaF₂ ilavesinin etkisinin incelendiği çalışmaların sonuçları.

Deney No	(CaF ₂ / Al), %	Ürün Metal (g)	%Mo	%Fe	Mo KazanımVerimi
3	0	239,00	63,21	30,80	79,94
13	2,5	117,30	61,70	33,66	38,30
9	5	180,10	65,01	33,50	61,93
10	7,5	215,00	69,46	26,94	78,79
11	10	198,30	63,83	34,21	66,95
12	12,5	225,00	60,93	29,55	72,54

CaF₂ ilavesi arttıkça elde edilen alaşım miktarında düzenli bir artışa rastlanılmamıştır. Yapılan CaF₂ ilavesi, reaksiyon sırasında oluşan spesifik ısı (gram reaktan başına düşen ısı) ve oluşan metal miktarlarının ve molibden kazanım verimlerinin CaF₂ ilavesi yapılmamış ürünlere yaklaşmamasına neden olmuştur.

Değişen CaF_2 ilavesi ile molibden kazanım veriminde oluşan değişimler Şekil 7.8’ de verilmiştir.

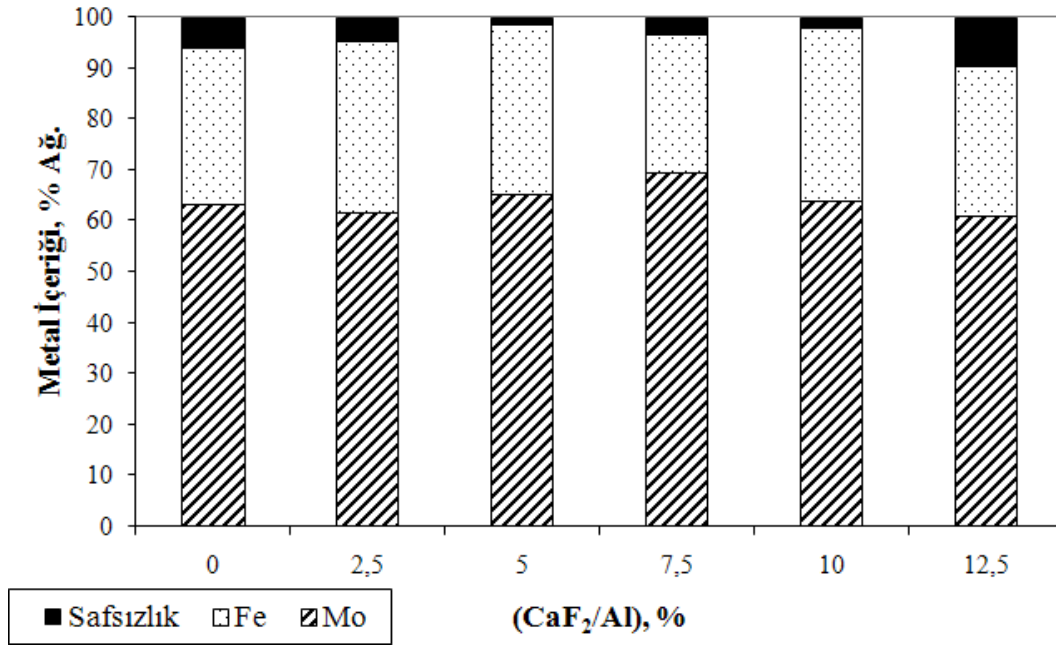


Şekil 7.8 : CaF_2 ilavesinin Mo kazanım verimi üzerine olan etkisi

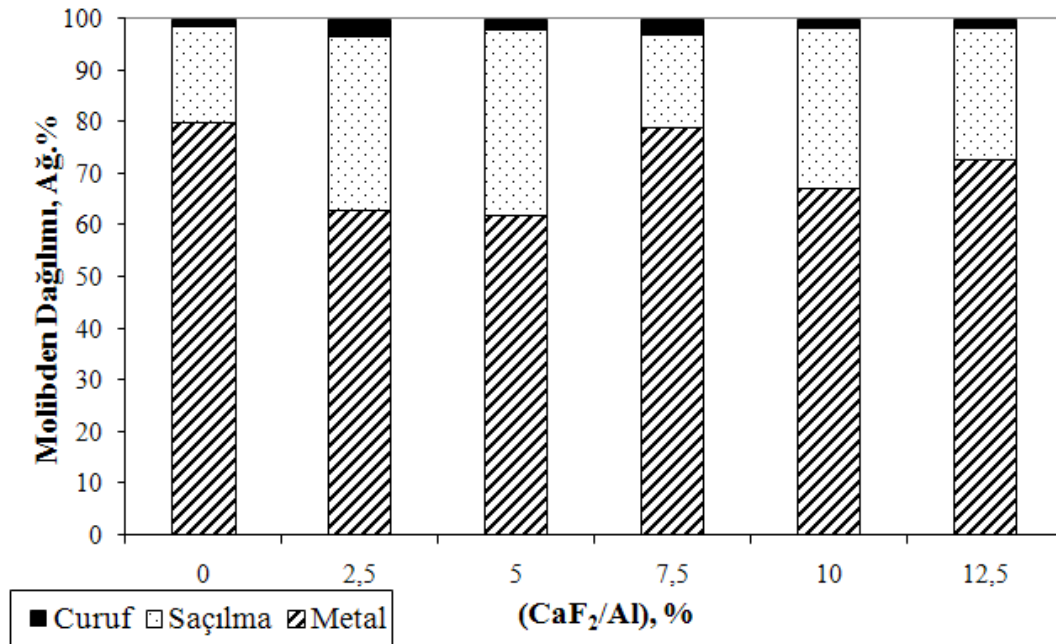
Ağırlıkça %10 CaO/Al ilavesinin yapıldığı deney sonucunda %79,94 molibden kazanım veriminde 239,0 g ferromolibden alaşımı eldesi gerçekleşirken CaF_2 ilavesinin yapıldığı bu seride elde edilen en yüksek molibden kazanım verimi %78,8 ve alaşım ağırlığı 225,0 g olarak hesaplanmıştır. %7,5 CaF_2 ilavesinde en yüksek Mo kazanım verimi elde edilmiştir. Şekil 7.9’da deneyler sonucunda oluşan alaşımların metal içerikleri görülmektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen alaşımlardaki ağırlıkça molibden miktarı %60,93–69,4 değerleri arasında görülmektedir. Yalnızca %7,5 CaF_2 ilavesi sonucunda elde edilen alaşım istediğimiz standartlar doğrultusunda uygun bileşime sahiptir.

Şekil 7.10’da kullanılan molibdenin dağılım grafiği görülmektedir. CaF_2 ilavesinin artması sonucunda metale geçen molibden miktarında düşüş, kaybolan molibden miktarında ise artış görülmektedir. CaF_2 ilavesinin molibden kazanım verimi üzerine olan olumlu bir etkisi görülmemiştir.



Şekil 7.9 : Farklı CaF_2 ilaveleri sonucu oluşan alaşımlardaki ağırlıkça yüzde metal içerikleri ve safsızlık miktarları



Şekil 7.10 : Alaşıma geçen, curufa geçen ve kaybolan molibden miktarları

7.3 Stokiyometrik Al İlavesinin Etkisi

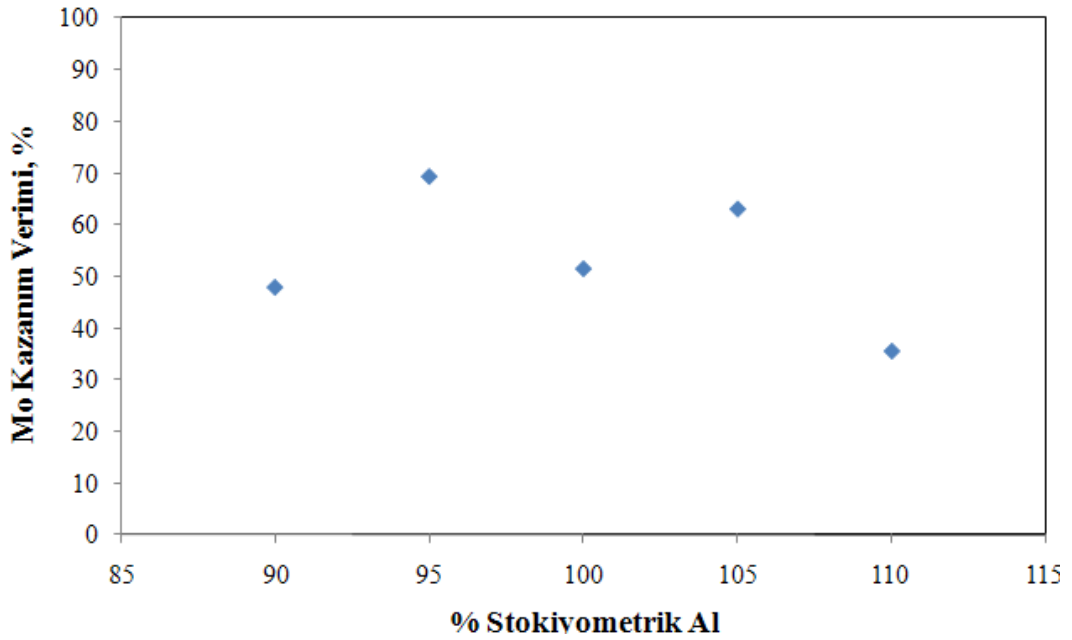
Curuflaştırıcı ilavelerinin etkileri ile ilgili çalışmalar yapıldıktan sonra stokiyometrik Al miktarı değişiminin elde edilen ürün üzerindeki etkileri araştırılmıştır. 300g MoO_3 ve 122,6g Fe_2O_3 başlangıç miktarları sabit tutulup reaksiyonlarının gerçekleşmesi için ihtiyaç duyulan Al miktarı hesaplanmış ve 153.9g olarak bulunmuştur. Bu

serideki deneylerde stokiyometrik Al miktarının %90–110 değerleri arasında değişen miktarları kullanılmıştır. Çizelge 7.4’te elde edilen alaşımların bileşim ve miktarları görülmektedir.

Çizelge 7.4 : Al miktarındaki değişimin incelendiği çalışmaların sonuçları.

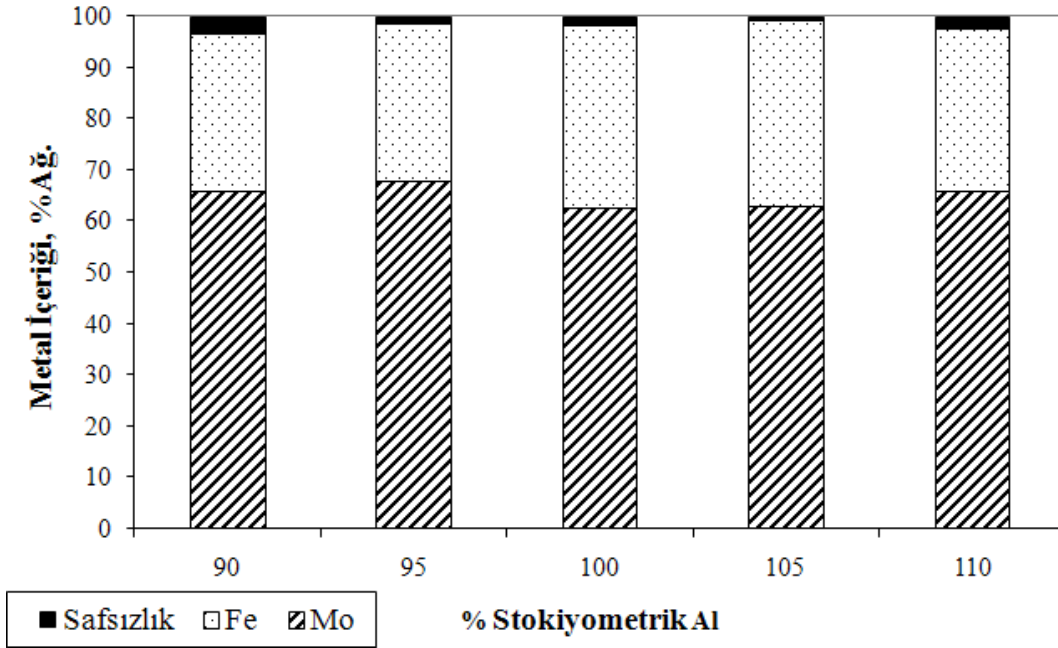
Deney No	Stokiyometrik Al, %	Ürün Metal (g)	%Mo	%Fe	Mo Kazanım Verimi
31	90	137,60	65,80	30,72	47,91
29	95	193,40	67,86	30,54	69,44
26	100	155,40	62,66	35,67	51,52
17	105	190,30	62,75	36,36	63,15
30	110	102,10	65,71	31,93	35,50

Deneyler sonucu elde edilen alaşım miktarları 102,1–193,4 gibi çok geniş bir aralıkta gerçekleşmiştir. Şekil 7.11’de de verilmiş olan Mo kazanım verimleri ise %35.5 - %69.4 değerleri arasında bulunmuştur. Herhangi bir curuflaştırıcı ilavesi yapılmayan bu çalışmalarda önceki deneylerde elde edilen sonuçlara ulaşılammıştır.



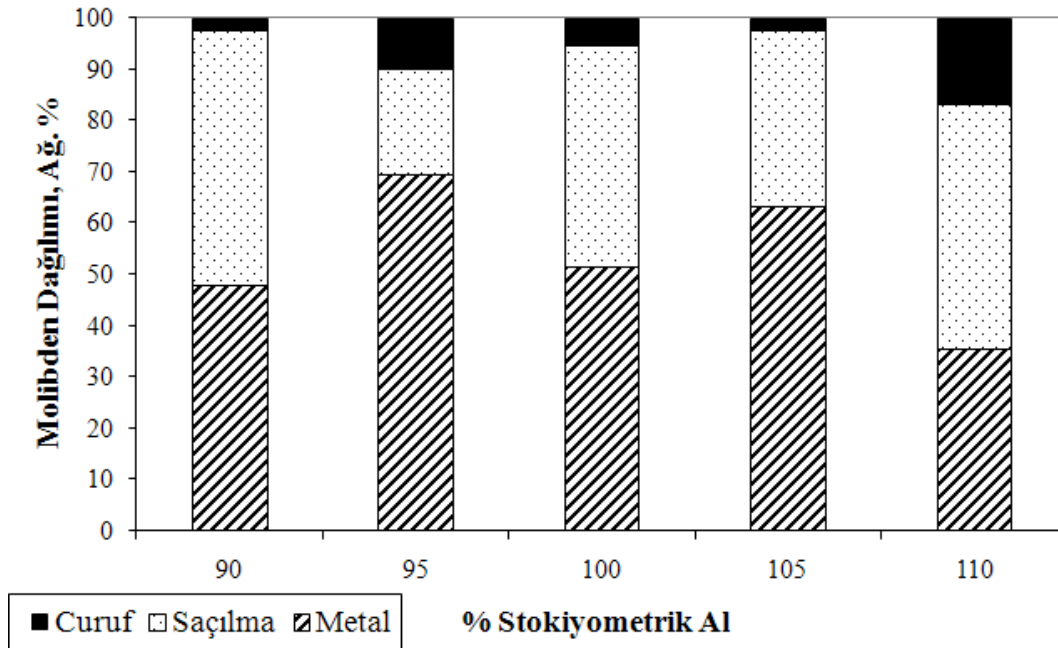
Şekil 7.11 : Al miktarındaki değişimin elde edilen alaşımlardaki Mo kazanım verimlerine olan etkisi

Şekil 7.12’de elde edilen ürünlerin metal bileşimleri görülmektedir. XRF sonucunda analizleri yapılan alaşımların içerdikleri ağırlıkça yüzde molibden miktarları 62,6 – 67,8 değerleri arasında bulunmuştur. %100 ve %105 stokiyometrik Al kullanımı haricindeki deneylerde standart limitleri içerisinde bulunan alaşımlar üretilebilmiştir.



Şekil 7.12 : Alaşımlardaki ağırlıkça yüzde metal içerikleri ve safsızlık miktarları

Şekil 7.13'te stokiyometrik Al miktarındaki değişimler sonucunda kullanılan molibdenin dağılım grafiği görülmektedir.



Şekil 7.13 : Alaşıma geçen, curufa geçen ve kaybolan molibden miktarları

Ekzotermik olarak gerçekleşen reaksiyonlar nedeni ile sonuç ürünlerdeki ağırlıkça molibden miktarlarında dengesiz bir dağılım gerçekleşmektedir.

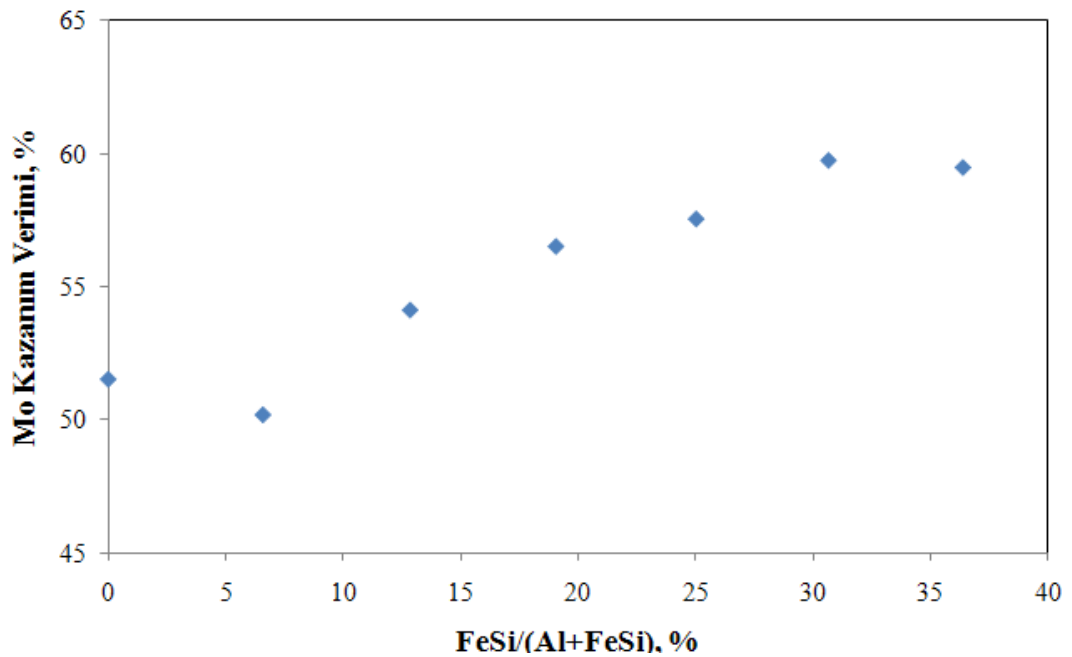
7.4 FeSi İlavesinin Etkisi

Endüstriyel uygulamalarda, ferromolibden üretimi sırasında redükleyici olarak ferrosilisyum kullanılarak silikotermik ergitme yapılmaktadır. Çalışmanın bu aşamasında ilk serilerde kullanılan redükleyici Al miktarı azaltılarak %5 - %30 silisyum içeren ferrosilisyum kullanılmıştır. Curuflaştırıcı ilavesinin yapılmadığı bu deneylerde Çizelge 7.5'te verilen ürünlere ulaşılmıştır.

Çizelge 7.5 : FeSi miktarındaki değişimin incelendiği çalışmaların sonuçları.

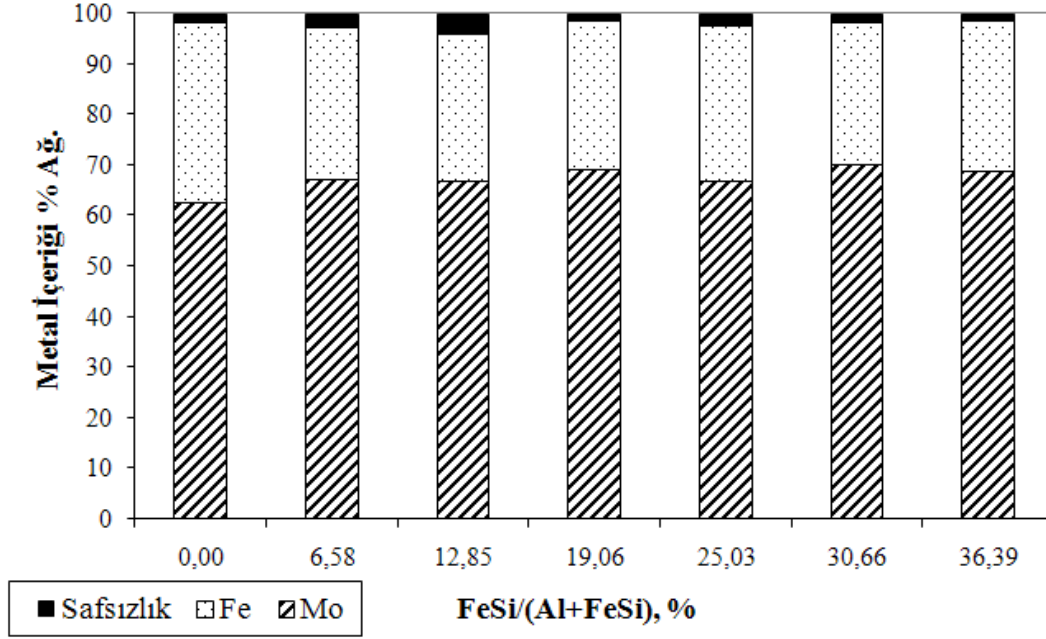
Deney No	FeSi/(Al+FeSi), %	Ürün Metal (g)	%Mo	%Fe	Mo Kazanım Verimi
26	0,00	155,40	62,66	35,67	51,52
32	6,58	141,30	67,12	29,94	50,18
33	12,85	153,00	66,86	29,08	54,13
34	19,06	154,50	69,14	29,42	56,52
35	25,03	162,80	66,81	30,70	57,55
36	30,66	161,40	69,97	28,31	59,76
37	36,39	163,20	68,89	29,62	59,49

Çalışmaların sonucunda, yapılan ferrosilisyum ilavesi ile molibden kazanım veriminin doğrusal bir şekilde arttığı gözlenmiştir(Şekil 7.14). Elde edilen alaşımların ağırlıkları birbirine yakın olup 155.4g'dan 163.2g'a yükselmiştir. Kullanılan ferrosilisyum miktarı arttıkça Mo kazanım verimlerinde %51,5'ten %59,7'ye ulaşan bir artış görülmüştür.



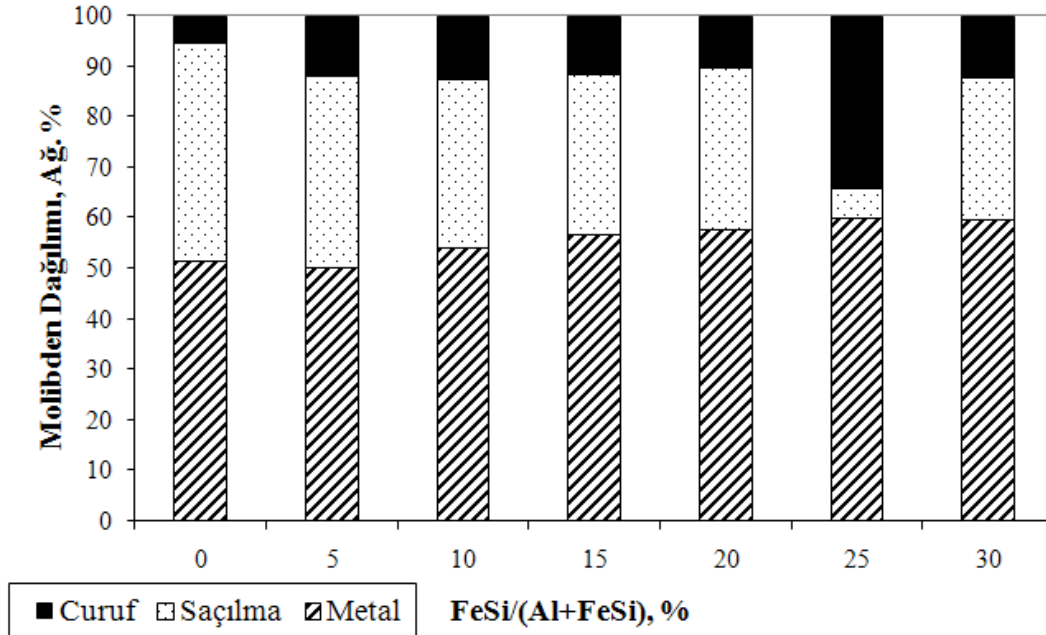
Şekil 7.14 : FeSi miktarındaki değişimin elde edilen alaşımlardaki Mo kazanım verimlerine olan etkisi

Şekil 7.15'te elde edilen alaşımlardaki molibden demir ve safsızlık miktarları görülmektedir. Bu seride ferrosilisyum ilavesi ile birlikte elde edilen tüm alaşımların istenilen standartlara uygun bir şekilde üretilebildiği görülmektedir. Elde edilen alaşımların ağırlıkça %Mo içerikleri 66,8 ile 70 değerleri arasında bulunmuştur.



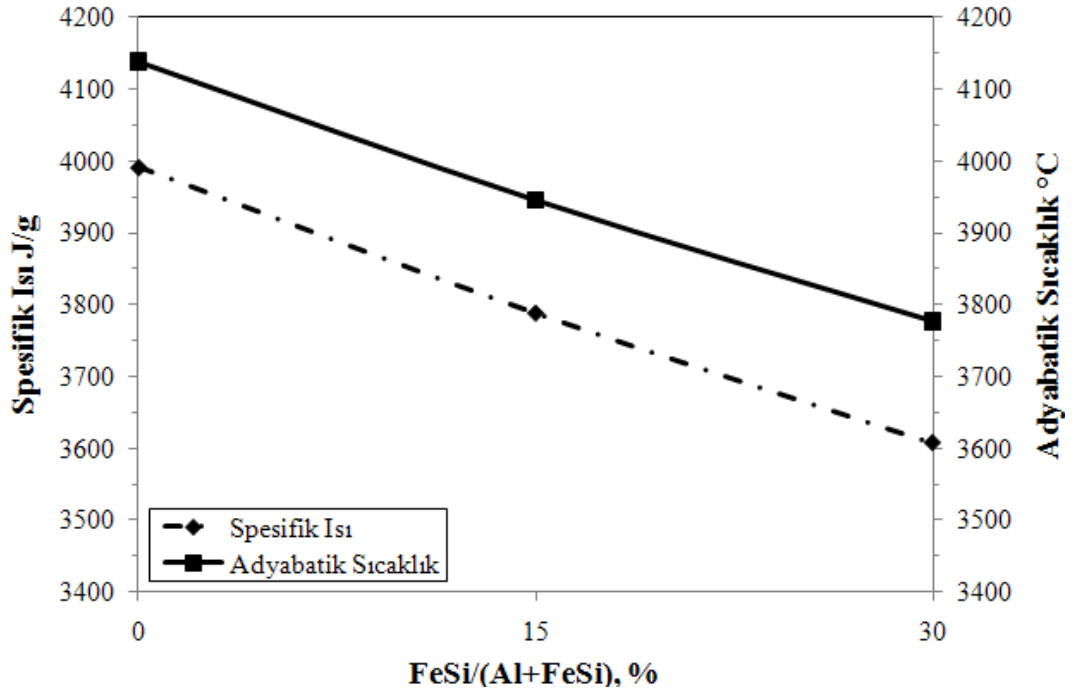
Şekil 7.15 : Alaşımlardaki ağırlıkça yüzde metal içerikleri ve safsızlık miktarları

Şekil 7.16'da redükleyici FeSi ilavesinin artması sonucunda kullanılan molibdenin ağırlıkça dağılım grafiği görülmektedir.



Şekil 7.16 : Alaşıma geçen, curufa geçen ve kaybolan molibden miktarları

Kullanılan FeSi oranı arttıkça alaşıma geçen molibden miktarında artış görülmektedir. %25 FeSi ilavesi yapılan çalışma dışında yapılan çalışmalarda, FeSi oranı arttıkça curufa geçen molibden miktarlarında ise azalma görülmektedir. %25 FeSi ilavesi yapılan çalışmada soğutma sırasında, curufun hızlı soğuması nedeni ile curuf ile alaşım arasında kompleks bir yapı oluşarak molibdenin curufta kalmasına yol açmıştır.



Şekil 7.17 : FeSi ilavesi ile değişen spesifik ısı ve adyabatik sıcaklık değerleri

Şekil 7.17’de ise FeSi ilavesinin artması ile adyabatik sıcaklık ve spesifik ısıdaki değişimler görülmektedir. Redükleyici silisyum oranının artması ile birlikte her 2 parametrede de azalma görülmektedir. Spesifik ısı değeri 4000 J/g’dan 3600 J/g’a kadar düşmektedir. Bunun sonucunda ise daha kontrollü reaksiyonlar gerçekleşmekte ve molibden kazanım veriminde artış sağlanmaktadır.

7.5 Fe Talaşı İlavesinin Etkisi

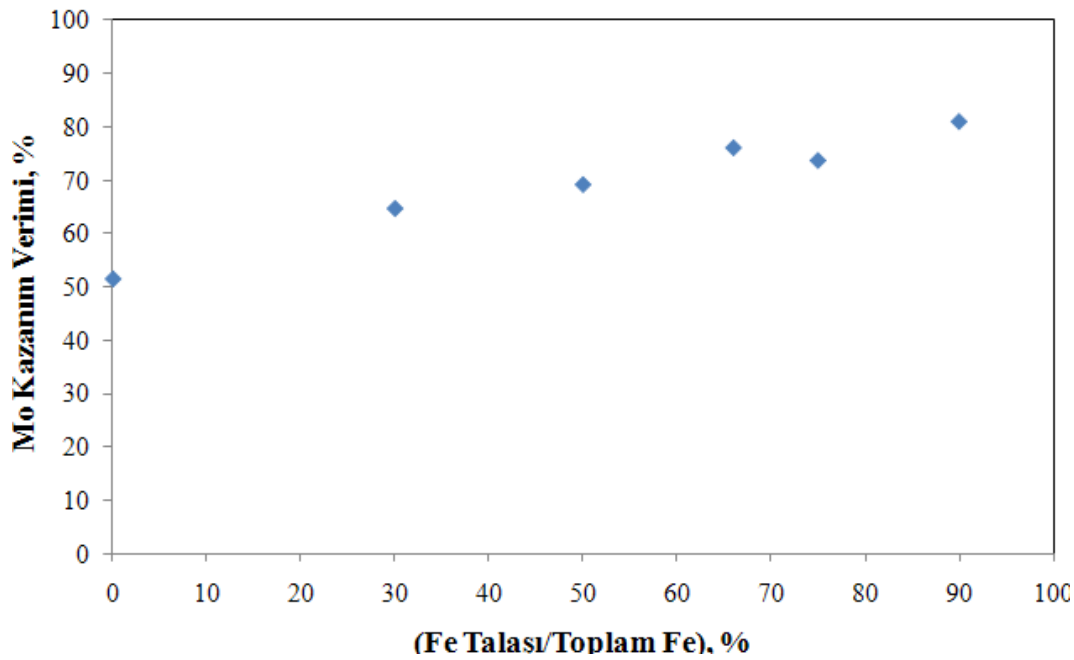
Reaksiyonun spesifik ısısının azaltılması ve elde edilen molibden kazanım veriminin artırılması için yapılan ve tek bir parametrenin etkisinin incelendiği bu deneylerde, %70 Mo içeren ferromolibden için gerekli olan demir içeriğinin bir kısmının granül Fe₂O₃’ ten bir kısmının da çelik talaşından karşılanması amaçlanmıştır. Hammadde karışımında 300,0 g MoO₃ tozu sabit tutulmuş ve gerekli Fe miktarı ise 85,70 g olarak hesaplanmıştır. Gerekli olan 85,70 g Fe’ in %0–100 arasında değişen

miktarları çelik talaşından geri kalan kısmı Fe_2O_3 ’ ten karşılanmıştır. Çizelge 7.6’da deneyler sonucunda elde edilen alaşımların bileşimleri ve Mo kazanım verimleri verilmiştir.

Çizelge 7.6 : Demir talaşı miktarındaki değişimin incelendiği çalışmaların sonuçları.

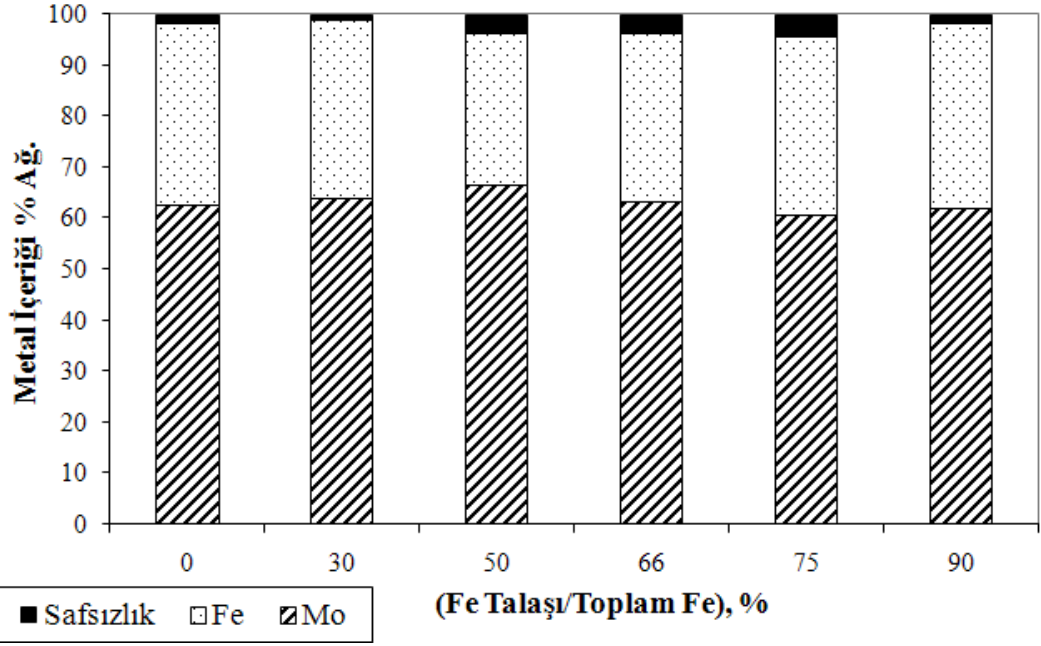
Deney No	(Fe Talaşı/Toplam Fe), %	Ürün Metal (g)	%Mo	%Fe	Mo Kazanım Verimi
26	0	155,40	62,66	35,67	51,52
22	30	190,60	65,40	32,97	64,25
19	50	197,00	66,33	29,76	69,12
20	66	228,00	63,04	33,27	75,98
21	75	230,00	60,48	35,20	73,61
23	90	246,50	62,00	36,26	80,87
46	100	232,00	60,60	36,89	74,39

Fe_2O_3 miktarı azaldıkça reaksiyon için gerekli olan alüminyum tozu da azalmış, adyabatik sıcaklık ve spesifik ısının azalması sonucu daha yüksek metal ağırlıkları elde edilmiştir. Demir içeriğinin %90’ ın kullanıldığı deney de en yüksek metal eldesine ulaşılmıştır. Şekil 7.18’de elde edilen alaşımların Mo kazanım verimleri görülmektedir.



Şekil 7.18 : Fe talaşı miktarındaki değişimin elde edilen alaşımlardaki Mo kazanım verimlerine olan etkisi

Ürünlerdeki molibden kazanım verimleri %51,52’den %80,87’ye çıkmıştır. Demir talaşı ilavesinin artmasıyla molibden kazanım verimlerinde de doğrusal bir artış görülmektedir. Şekil 7.19’da elde edilen alaşımlardaki metal miktarları gösterilmiştir.



Şekil 7.19 : Alaşımlardaki ağırlıkça yüzde metal içerikleri ve safsızlık miktarları

Çizelge 7.6 ve Şekil 7.19’da verilen değerler ışığında elde edilen alaşımlardaki molibden içerikleri istenilen standartın altında kalmaktadırlar.

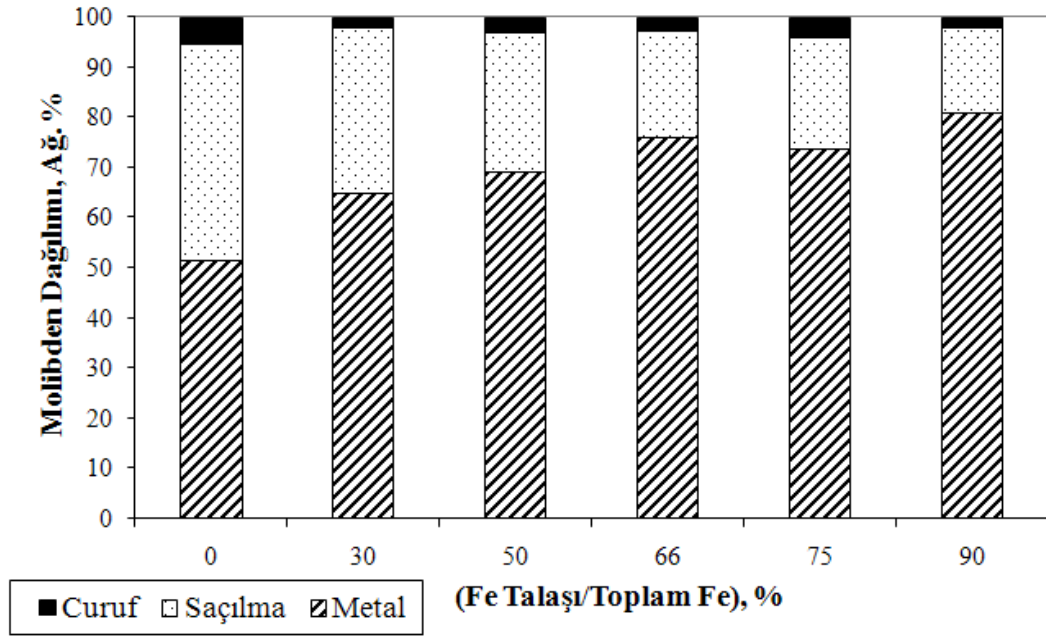
Endüstriyel ferromolibden üretiminde de kullanılmakta olan çelik hurdalarının, reaksiyona girme ihtiyacının olmamasından dolayı elde edilen alaşıma geçmesi daha kolay olmaktadır. Bundan dolayı alaşım içerisindeki molibden miktarları ağırlıkça %60–65 değerleri arasında kalmaktadır.

Şekil 7.20’de Fe talaşı ilavesinin artması ile birlikte kullanılan molibdenin dağılım grafiği görülmektedir.

Fe talaşı ilavesi arttıkça alaşıma geçen molibden miktarı artmakta, saçılma ile kaybolan molibden miktarında ise azalma görülmektedir.

Endüstriyel uygulamalarda, saçılmalar nedeni ile meydana gelen molibden kayıplarının toz tutma üniteleri kullanılarak engellenebilmektedir. Buna bağlı olarak da molibden kazanım verimlerinde çok büyük bir artış elde edilebilmektedir.

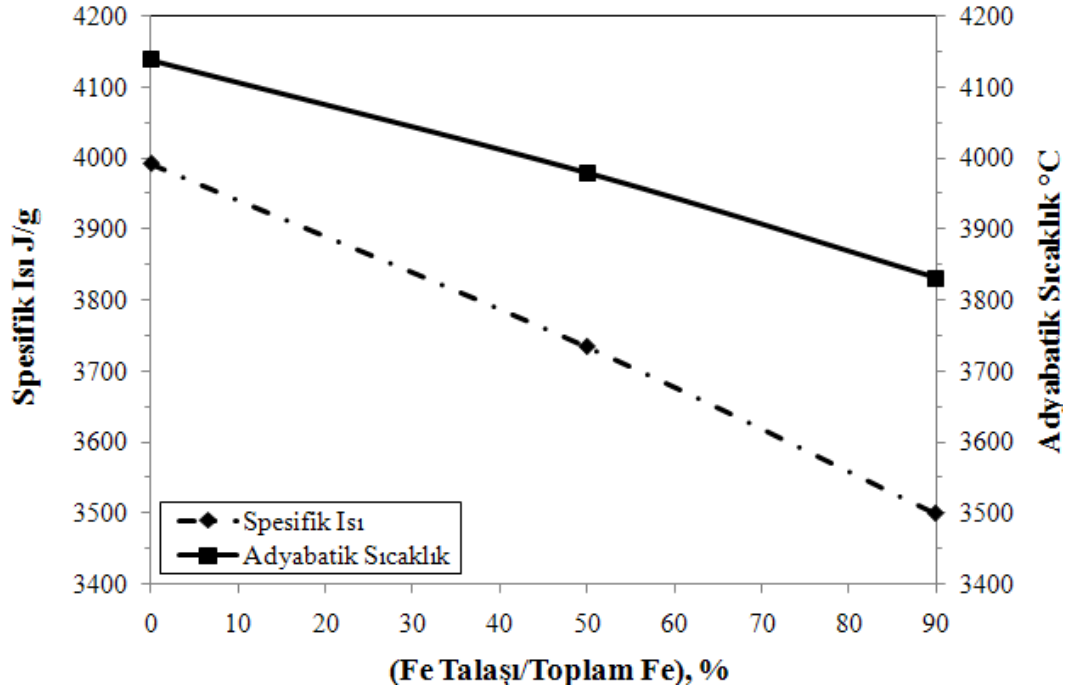
Gerçekleştirilen çalışmalarda, toz tutma sistemlerinin kullanılması durumunda molibden dağılımı metal ve curufta gerçekleşecektir. Buna bağlı olarak ise %90 Fe talaşı ilavesi sonucunda %97 molibden kazanım verimine ulaşılacağı hesaplanmıştır.



Şekil 7.20 : Alaşıma geçen, curufa geçen ve kaybolan molibden miktarları

Şekil 7.21’de Fe talaşı ilavesinin artması sonucunda adyabatik sıcaklık ve spesifik ısı değerlerinde düşüş görülmektedir.

Spesifik ısı değerinin düşmesi ile birlikte daha kontrollü çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucunda ise alaşıma geçen molibden miktarında artış hesaplanmıştır.



Şekil 7.21 : Fe talaşı ilavesi ile değişen spesifik ısı ve adyabatik sıcaklık değerleri

7.6 Birden Fazla Parametrenin Etkilerinin İncelendiği Deneyler

Önceki deneylerde tek bir parametrenin değiştirilmesi ile gerçekleştirilen çalışmalar yapılmıştır. Bu bölümde Çizelge 7.7’de verilen deneyler gerçekleştirilmiş ve birden fazla parametrenin birlikte etkileşimlerinin molibden kazanım verimine olan etkileri incelenmiştir.

Çizelge 7.7 : İkili ve üçlü etkileşimlerin denendiği çalışmalar.

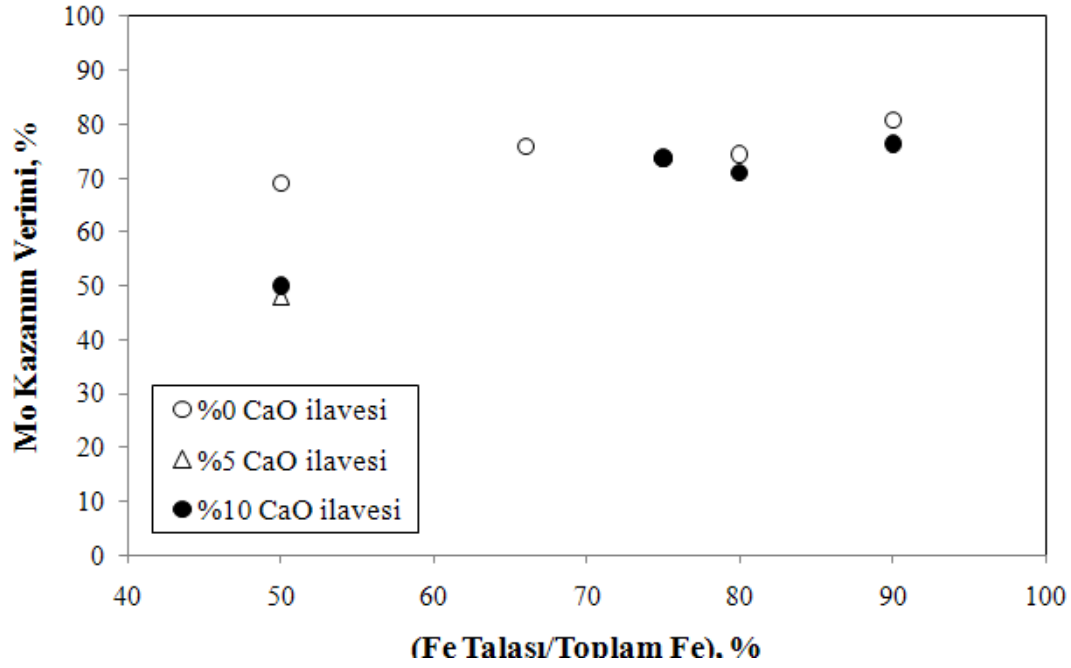
Deney No	İncelenen Parametreler
27	%100 stokiyometrik Al, %50 Fe Talaşı ve %5 CaO ilavesi
28	%100 stokiyometrik Al, %50 Fe Talaşı ve %10 CaO ilavesi
38	%95 stokiyometrik Al ve %10 CaO ilavesi
39	%100 stokiyometrik Al, %30 FeSi ve %10 CaO ilavesi
40	%100 stokiyometrik Al, %90 Fe Talaşı ve %30 FeSi
41	%100 stokiyometrik Al, %90 Fe Talaşı, %30 FeSi ve %10 CaO ilavesi
42	%100 stokiyometrik Al, %30 FeSi ve %20 CaO ilavesi
43	%100 stokiyometrik Al, %90 Fe Talaşı ve %10 CaO ilavesi
44	%100 stokiyometrik Al, %75 Fe Talaşı ve %10 CaO ilavesi
45	%100 stokiyometrik Al, %90 Fe Talaşı, %30 FeSi ve %20 CaO ilavesi
46	%100 stokiyometrik Al, %100 Fe Talaşı
47	%100 stokiyometrik Al, %80 Fe Talaşı
48	%100 stokiyometrik Al, %80 Fe Talaşı, %10 CaO

Tek bir parametrenin değiştirildiği çalışmalar sonucunda en yüksek molibden kazanım verimi; curuflaştırıcı ilavesi yapılmamış ve %90 Fe talaşı/Toplam Fe oranına sahip hammadde karışımı kullanılarak elde edilmiştir.

Demir talaşı ve curuflaştırıcı CaO ilavelerinin beraber kullanıldığı çalışmaların ardından Şekil 7.22’teki molibden kazanım verimleri elde edilmiştir.

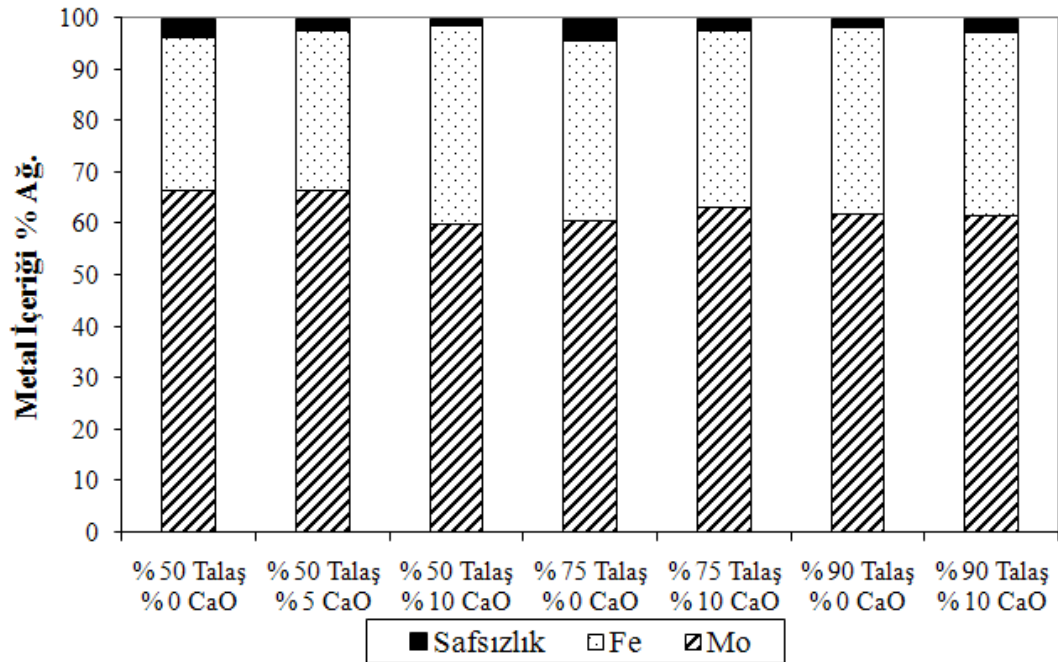
Önceki çalışmalarda %10 CaO ilavesinin Mo kazanım verimi üzerine olumlu etkileri görülmüştür. Fakat demir talaşı ile birlikte kullanımı istenilen verim artışını sağlamamıştır.

Curuflaştırıcı ilavesi yapılmamış %90 demir talaşı oranının kullanıldığı çalışma sonucu üretilen alaşım %80,87 Mo kazanım verimine sahipken %10 CaO ilavesi bu verimi %76,34 değerine düşürmüştür. %10 CaO ilavesi yapılan diğer çalışmalarda da molibden kazanım verimlerinde düşüş görülmektedir.

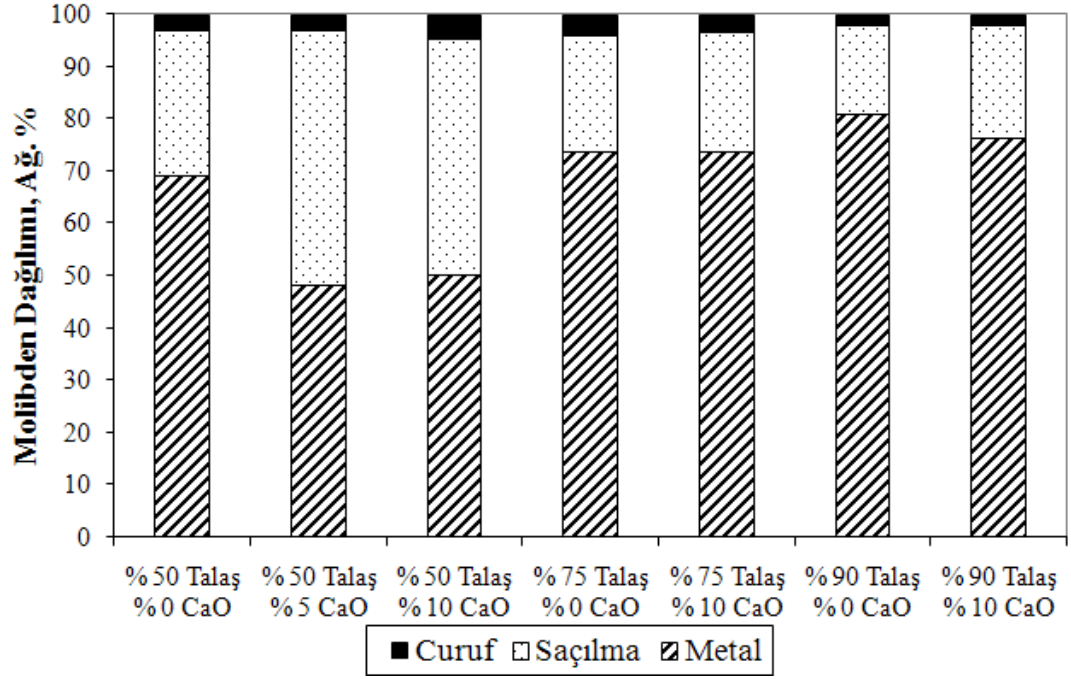


Şekil 7.22 : Elde edilen alaşımlardaki Mo kazanım verimleri

Şekil 7.23 ve Şekil 7.24'te farklı Fe talaşı oranlarına curuflaştırıcı CaO ilavesinin elde edilen alaşım üzerine olan etkileri ve kullanılan molibdenin ağırlıkça dağılımı verilmiştir. Elde edilen alaşımların tamamı standartlarda belirtilen kimyasal bileşime uygun oranda molibden içermektedir. Fe talaşına yapılan CaO ilavesinin molibden kazanım verimi üzerine olumlu bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Saçılarak meydana gelen molibden kayıplarında ise artışlar gözlemlenmiştir.

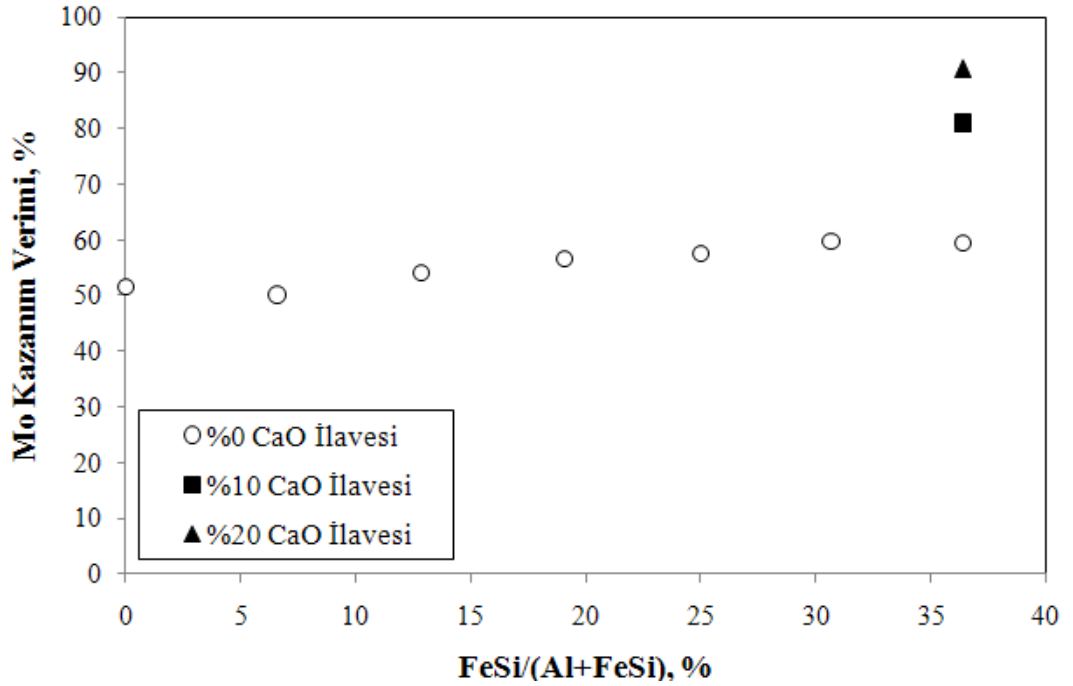


Şekil 7.23 : Alaşımlardaki ağırlıkça yüzde metal içerikleri ve safsızlık miktarları



Şekil 7.24 : Alaşıma geçen, curufa geçen ve kaybolan molibden miktarları

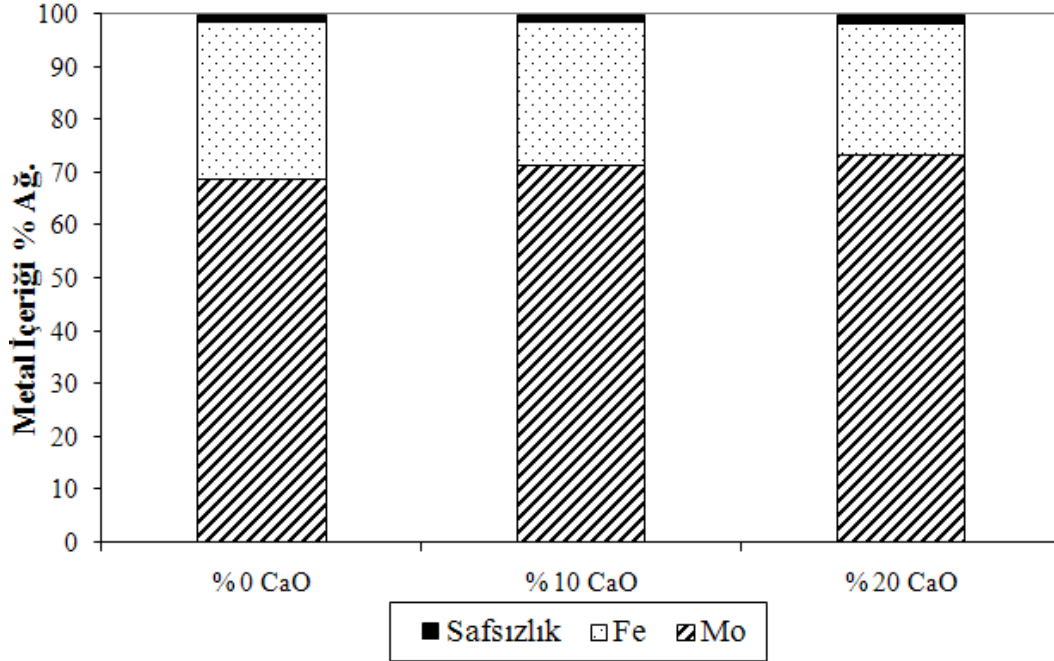
Redükleyici ferrosilisyum ile yapılan çalışmalarda ise curuflaştırıcı CaO ilavesinin molibden kazanım verimini olumlu bir şekilde etkilediği Şekil 7.25'teki değerler doğrultusunda görülmektedir.



Şekil 7.25 : Elde edilen alaşımlardaki Mo kazanım verimleri

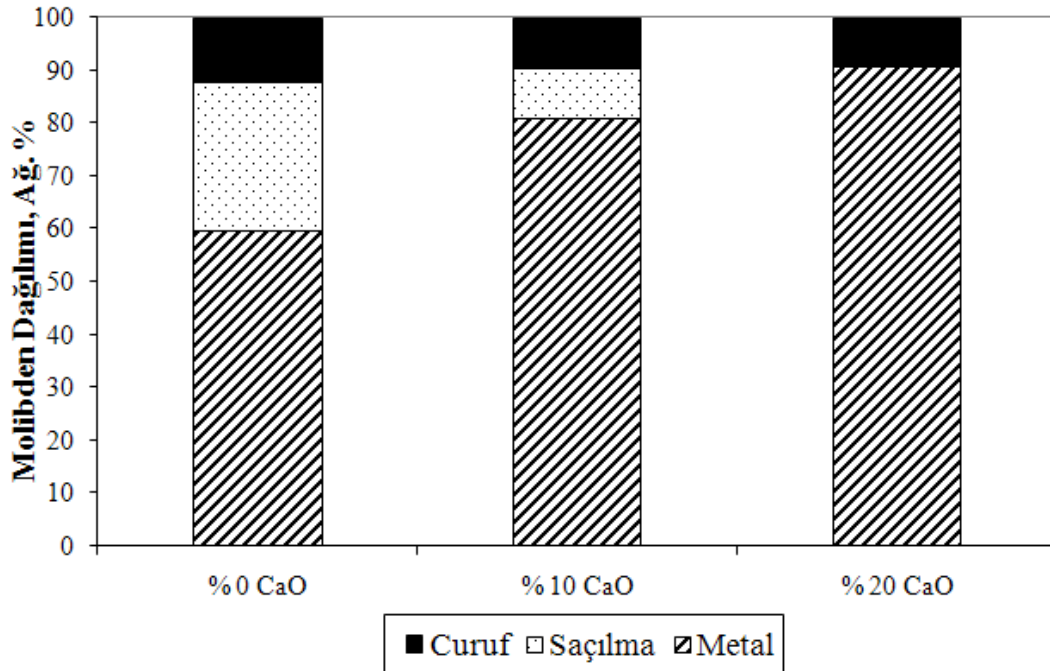
%30 Si/(Si+Al) oranının (%36,39 FeSi/(Al+FeSi)) kullanıldığı çalışma sonrası elde edilen üründe %59,49 Mo kazanım verimi görülmekteyken %10 ve %20 CaO

ilaveleri kullanılarak elde edilen alaşımlarda sırası ile %80,95 ve %90,69 Mo kazanım verimlerine ulaşılmıştır. Üretilen alaşımdaki ağırlıkça yüzde molibden miktarları ise 68,89 değerinden önce 71,35'e ve daha sonra da 73,31 değerlerine yükselmiştir.



Şekil 7.26 : Alaşımlardaki ağırlıkça yüzde metal içerikleri ve safsızlık miktarları

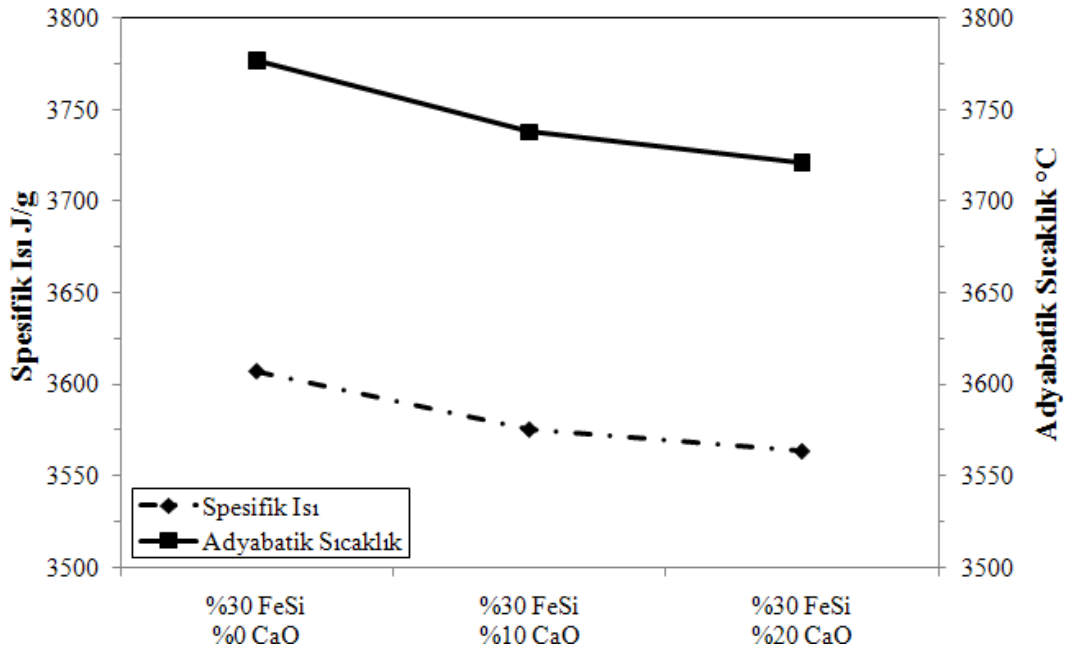
Şekil 7.26 ve Şekil 7.27’de elde edilen alaşımlardaki metal içerikleri ve kullanılan molibdenin dağılımı görülmektedir.



Şekil 7.27 : Alaşıma geçen, curufa geçen ve kaybolan molibden miktarları

Yapılan CaO ilavesinin artması ile birlikte alaşımdaki ağırlıkça yüzde molibden içeriği artmakta ve safsızlıkların miktarı azalmaktadır. Saçılma sonucu kaybolan molibden miktarı ise CaO ilavesi ile azalmakta ve %20 CaO ilavesi sonucunda yaklaşık %0,2 değerine kadar düşmektedir. Kullanılan molibdenin ağırlıkça %10-13 arasında değişen bir kısmı ise curufa geçmektedir.

Şekil 7.28’de çalışmalarda gerçekleşen reaksiyonlardaki adyabatik sıcaklık ve spesifik ısı değişimleri görülmektedir.

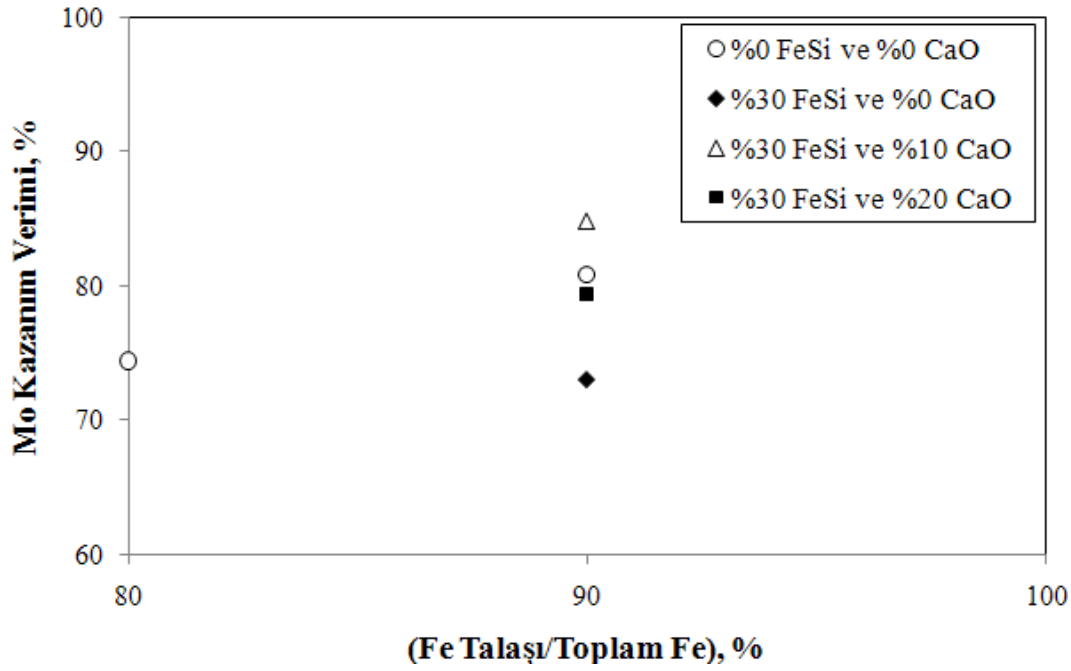


Şekil 7.28 : CaO ilavesi ile değişen spesifik ısı ve adyabatik sıcaklık değerleri

%30 FeSi oranına yapılan CaO ilavesinin artması ile birlikte bu değerlerde düşüş görülmektedir. Adyabatik sıcaklık ve spesifik ısının düşmesi sonucunda daha kontrollü çalışmalar gerçekleşmiş ve saçılmalar sonucu meydana gelen molibden kaybı minimum seviyeye indirilmiştir.

Redükleyici olarak kullanılan ferrosilisyum ve curuflaştırıcı olarak kullanılan CaO’in birlikte çalışıldığı ve iki parametrenin etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen olumlu veriler doğrultusunda Fe talaşı, ferrosilis ve CaO ilavelerinin birlikte araştırıldığı çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

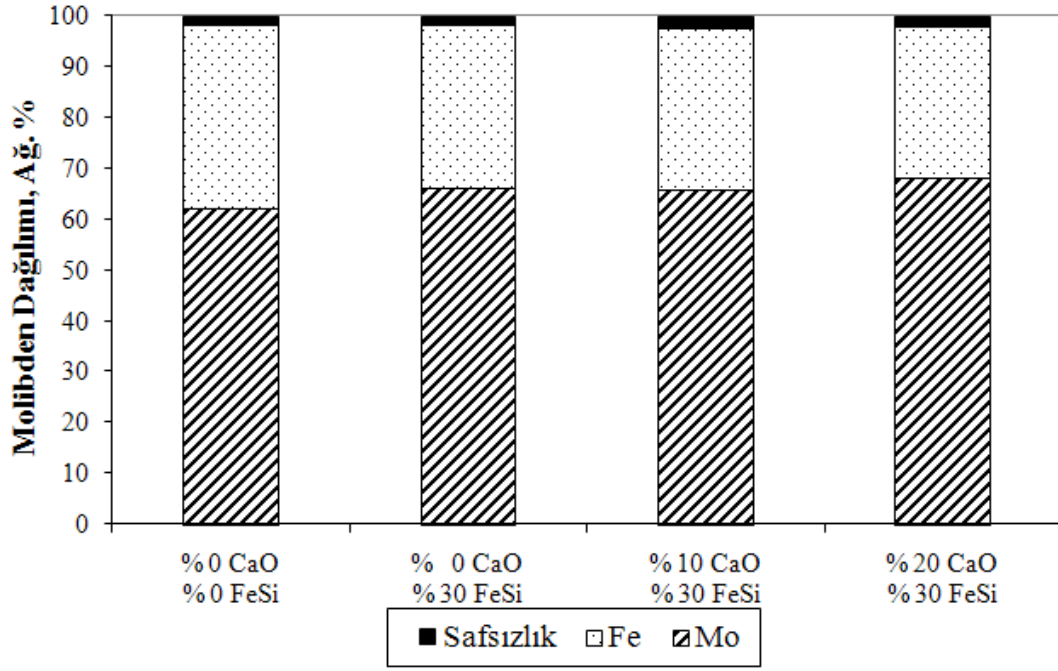
Şekil 7.29 bu çalışmalar doğrultusunda elde edilen alaşımlardaki molibden kazanım verimleri görülmektedir.



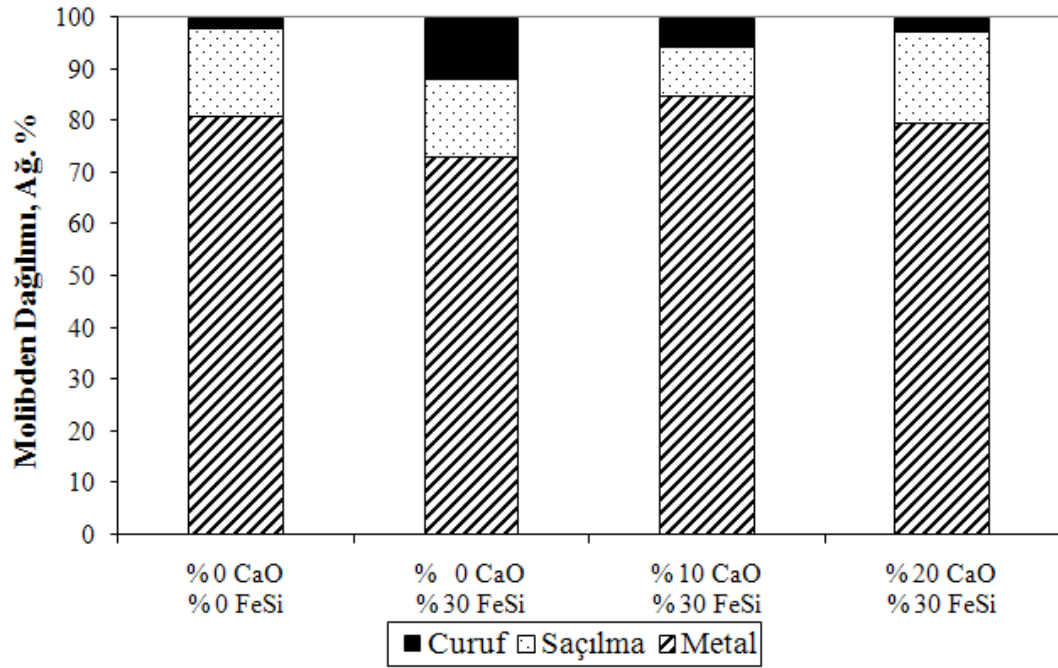
Şekil 7.29 : Elde edilen alaşımlardaki Mo kazanım verimleri

%90 Fe talaşı/Toplam Fe oranına redükleyici %30 Si/(Si+Al) miktarı ilave edildiğinde molibden kazanım veriminde %80,87'den %73,05'e düşüş görülmüştür. Ancak bu karışıma %10 CaO ilavesi yapıldığında verimin %73,05'ten %84,86'ya çıktığı bulunmuştur. Curuflaştırıcı ilavesi oranı %20 değerine çıkartıldığında ise karışımda çok fazla miktarda soğutucu hammadde olmasından dolayı molibden kazanım veriminin %79,41'e düştüğü hesaplanmıştır. Elde edilen alaşımlardaki ağırlıkça yüzde molibden içeriği ise istenilen standartlardaki limit değerlerine ulaşmıştır. Sadece demir talaşının kullanıldığı çalışmada elde edilen alaşım ağırlıkça %62 Mo içerirken bu değer ferrosilisyum ve CaO ilaveleri yapıldıkça sırası ile %66,18, %65,62 ve %68,21 değerlerinde bulunmuştur.

Şekil 7.30 ve Şekil 7.31'de elde edilen alaşımlardaki metal içerikleri ve kullanılan molibdenin dağılımı görülmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen alaşımlar standartlara uygun molibden içeriğine sahiptir. FeSi ilavesi yapıldıkça elde edilen alaşımda, reaksiyona girmeden kalan ve alaşıma geçen silisyum safsızlıklarına rastlanmıştır. FeSi ilavesi yapılmayan çalışmada yaklaşık %1 seviyelerinde olan toplam safsızlık miktarı FeSi ilavesi ile birlikte yaklaşık %3 seviyelerine ulaşmaktadır. FeSi, Fe talaşı ve CaO'ın üçlü etkileşimleri sonucunda molibden kazanım verimi ve alaşımdaki molibden içeriklerinde olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

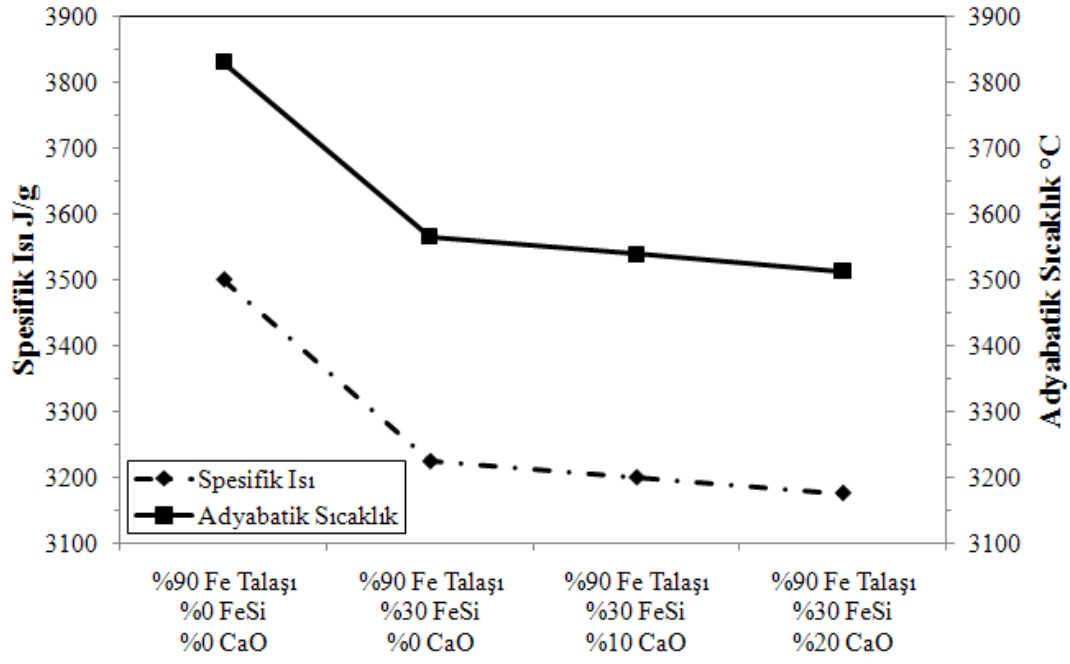


Şekil 7.30 : Alaşımlardaki ağırlıkça yüzde metal içerikleri ve safsızlık miktarları



Şekil 7.31 : Alaşıma geçen, curufa geçen ve kaybolan molibden miktarları

Şekil 7.32’de yapılan çalışmalardaki adyabatik sıcaklık ve spesifik ısı değerlerindeki düşüşler görülmektedir. Spesifik ısı değerinin düşmesi ile birlikte daha kontrollü çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.32 : Ferrosilis ve CaO ilavesi ile değişen spesifik ısı ve adyabatik sıcaklık değerleri

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada, redükleyici alüminyum ve ferrosilisyum tozları kullanılarak metalotermik redükleyici ergitme yöntemi ile ferromolibden üretimine etki eden parametreler incelenmiştir.
2. Yapılan çalışmalarda hammadde olarak teknik kalite MoO_3 , granüle Fe_2O_3 , çelik talaşı, curuflaştırıcı ilavesi olarak CaO ve CaF_2 ile redükleyici olarak Al ve FeSi tozları kullanılıp her bir parametrenin Mo kazanım verimi üzerine olan etkileri ayrı ayrı ve birlikte olan etkileşimleri araştırılmıştır.
3. Tungsten direnç teline gerilim uygulanarak Al ve KClO_3 karışımının reaksiyonu tetiklenmiş, yaklaşık 11.000 J/g spesifik ısıya sahip bu reaksiyon sonucu açığa çıkan enerji toz karışımlarının reaksiyona başlamasını ve ferromolibden üretiminin gerçekleşmesini sağlamıştır.
4. Pota etkisinin incelendiği çalışmalarda 1785 cm^3 ve 3080 cm^3 hacme sahip iki ayrı pota kullanılmıştır. Aynı miktarlarda hammaddelerin kullanıldığı, hacimleri farklı iki potada gerçekleştirilen reaksiyonlarda, daha küçük hacme (1785 cm^3) sahip potada temas yüzeyinin daha fazla olması ve açığa çıkan yüksek enerji nedeni ile yüzeyde gerçekleşen saçılmaların az olması nedeni ile daha yüksek miktarlarda metal eldesi gerçekleşmiştir.
5. Curuflaştırıcı etkisinin incelendiği deneylerde CaO ilaveleri %0 ile %12,5 CaO/Al oranlarında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan alüminyum miktarı ile orantılı olarak hammadde harmanına ilave edilen curuflaştırıcı CaO 'ın ağırlıkça %10 ilavesinde en yüksek değere ulaştığı bu noktanın üzerine çıkıldığında metal ürünün azalmaya başladığı gözlenmiştir. Elde edilen Mo kazanım verimleri CaO ilave edilmediği şartlarda %51,52 iken %10 CaO ilavesinde %79,94'e çıkmıştır. CaO ilavesi ile birlikte oluşan reaksiyonların spesifik ısı değeri 3991,6 J/g değerinden 3919,9 J/g değerine düşmüştür. Bunun neticesinde çalışmalar daha kontrollü bir şekilde gerçekleştirilerek molibden kazanım veriminde artış sağlanmıştır.

6. Alüminyum ağırlığının %10' u kadar ilave edilen CaO' e ek olarak karışıma eklenen curuflaştırıcı CaF₂' ün reaksiyon ısını azalttığı ve oluşan metal ürün miktarlarının azalmasına yol açtığı tespit edilmiştir. CaF₂'ün yapılan çalışmalar sonucunda üretim adına olumlu bir etkisi tespit edilememiştir.

7. Stokiyometrik Al miktarındaki değişikliklerin etkilerinin incelendiği çalışmalarda, reaksiyon için gerekli olan Al miktarının %90–110 değerleri arasında olduğu hammadde karışımları hazırlanmıştır. Mo kazanım verimlerinin %35,5-%69,4 değerleri arasında olduğu bulunmuştur. Herhangi bir curuflaştırıcı ilavesi yapılmayan bu çalışmalarda önceki deneylerde elde edilen sonuçlara ulaşılamamıştır. %100 ve %105 stokiyometrik Al kullanılan çalışmalar dışındaki deneylerde standartlara uygun ferromolibden alaşımı üretilmiştir.

8. Silikotermik redüksiyonun etkisinin incelendiği çalışmalarda %0–30 arasında değişen Si/(Si+Al) oranları kullanılmıştır. Silisyum içeriği ağırlıkça %75 Si içeren ferrosilisyum tarafından karşılanırken kullanılan FeSi/(FeSi+Al) oranları %0-39,94 değerleri arasında olmuştur. FeSi ilavesi artışı ile birlikte Mo kazanım verimleri de %51,52'den %59,76'ya doğrusal sayılabilecek bir şekilde artış göstermiştir. Elde edilen alaşımların tamamı istenilen standartlarda belirtilen ağırlıkça %Mo bileşimine sahip bir şekilde üretilmiştir. FeSi ilavesinin artması ile birlikte spesifik ısı değeri 3991,6 J/g'dan 3607,2 J/g'a düşmüştür ve daha kontrollü çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

9. Demir içeriğinin Fe₂O₃' in yanı sıra çelik talaşı ilavesi ile karşılandığı deneylerde, gereken demir içeriği %0–100 arasında demir talaşından karşılanıp kalan kısım Fe₂O₃ olarak ilave edilmiştir. Çelik talaşı ilavesinin kullanılan Fe₂O₃ ve redükleyici alüminyum tozu miktarlarını düşürdüğü hesaplanmış, açığa çıkan yüksek enerjinin bir kısmının çeliğin ergitmesinde kullanıldığından dolayı saçılma ile oluşan kayıpların azaldığı gözlenmiştir. Çelik talaşı miktarı arttıkça elde edilen metal miktarları ile Mo kazanım verimlerinde artış gözlenmiştir. Mo kazanım verimleri çelik talaşı ilavesinin artışı ile birlikte %51,52'den %80,87 değerine yükselmiştir. Elde edilen alaşım miktarlarında ise 155,4g'dan 246,5g'a yükseldiği tespit edilmiştir. Ancak alaşım ağırlıkları yüksek olsa da içerdiği ağırlıkça %Mo miktarları istenilen standart limit değerleri arasında yer almamaktadır. Hurda olarak ilave edilen çelik talaşının kayıp olmadan alaşıma geçmesinden dolayı %Mo içeriğinin düşük olduğu bulunmuştur. Fe talaşı ilavesinin artması ile birlikte adyabatik sıcaklık ve spesifik

ısıda azalma görülmüştür. Soesifik ısı değeri 3991,6 J/g'dan 3499,3 J/g'a düşmüştür. Adyabatik sıcaklık değeri ise 4138,5 °C'den 3830,6 °C'ye düşmüştür. Spesifik ısı değerindeki düşüş ile birlikte elde edilen alaşımlardaki ağırlıkça molibden değerlerinde artış görülmüştür.

10. Birden fazla parametrenin birlikte etkileşimlerinin molibden kazanım verimine olan etkilerinin incelendiği çalışmalarda, Fe talaşı + Cao, FeSi + Cao ve Fe Talaşı + FeSi + CaO ilaveleri uygulanmıştır.

11. Fe talaşı ilavesi sonucu elde edilen %80,87 Mo kazanım veriminin, %10 CaO ilavesi sonucunda %76,34 değerine düştüğü görülmüştür. Bu etkinin diğer %10 CaO ilavesi yapılan deneylerde de tekrarlaması Fe talaşı + CaO etkileşiminin olumsuz etki ettiği yönünde yorumlanmıştır.

12. FeSi + CaO ilavesinin molibden kazanım verimi üzerine olumlu etkileri görülmüştür. %30 Si/(Si+Al) oranının kullanıldığı çalışma sonrası elde edilen üründe %59,49 Mo kazanım verimi görülmekteyken %10 ve %20 CaO ilaveleri kullanılarak elde edilen alaşımlarda sırası ile %80,95 ve %90,69 Mo kazanım verimlerine ulaşılmıştır. Reaksiyonların spesifik ısı değeri 3607,2 J/g'dan 3563,4 J/g'a düşmüş ve daha kontrollü çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Adyabatik sıcaklık ve spesifik ısı değerlerindeki düşüş sayesinde maksimum molibden kazanım verimine ulaşılmıştır.

13. Demir talaşı, ferrosilisyum ve CaO'in birlikte etkileşimlerinin incelendiği çalışmalarda ise değişen Mo kazanım verimleri elde edilmiştir. Sadece Fe talaşı ilavesi ile %80,87 Mo kazanım verimine ulaşılırken, Fe talaşı + FeSi kullanıldığında bu değer %73,05'e düşüşü gözlenmiştir. Bu bileşime %10 CaO ilavesi yapıldığında %84,86 Mo kazanım verimi, %20 CaO ilavesi yapıldığında ise %79,41 Mo kazanım verimine ulaşıldığı bulunmuştur. Bu üç parametrenin sadece belirli oranlarda olumlu etkileri görülmüştür. Üçlü etkileşimler sonucunda adyabatik sıcaklık ve spesifik ısı değerlerinde düşüş görülmüştür. Spesifik ısı değeri 3499,3 J/g'dan 3174,8 J/g'a düşmüş, adyabatik sıcaklık ise 3830,6 °C'den 3512,4 °C'ye düşmüştür. Bunun sonucunda daha kontrollü çalışmaların gerçekleşmesi sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Metal Madenler Alt Komisyonu**, 2001. *Diğer Metal Madenler Çalışma Grubu Raporu*, 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, DPT, Ankara.
- [2] **Url-1** < <http://www.imoa.info> > alındığı tarih 02.05.2010
- [3] **Bor, F. Y.**, 1989. *Ekstraktif Metalurji Prensipleri* Kısım II, Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul, Türkiye.
- [4] **Grunwo, H. M.**, 1997. Ferromolybdenum, in *Handbook of Extractive Metallurgy I*, Ed. F. Habashi, Wiley VCH, Weinheim, Germany. pp. 477–482.
- [5] **Sebenik, R. F.**, 1997. Molybdenum, in *Handbook of Extractive Metallurgy III*, Ed. F. Habashi, Wiley VCH, Weinheim, Germany. pp. 1361–1402.
- [6] **Url-2** < <http://en.wikipedia.org/wiki/Molybdenum> > alındığı tarih 15.02.2010
- [7] **Lide, D. R.**, 1994. Molybdenum, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Ed. D. R. Lide, Chemical Rubber Publishing Company, Florida, USA. pp. 18.
- [8] **Url-3** < <http://www.jmo.org.tr> > alındığı tarih 02.05.2010
- [9] **Url-4** < <http://www.lme.co.uk> > alındığı tarih 02.05.2010
- [10] **Url-5** < <http://www.metal-pages.com> > alındığı tarih 02.05.2010
- [11] **Url-6** < <http://www.metalprices.com> > alındığı tarih 02.05.2010
- [12] **Url-7** < <http://minerals.usgs.gov/minerals> > alındığı tarih 02.02.2010
- [13] **Imgrund, H., Kinsman, N.**, 2007. Molybdenum - An Extraordinary Metal in High Demand, *Stainless Steel World*, **16**, 20-31.
- [14] **Shields., J.**, 1995. *Applications of Mo Metal and Its Alloys*, International Molybdenum Association, London, England.
- [15] **Fichte, R., Habashi, F., Hall, F. W.**, 1997. Ferroalloys, in *Handbook of Extractive Metallurgy III*, Ed. F. Habashi, Wiley VCH, Weinheim, Germany. pp. 404–415.
- [16] **Riss, M. And Khodorovsky, Y.**, 1967. *Production of Ferroalloys*, MIR Publishers, Moscow, Russia.
- [17] **European Commission**, 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries*, Expo-WTC, Sevilla, Spain.

- [18] **TSE**, 2001. *Ferromolibden Özellikleri ve Teslim Şartları*-TS 5138 ISO 5452, TSE, Ankara, Türkiye.
- [19] **Volkert, G.**, 1972. Ferromolybden, in *Metallurgie Der Ferrolegierungen*, Eds. G. Volkert and K. D. Frank, Springer-Verlag, Berlin, Germany. pp. 463-482.
- [20] **Edneral, F. P.**, 1979. *Electrometallurgy of Steel And Ferro-Alloys* Volume 2, Steel Casting Manufacture of Ferro-Alloys, MIR Publishers, Moscow, Russia.
- [21] **Levashov, E. A., Rogachev, A. S., Yuxhvid, V. I. and Borovinskaya, I. P.**, 1999. *Physico-Chemical and Technological Foundations of Self-Propagation High-Temperature Synthesis*, Binom, Moscow, Russia.
- [22] **Merzhanov, A. G.**, 1998. *Combustion Processes and Materials Synthesis*, Chernogolovka, Isman. pp.512.
- [23] **Merzhanov, A.G., Sytshev, A.E.**, 1996. SHS Bibliography, in *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 5, 513.
- [24] **Merzhanov, A. G.**, 1989. *Self-Propagating High Temperature Synthesis: Twenty Years of Search and Findings*, Chernogolovka, Isman. pp. 91.

EKLER

EK A. Çizelgeler

Çizelge A.1 : Metalotermik redüksiyon deneylerinde kullanılan hammadde miktarları.

Deney No	Kullanılan Hammadde Miktarları (g)							Toplam Reaktan (g)
	MoO ₃	Fe ₂ O ₃	Al	CaO	CaF ₂	Fe Talaşı	FeSi	
1	300,00	122,60	153,90	0,00	0,00	0,00	0,00	576,50
2	300,00	122,60	153,90	0,00	0,00	0,00	0,00	576,50
3	300,00	122,60	153,90	15,40	0,00	0,00	0,00	591,90
4	300,00	122,60	153,90	19,30	0,00	0,00	0,00	595,80
5	300,00	122,60	153,90	11,50	0,00	0,00	0,00	588,00
6	300,00	122,60	153,90	11,60	0,00	0,00	0,00	588,10
7	300,00	122,60	153,90	19,30	0,00	0,00	0,00	595,80
8	300,00	122,60	153,90	15,40	0,00	0,00	0,00	591,90
9	300,00	122,60	153,90	15,40	7,70	0,00	0,00	599,60
10	300,00	122,60	153,90	15,40	11,50	0,00	0,00	603,40
11	300,00	122,60	153,90	15,40	15,40	0,00	0,00	607,30
12	300,00	122,60	153,90	15,40	19,20	0,00	0,00	611,10
13	300,00	122,60	153,90	15,40	3,90	0,00	0,00	595,80
14	300,00	122,60	153,90	7,70	0,00	0,00	0,00	584,20
15	300,00	122,60	153,90	15,40	4,00	0,00	0,00	595,90
16	300,00	122,60	153,90	3,90	0,00	0,00	0,00	580,40
17	300,00	122,60	161,60	0,00	0,00	0,00	0,00	584,20
18	300,00	77,90	139,00	0,00	0,00	31,30	0,00	548,20
19	300,00	61,20	133,20	0,00	0,00	42,90	0,00	537,30
20	300,00	40,90	126,40	0,00	0,00	57,20	0,00	524,50
21	300,00	30,80	123,00	0,00	0,00	64,30	0,00	518,10
22	300,00	91,90	143,60	0,00	0,00	21,50	0,00	557,00
23	300,00	12,30	116,80	0,00	0,00	77,30	0,00	506,40
24	300,00	0,00	112,60	0,00	0,00	85,80	0,00	498,40
25	300,00	12,30	116,80	11,60	0,00	77,30	0,00	518,00
26	300,00	122,60	153,90	0,00	0,00	0,00	0,00	576,50
27	300,00	61,20	133,20	6,70	0,00	42,90	0,00	544,00
28	300,00	61,20	133,20	13,30	0,00	42,90	0,00	550,60
29	300,00	122,60	146,20	0,00	0,00	0,00	0,00	568,80
30	300,00	122,60	169,30	0,00	0,00	0,00	0,00	591,90
31	300,00	122,60	138,50	0,00	0,00	0,00	0,00	561,10
32	300,00	122,60	146,20	0,00	0,00	0,00	10,30	579,10
33	300,00	122,60	139,00	0,00	0,00	0,00	20,50	582,10
34	300,00	122,60	130,80	0,00	0,00	0,00	30,80	584,20
35	300,00	122,60	123,10	0,00	0,00	0,00	41,10	586,80
36	300,00	122,60	116,00	0,00	0,00	0,00	51,30	589,90
37	300,00	122,60	107,70	0,00	0,00	0,00	61,60	591,90
38	300,00	122,60	146,20	14,60	0,00	0,00	0,00	583,40
39	300,00	122,60	107,70	10,80	0,00	0,00	61,60	602,70
40	300,00	12,30	81,80	0,00	0,00	65,60	46,70	506,40

Çizelge A.1 (devam) : Metalotermik redüksiyon deneylerinde kullanılan hammadde miktarları.

Deney No	Kullanılan Hammadde Miktarları (g)						Toplam Reaktan (g)	
	MoO ₃	Fe ₂ O ₃	Al	CaO	CaF ₂	Fe Talaşı		
41	300,00	12,30	81,80	8,20	0,00	65,60	46,70	514,60
42	300,00	122,60	107,70	21,60	0,00	0,00	61,60	613,50
43	300,00	12,30	116,80	11,70	0,00	77,30	0,00	518,10
44	300,00	30,80	123,00	12,30	0,00	64,30	0,00	530,40
45	300,00	12,30	81,80	16,40	0,00	65,60	46,70	522,80
46	300,00	0,00	112,60	0,00	0,00	85,80	0,00	498,40
47	300,00	0,00	112,60	0,00	0,00	68,60	0,00	481,20
48	300,00	0,00	112,60	11,30	0,00	68,60	0,00	492,50

Çizelge A.2 : Çalışmalarda gerçekleşen reaksiyonların entalpi, adyabatik sıcaklık ve spesifik ısı değerleri.

Reaksiyon	Entalpi (J)	Adyabatik Sıcaklık (°C)	Spesifik Isı (J/g)
$\text{MoO}_3 + 2 \text{ Al} \rightarrow \text{Mo} + \text{Al}_2\text{O}_3$	-826099	4485,3	4173,5
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{ Al} \rightarrow 2 \text{ Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$	-755270	3266,4	3534,3
$\text{MoO}_3 + 2 \text{ Al } 0,066 \text{ CaO} \rightarrow \text{Mo(s)} + 0,934 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,066 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-832963	4422,2	4131,0
$\text{MoO}_3 + 2 \text{ Al } 0,0925 \text{ CaO} \rightarrow \text{Mo(s)} + 0,9075 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,0925 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-835559	4402,1	4113,1
$\text{MoO}_3 + 2 \text{ Al } 0,132 \text{ CaO} \rightarrow \text{Mo(s)} + 0,868 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,132 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-839285	4367,0	4087,5
$\text{MoO}_3 + 2 \text{ Al } 0,165 \text{ CaO} \rightarrow \text{Mo(s)} + 0,835 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,165 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-842467	4337,9	4066,4
$\text{MoO}_3 + 2 \text{ Al } 0,185 \text{ CaO} \rightarrow \text{Mo(s)} + 0,815 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,185 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-844351	4321,6	4053,5
$2 \text{ MoO}_3 + 3 \text{ Si} + 0,5 \text{ Fe} \rightarrow 2 \text{ Mo} + 0,5 \text{ Fe} + 2 \text{ SiO}_2$	-1240549	3468,4	3102,9
$\text{MoO}_3 + 2 \text{ Al} + 0,66 \text{ Fe} \rightarrow \text{Mo} + 0,66 \text{ Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$	-821366	3849,6	3498,1
$\text{MoO}_3 + 2 \text{ Al} + 0,94 \text{ Fe} \rightarrow \text{Mo} + 0,94 \text{ Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$	-819105	3633,2	3270,7
$\text{MoO}_3 + 2 \text{ Al} + 0,368 \text{ Fe} \rightarrow \text{Mo} + 0,368 \text{ Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$	-823711	4107,5	3770,0
$\text{MoO}_3 + 2 \text{ Al} + 0,94 \text{ Fe} + 0,117 \text{ CaO} \rightarrow \text{Mo} + 0,94 \text{ Fe} + 0,883 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,117 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-830326	3588,6	3231,0
$\text{MoO}_3 + 2 \text{ Al} + 0,94 \text{ Fe} + 0,234 \text{ CaO} \rightarrow \text{Mo} + 0,94 \text{ Fe} + 0,766 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,234 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-841546	3547,0	3193,2

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Güvenç GÜVEN

Doğum Yeri ve Tarihi: Beykoz/İstanbul 14.10.1983

Adres: Esenkent Mahallesi Eğitimciler Sitesi Lale Apartman Daire:9
Maltepe/İstanbul

Lisans Üniversite: Marmara Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği