

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

**ELEKTRO CURUF ERGİTME YÖNTEMİYLE FERROBOR ÜRETİMİ VE
OPTİMİZASYONU**

İBRAHİM GÖKHAN GÜNDÜZ

**DOKTORA TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÜRETİM PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. AHMET EKERİM**

İSTANBUL, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRO CURUF ERGİTME YÖNTEMİYLE FERROBOR ÜRETİMİ VE
OPTİMİZASYONU**

İbrahim Gökhan GÜNDÜZ tarafından hazırlanan tez çalışması 28.01.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Ahmet EKERİM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ahmet EKERİM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU
İstanbul Ticaret Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Onuralp YÜCEL
İstanbul Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Gerek doktora tez çalışmam gerekse de her türlü ihtiyacımda yardımlarını esirgemeyen danışmanım değerli hocam Prof. Dr. Ahmet EKERİM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam esnasında değerli fikirleriyle bana yol gösteren hocalarım Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU, Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ ve Dr. Burak BİROL'a teşekkürü borç bilirim.

Deneylerin yürütülmesi esnasında bana her türlü yardımı gösteren arkadaşlarım Yük. Müh. Oğuz KARAAHMET ve Yük. Müh. Yahya BAYRAK' a çok teşekkür ederim.

Ayrıca Doğrudan Yurtiçi Doktora Bursiyeri olduğum TÜBİTAK'a maddi desteklerinden ötürü teşekkürlerimi sunarım. ETİ Maden A.Ş.'ye tez çalışmamda kullandığım bor hammaddeğini temin etmesinden ötürü teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam süresince sonsuz anlayışını esirgemeyen eşim Gözde GÜNDÜZ'e çok teşekkür ederim.

Ocak, 2019

İbrahim Gökhan GÜNDÜZ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	ivi
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
ABSTRACT.....	xi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez.....	3
BÖLÜM 2	
FERROBORUN ÖZELLİKLERİ, KULLANIM ALANLARI VE ÜRETİMİ.....	4
2.1 Ferroborun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	4
2.2 Ferrobor Üretimi	8
2.2.1 Ferroborun Alüminotermik Üretimi	10
2.2.2 Ferroborun Karbotermik Üretimi	13
2.3 Elektro-Alüminotermik Yöntem.....	16
BÖLÜM 3	
ELEKTROCURUF ERGİTME YÖNTEMİ (ESR)	19
3.1 ESR Yöntemi Çalışma Prensipleri.....	20
3.2 ESR Yöntemi Kullanım Alanları.....	21
3.3 ESR Yöntemi İşlem Parametreleri	23
3.3.1 Curuf Bileşimi ve Miktarı	24
3.3.2 Elektriksel Parametreler	29

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
4.1 ESR Prosesinin Ferrobor Üretimi İçin Yeniden Tasarlanması.....	35
4.1.1 Tasarlanan Prosesin Sağlayacağı Avantajlar	35
4.1.2 ESR Prosesine Uygulanacak Değişiklikler	36
4.1.3 Prosesin Yeniden Tasarlanması	37
4.1.4 Proses Parametrelerindeki Değişim	38
4.1.4.1 Curuf Bileşimi ve Miktarı	39
4.1.4.2 Ergitme Hızı	39
4.1.4.3 Elektrot/Kalıp Çapı Oranı	40
4.1.4.4 Elektrot Dalma Derinliği	40
4.1.4.5 Akım ve Voltaj Değerleri	41
4.2 Kullanılan Hammadde ve Cihazlar	41
4.3 Ergitme Deneyleri	43

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	46
5.1 Kimyasal Analiz	46
5.2 Pota İçerisindeki Olayların İncelenmesi	54
5.2.1 Boroksitin Alüminyumla Redüksiyonunun İncelenmesi	54
5.2.1.1 Reaksiyon Mekanizmalarının Açıklanması	54
5.2.1.2 Prosesin Kütle Dengesinin İncelenmesi	57
5.2.1.3 Prosesin Isı Dengesinin İncelenmesi	60
5.2.1.4 Prosesin Elektro Curuf Ergitme Açısından İncelenmesi	64
5.2.2 Kolemanitin Alüminyumla Redüksiyonunun İncelenmesi	65
5.2.2.1 Reaksiyon Mekanizmalarının Açıklanması	65
5.2.2.2 Prosesin Kütle Dengesinin İncelenmesi	66
5.2.2.3 Prosesin Isı Dengesinin İncelenmesi	68
5.2.2.4 Prosesin Elektro Curuf Ergitme Açısından İncelenmesi	72
5.2.3 Boroksitin Karbonla Redüksiyonunun İncelenmesi	72
5.2.3.1 Reaksiyon Mekanizmalarının Açıklanması	72
5.2.3.2 Prosesin Kütle Dengesinin İncelenmesi	74
5.2.3.3 Prosesin Isı Dengesinin İncelenmesi	75
5.2.3.4 Prosesin Elektro Curuf Ergitme Açısından İncelenmesi	78
5.3 Elektriksel Karakteristiklerin İncelenmesi	78
5.3.1 Akım Değişimi	78
5.3.2 Gerilim Değişimi	80
5.3.3 Direnç Değişimi	82
5.3.4 Elektriksel Güç Değişimi	84
5.4 Elektrot Dalma Derinliğinin Etkisinin İncelenmesi	86
5.5 Prosesin Otomatik Kontrol Sisteminin Tasarlanması	87

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER	88
-------------------------	----

KAYNAKLAR.....	91
ÖZGEÇMİŞ.....	96



SİMGE LİSTESİ

ΔG	Gibbs Serbest Enerjisi
κ	Elektriksel İletkenlik
η	Viskozite
ρ	Yoğunluk
σ_s	Yüzey Gerilimi
K	Kelvin
V	Volt
I	Akım
A	Amper
Ω	Direnç

KISALTMA LİSTESİ

ESC	Electroslag Casting (Elektro Curuf Döküm)
ESR	Electroslag Remelting (Elektro Curuf Yeniden Ergitme)
VD	Vacuum Degassing (Vakum Gaz Giderme)
VIM	Vacuum Induction Melting (Vakum İndüksiyon Ergitme)
VOD	Vacuum Oxygen Decarburization (Vakum Oksijen Dekarbürizasyonu)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Fe-B İkili Faz Diyagramı [5]	6
Şekil 2. 2 B ₂ O ₃ 'ün redüksiyonu için gerçekleşen reaksiyonlar ve Gibbs serbest enerjileri (ΔG°) [1].	9
Şekil 2. 3 Ferroborda bor ve alüminyum konsantrasyonları yanı sıra bor kazanım veriminin, şarja ilave edilen alüminyum miktarı ve tane boyutuna bağlı olarak değişimi [29].....	12
Şekil 3.1 ESR prosesinin gerçekleştirildiği (a) fırın ve (b) curuf içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar [8].	21
Şekil 3. 2 ESR curuflarının CaO-Al ₂ O ₃ -CaF ₂ üçlü faz diyagramındaki yerleri [8]	26
Şekil 3. 3 240 kg ingot için akım ve voltaj değerlerine bağlı olarak ergitme hızı değişimi (42).....	30
Şekil 3. 4 ESR prosesi esnasında dalma derinliği değişiminin ergitme hızına etkisi	31
Şekil 3. 5 Elektrik akımının fazlara göre dağılımı [58]	33
Şekil 4. 1 Ferrobor üretimi için yeniden tasarlanan ESR prosesi.....	38
Şekil 5. 1 Talaş kullanımının farklı c/a curuf bileşimleri için ferroborun B içeriğine olan etkisi	47
Şekil 5. 2 Talaş kullanımının farklı c/a curuf bileşimleri için ferroborun Al içeriğine olan etkisi	48
Şekil 5. 3 Ergitme deneylerinde elde edilen curufların XRD analizi (♦: CaAl ₄ O ₇ , ♣: CaF ₂ , ♠: FeAl ₂ O ₄ , ♥: CaAl ₁₂ O ₁₉ , ●: Ca ₃ B ₂ O ₆).	50
Şekil 5. 4 E6 ve E7 nolu deneylerde elde edilen ferroborun XRD analizi (α : Fe ₂ B, β : FeB, ϕ : AlB ₂).	51
Şekil 5. 5 E12 no.lu deneyde elde edilen ferroborun XRD analizi (α : Fe ₂ B, β : FeB, ϕ : AlB ₂ , δ : FeAl).	52
Şekil 5. 6 E10 no.lu deneyde elde edilen ferroborun XRD analizi (α : Fe ₂ B).	53
Şekil 5. 7 E10 no.lu deneyde elde edilen ferroborun XRD analizi (♦: CaAl ₄ O ₇ , ♣: CaF ₂ , α : Fe ₂ B, ▽: Ca ₂ SiAl ₂ O ₇ , ⊗: Fe ₂ SiO ₄ , ⊕: SiAl ₂ O ₅).	54
Şekil 5. 8 Elde edilen curufun CaO-Al ₂ O ₃ -CaF ₂ faz diyagramında verilen ergime sıcaklığı	55
Şekil 5. 9 Bor oksidin alüminyumla indirgenmesinde oluşan faz ve bölgelerin şematik gösterilmesi.....	57
Şekil 5. 10 Bor oksidin antrasitle indirgenmesinde oluşan bölge ve fazların şematik gösterilmesi.....	74
Şekil 5. 11 E6 nolu ergitme deneyinde akım-zaman grafiği	79

Şekil 5. 12	Elektrot dalma derinliği – akım ilişkisi.....	80
Şekil 5. 13	Şarj ilavesinin proses akımına olan etkisi.....	80
Şekil 5. 14	E6 no 'lu ergitme deneyinin gerilim-zaman grafiği.....	81
Şekil 5. 15	Elektrot dalma derinliği – gerilim ilişkisi	82
Şekil 5. 16	Şarj ilavesinin proses gerilimine olan etkisi	82
Şekil 5. 17	E6 no'lu ergitme deneyine ait direnç-zaman grafiği.....	83
Şekil 5. 18	Elektrot dalma derinliği – direnç ilişkisi	84
Şekil 5. 19	Şarj ilavesinin proses direncine olan etkisi	84
Şekil 5. 20	E6 nolu ergitme deneyine ait elektriksel güç-zaman grafiği.....	85
Şekil 5. 21	Elektrot dalma derinliği – elektriksel güç ilişkisi	85
Şekil 5. 22	Şarj ilavesinin prosese uygulanan elektriksel güce olan etkisi.....	86



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 Amerikan ASTM tarafından kabul edilen ferrobor sınıfları ve kompozisyonları (% Ağ.) [28]	7
Çizelge 2. 2 Alman DIN Standartları tarafından kabul edilen ferrobor sınıfları ve kompozisyonları (% Ağ.) [29]	7
Çizelge 2. 3 Ferrobor Alaşımlarının Fiziksel Özellikleri [6]	8
Çizelge 2. 4 Alüminotermik reaksiyonların standart ve spesifik ısı değerleri [6].....	11
Çizelge 2. 5 Bor oksit veya borik asit kullanmak suretiyle elektro-alüminotermik metotla ferrobor üretimi sırasında fırına şarj edilen karışım kompozisyonları ve çıkan ürün özellikleri [1].	17
Çizelge 3. 1 ESR yönteminin kullanım alanları ve yöntemin etkileri [23].	22
Çizelge 3. 2 CaO-CaF ₂ -Al ₂ O ₃ faz diyagramındaki farklı kompozisyon bölgeleri için curufların 1600°C'de sahip olduğu fiziksel özellikler [42]	27
Çizelge 3. 3 Curuf kompozisyonunun ESR prosesine etkileri.....	28
Çizelge 3. 4 Geleneksel ESR curuflarının sahip olduğu fizikokimyasal özelliklerin değer aralıkları	29
Çizelge 4. 1 SAE 1010 çeliğinin kimyasal bileşimi	42
Çizelge 4. 2 Bor oksit kimyasal bileşimi	42
Çizelge 4. 3 Kolemanit cevheri kimyasal bileşimi	42
Çizelge 4. 4 Antrasit kömürü kimyasal bileşimi	42
Çizelge 4. 5 Ergitme deneylerinde potaya beslenen şarjların kompozisyonları	45
Çizelge 5. 1 Deneyler sonucu elde edilen ürünün kimyasal analizleri.....	47
Çizelge 5. 2 Bor oksidin alüminyumla indirgenmesinde hammaddelerin ürün, curuf ve baca gazına dağılımı.....	59
Çizelge 5. 3 Bor oksidin alüminyumla indirgenmesinde 1 ton ferrobor üretimi için kullanılması gereken hammaddeler	59
Çizelge 5. 4 Bor oksidin alüminyumla redüksiyonunda prosesin ısı girdi ve çıktıları...	62
Çizelge 5. 5 Başlangıç kademesi ihmal edildiğinde bor oksidin alüminyumla redüksiyonunda prosesin ısı girdi ve çıktıları.....	64
Çizelge 5. 6 Kolemanitin alüminyumla indirgenmesinde hammaddelerin ürün, curuf ve baca gazına dağılımı.....	68
Çizelge 5. 7 Kolemanitin alüminyumla indirgenmesinde 1 ton ferrobor üretimi için kullanılması gereken hammaddelerin cins ve miktarları.....	68
Çizelge 5. 8 Kolemanitin alüminyumla redüksiyonunda prosesin ısı girdi ve çıktıları .	70
Çizelge 5. 9 Başlangıç kademesi ihmal edildiğinde kolemanitin alüminyumla redüksiyonunda prosesin ısı girdi ve çıktıları.....	71

Çizelge 5. 10 Bor oksidin karbonla indirgenmesinde indirgenmesinde hammaddelerin ürün, curuf ve baca gazına dağılımı	75
Çizelge 5. 11 Bor oksidin antrasitle indirgenmesinde 1 ton ferrobor üretimi için kullanılması gereken hammaddelerin cins ve miktarları.....	75
Çizelge 5. 12 Bor oksidin antrasitle indirgenmesinde prosesin ısı girdi ve çıktıları	77



ELEKTRO CURUF ERGİTME YÖNTEMİYLE FERROBOR ÜRETİMİ VE OPTİMİZASYONU

İbrahim Gökhan GÜNDÜZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet EKERİM

Demir-bor alaşımı olan ferrobor üretimi için iki temel üretim yöntemi bulunmaktadır. Bunlar; karbotermik yöntem ve alüminotermik yöntemdir. Karbotermik yöntemde ürün karbon, alüminotermik yöntemde ise alüminyum içerir. Bu nedenle ferroborun kullanım alanına bağlı olarak üretim yöntemi seçilmektedir. Ancak redükleyici alüminyumun yüksek maliyeti alüminotermik yöntemin üretim maliyetini arttırmaktadır.

Elektro curuf ergitme prosesi yüksek kaliteli malzeme üretimi için kullanılan gelişmiş bir yöntemdir. Yöntemde kullanılan rafinasyon tekniği ve hızlı katılaşma sayesinde üstün özelliklere sahip malzeme üretilir. Üretilen malzemeler havacılık ve nükleer sanayi gibi önemli alanlarda kullanılır. ESR prosesi pek çok bilim alanını ilgilendiren kompleks bir prosestir. İstenen kalitede ürün elde etmek için her bir işlem parametresinin hassas kontrolü gerekmektedir.

Bu çalışma, ferroborun yüksek kalite ve düşük maliyetle üretilebilirliğini sağlamak amacıyla ESR prosesinin avantajlarından faydalanmayı hedeflemiştir. ESR yönteminin sağlayacağı faydalar şu şekilde özetlenebilir: elektrik enerjisinin etkin kullanımı, reaksiyonların sınırlı bir alanda gerçekleşmesi, demir cevheri için harcanan redükleyiciye gerek duyulmaması, ESR curuflarının doğal olarak CaO içermesi sebebiyle kolemanit cevherinin yöntemde kullanılabilmesi ve bunların getireceği maliyet düşüşü. Bu amaçla çalışma kapsamında ESR yöntemi ferrobor üretimi için uygun hale getirilmiş ve yeniden tasarlanan proses yapılan ergitme deneyleriyle kontrol edilmiştir. Yapılan

deneyler neticesinde ticari alaşım değeri taşıyan % 15,23 B ve % 1,19 Al içeren ferrobor ve % 18,39 B ve % 5,44 Al içeren ferrobor üretilmiştir. Tüketilir elektrot kullanımı sayesinde ESR prosesinde alüminyumun demir cevherini indirgemek için kullanılmaması, Al tüketimini 3,37 g/g B değerine kadar dşrmştir. Elde edilen sonuçlar, ESR prosesinde yapılan değişiklerle prosesin ferrobor üretimine uygun hale geldiğini göstermektedir. Proseste elde edilen ürün bileşimi proses parametrelerinde yapılacak değişikliklerle geliştirilebilir.

ESR prosesinin ferrobor üretimine uyarlanmasıyla, üretim esnasında kontrol edilmesi gereken işlem parametreleri artmıştır. Redüksiyon reaksiyonları, şarj/elektrot ergitme hızı oranı yeni proses parametreleri olarak eklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: ESR prosesi, ferrobor üretimi, alüminotermik redüksiyon



**PRODUCTION OF FERROBORON BY ELECTROSLAG REMELTING PROCESS
AND OPTIMIZATION OF THE PRODUCTION**

İbrahim Gökhan GÜNDÜZ

Department of Metallurgical and Materials Engineering

PhD Thesis

Adviser: Prof. Dr. Ahmet EKERİM

There are two basic production methods for production of ferroboron, which is an iron-boron alloy. These; carbothermic method and aluminothermic method. The product of carbothermic method contains carbon, The product of aluminothermic method contains aluminium. Therefore, production method is selected depending on the usage area of ferroboron. However, the high cost of reductant aluminium increases the production cost of the aluminothermic method.

Electroslag remelting process is an advanced technology which is used for production of high quality materials. Materials with superior properties is produced due to the refining technique and rapid solidification which is used in the method. The materials, which is produced, are used in important areas such as aircraft and nuclear industry. The ESR process is a complex process that includes many fields of science. Precise control of each process parameter is required to obtain the product at the desired quality.

This study aims to benefit from the advantages of the ESR process to ensure high quality and low cost of ferroboron production. The benefits of the ESR method can be summarized as follows: efficient use of electrical energy, occurrence of reactions in a limited zone, no reducing agent for iron ore reduction, colemanite ore can be used in

the process due to ESR slags naturally contains CaO content and the cost reduction accompanied with these advantages.

For this purpose, the ESR method was optimized for ferroboron production and the redesigned process was controlled by melting experiments. As a result of the experiments, products which have commercial alloy value were produced ferroboron containing 15.23% B and 1.19% Al and ferroboron containing 18.39% B and 5.44% Al. Due to the use of consumed electrodes, the fact that aluminum was not used to reduce iron ore in the ESR process reduced the consumption of Al to 3.37 g/g B.

The results show that ESR process has become suitable for ferroboron production due to applied alterations. The composition of the obtained product in the process can be improved by the optimization of the process parameters.

By adapting the ESR process to ferroboron production, the process parameters that require to be control during production have increased. Reduction reactions, charge/electrode melting rate ratio are added as new process parameters.

Keywords: ESR process, production of ferroboron, aluminothermic production

1.1 Literatür Özeti

Ferrobor, ağırlıkça %10-20 arasında bor içeren bir demir-bor alaşımıdır. Ticari ferrobor parlak gümüş renginde olup kırılgan bir yapıdadır. Ferrobor çelik ve dökme demirlerde alaşım elementi, amorf metallerin ve sürekli manyetik malzemelerin üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. Ferrobor üretimi için iki temel üretim yöntemi kullanılmaktadır. Bunlar; karbotermik yöntem ve alüminotermik yöntemdir [1-7].

Bor hammaddesinin karbon ile redüksiyonu için yüksek sıcaklık gereklidir, bu nedenle karbotermik proses ekonomik olarak tek veya üç fazlı elektrik ark fırınlarında gerçekleştirilir. Ferroborun bor içeriği arttıkça karbon içeriği düşer. Karbotermik yöntemle üretilen ferrobor genel olarak % 18 B ve % 0,5 C içerir [1], [5].

Bor oksit ve demir oksidin alüminotermik metotla redüklenmesi yüksek miktarda ekzotermiktir. Reaksiyonun kendi kendine devam etmesi için çok az bir ilave enerji gereklidir. İyice karıştırılmış hammaddeler refrakter astarlı bir potaya şarj edilir ve ateşleme yapılır. Karışımın tamamı potaya yüklenerек tepeden ateşleme veya önce bir miktar karışım potaya yüklenerек ateşleme yapılır. Geri kalan karışım ise reaksiyon devam ederken birkaç dakika içerisinde şarj edilir. Reaksiyon neticesinde oluşan sıvı ferrobor ve curuf farklı yoğunlukları sebebi ile ayrılırlar [1], [6].

ESR prosesi yüksek kalitede malzeme üretimine olanak tanıyan bir rafinasyon yöntemidir. Rafinasyon ve katılaşmanın birlikte ve kontrollü olarak yapıldığı bir proses olan yöntemde metalurjik curufun düşük elektrik iletkenliğinden ve yüksek arıtma kapasitesinden faydalanılmaktadır. Proseste üretilcek alaşım bileşimine sahip

ergitilecek ingot malzeme, harcanabilir elektrot olarak bağlanır. Harcanabilir elektrot ile su soğutmalı bakır kalıbın tabanı arasında elektrik potansiyeli uygulanarak ark oluşması sağlanır. Ark sayesinde oluşan ısı ile yalıtkan curuf tozları ergir ve curuf elektriksel olarak iletken hale gelir. Düşük elektrik iletkenliğine sahip curufun direnç oluşturması sayesinde elektrik enerjisi ısı enerjisine dönüşür. Curufla temas halinde bulunan elektrot, oluşan ısı enerjisi ile temas yüzeyinden metal damlalar halinde ergiyip ayrılarak curuf içerisinden geçer [8-15].

ESR yönteminde gerek prosesin sürdürülmesi gerekse de ürün kalitesinin istenen düzeyde olması için proses parametrelerinin optimum seçilmesi gerekmektedir. Yöntem; ergitme, katılaştırma, fizikokimya, elektrokimyasal reaksiyonlar, ısı transferi, magnetotermodinamik, elektromagnetizma gibi çok sayıda bilimsel alanı ilgilendiren kompleks bir proses olduğundan ne yazık ki tek bir modelde yöntemin açıklanması imkansızdır [16-18].

Curuf, proseste ısı kaynağı ve rafine edici olarak iki önemli rol oynar. Üretimi ve ürünü etkileyen curufun özellikleri sıcaklık ve bileşimin bir fonksiyonudur. Temel olarak ESR curufları CaO , CaF_2 , Al_2O_3 içerir ve üretilecek ürüne gören MgO , SiO_2 , TiO_2 gibi oksitler ilave edilebilir. Curufun direncine bağlı olarak prosese giren ısı, prosesin sıcaklığını ve ergitme hızını etkiler. Prosesin sürdürülmesi, enerji girdisi ve sıcaklık kontrolü için kontrol edilmesi gereken başlıca işlem parametreleri; curuf bileşimi ve miktarı, ergitme hızı, kalıp ve elektrot ölçüleri, sıcaklık, uygulanan elektrik akımının cinsi, akım ve voltaj değerleri, elektrot dalma derinliğidir [16], [19-23].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada avantajlarından faydalanılmak üzere ESR prosesinin, ferrobor üretimine uygun hale getirilmesi amaçlanmıştır. ESR prosesinin ferrobor üretiminde kullanılmasıyla ferrobor üretiminde elektrik enerjisinin etkin kullanımı, reaksiyonların sınırlı bir alanda gerçekleşmesi hedeflenmektedir. Tüketilir elektrot olarak çelik kullanılabilir olması sayesinde demir cevheri için harcanan redükleyiciye gerek duyulmaması, DC-ESR prosesinin elektrokimyasal etkisinin sağlayacağı redükleyici miktarı düşüşü, ESR prosesinin doğal bileşeni olduğu için CaO içerikli kolemanit

cevherinin daha u ürünler olan borik asit ve bor oksit yerine hammadde olarak kullanılabilecek olması amaçlanan üretim maliyetlerini düşürücü unsurlardır.

1.3 Hipotez

ESR prosesi, su soğutmalı bakır kalıp içerisinde gerçekleştirilen ve kaliteli malzeme üretimi için kullanılan bir yöntemdir. Bu proses döküm parçası üretmek amacıyla, farklı döküm yöntemlerinde katılaştırılmak üzere, rafine edilmiş ve gaz ve nem çözmesi önlenmiş metal ergitmek amacıyla refrakter kaplı potada uygulanmaktadır. ESR prosesinin refrakter kaplı potada uygulanması işleminde, çelik elektrot ergitilirken curuf içerisine bor hammaddesi ve redükleyici malzeme şarj edilerek curuf içerisinde redüksiyon reaksiyon tepkimeleri ile bor indirgenebilmektedir. İndirgenen bor elektrottan ergiyen metal damlalarında çözünerek tabanda ferrobor oluşturur. Curuf bileşiminin ve ESR proses parametrelerinin kontrolüyle istenen bileşimde ferrobor üretimi ekonomik olarak gerçekleştirilebilir.

FERROBORUN ÖZELLİKLERİ, KULLANIM ALANLARI VE ÜRETİMİ

2.1 Ferroborun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ve Kullanım Alanları

Metal ve ametal özellikleri gösteren bor elementinin atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81, ergime sıcaklığı 2300 °C, kaynama sıcaklığı 4002 °C'dir [6].

Ferrobor, ağırlıkça % 10-20 arasında bor içeren bir demir-bor alaşımıdır. Ticari ferrobor parlak gümüş rengine olup kırılgan bir yapıdadır. Ferrobor çelik ve dökme demirlerde alaşım elementi, amorf metallerin ve sürekli manyetik malzemelerin üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır [2], [3], [5-7], [24].

Çeliğin içerisinde karbon, manganez, krom, molibden vb.nin yanında maksimum 30 ppm civarında bor bulunduğunda çeliğin sertleşebilirliği artar ve değerli alaşım elementlerinin daha az kullanılması sağlanır. Paslanmaz çeliklerde ise % 0,004–0,009 B, sıcak işleme esnasında (950–1250 °C) sünekliği artırır. Ferritik çelikler ve östenitik sıcaklığa dayanıklı paslanmaz çeliklere titanyum, molibden veya niyobyumun yanında % 0,002–0,005 civarında bor katıldığında sürünme dayancına katkısı bulunmaktadır. Borun oksijene olan ilgisi sebebiyle, çelik içerisinde oksijene ve azota olan afinitesi daha yüksek bir alaşım elementi bulunmadığı takdirde, oksijeni ve azotu giderilmiş çeliklere eklenmelidir. Bunun yanında metalik camların ve sürekli manyetik malzemelerin (Nd-Fe-B) üretiminde de ferrobor ve ferrosilikobor kullanılmaktadır [2], [3], [5-7], [24].

Takım çeliklerine ilave edilen bor sertleşme kabiliyetini arttırmaktadır. Paslanmaz çeliğe yapılan ppm seviyesindeki bor ilavesi, kaynak kabiliyetini, sürünme direncini, taneler arası korozyon direncini, nötron absorpsiyon kapasitesini arttırmakta ve sıcak

yırtılmaları önlemektedir. Krom, krom-nikel, krom-nikel-kobalt gibi yüksek sıcaklık malzemelerine yapılan düşük miktarlardaki bor ilavesi ürünün kullanım ömründe artış sağlamaktadır [6].

Darbeyle ve ısıl işlemle sertleşen çeliklere, yüksek hız çeliklerine yapılan bor ilavesi bu malzemelerin sürünme mukavemetini arttırmaktadır [6].

Nükleer reaktörlerde kullanılan termik nötron ayar çubuklarının imalinde kullanılan özel çelikler de % 4'e kadar bor içerebilmektedir [6].

Dökme demire % 0,01'e kadar ilave edilen bor tane küçültücü etki yapmaktadır. Artan bor ilavesi bor karbür oluşmasına sebep olduğundan sertlik ve mukavemeti artırır. Bor alaşım elementi, karbürü stabilize ettiğinden sert döküm parçaların haddelenmesi gibi işlemlerde aşınma direncini azaltmak için kullanılır [6].

Siyah temper dökme demire ferrobör ilavesi grafit çökmesine sebep olur. Artan ilave ile dökme demire hurda ile taşınan ve karbür oluşturan kromun olumsuz etkisi azaltılır. Bor ile alaşımlandırılmış dökme demirlerin tavlama süreleri kısalmaktadır [6].

Amorf bor, bor karbür veya ferrobör alaşımları kullanılarak çeliklere yüzey sertleştirme işlemi uygulanabilmektedir [6].

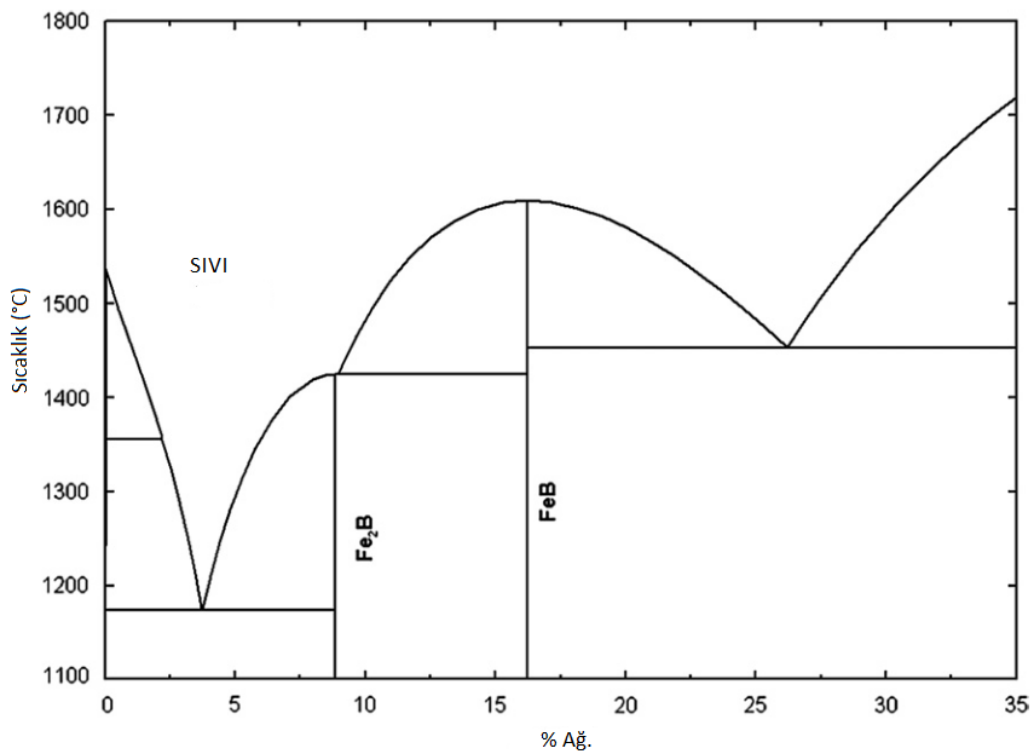
1975 yılında bor içeren alaşımların yüksek magnetik özelliklere sahip olduğu keşfedilmiş ve bu alaşımlar elektrik sektöründe kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle % 3 B ve % 5 Si içeren demir esaslı alaşımların amorf metal olarak sac haline getirilerek trafolarda kullanılabilmesi, konvansiyonel tane yönlenmiş silisyum sacları göre 1/3 oranında çekirdek kayıplarını azaltmıştır [6].

Metglas 2605 olarak adlandırılan bor içeren sacların başlangıç malzemesi ferrobördür. Silisyum içeren sacların yerini alan bu malzemelerin üretiminde kullanılmak üzere Allied-Signal Co. tarafından 60.000 ton/yıl amorf metal üretim kapasiteli tesis kurulmuştur [6].

Bor, 1982 yılından beri kullanılmakta olan NdFeB sürekli manyetik malzemelerinin önemli bir bileşenidir ve bu malzemelerin üretiminde ferrobör kullanılmaktadır [6], [7], [24-26].

Borun demir dışı metaller ile yaptığı master alaşımlar da geniş bir kullanım alanına sahiptir. Manganez, krom, nikel ve kobalt bazlı kristal yapılu bor alaşımlarından, kabuk kalıba döküm yöntemi kullanılarak, kap ve saat kayışı üretilmektedir. Atomik olarak % 60-70 Ni, % 20-30 B ve % 5-20 Al içeren amorf demirdışı bor alaşımları da tıraş bıçağı, yarı iletken ve otomobil lastikleri için metalik kayış üretiminde kullanılmaktadır. Alüminyum-bor veya alüminyum-titan-bor alaşımları, alüminyum ve alaşımlarının tane boyutlarının küçültülmesinde, bakır-bor alaşımı da bakır deoksidasyonunda kullanılmaktadır. Ağırlıkça % 96'sını demir, nikel veya kobaltın oluşturduğu bor alaşımları, vakum sistemlerinde lehim ve sızdırmazlık malzemesi olarak kullanılmaktadır [6].

Katı haldeki demir içinde bor, sıcaklığa bağlı olarak % 0,1-0,15 arasında çözünmektedir. Şekil 2.1'de gösterilen Demir-Bor ikili faz diyagramında demir ve bor arasında iki intermetalik bileşik görülmektedir. Bunlar FeB ve Fe₂B bileşikleridir. FeB ortorombik kristal yapısına, Fe₂B ise tetragonal kristal yapısına sahiptir. Borun demir içerisinde çözünmesi çok ekzotermik bir reaksiyondur [5], [7], [27].



Şekil 2. 1 Fe-B İkili Faz Diyagramı [5]

Fe₂B'nin bileşiminde % 9, FeB'nin bileşiminde ise % 16 bor bulunur. İkili denge diyagramına göre, % 9-16 arasında bor içeren alaşımın faz yapısı Fe₂B ve FeB kristallerinden ibarettir. % 16'dan fazla bor içeren alaşım ise FeB ve B kristallerinden oluşur [5], [7].

FeB standartları, Amerikan ASTM ve Alman DIN standartlarınca belirlenmiştir. Çizelge 2.1 ve 2.2'de verildiği üzere; ASTM'de 6 sınıf ferrobor, DIN normunda ise 4 sınıf ferrobor tanımlanmaktadır.

Çizelge 2. 1 Amerikan ASTM tarafından kabul edilen ferrobor sınıfları ve kompozisyonları (% Ağ.) [28]

SINIF	% B (min. - maks.)	% C (maks.)	% Si (maks.)	% Al (maks.)
A1	12 – 14	1,5	2,0	0,5
A2	12 – 14	1,5	2,0	4,0
B1	17,5 - 19,0	1,5	2,0	0,5
B2	17,5 - 19,0	1,5	2,0	4,0
C1	19 – 24	1,5	2,0	0,5
C2	19 – 24	1,5	2,0	4,0

Çizelge 2. 2 Alman DIN Standartları tarafından kabul edilen ferrobor sınıfları ve kompozisyonları (% Ağ.) [29]

Sembol	% B	%Al (maks.)	% Si	% C	% Mn	%P	% S	% Co
FeB16	15 - 18	4,0	1,0	0,10	0,50	0,005	0,001	0,005
FeB18	18 - 20	2,0	2,0	0,10	0,50	0,005	0,001	0,005
FeB12C	10 - 14	0,5	4,0	2,0	0,50	0,005	0,1	0,005
FeB17C	14 - 19	0,5	4,0	2,0	0,50	0,005	0,1	0,005

Ferrobor alaşımları Fe₂B, FeB gibi metaller arası bileşiklerden oluşmaktadır ve yoğunluğu alaşım konsantrasyonuna göre değişmektedir. Ağırlıkça % 16,4 B, % 2 Al içeren alaşımın yoğunluğu 6,45 g/cm³ iken; % 20 B, % 2,7 Al içeren alaşımın yoğunluğu

6,02 g/cm³'dür [1]. Ferrobor alaşımlarının diğer fiziksel özellikleri Çizelge 2.3'te verilmektedir.

Çizelge 2. 3 Ferrobor Alaşımlarının Fiziksel Özellikleri [6]

Özellik	Birim	Fe ₂ B	FeB
Yoğunluk	g/cm ³	7	6,3
Kristal sistemi		Tetragonal	Ortorombik
Latis Uzunlukları: a	Nm	0,5109	0,5502
b	Nm		0,2948
c	Nm	0,4249	0,4057
Mikrosertlik, Vickers, 100g	kN/nm ²	13,24	16,19
Isı İletim Katsayısı	(W/(cmK))	0,2-0,3	0,1-0,2
Curie sıcaklığı	K	1015	598
Termal genişleme katsayısı	K ⁻¹	8.10 ⁻⁶	(10-16).10 ⁻⁶

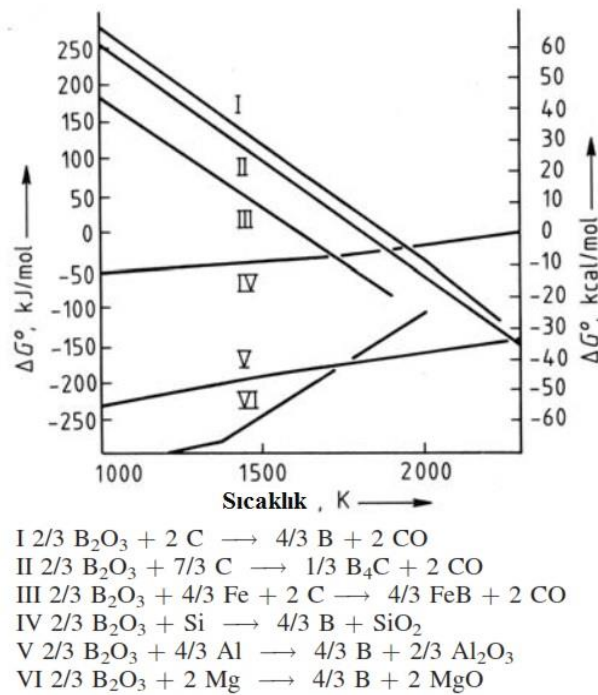
Fe₂B HCl çözeltisinde hidrojen ve boran oluşturarak çözünür. FeB ise HCl ve H₂SO₄'de oda ve kaynama sıcaklığında çözünmez ancak HNO₃ FeB'yi tamamen çözer. FeB ve Fe₂B, 350° C'ye kadar azota karşı dayanıklıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda bornitrür oluşumu başlar [1].

% 0,04-42 B içeren alaşımlar atmosferik şartlarda ve yüksek sıcaklıkta (800-1000°C) oksitlenmeye karşı dirençlidir. Bor konsantrasyonu % 0,32'den fazla olan alaşımlarda koruyucu etkisi bulunan Fe(BO₂)₂ fazı oluşmaktadır [1].

2.2 Ferrobor Üretimi

Ferrobor üretimi için en çok kullanılan hammaddeler, bor oksit (~ %99 B₂O₃) ve borik asittir (%57 B₂O₃). Ferrobor üretimi için öncelikle B₂O₃'ün karbon, alüminyum veya magnezyum ile redüklenmesi gerekmektedir [5], [7], [27]. Silikotermik redüksiyon prosesi ise çok eski yıllardan beri bilinen bir teknoloji olmasına rağmen verimli olmayan bir prosestir.

Günümüzde ticari boyutlu ferrobor üretimi iki ana metotla yapılmaktadır; karbotermik ve alüminotermik redüksiyon. Şekil 2.2’de B_2O_3 ’in redüksiyonu için gerçekleşen reaksiyonlar ve bunların Gibbs serbest enerjileri (ΔG°) verilmektedir. Gibbs serbest enerjileri incelendiğinde alüminyum ile redüksiyonun her sıcaklıkta mümkün olduğu, karbon ile redüksiyon için ise $1600^\circ C$ sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklara ihtiyaç olduğu görülmektedir. Silisyum ile gerçekleştirilecek redüksiyonun zorluğu, ilgili reaksiyonun serbest enerji değerinin düşüklüğünden kendini göstermektedir.



Şekil 2. 2 B_2O_3 ’in redüksiyonu için gerçekleşen reaksiyonlar ve Gibbs serbest enerjileri (ΔG°) [1].

Ferrobor, ilk olarak 1893 yılında karbon astarlı, tek fazlı bir elektrik ark fırınında Henri Moissan tarafından elde edilmiştir. Bu fırına şarj edilen hammaddeler demir, borik asit ve kömürden ibarettir. Bu metotla üretilen ferrobor bir miktar karbon içermektedir. 1898 yılında Goldschmidt tarafından termit (termik) reaksiyonun bulunması, borik asidin alüminotermik redüksiyonla ferbora redükleneyeceğini göstermiştir. Alüminotermik redüksiyon yıllar boyu ferrobor üretimi için ana metot olmuştur. Ancak metalik alüminyumun yüksek fiyatı üretim maliyetlerini nispeten arttırmaktadır. Bu sebeple son 20 yılda ferrobor üretiminde karbotermik proses kullanımı tekrar önem kazanmıştır [7].

2.2.1 Ferroborun Alüminotermik Üretimi

Ticari ferrobor üretiminde kullanılan alüminotermik yöntemde kullanılan hammaddeler; borik asit, alüminyum tozu veya bazen magnezyum tozu ve demir cevherinden ibarettir. Alüminotermik reaksiyonda bir miktar magnezyumun yararı vardır. Kendi buharlaşma sıcaklığının altında magnezyum, alüminyuma göre daha kuvvetli bir redükleyicidir. Magnezyumun buharlaşma sıcaklığının üzerinde ise alüminyum daha kuvvetli bir redükleyicidir. Bu tür metalotermik reaksiyonlar genellikle magnezyumun buharlaşma sıcaklığının üzerinde meydana gelmektedir [7].

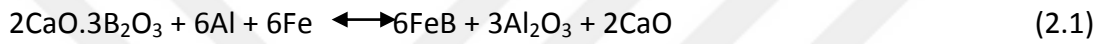
Bor oksit ve demir oksidin alüminotermik metotla redüklenmesi yüksek miktarda ekzotermiktir. Reaksiyonun kendi kendine devam etmesi için çok az bir ilave enerji gereklidir. İyice karıştırılmış hammaddeler refrakter astarlı bir potaya şarj edilir ve ateşleme yapılır. Karışımın tamamı potaya yüklenerek tepeden ateşleme veya önce bir miktar karışım potaya yüklenerek $KClO_3$ yardımı ile ateşleme yapılır. Geri kalan karışım ise reaksiyon devam ederken birkaç dakika içinde potaya şarj edilir. Reaksiyon neticesinde oluşan sıvı ferrobor ve curuf farklı yoğunlukları nedeniyle ayrılırlar. Oluşan reaksiyonların termodinamik özellikleri ve açığa çıkan ısı, üretimin başarısını belirlemektedir. Açığa çıkan spesifik ısının 600 kcal/kg şarjdan düşük olması, alüminotermik reaksiyonun oluşmasını engellediği gibi, metal curuf ayrımının iyi bir şekilde oluşmasını önlemektedir. Alüminotermik reaksiyon esnasında, patlamalara ve dolayısıyla metal parçacıklarının curuf içinde kaybolmasına sebep olan, 1000 kcal/kg şarj değerinin üzerindeki açığa çıkan spesifik ısılar oluşturacak şarj karışımları kullanılamamaktadır. Alüminotermik yöntem ile ferrobor üretimi esnasında oluşabilecek reaksiyonlara ait termodinamik hesaplamalar Çizelge 2.4’de verilmiştir [6], [7].

Alüminotermik reaksiyon esnasında açığa çıkan ısı oksitlerin redüklenmesi ve metal, curuf ayrımı sağlamak için yeterli olduğundan, sisteme dışarıdan ısı verilmesine gerek yoktur. Bu yöntem ile üretilmiş ferrobordaki bor konsantrasyonu % 16-20; alüminyum konsantrasyonu % 1,5-6, alaşımda bor kazanım verimi de yaklaşık % 40-50 olmaktadır [6].

Çizelge 2. 4 Alüminotermik reaksiyonların standart ve spesifik ısı değerleri [6].

Reaksiyon	$\Delta H^{\circ}298$ (kcal/mol oksit)	Spesifik Isı (kcal/kg şarj)
$B_2O_3 + 2Al \rightarrow 2B + Al_2O_3$	-96	777
$Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$	-198	930
$KClO_3 + 2Al \rightarrow KCl + Al_2O_3$	-412	2330

Bir Amerikan patentinde, kalsiyum borat bileşiği demir varlığında ve curuf oluşma sıcaklığının altında 700-1200°C aralığında alüminyum ile katı veya sıvı halde (2.1) reaksiyonuna göre redüklenmiştir [4].



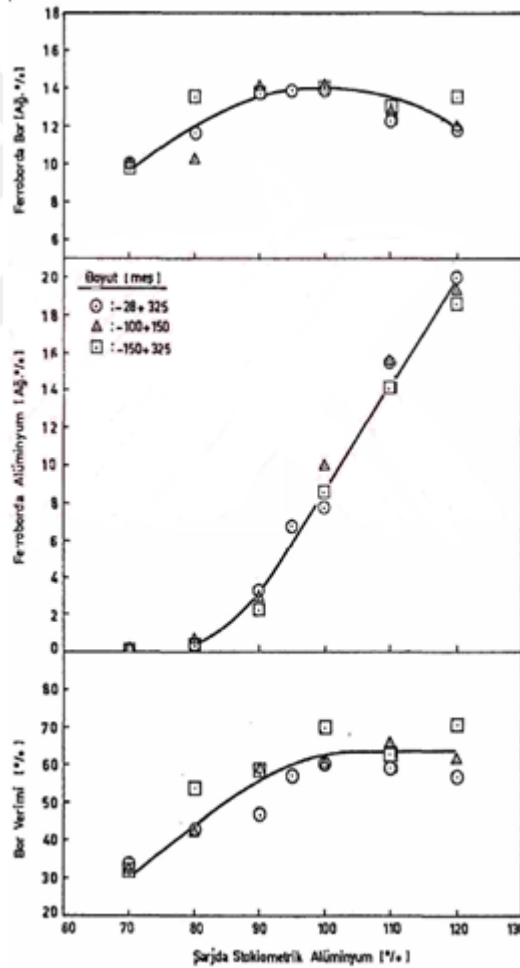
Oluşan ferrobör ve kalsiyum alüminattan ibaret ürün kırılarak manyetik ayırmaya tabi tutulmuş ve ferrobör CaO ilavesiyle indüksiyon ocağında 1600 °C’de ergitilerek curuf ve metalin ayrılması sağlanmıştır. Curuftaki CaO/Al₂O₃ oranının 0,85 ile 1,1 arasında tutulması gerektiği belirtilmiştir. Artık alüminyumun kontrolünü sağlamak için de prosesin sonlarına doğru Fe₂O₃ eklenerek curufun oksitleyiciliği kısmen arttırılmıştır.

Bor oksit, demir oksit ve alüminyum tozundan ferrobör üreten Metallurgy Group şirketleri proses parametrelerini ayarlamak suretiyle, % 18-20 B tenörlü ferrobör üretiminde % 70-75 bor kazanma randımanı, % 15-18 B tenörlü ürün için ise % 80-85 bor kazanma randımanı elde etmişlerdir. Bir kg bor için alüminyum tüketimi 4,8-5,0 kg kadar düşük seviyelerde olmaktadır [7].

Yücel vd. tarafından yapılan çalışmada, ferrobör üretmek amacıyla alüminotermik proses; boroksit ve demir oksitten oluşan şarja uygulanmıştır [30]. Patlatma reaksiyonu, KClO₃ kullanılarak elektrik varyağı yardımıyla gerçekleştirilirken, kullanılan 1 kg şarj için spesifik reaksiyon ısısı 894 kcal olarak hesaplanmıştır. Metal-curuf ayrımının iyi olduğu alüminotermik yöntem deneylerinde, hem ilave edilen alüminyum miktarına, hem de kullanılan alüminyum tane boyutuna göre, üretilen ferrobördaki bor ve alüminyum konsantrasyonlarının yanı sıra bor kazanma verimin değişimi incelenmiştir. B₂O₃/Fe₂O₃ oranının 0,55 olduğu şartlarda, şarj karışımına stokiyometrik

miktarın katları kadar alüminyum tozu ilavesi ile gerçekleştirilen alüminotermik yöntem deney sonuçları Şekil 2.3’de görülmektedir.

Şarja ilave edilen alüminyum tozunun, teorik miktarın 0,9 katına kadar arttırılması ferrobordaki bor konsantrasyonunu ve bor kazanma verimini hızlı şekilde arttırmaktadır. Alüminyum ilavesinin 0,9 katı aşması durumunda ferroborda bor kazanma verimi % 10’luk bir artış sağlarken, bor konsantrasyonu artış göstermemiş, buna karşılık alüminyum konsantrasyonu istenmeyen ölçülere hızla yükselmektedir. Alüminyum ilavesinin 1,0 katından daha fazla kullanılması durumunda da ferrobordaki alüminyum konsantrasyonu artmaya devam ederek, bor içeriğinin azalmasına sebep olmaktadır.



Şekil 2. 3 Ferroborda bor ve alüminyum konsantrasyonları yanı sıra bor kazanım veriminin, şarja ilave edilen alüminyum miktarı ve tane boyutuna bağlı olarak değişimi [30].

Deneylerde kullanılan alüminyumun tane boyutunun azalması ferrobordaki bor ve alüminyum konsantrasyonlarını fazla değiştirmezken, bor kazanım verimini arttırmaktadır. -325 mesh'den daha ince alüminyum tozu (atomize toz) kullanılarak yapılan deneylerde aşırı tozlaşma ve şiddetli patlama gibi teknik zorluklarla karşılaşılması nedeniyle, deneylerin istenen faydayı sağlayamadığı ifade edilmektedir.

% 60 Bor kazanma verimi ile % 14 B, % 3 Al içeren ferrobör, B₂O₃/ Fe₂O₃ oranının 0,55, alüminyum tozu stokiometrik ilave miktarının 0,90 olduğu şartlarda üretilebilmiştir.

Ferrobör üretiminde redükleyici olarak silisyum veya silisyum içeren malzemelerin kullanıldığı silikotermik yöntem üzerinde de çalışmalar yapılmıştır.

Sussman ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda bor içeren curufların silisyum ile redüksiyonu sonucu Fe-Si-B alaşımı üretilmiştir. Alaşımdaki maksimum bor konsantrasyonu % 3,8 silisyum maksimum konsantrasyonu % 9,1 olmuştur. Redüksiyonu kuvvetlendirebilmek amacıyla bir miktar alüminyum da redükleyici olarak ilave edilmiştir. Sonuçta alaşım içinde % 3 bor konsantrasyonunun elde edilebilmesi ancak, curuf bor konsantrasyonunun % 18'in üzerinde olduğu şartlarda sağlanabilmiştir. Borun alaşıma kazanılma verimi de % 35-75 arasında değişmiştir [31].

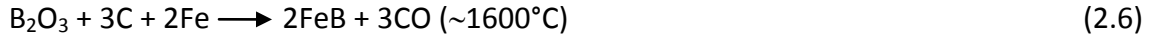
Singhal ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da borik asidin dehidrasyonu sonucu elde edilen B₂O₃, sıvı demirin bulunduğu şartlarda elektrik fırınında silisyum ve ferrosilisyum yardımıyla redüklenerek % 10-25 B ve % 0,5-20 Si içeren alaşımlar üretilmiştir. Reaksiyon esnasında oluşan SiO₂ esaslı curuf, metal alınmadan önce sistemden uzaklaştırılmaktadır [32].

2.2.2 Ferrobörün Karbotermik Üretimi

Karbotermik ferrobör üretimi, elektrik ark fırınına borlu hammadde, kömür ve demirli hammadde şarj edilerek gerçekleştirilir. Karbotermik metotla bir ton ferrobör üretmek için kullanılan enerji miktarı, bor kazanma verimi ile alaşımın bor içeriğine bağlı olarak değişmektedir [3], [7].

Proses esnasında gerçekteşen reaksiyonlar temel olarak şu şekilde sıralanabilir [6]:





Karbotermik ferrobor üretimi için alınmış birçok patent ve çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar, çoğunlukla elektrik ark fırınında gerçekleştirilmiş olup, şarj maddeleri ve çalışma şartlarında değişiklik yapılarak kompozisyon standartları içerisinde ve mümkün olduğunca yüksek bor kazanım verimi için geliştirilmişlerdir.

1985 tarihli bir İngiliz patentinde araştırmacılar, hammadde olarak ince hematit, borik asit, odun kömürü tozları ve toplam karbon kaynağının %35-65'i oranında da topak halde (5-250 mm boyutlarında) odun eklemişlerdir. Reaksiyonları, kısa bir şaft elektrik ark fırınında gerçekleştirmişlerdir. Şafttan aşağı doğru ilerleyen odunun kömürleşmesi esnasında gaz geçirgenliğine sahip yapı oluşması nedeniyle hem borik asidin nemini hapsederek fırının kuru kalmasını hem de buharlaşan bor oksidin fırından uzaklaşmasını engelleyerek %95'e kadar bor kazanım verimi sağlamışlardır. Ürün olarak ise %19 oranında bor içeren ferrobor üretmişlerdir [33].

Yine 1985 tarihli bir Amerikan patentinde araştırmacılar, çeşitli bor oksit ve boraks, çeşitli demir ve demir oksit, çeşitli karbon kaynakları ve çeşitli hidrokarbonları (ör. şeker), karıştırarak çift basamaklı bir ferrobor üretim yöntemi ortaya koymuşlardır. İlk basamakta bir döner fırında 275 °C'ye ısıtılan hammadde karışımı, bu işlem sonucunda uçucuları uzaklaştırılmış ve hidrokarbonlar nispeten bir bağlayıcı görevi yaparak topak bir ara ürün elde edilmiştir. Bu ara ürün bir indüksiyon veya elektrik ark fırınına beslenerek yukarıdan aşağıya doğru inen şarj, 1000–1300°C sıcaklıkları arasında kısmen redüklenmiş ve son sıcaklık olan 1500 °C'ye ulaştığında ise nihai redüksiyon gerçekleşmiştir. Diğer çalışmalara göre düşük olan bu sıcaklık ve iki basamaklı redüksiyon sistemi sayesinde oluşan ferroborun C içeriği yaklaşık %0,3 olmakla beraber, ortalama % 14 B içeriği elde edilmiştir. Proses esnasında buharlaşan ve bor içeren bileşikler ise gaz temizleme sistemi sayesinde geri dönüştürülmüştür. Bor kazanım oranı ise %90'lar civarında olmaktadır [34].

1983 yılında alınan bir Amerikan patent çalışmasında alttan hava üflemeli bir şaft fırınında gerçekleştirilen karbotermik redüksiyonla ferrobor üretimi yapılmıştır. Bu üretim esnasında diğer çalışmalarla benzer hammaddeler kullanılmış ve yüksek fırına benzer bir proses geliştirilmiştir. Bu proseste bor oksit/demir oksit ağırlıkça oranının artmasıyla bor kazanımının düştüğü belirlenmiştir. Bu sebeple araştırmacılar elde edilecek ürüne göre bu oranın 0,05 ile 0,8 arasında kalması gerektiğini vurgulamışlardır. Aynı zamanda % 85-90'lara kadar çıkan bor kazanım verimi, şaft fırınında buharlaşan bor oksidin, fırının üst bölgelerinde redüklenerek sistem dışına çıkmasının minimuma indirilmesiyle açıklanmıştır [35].

Diğer bir İngiliz patentinde ise amorf metal (Fe-B-C-Si) üretimi için suyu giderilmiş borik asit (B_2O_3), ferrosilis, pik demir, çelik hurdası, çelik talaşı ve karbondan oluşan çeşitli oranlarda hammaddeyi elektrik ark fırınına şarj etmişlerdir. Yüksek saflıkta olan bu hammaddelerle 1525-1575°C sıcaklıkları arasında reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve hızlı soğutmayla Fe-B-C-Si amorf metal alaşımı elde edilmiştir. Ancak bor kazanım yüzdeleri %40 civarında kalmıştır [36].

2003 tarihli bir Amerikan standardında ise yüksek saflıktaki ferrobor üretimi için temiz demir, karbon kaynağı ve çeşitli bor içeren hammaddeler kullanılmıştır. Rafinasyon fırınında gerçekleştirilen reaksiyonlar sonrasında sıvı metale oksijen üflenerek empüriteler oksidasyon yoluyla temizlenmekte ve amorf metal için kaliteli bir ürün elde edilmektedir [37].

Zhao vd. çalışmalarında Fe-B-C alaşımlarında CO kısmi basıncının artışıyla proses sıcaklığının yükseldiğini belirtmişlerdir. Bu sebeple özellikle düşük karbon içeren ferrobor üretilecekse CO kısmi basıncının 0,1'den daha düşük olması gerektiğini belirtmişlerdir [38].

Taş, 2007 yılında aldığı patentte diğer çalışmalarla benzer hammaddeleri kullanarak bir elektrik ark ocağında curufsuz ferrobor üretmiş ve bor kazanım oranını %98'e kadar çıkarmıştır. Fırında normal ark fırınından farklı olarak uzun bir kalıp kullanmış ve bu kalıbı taban elektroduna yakın tutarak arkın o bölgede gerçekleşmesini sağlamış ve üst kısmın mümkün olduğunca katı şarj ile sürekli besleme yaparak bir tür şaft fırını gibi işlev görmesini sağlamıştır [39].

Bu çalışmaya benzer bir ark fırını kullanan Yücel vd., 1992 ve 1995 yıllarında yaptıkları çalışmalarda, odun kömürü ile odun talaşı ilavesinin ürünlerdeki bor konsantrasyonunu artırdığını ve ürünlerdeki bor konsantrasyonunun artışının enerji tüketimini düşürdüğünü kanıtlamışlardır [2], [3].

2.3 Elektro-Alüminotermik Yöntem

N.A. Chirkov, bor oksit veya borik asit kullanmak suretiyle bir elektro-alüminotermik ferrobor prosesi için kullanılan girdi miktarlarını ve ısı dengelerini araştırmıştır. Üç fazlı bir elektrik ark fırınına sırasıyla üç hammadde karışımı (ateşleme, ana karışım ve çöktürme) şarj edip bunların reaksiyonu sonucunda % 20 B içeren ferrobor üretmiştir. Şarj edilen her bir karışımın kompozisyonu ve elde edilen sonuçlar Çizelge 2.5'te verilmektedir [1], [5].

Çizelge 2. 5 Bor oksit veya borik asit kullanmak suretiyle elektro-alüminotermik metotla ferrobor üretimi sırasında fırına şarj edilen karışım kompozisyonları ve çıkan ürün özellikleri [1].

	Bor Oksit Kullanılırsa			Borik Asit Kullanılırsa		
	Ateşleme Karışımı	Ana Karışım	Çöktürme Karışımı	Ateşleme Karışımı	Ana Karışım	Çöktürme Karışımı
Hammaddeler (kg)						
Bor Oksit	-	1200	-	-	-	-
Borik Asit	-	-	-	-	1800	-
Demir Cev.	200	200	1000	200	180	950
Al tozu	65	820	282	65	820	262
Kireç	70	100	170	70	450	170
Zaman (Dakika)	30	98	32	3	114	23
Enerji Tüketimi (kWh)		1130			1980	
Çıkan Ürünler						
Ferro Bor (kg)		1200			1100	
B (%)		20			18	
Al (%)		3			3,9	
Si (%)		1,13			1,7	
Curuf (kg)		2900			3080	
B ₂ O ₃ (%)		14-15			10-12	
Bor Kazanımı (%)		64			63	
Alüminyum Tüketimi (kg Al/ton FeB)		973			1043	
Enerji Tüketimi (kWh/ton FeB)		940			1800	

Bu çalışmayı yapan araştırmacılar, bor kazanma randımanı ile tüketilen girdi miktarlarını iyileştirmek için bu prosesin optimize edilebileceğini söylemektedirler.

Sadullahoğlu, yaptığı çalışmada, $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ sürekli manyetik malzeme alaşımına Al ve Cu katkısının etkisini incelemiş ve kalıcı olmayan ferromanyetik demir fazının Al ve Cu katkılı ürünlerde gözükmediğini ve malzemenin manyetiklik değerlerinde artış gözlemlendiğini ortaya koymuştur [26].

Sasaki vd., yaptıkları çalışmada, Nd-Fe-B sürekli manyetik malzemelerinde karbon içeriğinin koersivite ve mikro yapı üzerinde etkisini incelemişlerdir. Buna göre, sürekli manyetik malzemelerde yüksek olması beklenen koersivite değerinin karbon miktarının artışıyla düştüğü tespit edilmiş, faz yapısında da bu değer düşmesine yol açacak değişimlerin gerçekleştiğini belirlemişlerdir [24].

Kim vd.'nin çalışmasında Nd-Fe-B sürekli manyetik malzeme içerisindeki oksijen, karbon ve azot içeriğinin korozyon direncine olan etkisini incelemiş ve karbon içeriğinin % 0,06-0,14 aralığında olması gerektiğini belirtmişlerdir [25].

ELEKTROCURUF ERGİTME YÖNTEMİ (ESR)

Çelik üretimi esnasında istenmeyen metalik olmayan bileşikler sıvı veya katı fazda oluşmakta ve çeliğe karışabilmektedir. İnklüzyon olarak adlandırılan bu bileşikler çeliğin içerisinde farklı bileşim, şekil, boyut ve miktarlarda bulunabilirler. Herhangi bir şekilde çelik içerisine karışan inklüzyonlar şekil, bileşim, yoğunluk ve boyutlarına bağlı olarak çeliğin yüzey özellikleri, derin çekme, yorulma, darbe dayanımı ve kopma dayanımı gibi mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilerler. Bu olumsuz etkileri gidermek için kullanılan yöntemlerinin başında elektro curuf ertitme yöntemi (elektroslag remelting, ESR) bulunmaktadır. ESR prosesinin kim tarafından keşfedildiği net olarak bilinmese de prosesin temel ilkeleri ilk kez 1892 yılında Nickolai Slavıanov tarafından bildirilmiştir. Armstrong, 1928 yılında ertitmeye yardımcı olmak için direnç ısıtmalı curuf kullanarak küçük ölçekte deneyler yürütmüştür. Hopkins, 1935 yılında tüketilir elektrotu curuf örtüsü altında ertitmiştir. 2. Dünya Savaşı'ndan sonra U.S.S.R'de Paton Elektrik Kaynak kurumu tarafından ilk olarak curufaltı kaynak yöntemi olarak geliştirilmiştir. Ardından 1954 yılında bu kurum tarafından ESR prosesi geliştirilmiş ve daha sonra endüstriyellemiştir. Günümüzde değişik ebat ve ağırlıklarda milyonlarca ton ESR ingotu Avusturya, Brezilya, Kanada, Çin, İngiltere, Fransa, Almanya, Bulgaristan, İran, İtalya, Japonya, Rusya, Slovenya, Güney Kore ve ABD gibi başlıca ölkelerde üretilmektedir [8], [40].

On yıllarca yapılan çalışmalar neticesinde proses çelik, demir dışı metaller, nikel ve titanyum esaslı süper alaşımlar gibi çeşitli demir ve demir dışı alaşımları üretmek üzere geliştirilmiştir. ESR yöntemiyle yüksek kaliteye sahip ürün elde edilebilmektedir. Kontrollü katılaşma yapısal bütünlüğü arttırmaktadır. Bu yüzden ESR yöntemi yüksek

performanslı malzemelerin üretiminde tercih edilen bir yöntem olmaktadır. Takım çelikleri, havacılık sanayi, kimya endüstrisi, termik ve nükleer enerji santralleri, savunma sanayi ESR ürünlerinin kullanıldığı başlıca uygulama alanlarıdır [8].

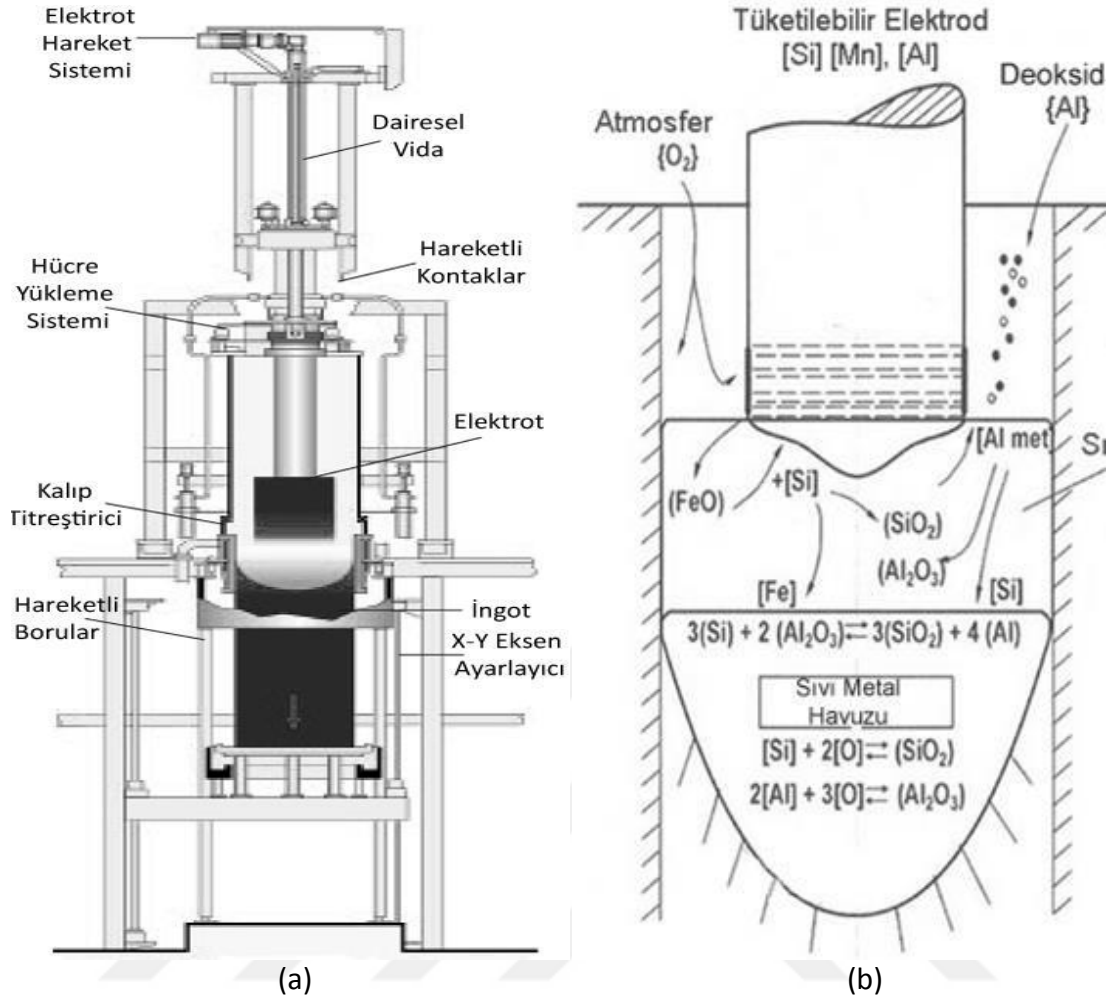
3.1 ESR Yöntemi Çalışma Prensipleri

Rafinasyon ve katılaşmanın birlikte ve kontrollü olarak yapıldığı bir proses olan yöntemde metalurjik curufun düşük elektrik iletkenliğinden ve yüksek arıtma kapasitesinden faydalanılmaktadır. Proseste üretilecek alaşım bileşimine sahip ergitilecek ingot malzeme, harcanabilir elektrot olarak bağlanır. Harcanabilir elektrot ile su soğutmalı bakır kalıbın tabanı arasında elektrik potansiyeli uygulanarak ark oluşması sağlanır. Ark sayesinde oluşan ısıyla yalıtkan curuf tozları ergir ve curuf elektriksel olarak iletken hale gelir. Düşük elektrik iletkenliğine sahip curufun direnç oluşturması sayesinde elektrik enerjisi ısı enerjisine dönüşür. Oluşan ısı enerjisiyle curufu temas halinde bulunan elektrot temas yüzeyinden metal damlalar halinde ergiyip ayrılarak curuf içerisinden geçer [8-15].

Ergimiş bu metal damlalar, curuf kompozisyonuna ve curufun fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak curufu kimyasal reaksiyonlar gerçekleştirir ve rafine olur. Rafine olan metal damlası, curufun içerisinden geçtikten sonra katılaşmış ingot ile ergiyik curuf arasında bulunan sıvı metal havuzuna ulaşır. Su soğutmalı bakır kalıp ergiyik metali hızlı bir şekilde katılaştırır ve sonuç olarak başlangıç ingotundan daha geniş çapa sahip, rafine edilmiş bir ingot elde edilir [8-15].

Elde edilen ürün istenmeyen inklüzyonlardan arındırılmış, gaz ve çekme boşlukları içermeyen, homojen ve yönlü katılaşmış haldedir. Yöntemin bir diğer özelliği segregasyon oluşumunu engellemesidir. Su soğutmalı bakır kalıp sayesinde ingot tabandan katılaşmaya başlar ve ürün segregasyona uğramadan katılaşarak ingot haline dönüşür. ESR yönteminde kullanılan kalıplar genel olarak bakırdan yapılmaktadır. Ancak alüminyum ve çelik gibi malzemelerde kullanılır. ESR prosesiyle genellikle çap ürünler üretilir ancak kare şeklinde ürün üretimi de mevcuttur [41].

ESR yönteminin şematik görünümü Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1 ESR prosesinin gerçekleştirildiği (a) fırın ve (b) curuf içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar [8].

3.2 ESR Yöntemi Kullanım Alanları

ESR prosesinde ingot yüzeyinin kalitesi, işlem süresince ingot ile kalıp duvarı arasında katılaştırılan ince curuf tabakası ile geliştirilmektedir. Bu yüzden ESR prosesi ağır dövme, nükleer ve uzay mühendisliği gibi endüstri alanlarında kullanılan yüksek performanslı malzemeler için tercih edilen üretim yöntemidir. ESR yöntemi;

- Nikel ve titanyum esaslı süper alaşımlar,
- Takım çelikleri,
- Paslanmaz çelikler,
- Büyük çaplı dövme ingotlar
- Miller,

- Türbin ve jeneratör şaftları gibi büyük ebatlı parçaların üretiminde kullanılır [23].

Çizelge 3.1’de ESR prosesinin kullanım alanları ve prosesinin sağladığı etkiler gösterilmektedir.

Çizelge 3. 1 ESR yönteminin kullanım alanları ve yöntemin etkileri [23].

Ürün	Tipik Özellik	Geleneksel Prosesler Sonrası Yaşanan Problemler	ESR Prosesinin Etkileri
Soğuk Çekme Rulolar	80CrMo7	Metal olmayan kalıntılar ve yüzey kalıntıları	Yüksek sertlik, uzun kullanım ömrü, tam kontrollü üretim.
Bilyeli Yatak	100Cr6 100CrMo85	Garanti edilmemiş temiz yüzey	İyileştirilmiş karbür ayrımı, çekme boşluklarını engelleme.
Pervane	26NiCrMoV145	Metal olmayan kalıntılar.	Yüksek dayanım.
Türbin ve Jeneratör Milleri	30NiCrMoV511 X20CrMoV121	Merkezde tane büyümesi, tane sınırında tane çökmesi.	Kontrollü tane büyümesi, kalıntılarda azalış.
Türbin Bıçakları	34CrNiMo6	Metal dışı kalıntılar, yüksek sıcaklıkta deformasyon.	Kalıntılarda kayda değer azalma, üstün mekanik özellikler, yüksek süneklilik.
Sıcak İş Takım Çelikleri	X40CrMoV51	Yüksek sıcaklıkta deformasyon ve istenmeyen reaksiyonlar.	Uzun kullanım ömrü, yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet.
Yüksek Hız Çelikleri	S6-5-2	Düzensiz şekil değiştirme.	Düzenli karbürler.
Paslanmaz Çelikler	X2CrNi189	Düşük yüzey kalitesi, yetersiz saflık.	Yüksek korozyon dayanımı, yüksek nitrür temizliği.
Isıya Dayanıklı Çelikler	X17CrMoVNb121	Yetersiz saflık, yüksek ferrit içeriği, yapı düzensizliği.	İyileştirilmiş dayanım, mikroyapıda yüksek kararlılık.

3.3 ESR Yöntemi İşlem Parametreleri

ESR yönteminde gerek prosesin sürdürülmesi gerekse de ürün kalitesinin istenen düzeyde olması için proses parametrelerinin optimum seçilmesi gerekmektedir. Yöntem; ergitme, katılaştırma, fizikokimya, elektrokimyasal reaksiyonlar, ısı transferi, magnetotermodinamik, elektromagnetizma gibi çok sayıda bilimsel alanı ilgilendiren kompleks bir proses olduğundan ne yazık ki tek bir modelde yöntemin açıklanması imkansızdır [16]–[18].

Curufun direncine bağlı olarak prosese giren ısı, prosesin sıcaklığını ve ergitme hızını etkiler. Prosesin sürdürülmesi, enerji girdisi ve sıcaklık kontrolü için kontrol edilmesi gereken başlıca işlem parametreleri; curuf bileşimi ve miktarı, ergitme hızı, kalıp ve elektrot ölçüleri, sıcaklık, uygulanan elektrik akımının cinsi, akım ve voltaj değerleri, elektrot dalma derinliğidir [16], [19-23].

Üretilcek metal bileşimine bağlı olarak seçilecek curuf bileşimi gerek prosesin devamlılığı gerekse de elde edilen ürünün istenen düzeyde rafine edilmesi, istenen yüzey ve iç yapıya sahip olması açısından birinci derece önem taşımaktadır [42].

Kullanılan elektriğin karakteristiği, ısı dengesi ve elektrot/ingot çapı; üretilen ingotun kalitesini etkiler. ESR prosesiyle çelik üretiminde tüketilen enerji 1000-1500 kw'dır. Prosesin direnci olarak kullanılan curufun sahip olduğu direnç değerini elektrotun curuf içerisindeki pozisyonu, curufun özgül elektrik iletkenliği, uygulanan akım ve akımın ilerlediği alan belirler. Genel olarak curuf derinliği 10 cm civarındadır. Sıvı metal havuzun şekli proseste oluşturulan ısı tarafından belirlenir [42].

Elektrot ile ürün ingot arasındaki mesafenin büyüklüğü curuf içerisinde düzgün bir ısı dağılımı sağlar. Elektrotun curuf içerisindeki pozisyonu yani elektrot dalma derinliği belirlenirken, yüksek elektrot dalma derinliği yani kısa akım yolu, sabit voltaj sistemiyle çalışan ESR prosesinde direnç değerini düşürür ve yüksek akım nedeniyle elektrot ucunun altında yüksek ısı açığa çıkmasına sebep olur. Bu yüksek ısı ergimiş metal havuzunun derinliğini arttırır. Diğer taraftan düşük elektrot dalma derinliği yani uzun akım yolu direncin artmasıyla yüksek voltaj anlamına gelir ve curuf genelinde oluşan ısının artmasına ve daha uygun ergimiş metal havuzu oluşmasını sağlar. ESR yönteminde voltaj değeri genellikle 40 V 'dur veya bu değerin altındadır [42].

ESR prosesi, DC veya AC akımla uygulanabilir. 20 cm'nin üzerindeki ingotların optimum kalite ve ergitme hızında üretimi için AC akım kullanılır. Ürünün rafine edilmesi önem taşımadığında tüketilen birim enerji başına daha yüksek ergitme hızı elde etmek için DC akım tercih edilir. DC akımda ürünün istenen düzeyde rafinasyonu için ergitme hızı düşürülmelidir. AC proses için frekans değeri genellikle 50-60 Hz'dir. Büyük ingotların üretiminde reaktivite daha önemli hale geldiğinden yüksek verim için düşük frekans (5-10 Hz) kullanılır [42].

3.3.1 Curuf Bileşimi ve Miktarı

ESR prosesi, su soğutmalı bakır kalıp içerisinde bulunan curuf banyosuna tüketilir elektrodun daldırılması suretiyle ergitilmesi işlemidir. İngotun ergitilmesi için gereken ısı, curuf banyosuna gönderilen elektrik akımına karşı gösterilen direnç sebebiyle meydana gelmektedir. Bu sebeple prosesin sürdürülmesi için gerekli ısının oluşmasında, kullanılan curufun elektrik iletkenliği değeri büyük önem taşımaktadır. Proseste curuf olarak kullanılan kalsiyum florürün (CaF_2) elektrik iletkenliği çok yüksektir. Böylece curuf havuzuna gönderilen elektrik akımından ısı oluşmasını sağlar [8], [23].

Demir-çelik üretimi ve sürekli döküm gibi metalurjik işlemlerde curuf, büyük önem taşımaktadır. Curufların fiziksel ve kimyasal özellikleri, işlevlerini yerine getirmelerine büyük etki etmektedir. Curufun bileşenleri olan CaO , CaF_2 , Al_2O_3 , MgO , SiO_2 vb. oksitler ürün içerisindeki kalıntıları ve alaşım elementlerinin miktarlarını etkiler. Kaliteli ürün için bünyede bulunan kükürt ile metalik veya metalik olmayan empüritelerin çok düşük miktarlarda olması gerekir. Bu empüriteler ürünün mekanik dayanımını kötü yönde etkiledikleri için ürünün içerisine geçmeleri önlenmelidir. Çelik ingotlarda kükürt miktarı VIM, VOD, VD gibi geleneksel yöntemlerle ağırlıkça % 0,02 oranına kadar düşürülürken ESR yöntemi ile ağırlıkça % 0,004 oranına kadar düşürülebilmektedir [8], [43].

ESR prosesinde kullanılan curuflar esas olarak değişen miktarlarda CaF_2 , CaO ve Al_2O_3 içerir ve üretilecek alaşıma bağlı olarak düşük miktarlarda MgO , SiO_2 , TiO_2 vb. ilave oksitler de kullanılır. ESR prosesinde curuf temel olarak üç görevi yerine getirir [8];

1. Elektrik akımının iletiminde yeterince direnç oluşturarak proses için istenen düzeyde ısı sağlamak,
2. Sıvı metal – sıvı curuf ara yüzeyinde kalıntıları çözmesi ve kalıntıların sıvı metalden sıvı curufa geçmesiyle sıvı metaldeki istenmeyen kalıntıları azaltmak,
3. Saflaştırılmış ürünün hava ve su soğutmalı kalıp ile doğrudan temasını engellemek.

ESR prosesinde kullanılacak curufların metal rafinasyonunu sağlaması için belirli kompozisyonlara sahip olması gerekir. Curuf üzerinde yapılan araştırmalar göstermektedir ki curufun fiziksel ve kimyasal özellikleri ESR ergitme prosesinin başarılı olabilmesi için birincil öncelik taşımaktadır. ESR prosesinde kullanılacak curufun aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekmektedir [8];

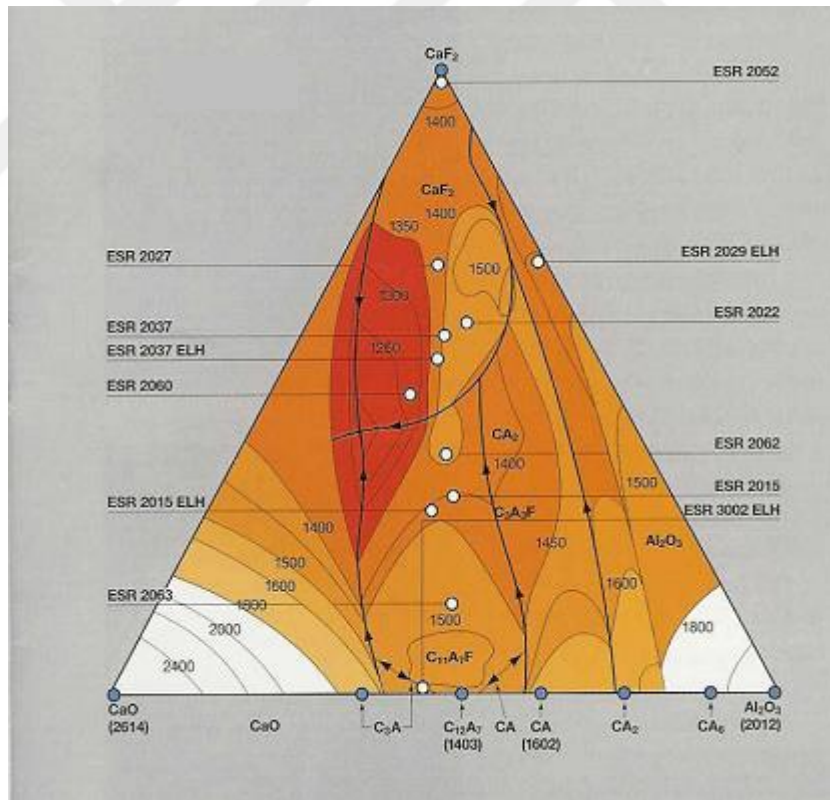
- ESR prosesinde kullanılan curufun ergime sıcaklığı, üretilen metalin ergime sıcaklığından 100–200 °C daha düşük olmalıdır. Çelik rafinasyonu için en uygun olan curuf ergime sıcaklığı 1350–1450 °C aralığıdır.
- Metalin ergime sıcaklığında, metalin yoğunluğu curufun yoğunluğundan yüksek olmalıdır.
- Prosesin ekonomikliği açısından curufun elektrik iletkenliği düşük olmalıdır.
- Curufun ısı iletkenliği, ürün ingotun yüzeyini izole edecek kadar düşük olmalıdır.
- Proses sıcaklığında düşük buhar basıncına sahip olmalıdır.
- Yüksek yüzey gerilimine sahip olmalıdır.
- Kalıp ile metal ara yüzeyinde metalin yüzeyini örtecek kadar katılaşabilme özelliğine sahip olmalıdır.
- Yüksek sıcaklıklarda kararlı ve metal ile uyumlu olmalıdır.
- Curufun viskozitesi gaz çıkışını ve metal damlacıklarının kolaylıkla akmasını sağlayacak kadar düşük olmalıdır.

Karbürler ve nitrürler, ergime sıcaklıklarının çok yüksek olması sebebiyle ESR yönteminde curuf bileşeni olarak kullanılamazlar. Alkali metaller de kısmi buhar basınçları yüksek olduğu için curuf olarak kullanılmaya uygun değildir ve proses

şartlarının oluşturduğu sıcaklık ve basınçta sürekli değişkenlik gösterirler. Sonuç olarak curuf olarak kullanılan malzemeler toprak alkaliler ve florürler ile sınırlanmıştır [8].

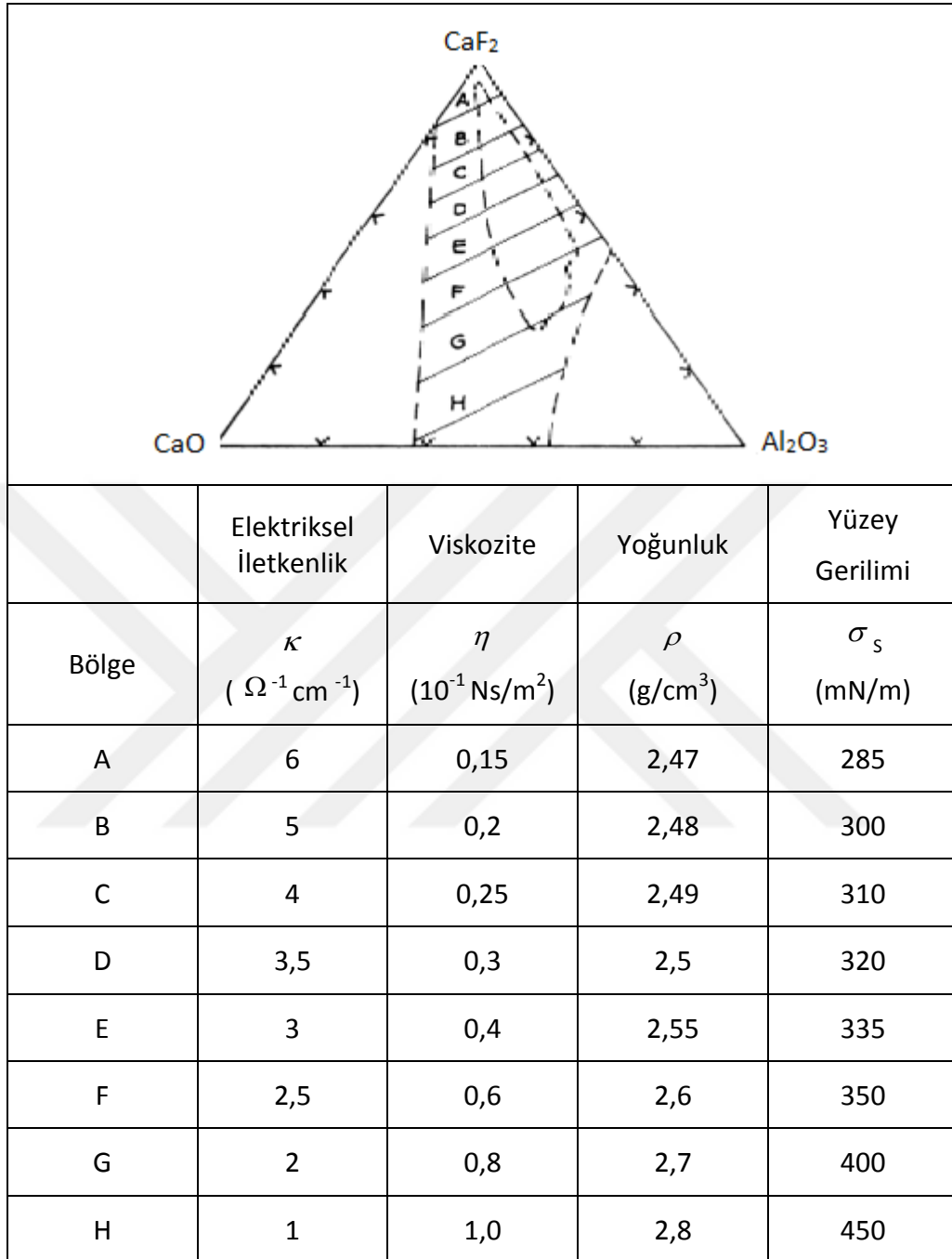
Curuf işlem sıcaklığında kimyasal olarak mümkün olduğunca stabil olmalıdır. Aksi takdirde belirli bir reaksiyon veya bir bileşiğin parçalanması ergiyeğin fizikokimyasal özelliklerini değiştirir. Aslında CaF_2 içeren curuflar ESR prosesi sırasında birçok oksit ile reaksiyona girer ve CaO ile HF , AlF_3 , TiF_4 , MgF_2 gibi uçucu florürleri oluşturur. İşlem süresince CaF_2 miktarı azalırken CaO miktarı artar yani esasında sürekli değişen bir curuf kompozisyonu söz konusudur. Ancak bu kompozisyon değişimleri nispeten düşük miktarlarda olduğundan curuf özelliklerinde büyük değişimler yaşanmaz [44].

Şekil 3.2’de kullanılan bazı ticari ESR curuflarının isimleri ve $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ faz diyagramında yer aldığı bölgeler gösterilmektedir. Çizelge 3.2’de ise yine $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ faz diyagramındaki farklı kompozisyon bölgeleri için curufların 1600 °C’de sahip olduğu fiziksel özellikler verilmiştir.



Şekil 3. 2 ESR curuflarının $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ üçlü faz diyagramındaki yerleri [8]

Çizelge 3. 2 CaO-CaF₂-Al₂O₃ faz diyagramındaki farklı kompozisyon bölgeleri için curufların 1600°C’de sahip olduğu fiziksel özellikler [42]



Curuf bileşimine bağlı olarak curuf elektriksel ve fizikokimyasal özellikleri değişir. Üretilecek ürüne bağlı olarak curuftan beklenen özellikler değişiklik gösterir. Çizelge 3.3’te farklı kompozisyon bileşimlerinin prosese etkileri açıklanmıştır.

Çizelge 3. 3 Curuf kompozisyonunun ESR prosesine etkileri

CaF ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Yorumlar
100					Elektriksel olarak verimsizdir, oksitlerin istenmediği uygulamalarda kullanılır
70	30				Zor başlangıç, yüksek iletkenlik, Al'un izin verilmediği yerlerde kullanılır, H ₂ alma riski vardır.
70	20		10		Çok yönlü curuflar, orta düzey özdirenç
70	15	0	15		
50	20		30		Çok yönlü curuflar, daha yüksek düzeyde özdirenç
70			30		Al toplama riski, H ₂ toplamadan kaçınma için iyi, daha yüksek özdirenç
40	30		30		Genel amaçlı curuflar
60	20		20		
80		10	10		Orta düzeyde direnç, nispeten inert
60	10	10	10	10	Düşük ergime noktasına sahiptir.
	50		50		Zor başlangıç, elektriksel olarak verimlidir.

Çizelge 3.4'te geleneksel ESR curuflarının sahip olduğu fizikokimyasal özelliklerin değer aralıkları verilmiştir.

Çizelge 3. 4 Geleneksel ESR curuflarının sahip olduğu fizikokimyasal özelliklerin değer aralıkları

Elektriksel iletkenlik ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	80-300
Moleküler ısı iletkenliği ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	0,5-5
Viskozite (Pa s)	0,002-0,1
Yoğunluk (kg/m^3)	2500-2900
Öz ısı (J/kg)	900-1400
Yüzey gerilimi (N/m)	0,1-1
Katılma sıcaklığı (K)	1300-1500
Ergime sıcaklığı (K)	1600-1800

3.3.2 Elektriksel Parametreler

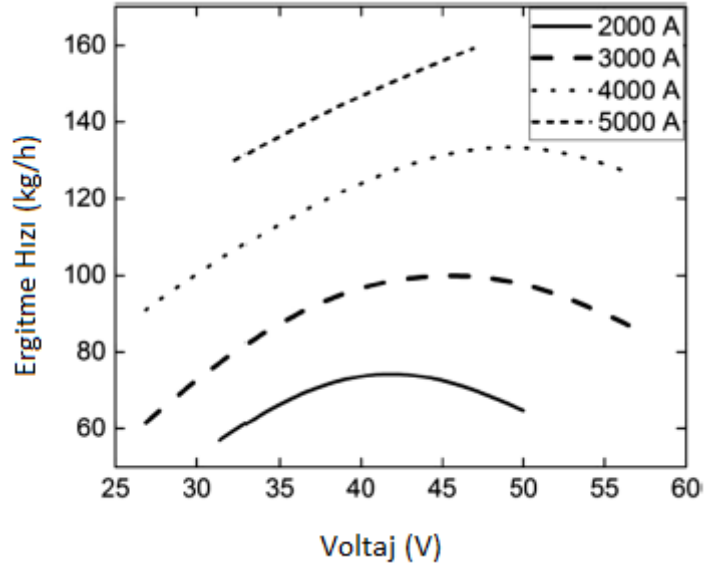
ESR sürecinin işleyişi sırasında voltaj ve akım değerleri arasında aşağıda verilen bağıntı bulunmaktadır.

$$V = I \cdot d/A \cdot \kappa \quad (3.1)$$

burada V gerilim, I akım, d elektrot ucu ile ergimiş metal havuzu arasındaki mesafe, A elektrotun curufla temas ettiği alan ve κ curuf iletkenliğidir. Hem d hem de A, elektrot dalma derinliği, elektrot ve pota çapı ile curuf miktarının bir fonksiyonudur. Prosese giren güç, yani curuf içerisinde oluşan ısı verilen reaksiyon ile hesaplanır.

$$p = I \cdot V \quad (3.2)$$

Uygulanan akım ve voltaj değeri prosesin ergitme hızını etkiler (Şekil 3.3).

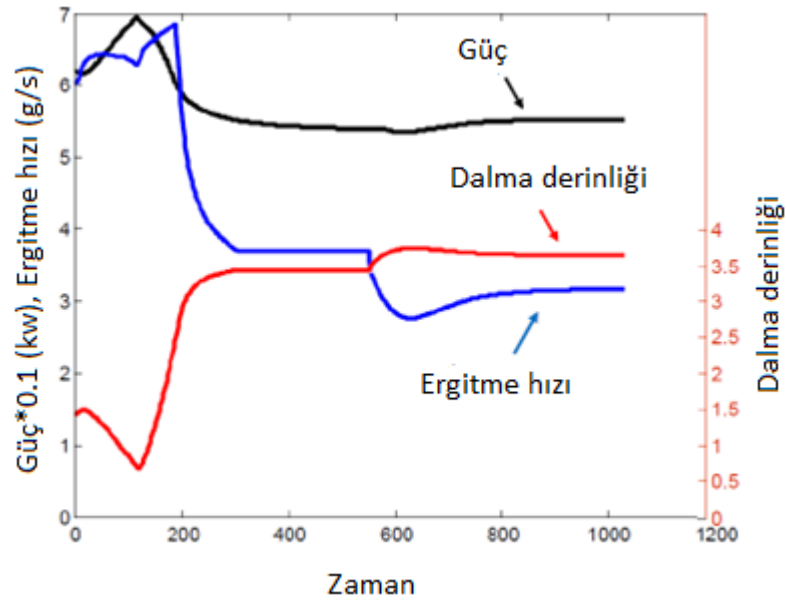


Şekil 3. 3 240 kg ingot için akım ve voltaj değerlerine bağlı olarak ergitme hızı değişimi [42]

ESR işlemi için gereken ısı curuf banyosundaki Joule etkisi ile üretilir. Elektriksel özellikler, ısı dengesi ve elektrot / ingot çapı, ürünün kalitesini etkiler. ESR prosesi için genellikle 1000 kWh/t ile 1500 kWh/t çelik arasında bir enerji girişi gerekir. Curuf banyosu; direnç değeri elektrot mesafesi, etkin curuf direnci ve elektrik akımı yolu ile belirlenen değişken bir direnç olarak kabul edilir. Genellikle kullanılan curuf derinliği 100 mm civarındadır.

Elektrot dalma derinliği direnç mesafesini belirlediğinden proste açığa çıkan ısıyı birinci derecede etkiler. Aşırı yüksek elektrot dalma derinliği açığa çıkan ısı miktarının azalmasına sebep olarak ergitme hızı ve curuf sıcaklığını düşürür. Aynı zamanda elektrot ucunda oluşan yüksek ısı sıvı metal havuzuna yakınlığı sıvı metal havuzunun derinleşmesine yol açar. Düşük elektrot dalma derinliği sıcaklık dağılımı iyi bir curuf havuzu sağlar ve aynı zamanda prosesin çalışma voltaj değerini arttırır. ESR prosesi çalışma voltajı genellikle 40 V veya daha düşük bir değerdedir.

Elektrot dalma derinliği ve ergitme hızı arasında ilişki Şekil 3.4'te gösterilmektedir.



Şekil 3. 4 ESR prosesi esnasında dalma derinliği değişiminin ergitme hızına etkisi

ESR prosesi AC veya DC akımla uygulanabilir. 20 cm ve üzerindeki ingotlar için tek fazlı AC yöntem optimum rafinasyon ve ergitme hızı verir. DC proste iyi bir rafinasyon için düşük ergitme hızları gereklidir. Ancak rafinasyon önem arz etmediğinde DC proses birim enerji için daha yüksek ergitme hızı sağlar. AC proste genellikle 50-60 Hz frekansta elektrik kullanılır. Büyük ebatlı ingotlarda ise düşük frekanslı elektrik (5-10 Hz) tercih edilir [45].

Proste elektrik akımı çoğunlukla iyonların taşınması ile gerçekleşir. İşlemin hidrodinamiği, cüruftaki iyonların taşınmasıyla belirlenen elektrik alanına bağlıdır. Elektriksel özellikler (voltaj, elektrot polaritesi vs.) iyonik taşınımı etkiler [46].

Prosesin hidrodinamiği, Lorentz kuvveti ve düşen damlacıklar nedeniyle kütle transferi ile kontrol edilir. Elektrik akımı hatları damlacık oluşumundan ve curuf/metal ara yüzeyi hareketinden dolayı sürekli değişir. Türbülans seviyesi, sıcaklık farkını yaklaşık 200 K'de tutacak kadar yüksektir [47]. Cüruftaki türbülans, işlemdeki termal verimliliği etkileyerek büyük bir rol oynar ve işlem geometrisi parametreleriyle kontrol edilebilir [48].

Toplam güç üretimi ve sistemdeki genel ısı transferinin verimliliği, ergimiş curufun elektriksel ve termal iletkenliği gibi fizikokimyasal özelliklere büyük ölçüde bağlıdır. Curufun sıvı ve katı halde elektriksel iletkenliği esas olarak elektrik akımı yolunu etkiler. İşlemdeki hız ve sıcaklık dağılımını etkiler. Farklı elektrik akımı yollarına bağlı olarak,

güç üretimi, ergime hızı ve elektrotun şekli önemli ölçüde etkilenir. Curufun termal iletkenliği, işlemdeki genel ısı transferinin etkinliğini belirler. Curufun ısı iletkenliğinin artması, ergime oranının düşmesine neden olur [11].

Proses akımındaki değişiklik, ürünlerdeki makro-segregasyonu değiştirir [49]. Bir DC+ güç kaynağının yeniden ergitilmesi, boyuttan bağımsız olarak kalıntılarda genel bir artışa neden olur. Katodik DC-kışulları altında, curuf içindeki Al₂O₃ elektrolitik indirgenir ve bu da ürün içindeki alüminyumun artmasına neden olur. DC+ kullanıldığında, curufa demir elementi kaybı söz konusu olur ve ürün içinde Al₂O₃ gibi oksit kalıntıları gözlemlenir. Düşük ergime hızları, curufta yüksek SiO₂ içeriğine neden olur. [50].

ESR prosesi esnasında metal, curuf ve ortam boyunca kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmektedir [51]. Ergimiş çelik içinde çözünen oksijen katılma esnasında kalıntılar oluşturarak çeliğin kalitesini etkileyecektir. Çeliğin içindeki toplam oksijen miktarı ESR ingotlarının çoğu özelliğini belirlemede ve çeliğin temizlik derecesini ortaya çıkarmada belirgin bir rol oynar [52, 53]. Metal – curuf ara yüzeyindeki reaksiyonlar nedeniyle oksijen metale veya curufa geçer. Curuf – ortam arayüzeyinde oksitler bir üst oksitlere oksitlenebilir. Oksit kalıntılarının kompozisyonu ve alaşım elementi kaybı curuf içindeki FeO ile yakından alakalıdır [54, 55]. Yapılan çalışmalar göstermektedir ki elektrot içindeki oksijen seviyesi değişse de ürün içindeki oksijen miktarı 15-30 ppm aralığında olmaktadır ve oksijen içeriğini belirleyen en önemli etken curufun sahip olduğu kompozisyonudur [56]. Curuf içindeki FeO curufun oksijen içeriğinin esas kaynağını oluşturmaktadır [57, 58].

Kalıp içindeki elektrokimyasal oksijen reaksiyonları iki şekilde gerçekleşmektedir. Metal damlacığı – curuf arayüzeyinde:

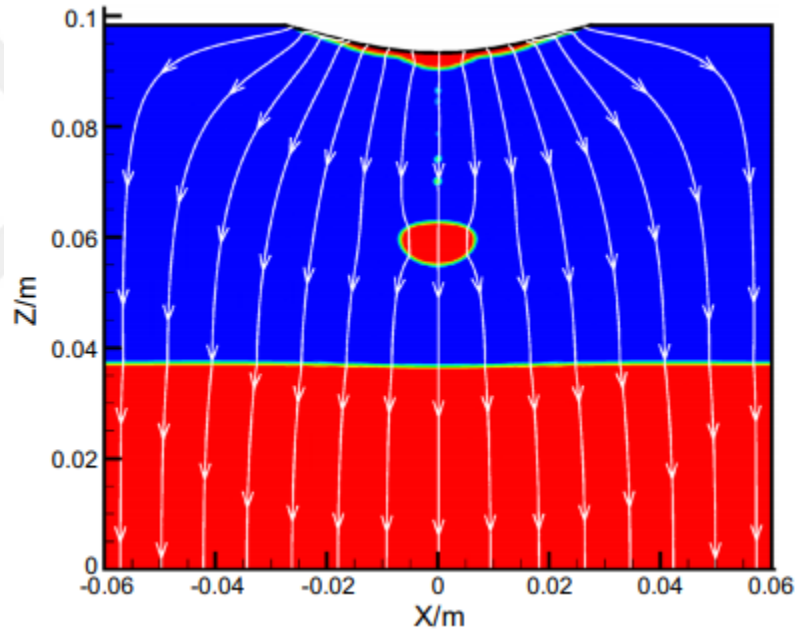


Ergimiş metal havuzu – curuf ara yüzeyinde:



Metal damlacığı – curuf ara yüzeyinde elektron akışı curuftan metale doğrudur. Bu nedenle metal damlacık içine giren oksijen iyonları elektron alarak damlacığın oksijen kapmasına sebep olur. Diğer taraftan ergimiş metal havuzu – curuf ara

yüzeyinde elektronlar metal havuzundan curufa hareket etmektedir ve metal havuz içerisindeki oksijen atomları elektron alarak iyonik halde curufa geçer. Metal havuzundaki oksijen miktarı bu nedenle azalır. Sonuç olarak metal içerisindeki oksijen miktarı bu iki reaksiyon tarafından belirlenmektedir [59-61]. Ergitme boyunca oksijen atom ve iyonlarının hareket hızı reaksiyon hızıyla kıyaslandığında oldukça sınırlıdır. Rafinasyon süresince oksijen taşınımı elektromanyetik alandan, akış formundan ve ısısal davranışlardan kuvvetli bir şekilde etkilenmektedir [62]. Metal ve curuf içerisindeki oksijen dağılımını tespit edebilmek için çok sayıda araştırma yapılmıştır [63-66]. Elde edilen sonuçlar kütle transfer katsayısının iki curuf – metal ara yüzeyindeki akım yoğunluğuna ve iki akışkanın hareketine bağlı olduğunu göstermektedir. Elektrik akımının ESR prosesindeki farklı fazlar üzerindeki dağılımı Şekil 3.5’te gösterilmektedir.



Şekil 3. 5 Elektrik akımının fazlara göre dağılımı [58]

Metal içerisinde çözünen sülfür kimyasal reaksiyon ile curufa transfer olabilir. Desülfürizasyon davranışı verilen reaksiyon ile açıklanır:



Sülfür ve iyonlarının yer değiştirmesi reaksiyon hızıyla kıyaslandığında hızı kontrol eden adımdır ve elektromanyetizma, akış karakteristiği ve termal özellikler ile belirlenmektedir [67-70]. DC güç kaynağı ESR prosesinin termal davranışında büyük

etkiye sahiptir. Anodik ESR prosesinde sülfür giderme işlemi katodik ESR prosesine göre daha etkilidir [71].



DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 ESR Prosesinin Ferrobor Üretimi İçin Yeniden Tasarlanması

4.1.1 Tasarlanan Prosesin Sağlayacağı Avantajlar

Yapılan çalışmada ESR prosesinin avantajlarından faydalanılarak ferrobor üretiminde verim artışı ve maliyet düşüşü amaçlanmıştır. Ferroborun yüksek kalite ve düşük maliyetle üretilebilirliğini sağlamak amacıyla kullanılacak ESR prosesinden elde edilmesi hedeflenen faydalar aşağıda özetlenmiştir:

- Elektrik enerjisinin etkin kullanımı,
- Reaksiyonların sınırlı bir alanda gerçekleşmesi,
- Demir cevheri için harcanan redükleyiciye gerek duyulmaması,
- DC-ESR prosesinin elektrokimyasal etkisinin sağlayacağı redükleyici miktarı düşüşü,
- CaO, ESR prosesin doğal bileşeni olduğu için CaO içerikli kolemanit cevherinin, daha uç ürünler olan borik asit ve bor oksit yerine hammadde olarak kullanılabilecek olması,
- Prosesin temel özelliklerinden birinin curuf bileşimiyle ürün bileşimine müdahale edilmesi olması sebebiyle bor içeriği yüksek, kalıntı redükleyici miktarı düşük ferrobor üretimi için kontrol olanağı vermesi,
- Elde edilen bu avantajların sağlayacağı üretim maliyetlerindeki azalmadır.

4.1.2 ESR Prosesine Uygulanacak Değişiklikler

ESR prosesinin avantajlarından faydalanılarak ferrobor üretilebilmesi için geleneksel proses üzerinde değişiklikler yapılması gerekmektedir.

ESR prosesinde su soğutmalı kalıp içerisinde hızlı katılaştırma gerçekleştirilmektedir. Ancak ferrobor üretiminde reaksiyonların tamamlanması, şarj ve elektrotun ergiyerek istenen bileşimde homojen bir ürün oluşturması ve bu ürünün pota dışarısına alınabilmesi için katılma olmaksızın zamana ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürde gösterildiği üzere ESR prosesini değişik ebat ve boyutlarda döküm malzeme üretmek amacıyla refrakter kaplı potada uygulamak mümkündür. Refrakter kaplı pota yapılan ergitme sayesinde rafine edilerek kalıntılardan arındırılmış, gaz ve nem çözmesi yüzeydeki curuf tabakasıyla önlenmiş ergimiş kaliteli metal elde etmek mümkündür. Bu nedenle yeni geliştirilecek proseste katılma gerçekleşmeden prosesin yürütülmesi amacıyla MgO refrakter kaplı pota kullanılmalıdır.

Ferroborun mevcut ticari üretim yöntemlerinde bor hammaddesi, demir cevheri veya demir oksitli atıklar beraber redüklenerek ergitilmektedir. Bu durum özellikle pahalı redükleyici alüminyum elementinin kullanıldığı alüminotermik yöntemde üretim maliyetlerini arttırmaktadır. ESR prosesinde tüketilir elektrot kullanılması sayesinde çelik ingot veya hurdalar ferroborun hammadde kaynağı olarak kullanılabilir ve bu durum redükleyici sarfiyatını azaltır.

Ferrobor üretimi için yeniden tasarlanan ESR prosesinde ürünün bor içeriğinin curuf üzerinde ve içerisinde gerçekleşecek redüksiyon reaksiyonlarıyla elde edilmesi hedeflenmektedir. Bu nedenle çelik elektrot curuf içerisinde ergitilirken elektrodun etrafından bor hammaddesi ve redükleyicinin bulunduğu şarj harmanı ilave edilmelidir. Curuf bileşimi ve buna bağlı fizikokimyasal özellikleri doğrudan ürün bileşimine etki edeceğinden arzu edilen curuf bileşimini sağlamak adına curuflaştırıcı katkı maddeleri ilave edilmelidir.

İrdelenmesi gereken diğer bir konu bor elementinin sahip olduğu düşük yoğunluk nedeniyle borun curufun içerisinden geçerek tabandaki ergimiş ferrobor havuzuna ilerleyişinin zor olmasıdır. İndirgenmiş bor, demir damlaları içerisinde çözünerek curufta ilerleyecektir ancak demir damlalarının sadece elektrot altında bulunması bor

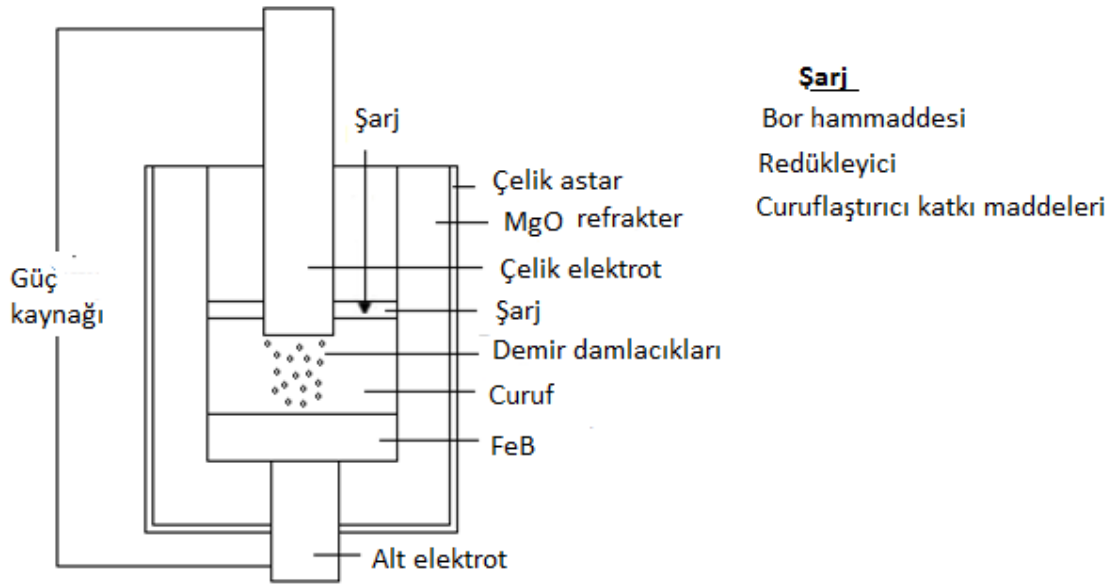
elementinin curuf içerisinde askıda kalarak yeniden oksitlenmesine veya curuf içerisinde potayı terk ederek prosesin veriminin düşmesine neden olabilir. Uygulanan elektrik akımı curuf içerisinde sirkülasyona neden olmaktadır ancak bu sirkülasyonun indirgenmiş boru curuf altına sürükleyip sürükleyemeyeceği deneylerle test edilmelidir. Borun demir içerisinde çözünerek curuf içerisinde geçişini kolaylaştırmak amacıyla şarjın içerisine çelik talaşı ilave edilebilir. Bu sayede curuf genelinde ergimiş demir damlaları varlığı sağlanır. Şarj beslenirken curuf yüzeyinde devamlı olarak şarj yığını tutulacaktır. Bu sayede curuf yüzeyinde elektrotun etrafında gerçekleşen radyasyonla ısı kayıpları giderilecek ve bor oksidin buharlaşarak ortamdan uzaklaşmasının önüne geçilmeye çalışılacaktır.

ESR prosesinde kullanılan curufun tamamı proses başlangıcında ergitilir ve proses boyunca curuf ilavesi yapılmaz. Ancak ferrobor üretmek üzere proses yeniden tasarlandığında düzenli şarj ilavesi nedeniyle curuf miktarı düzenli olarak artacaktır. Bu da prosese giren enerji miktarını, elektriksel değerleri ve diğer bazı işlem parametrelerini değiştirecektir.

4.1.3 Prosesin Yeniden Tasarlanması

Belirtilen ilkeler ışığında ferrobor üretimi için kullanılacak yeniden tasarlanmış ESR prosesinin şematik gösterimi Şekil 4.1’de verilmiştir.

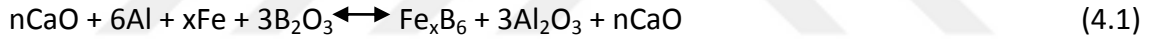
Şekilde görüleceği üzere çelik elektrot damlalar halinde curuf içerisinde oluşan ısı ile ergimekteyken elektrotun çevresindeki boşluktan beslenen şarj aşağı doğru ilerler ve artan sıcaklıkla beraber birtakım fiziksel ve kimyasal tepkimelere maruz kalır. Aşağı doğru ilerleyen şarjın ilk olarak fiziksel ve kimyasal bağlı nemi giderilecektir. Sıcaklığın 700 °C üzerine çıkmasıyla Zambrano’nun [4] 1985 yılında gerçekleştirdiği patentte açıkladığı gibi harmana ilave edilen demirin de yardımıyla bor hammaddesi alüminyum tarafından curuf oluşturmada redüklenerek ve demir ile alaşım oluşturacaktır. Şarj curuf yüzeyine ulaştığında oluşan Al_2O_3 curufa karışacak, oluşan demir-bor alaşımı ise curuf içerisinde tabana doğru ilerleyecektir. Bu alaşım curuf içerisinde elektrottan ergiyen demir ile alaşım oluşturarak istenen ürün bileşimini verecektir. Curuf içerisinde kalan bor oksit, doğru akımın elektrokimyasal etkisiyle redüklenmeye devam edecek ve bu sayede prosesin bor kazanım verimi daha da yükselecektir.



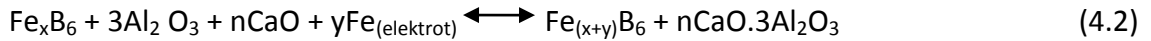
Şekil 4. 1 Ferrobör üretimi için yeniden tasarlanan ESR prosesi

Şarjın curuf üzerinde seyri esnasında gerçekleşecek kimyasal reaksiyonlar sırasıyla verilmiştir.

Sıcaklığın 700 °C'nin üzerine çıkmasıyla redüksiyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi;



Şarjın curuf yüzeyine geldiğinde 1400°C ve üzeri sıcaklıklara ulaşarak ergimesi;



4.1.4 Proses Parametrelerindeki Değişim

ESR prosesi gerçekleştirilirken işlem parametrelerinin seçiminde üretilen çeliğin kalitesi ve prosesin devamı için işlemin ısı dengesi birinci derecede önem taşımaktadır. Yöntem ferrobör üretimi için uygulandığında elektrot çevresinden beslenen şarjın ergimesi ve şarj içerisindeki hammaddenin yüksek verimle indirgenmesi için esas önem taşıyan parametre haline gelir. İlaveten ferroborda istenen bileşimi elde etmek için elektrot ergime hızı ile şarj ergime hızı oranlarının proses boyunca sabit tutulması gerekir.

ESR prosesi kompleks bir prosestir ve işlem parametrelerinin herhangi birindeki değişim gerek üründe gerekse de diğer işlem parametreleri üzerinde değişime neden olur. Yine de proses parametreleri işlem boyunca belirli bir aralıkta salınım yapar.

Ancak yöntem ferrobor üretimi için yeniden tasarlandığında sürekli şarj ve artan curuf sebebiyle başta elektriksel güç değerleri ve enerji girdisi olmak üzere proses parametrelerinde devamlı bir değişkenlik söz konusu olur ve proses daha kompleks hale gelir.

4.1.4.1 Curuf Bileşimi ve Miktarı

ESR prosesinde kullanılan curufun bileşimi tüm işletme şartlarını ve ürün kalitesini etkileyen en önemli etmendir. Üretilecek malzemeyi rafine etmeye uygun bir curuf bileşimi proseste kullanılmalıdır. Curufun sahip olduğu özgül elektrik iletkenliği değeri prosese giren elektrik enerjisi değerini ve curufta oluşacak ısının miktarını doğrudan belirler. Curufun sahip olduğu viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk, ergime derecesi ve ısı, özgül ısı vb. özellikleri ürün kalitesine doğrudan etki eder.

Geliştirilen proseste curuf bileşiminin seçiminde, curufun bor hammaddesinin indirgenmesine olumlu katkı sağlaması amaçlanır. Curuf sahip olduğu bileşimle termodinamik olarak boroksitin redüksiyonuna engel olmamalı, bor oksitle kararlı fazlar oluşturarak prosesin bor kazanımını düşürmemelidir. Diğer taraftan redükleyici kaybını önlemek için curufun aşırı oksitleyici olmaması gerekir. Curuf bileşimine bağlı olarak curufun sahip olacağı fizikokimyasal özellikler, redüksiyon reaksiyonlarının verimi, borun demir içerisinde çözünmesi ve curuf içerisinde ilerleyerek metal havuzuna ulaşması açısından önem taşımaktadır.

ESR prosesinde kullanılan curuf miktarı proses boyunca sabittir ve genel olarak 100 mm civarında kullanılmaktadır. Ancak yeni proseste yapılacak sürekli şarj proses parametrelerini işlem boyunca değiştirecektir.

4.1.4.2 Ergitme Hızı

ESR prosesinde ergitme hızı ürün kalitesi ve curufun sıcaklık kontrolünü sağlaması açısından önemlidir. Proseste açığa çıkan ısı elektrotun ergimesinde kullanılmakta, elektrotun çevresinden radyasyonla ısı kaybı yaşanmaktadır. Yeni yöntemde ise elektrotun ergime hızı yanı sıra şarjın ergimesi de söz konusudur ve istenen bileşimde ürün elde etmek için elektrot ve şarj ergitme hızlarının birbirine oranlarının proses

boyunca sabit olması gerekmektedir. Bunu sağlamak adına şarjın beslenme hızı sabit olmalıdır. Ergitme hızı oranlarına elektrot/kalıp çapı oranı, elektrot dalma derinliği, şarj içerisinde oluşan reaksiyonlar neticesinde oluşan ısı hesaba katılmalıdır. Ergitme hızlarının ayarlanmasında şarj içerisine katılan demir talaşı ilavesi yardımcı olur.

4.1.4.3 Elektrot/Kalıp Çapı Oranı

ESR prosesinde kalıp çapı, üretilmek istenen malzeme çapına bağlı olarak seçilir ve ESR fırını bu çapta malzeme üretimine yetecek güce sahip olmalıdır. Elektrot çapının belirlenmesinde ise maksimum üretim hızı ve yüksek ürün kalitesi etkin rol oynamaktadır. Elektrot çapı özellikle yüzey kalitesini belirleyen kalıp cidarında oluşan ince curuf tabakasının yapısını etkiler. Elektrot çapının azalması ile gerek üretim hızı düşer gerekse de bu ince curuf tabakası kalınlaşarak düzensizleşir.

Geliştirilen proseste elektrot ve kalıp çapını belirleyen amaç ve unsurlar tamamen farklıdır. Sahip olunan güç kaynağı için maksimum üretim kapasitesini sağlayacak kalıp iç çapı hesaplanır. Kalıp çapının belirlenmesinde refrakterin zamanla aşınacağı göz ardı edilmemelidir. Gerek iş güvenliği gerekse de üretim açısından kalıp çapı kullanım aralığı uygun değerleri belirlenmeli, sınırları aşan refrakter aşınmasında refrakter tamir edilmelidir. Elektrot çapı, elektrot ve şarjın ısı kaynağı curufla temas edecek yüzey alanını belirler. Bu nedenle elektrot çapı belirlenirken dikkat edilmesi gereken birinci husus elektrot ve şarj ergitme hızlarının birbirine oranıdır. Elektrot çapı seçilirken dikkat edilmesi gereken diğer husus refrakter sarfiyatıdır. Refrakter kaplı potada elektrot çapının büyümesi refrakter yüzeyindeki sıcaklığı arttıracığından refrakter aşınmasını arttıracaktır. Gereğinden düşük elektrot çapı refrakter yüzeyinde şarjın katılaşmasına ve ürün ferroborun bor içeriğinin azalmasına sebep olacaktır.

4.1.4.4 Elektrot Dalma Derinliği

Elektrot dalma derinliği elektrik akımın yol alacağı direnç değerini doğrudan etkileyeceğinden oluşan ısıyı ve prosesin çalıştığı akım ve voltaj değerlerini etkiler. Yeni proseste elektrot dalma derinliği sürekli artan curuf bileşimi nedeniyle ayrı bir önem taşımaktadır. Eğer proses sabit voltajda akım kontrollü olarak çalışıyorsa elektrotun dalma derinliği proses süresince artacaktır. Akım ve voltaj sabit olacağı için açığa çıkan

ısı sabit olacaktır ancak yüksek dalma derinliği curuf içerisinde homojen ısı oluşmasını önleyecek ve curuf yüzeyindeki sıcaklığın düşmesine neden olacaktır. Eğer proses sabit akım ve sabit elektrot dalma derinliğinde çalıştırılırsa direnç boyu düzenli olarak artacağından voltaj değeri ve curufta oluşan ısı düzenli olarak artacaktır. Bu artış ocağın maksimum güç kapasitesine ulaşılan kadar devam edecek sonrasında sabit kalacaktır. Elektrot dalma derinliği sabit olduğundan direnç boyu artacak ve akım düşüşe geçecektir. Bu nedenle prosesin ısı dengesi hesaplanırken kullanılan güç kaynağının kapasitesi hesaba katılmalıdır.

Ayrıca elektrot dalma derinliği elektrotun curufla temas ettiği yüzey alanı değerini etkilediğinden ergitme hızına olan etkisi de göz ardı edilmemelidir.

4.1.4.5 Akım ve Voltaj Değerleri

Genellikle ESR fırınları sabit voltaj ve akım kontrolü prensibiyle çalışır. ESR prosesinde akım ve voltaj değerleri proses boyunca sabittir ve elektrot dalma derinliğinin sabitlenmesiyle düzenli olarak sabit tutulur. Akım ve voltaj arasında fırının güç kapasitesi ve elektrik akımının curuf içerisinde aldığı yol ile belirlenen bir ilişki vardır. Bu direnç yolu curuf miktarı ve elektrot dalma derinliği ile ayarlanır. Yeni yöntemde artan curuf miktarı sebebiyle voltaj değeri ayrı önem kazanmaktadır. Voltaj değeri yüksek olursa başlangıçta curuftaki direnç yolu yetersiz olduğundan ark oluşur ve bu ark curufun ve beslenen şarjın potadan saçılmasına sebep olur. Prosesin sonlarında ise elektrot dalma derinliği oldukça yükselir ve curufun sıcaklığı düşer, prosesin ısı dengesinde düzensizlikler başlar. Bu nedenle yeni yöntemde voltajın kademeli olarak arttırılabileceği fırınlar, elektrot dalma derinliğinin düşürülmesine fayda sağlayarak prosesin daha elverişli kullanılmasını sağlar.

4.2 Kullanılan Hammadde ve Cihazlar

Deneyisel çalışmalarda tüketilir elektrot olarak 30, 35 ve 40 mm çaplarında mil kullanılmıştır. Kullanılan elektrot mil ve şarj içerisindeki demir talaşının malzemesi SAE 1010 kalitedir. SAE 1010 malzemesinin kimyasal bileşimi Çizelge 4.1’de verilmiştir. Kullanılan demir talaşının tane aralığı 1-5 mm’dir.

Çizelge 4. 1 SAE 1010 çeliğinin kimyasal bileşimi

Bileşen	Fe	C	Si	Mn	P	S
Miktar (%)	99,1	0,1	0,4	0,3	0,045	0,045

Ergitme deneylerinde bor hammaddesi olarak bor oksit ve kolemanit cevheri kullanılmıştır. Kullanılan bor hammaddeleri ETİ Maden A.Ş.'den tedarik edilmiş olup kimyasal analizleri Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'te verilmektedir.

Çizelge 4. 2 Bor oksit kimyasal bileşimi

Bileşen	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO
Miktar (%)	98,05	0,042	0,055	0,0123

Çizelge 4. 3 Kolemanit cevheri kimyasal bileşimi

Bileşen	B ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	SrO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	Nem
Miktar (%)	39,84	26,29	5,55	2,45	0,93	0,139	0,0472	25	0,41

Ergitme deneylerinde indirgeyici olarak alüminyum tozu ve öğütülmüş antrasit kömürü kullanılmıştır. Alüminyum tozu % 99 teknik kaliteye sahip olup antrasit kömürü için kimyasal bileşim Çizelge 4.4 'te verilmiştir.

Çizelge 4. 4 Antrasit kömürü kimyasal bileşimi

Bileşen	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	U.M.*	S
Miktar (%)	93	3,95	1,61	1,01	0,35	1,02	0,51

*Uçucu Madde

Curuf bileşimini ayarlamak amacıyla Merc kalitesindeki CaO, CaF₂ and Al₂O₃ katkı maddeleri kullanılmıştır. Şarjda demir talaşı dışında kullanılan tüm hammaddelerin tane boyutu 250 µm'nin altındadır.

Ergitme deneylerinde kullanılan doğru akım güç kaynağı 1250 A ve 60 V değerlerine kadar çalıştırılabilmektedir. Maksimum güç kapasitesi 48,3 kw'dır.

Ergitme deneyleri sonucunda elde edilen ürün ferrobor 50 °C'de nitrik asit çözeltisi içerisinde çözdürülerek Fe, B ve Al içerikleri ICP-OES (Perkin Elmer – OPT 8000 DU)

cihazıyla tespit edilmiştir. Elde edilen bazı curuf ve ferrobor ürünleri öğütülerek faz yapıları XRD (PANanalytical X'Pert Pro) cihazıyla yapılan analiz sonucu incelenmiştir.

4.3 Ergitme Deneyleri

Elektro curuf ergitme yöntemiyle ferrobor üretimini incelemek üzere, 10 cm iç çapa sahip MgO refrakter kaplı potada, sabit akımda ergitme deneyleri yapılmıştır. Prosesin başlangıcında, yeterli miktarda curuf ergiyene kadar proses düzensizdir, akım ve voltaj değerleri sabit değildir. Oluşan ark curufun saçılmasına ve elektrotun kontrolsüz ergimesine yol açmaktadır. Bu esnada ergitilen elektrot deney sonuçlarında yanılmalara neden olacağından yeterli miktarda curuf ergiyene kadar grafit elektrot kullanılmıştır. Grafit elektrot ile başlangıç curufu oluşturulması esnasında bor oluşum reaksiyonlarını önlemek için, bor oksit ve indirgeyici alüminyum tozu içermeyen hedef curuf bileşimine sahip karışım curuf katkı maddeleri ile oluşturulmuştur.

Kullanılan bor hammaddeleri ve curuf katkı maddeleri şarj karışımı hazırlanmadan önce 100 °C sıcaklıkta 4 saat kurutulmuştur. Hassas terazi ile tartılarak hazırlanan şarj karışımları mekanik karıştırıcıda 2 saat süreyle karıştırılmıştır.

Ergitme deneylerinde kullanılan hammaddelerin miktarları hesaplanırken % 20 bor içeren ferrobor ürünü elde etmek üzere hesaplamalar yapılmıştır. Deneylerde elektrot + demir talaşı (eğer kullanıldıysa) toplamı olarak 300 g demir ergitilmesi hedeflenmiş ve potaya beslenecek şarj karışımlarının bileşimleri bu miktara göre hesaplanmıştır. E1'den E9'a kadar olan deneylerde ve E12 no.lu deneyde bor hammaddesi olarak bor oksit; indirgeyici olarak ise alüminyum kullanılmıştır. E10 no.lu deneyde bor hammaddesi olarak kolemanit, indirgeyici olarak alüminyum kullanılmıştır. E11 no.lu deneyde ise bor hammaddesi olarak bor oksit, indirgeyici olarak ise antrasit kömürü kullanılmıştır. E6, E7, E10 ve E12 no.lu deneylerde ergitilecek demir miktarına göre % 30 fazla bor hammaddesi, E7 no.lu deneyde ilaveten ergitilecek demir miktarına göre % 30 fazla alüminyum kullanılmıştır. E11 no.lu deneyde ergitilecek demir miktarına göre % 30 fazla bor oksit ve % 35 fazla karbon kullanılmıştır. Diğer deneylerde ergitilecek demir miktarına göre teorik oranda bor oksit ve alüminyum kullanılmıştır. E12 no.lu deney baca ve yanma kayıplarını azaltmak adına 14 cm iç çapa sahip potada gerçekleştirilmiş, 600 g demir ergitilmesi hedeflenerek beslenecek şarj hesaplanmıştır.

Bor oksidin alüminyum ile indirgenmesinin incelendiği deneylerde curuf bileşiminin prosese etkisini incelemek üzere $(\text{CaO}+\text{CaF}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ (c/a) oranı 0,7, 1 ve 1,5 olacak şekilde ana şarja CaO ve CaF_2 ilavesi yapılmıştır. Hedef curuf bileşimi başlangıç şarjında bor oksit ve Al tozu ilavesi yapılmadığından Al_2O_3 katkı maddesi ilave edilerek sağlanmıştır. Kolemanit ve antrasit kömürü kullanılan deneylerde curuf bileşimi c/a oranı 1 alınmıştır.

Demir talaşı kullanımının bor kazanımına etkisini incelemek üzere bazı deneylerde şarja demir talaşı ilave edilmiştir.

E3 no.lu deney, E2 no.lu deneyde yüksek miktarda elektrot ergitilmesi sebebiyle, toplam demir miktarının prosesin bor kazanımına etkisini incelemek amacıyla yeniden tekrar edilmiştir. Yapılan ergitme deneylerinde potaya beslenen şarjların içerikleri Çizelge 4.5'te verilmektedir.

Ergitme deneyinin başlangıcında DC güç kaynağı 900 A değerine ayarlanmıştır ve grafit elektrot ile taban elektrotu arasında ark oluşturulurken başlangıç curufu potaya ilave edilmiştir. Yeterli miktar curuf ergidikten sonra yüksek gerilim nedeniyle oluşan saçılmaları önlemek amacıyla akım değeri 500 A'e düşürülmüştür. Başlangıç curufu tamamen ergitildikten sonra tüketilir elektrot ile ergitmeye devam edilmiştir. Elektrot ergitilirken etrafındaki boşluktan curuf yüzeyi örtülü kalacak şekilde ana şarj beslenmiştir. Ergitme esnasında elektrot curuf yüzeyine yakın tutularak çalışma geriliminin oluşan curuf miktarıyla artmasına izin verilmiştir. Şarjın tamamı ergitildikten sonra ergitme bitirilmiş sıcaklık kontrol edilerek elde edilen ürün soğumak üzere başka kalıba dökülmüştür. Tüm deneylerde ergitme tamamlandığında curuf sıcaklığı 2000 °C civarında ölçülmüştür. Kalan elektrotun ağırlığı tartılarak ergitilen elektrot miktarı tespit edilmiştir.

Çizelge 4. 5 Ergitme deneylerinde potaya beslenen şarjların kompozisyonları

Deney No	c/a	Başlangıç Şarjı				Ana Şarj						
		CaO (g)	CaF ₂ (g)	Al ₂ O ₃ (g)		CaO (g)	CaF ₂ (g)	Al ₂ O ₃ (g)	B ₂ O ₃ (g)	Kol. (g)	Al (g)	Ant. (g)
E1	0,7	88	88	124	126	126		244		190		
E2	0,7	88	88	124	126	126		244		190		90
E3	0,7	88	88	124	126	126		244		190		90
E4	1	75	75	150	180	180		244		190		
E5	1	75	75	150	180	180		244		190		90
E6	1	75	75	150	180	180		317		190		90
E7	1	75	75	150	180	180		317		247		90
E8	1,5	90	90	120	270	270		244		190		
E9	1,5	90	90	120	270	270		244		190		90
E10	1	75	75	150		226	24		785	231		
E11	1	75	75	150				317			187	
E12	1	150	150	300	360	360		634		380		

DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

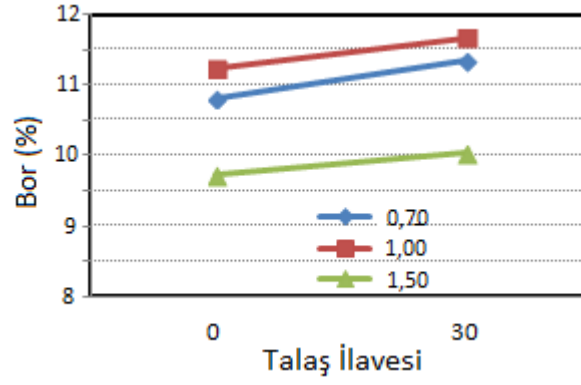
5.1 Kimyasal Analiz

Yapılan ergitme deneyleri sonucu elde edilen ürünlerin kimyasal analizi, hesaplanan bor kazanımı ve ergitilen çelik (elektrot+talaş) miktarı ile birlikte Çizelge 5.1’de verilmektedir.

Sonuçlar incelendiğinde her bir deneyde farklı miktarlarda borun indirgenerek ürün bünyesine katıldığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlar elektro curuf ergitme prosesini ferrobör üretimine uygun hale getirmek için bu çalışma kapsamında yapılan değişikliklerin olumlu sonuç verdiğini göstermektedir. Ancak bor kazanımının düşük olmasına rağmen alüminyum içeriğinin nispeten düşük kalması şarj içerisindeki alüminyumun havadaki oksijenle oksitlendiğine işaret etmektedir.

Talaş kullanımı ile % B içeriğinin c/a 0,7 için % 10,82 değerinden % 11,34 değerine; c/a 1 için % 11,23 değerinden % 11,67 değerine; c/a değeri 1,5 için % 9,73 değerinden % 10,03 değerine çıktığı görülmektedir. Bu değerler talaş kullanımının bor içeriğine etkisinin % 0,32 – 0,52 değerleri arasında değiştiğini göstermektedir (Şekil 5.1).

Talaş kullanımının sağladığı faydanın oldukça sınırlı olması, uygulanan doğru akımın curuf içerisinde sebep olduğu sirkülasyonun büyüklüğünün düşük yoğunluklu bor elementini elektrotun alt bölgelerine sürükleyecek ve burada demir içerisinde çözünmesini sağlayacak yeterlilikte olduğunu göstermektedir. Yeterli miktarda sirkülasyonun varlığı aynı zamanda sürekli besleme nedeniyle artan curufun homojenliğinin sağlanmasında olumlu etki yapacaktır.



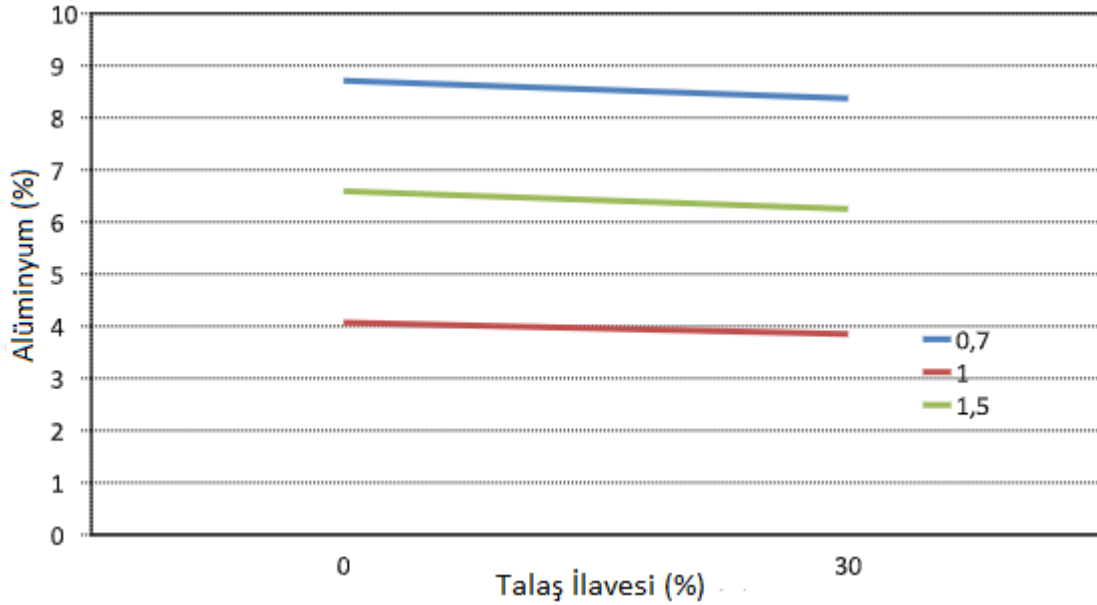
Şekil 5. 1 Talaş kullanımının farklı c/a curuf bileşimleri için ferroborun B içeriğine olan etkisi

Çizelge 5. 1 Deneyler sonucu elde edilen ürünün kimyasal analizleri

c/a	Demir talaşı (g)	Deney No	B (%)	Fe (%)	Al (%)	Si (%)	B kazanımı (%)	Ergitilen çelik (g)
0,7	0	E1	10,82	79,66	8,71		54,69	302
	90	E2	5,53	88,93	4,50		57,54	694
	90	E3	11,34	79,53	8,37		55,70	293
1	0	E4	11,23	83,92	4,07		54,24	304
	90	E5	11,67	83,76	3,85		57,22	308
	90	E6	15,23	82,89	1,19		55,97	297
	90	E7	18,39	75,35	5,44		76,85	307
1,5	0	E8	9,73	83,12	6,59		48,70	312
	90	E9	10,03	82,94	6,25		51,11	317
1	0	E10	9,60	85,23	4,13	0,49	74,14	641
1	0	E11	1,87	97,23	0,16	0,34	5,92	302
1	0	E12	17,13	77,85	4,32	0,31	69,92	617

Talaş kullanımının ürünün bor içeriğine etkisi her ne kadar sınırlı olsa da proseste elektrot ve şarj ergitme hızlarının birbirine oranlarının istenen seviyede olması için kullanımı mümkündür.

Üründeki kalıntı Al değerleri incelendiğinde talaş kullanımıyla % Al içeriğinin az bir miktar düştüğü yani alüminyumun boroksit redüksiyonu için kullanıldığı gösterilmektedir. Bu durum Şekil 5.2’de verilen % Al değerinin talaş kullanımıyla değişmesini gösteren grafikte de açıkça görülmektedir.



Şekil 5. 2 Talaş kullanımının farklı c/a curuf bileşimleri için ferroborun Al içeriğine olan etkisi

c/a oranı 0,7 değerinden 1 değerine çıkarıldığında bor içeriği talaş kullanılan ve kullanılmayan deneyler için sırasıyla % 11,34’den % 11,67 değerine ve % 10,23’den % 10,82 değerine artmıştır.

c/a oranı 1,5 değerine çıkarıldığında talaş kullanılan ve kullanılmayan deneyler için bor içeriği sırasıyla % 10,03 ve % 9,7 değerine düşmüştür. Benzer durum talaş kullanılan E9 no.lu numunede değerine düşüşle kendini göstermiştir. Üründeki kalıntı % Al değerleri ise sırasıyla E8 ve E9 no.lu numuneler için % 6,59 ve % 6,25 olmuştur.

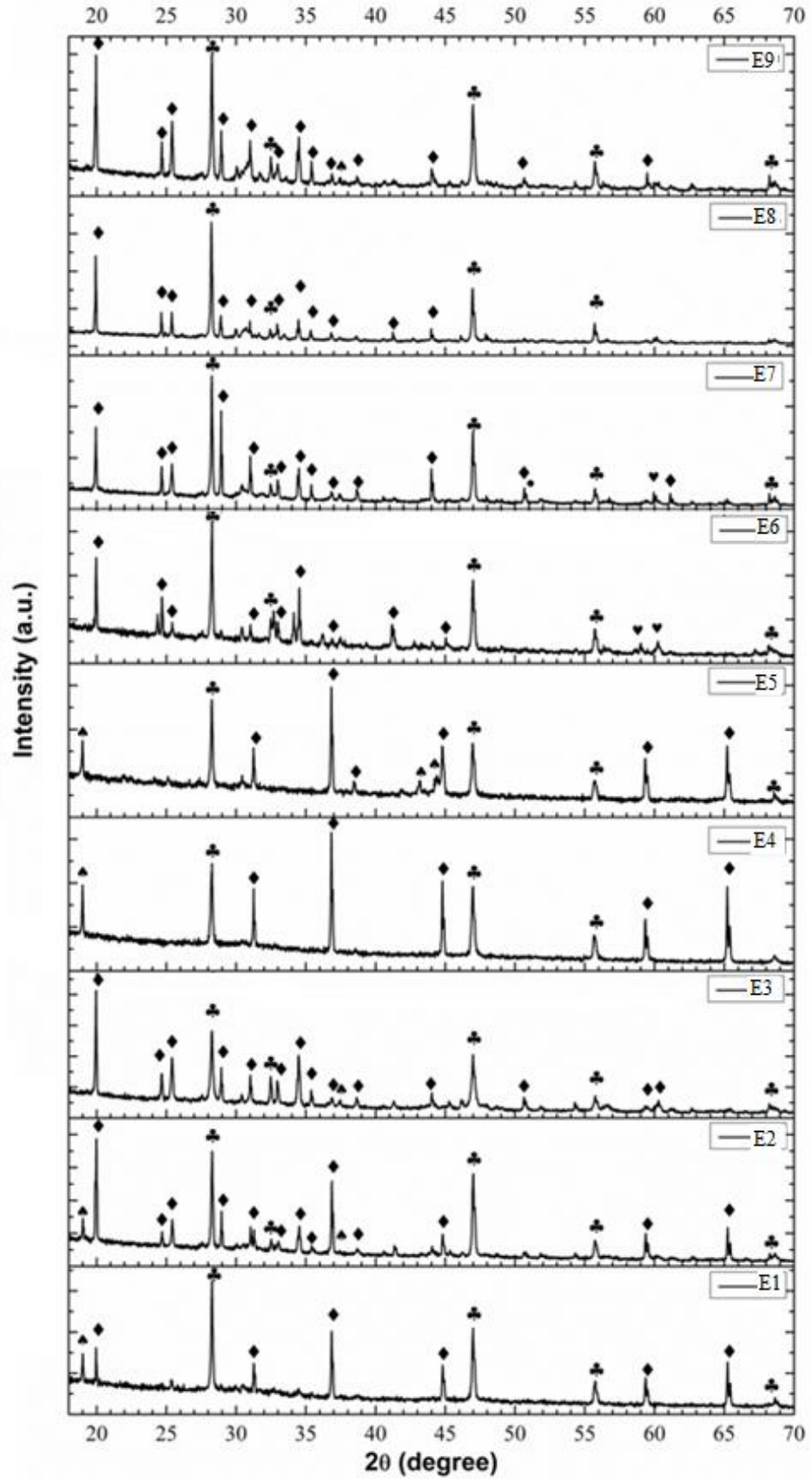
Ergitme deneyleri sonucu elde edilen curufların XRD analizi Şekil 5.3’te verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde E7 no.lu numune haricinde curufun herhangi bir bor fazı içermediği görülmektedir. Sadece E7 nolu numunede $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ fazı bor içeren tek faz olarak oluşmuştur. Bor oksidin buharlaşma sıcaklığı (1860 °C) curuf sıcaklığından (2000 °C) daha düşük olduğundan reaksiyona girmeyen bor oksidin buharlaştığı XRD analizlerinden açıkça görülmektedir. Buharlaşma derecesinin üzerindeki işlem sıcaklığına rağmen bor oksidin proseste indirgenmesi, alüminotermik reaksiyonların

yüksek oranda curufun hemen üzerinde ya da curuf içerisinde yüzeye yakın bölgede gerçekleştiğini göstermektedir. Curuf yüzeyindeki bölgede şarja transfer olan ısı nedeniyle sıcaklığın curuf genelinden düşük olması beklenen bir sonuçtur.

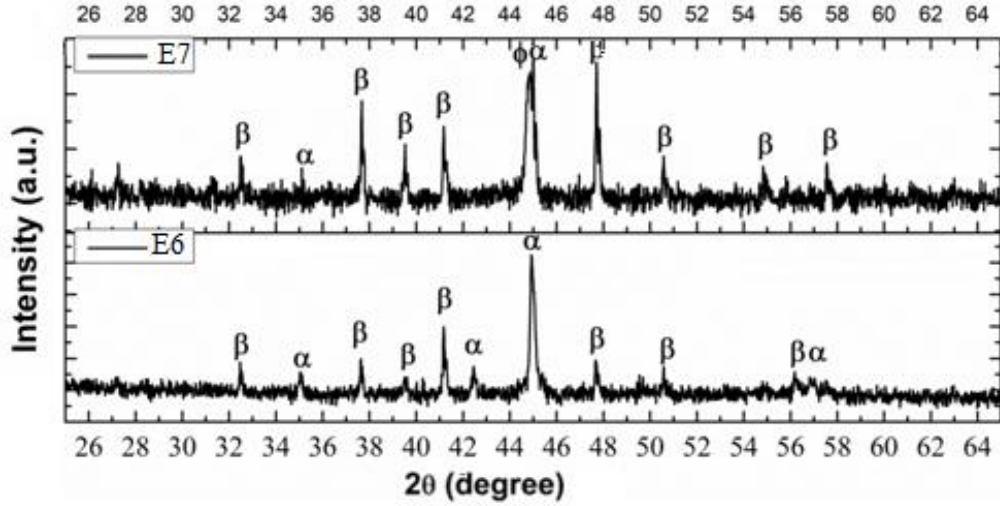
Bor oksitin buharlaşma yoluyla kaybını önlemek için curuf yüzeyi, işlem boyunca şarjla örtülü tutulmaya çalışılmıştır. Ancak analiz sonuçları 1 cm'yi geçmeyen şarj tabakasının, bor oksitin soğutularak şarjda tutulmasına yeterli olmadığını göstermektedir. Pota çapının dar olması sebebiyle yüksek şarj boylarında meydana gelen şarjdaki sinterleşmeler elektrotun hareketini ve şarjın aşağı inmesini engellediği için yapılan deneylerde şarj tabakası 1 cm'yi geçmeyecek şekilde besleme yapılmıştır. Büyük çaplı üretimde kalın şarj tabakası beslenerek gerek alüminyumun oksitlenerek curufa kaybedilmesi gerekse de bor oksidin gaz fazda baca gazına kaybedilmesi önlenecektir.

E6 no.lu deney ergitilen çelik miktarına göre % 30 fazla bor oksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Diğer özellikleri aynı olan E5 no.lu numuneye göre kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde fazla bor oksit kullanımıyla ürünün bor içeriğinin % 11,67 değerinden % 15,23 değerine yükseldiği, kalıntı alüminyum miktarının ise % 3,85 değerinden % 1,19 değerine düştüğü görülmektedir. Diğer taraftan bor kazanım oranı % 57,22'den % 55,95 değerine küçük bir düşüş göstermiştir. Hammadde bor oksit miktarının fazla kullanılması ürün ferroborun bor içeriğini arttırarak ve kalıntı alüminyum içeriğini düşürerek ideal bir ürün üretilmesini sağlamıştır.

E7 no.lu deneyde ergitilen çelik miktarına göre % 30 fazla bor oksidin yanı sıra % 30 fazla redükleyici alüminyum kullanılmıştır. Elde edilen ferroborun bor içeriği % 18,39 gibi bir yüksek değere ulaşmıştır. Fazla alüminyum kullanımıyla bor içeriğinin yanı sıra kalıntı alüminyum içeriği de % 5,44'e yükselmiştir. Şekil 5.4'te E6 ve E7 nolu deneylerde elde edilen ürünlerin XRD analizi sonucu ürün ferroborun sahip olduğu fazlar verilmektedir. E6 nolu deney istenildiği gibi Fe_2B ve FeB fazlarından ibarettir. E7 nolu numunede fazla alüminyum kullanımıyla artan kalıntı alüminyum miktarı AlB_2 fazının oluşmasına sebep olmuştur.

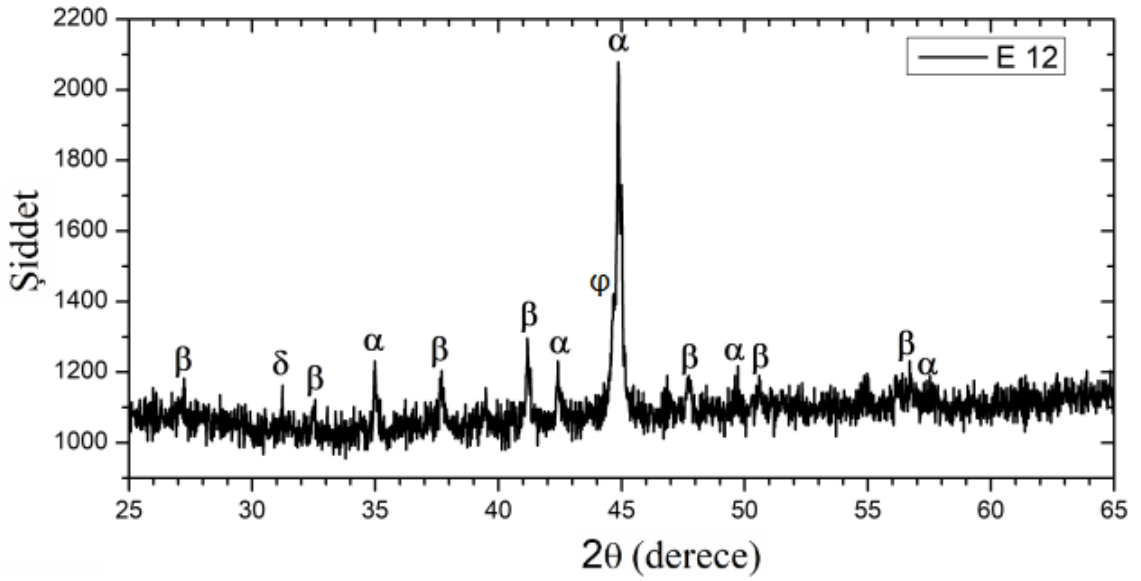


Şekil 5. 3 Ergitme deneylerinde elde edilen curufların XRD analizi (♦: CaAl_4O_7 , ♣: CaF_2 , ♠: FeAl_2O_4 , ♥: $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, ●: $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$).



Şekil 5. 4 E6 ve E7 nolu deneylerde elde edilen ferroborun XRD analizi (α : Fe_2B , β : FeB , ϕ : AlB_2).

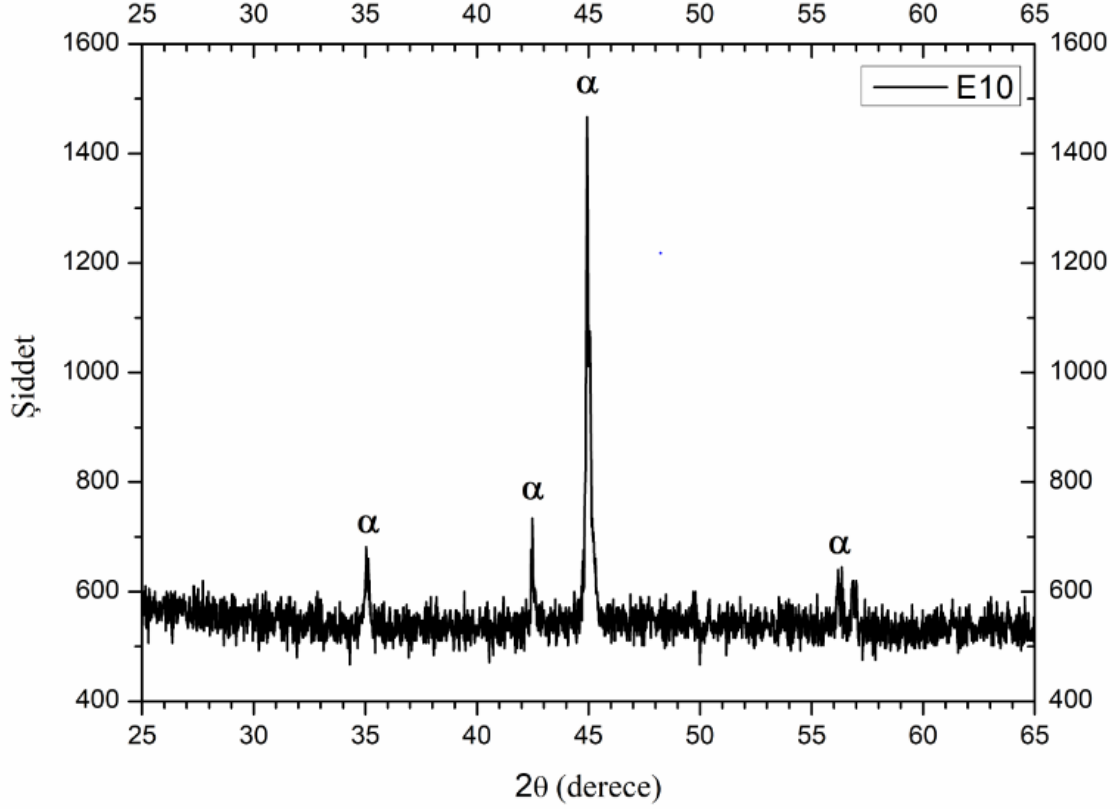
Pota çapı 14 cm'ye artırılarak yapılan E12 no.lu ergitme deneyi E6 no.lu deney ile aynı şartlarda gerçekleştirilmiş, kullanılan hammaddeler 2 kat artırılmıştır. Pota çapının artırılması sayesinde alüminyumun reaksiyon verimi % 75 değerinden % 91,47 değerine artırılmış, bu durumda bor oksidin geri kazanımını % 55,97 değerinden % 76,67 değerine çıkartmış sonuç olarak elde edilen ürün % 18,13 bor % 6,82 kalıntı alüminyum değerine sahiptir. Pota çapının artırılarak şarj tabakasının kalınlığının artırılması gerek alüminyumun yanma kaybını azaltması, gerekse de curuf sıcaklığını 1700 °C değerine düşürerek bor oksidin buharlaşarak kaybedilmesini önlemiş, ürün ferrobor içerisindeki bor ve alüminyum değerlerinin artmasını sağlamıştır. E12 nolu deney sonucu elde edilen ürünün XRD analizi Şekil 5.5'te verilmektedir. Ürünün içeriğindeki alüminyumun yüksekliği sebebiyle oluşan AlB_2 ve FeAl fazları XRD analizinde görülmektedir.



Şekil 5. 5 E12 no.lu deneyde elde edilen ferroborun XRD analizi (α : Fe_2B , β : FeB , ϕ : AlB_2 , δ : FeAl).

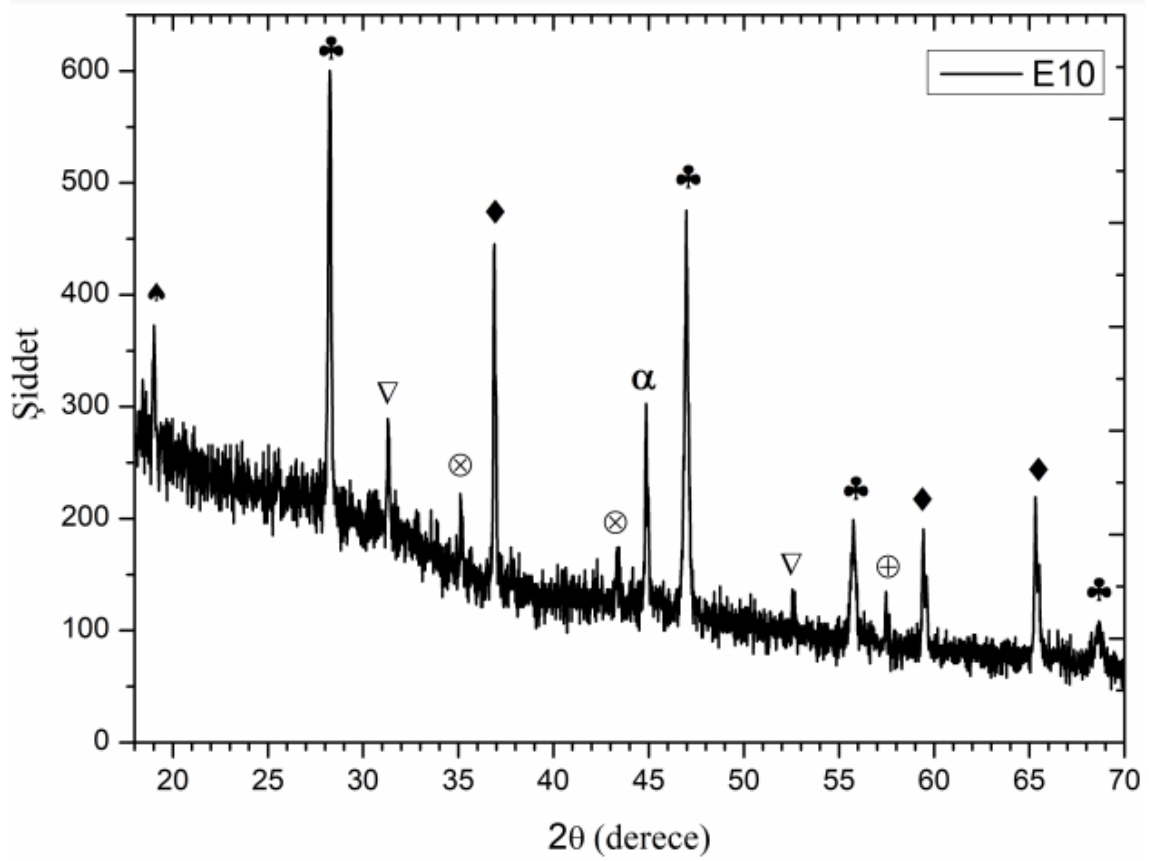
% 30 fazla bor kullanılan kolemanit ile yapılan E10 no.lu ergitme deneyinde elektrotun fazla ergitilmesinden ötürü elde edilen ürünün bor içeriği % 9,60 kalıntı alüminyum içeriği % 4,13 olmuştur. Silisyumun redüksiyonu için teorik miktarda alüminyum ilave edilmesine rağmen silisyum redüksiyonu ihmal edilecek seviyede düşük gerçekleşmiştir. Alüminyumun yanma kaybı benzer koşullarda gerçekleştirilen E6 no.lu deneyde olduğu gibi % 75 civarında gerçekleşmiştir. Ancak silisyum reaksiyonu için ilave edilen fazla alüminyum ürün içerisindeki kalıntı alüminyum miktarını % 4,13 değerine yükseltmiştir. Kolemanitle yapılan deneyde bor kazanımı ergitilen fazla elektrotun ve kullanılan fazla alüminyumun da yardımıyla E7 no.lu deneyde kullanılan fazla alüminyumlu deneyde olduğu gibi bor kazanımını arttırarak % 74,14 gibi yüksek bir değere ulaşmasını sağlamıştır. Şekil 5.6'da verildiği üzere elde edilen ürün, ergitilen yüksek miktardaki demir sebebiyle Fe_2B fazından ibarettir.

Kolemanitle yapılan deneyde elde edilen curuf incelendiğinde ise cevher içerisindeki silisyum dioksidin indirgenmeyerek curuf yapısını değiştirdiği net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5. 6 E10 no.lu deneyde elde edilen ferroborun XRD analizi (α : Fe_2B).

E11 no.lu deneyde bor oksidin antrasitle redüksiyonu incelenmiştir. Ergitme boyunca bor oksitle karbonun reaksiyonu sonucu oluşan yeşil ışık gözlemlenmiştir ancak elde edilen üründe % 1,87 gibi oldukça düşük seviyede bor içeriği tespit edilmiştir. Bu durum reaksiyon sonucu elde edilen borun yoğunluğunun düşük olması sebebiyle ürüne geçemediğini ortaya koymaktadır. Sınırlı miktardaki borun ürüne geçişi elektrot civarında indirgenen borun ergiyen demir içerisinde çözünerek ürüne geçtiğini işaret etmektedir. Bu sonuç alüminyumla yapılan ergitme deneylerinde elde edilen yüksek bor içeriğinin oluşan AlB_2 fazı sayesinde gerçekleştiğini de ortaya koymaktadır. Oluşan bu faz borun curuf içerisine taşınmasını sağlamakta ve borun ergimiş demir damlası içerisinde çözünmesini sağlamaktadır. Diğer taraftan faz içerisindeki alüminyum curuf içerisindeki bor oksidin indirgenmesini sağlamaktadır.



Şekil 5. 7 E10 no.lu deneyde elde edilen ferroborun XRD analizi (◆: CaAl_4O_7 , ♣: CaF_2 , α : Fe_2B , ▽: $\text{Ca}_2\text{SiAl}_2\text{O}_7$, ⊗: Fe_2SiO_4 , ⊕: SiAl_2O_5).

5.2 Pota İçerisindeki Olayların İncelenmesi

Her bir hammadde ve redükleyici çeşidi için ergitme deneylerinin reaksiyon mekanizmaları, ısı ve kütle dengesi ayrı olarak incelenmiştir.

5.2.1 Boroksitin Alüminyumla Redüksiyonunun İncelenmesi

5.2.1.1 Reaksiyon Mekanizmalarının Açıklanması

Bor oksidin alüminyumla redüksiyonu termodinamik olarak her sıcaklıkta mümkündür. Ancak reaksiyonun kinetik olarak ilerleyebilmesi, bor oksit ve alüminyum tanelerinin temas yüzeylerinin artması ve sıcaklık artışı ile mümkün olacaktır.

Beslenen şarjın en üst noktadan curuf yüzeyine ulaşması çok kısa bir süre içerisinde gerçekleşmektedir. Beslenen şarj curuftan aldığı ısıyla ısınmaya başlar, şarj sıcaklığı 450 °C'ye ulaştığında içerisindeki bor oksit ergimeye başlar. Bu noktaya kadar katı fazdaki

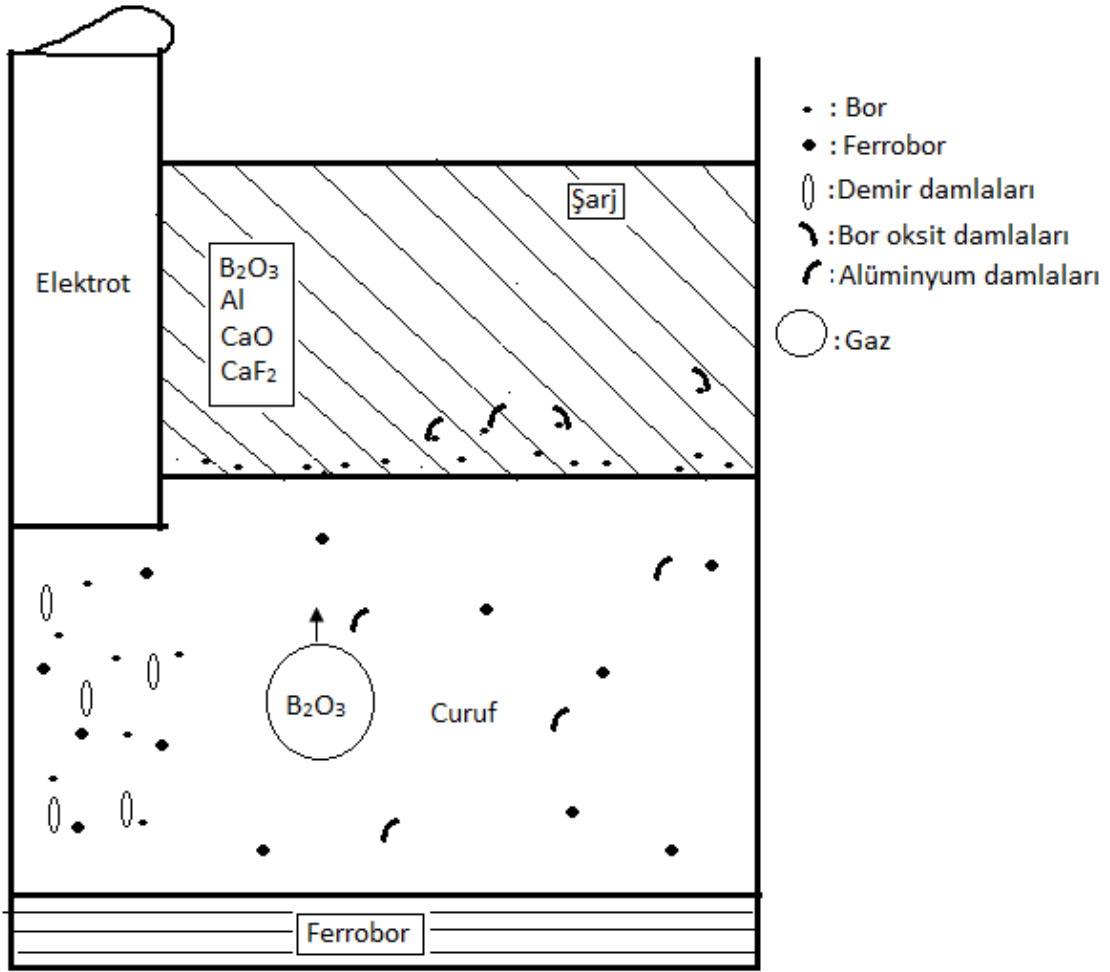
maddeleri ve mevcut gerçekleşmiş reaksiyonların ürünü alüminanın ortamdan uzaklaşmasıyla reaksiyona girmemiş bor oksit ve alüminyum bor oluşturmak üzere reaksiyona girecektir. Proseste elde edilen borun büyük bir kısmı curufla temas eden şarj yüzeyinde elde edilmiştir. Eğer demir talaşı kullanıldıysa oluşan borun demir içerisinde ergimesiyle katı fazdaki borun demir içerisinde çözünerek ferrobor oluşturması bu noktada hızlanacak ve oluşan ferrobor pota tabanına doğru hareket edecektir. Benzer şekilde reaksiyon ürünü olan bor reaksiyona girmeyen alüminyum içerisinde çözünerek pota tabanına doğru ilerleyecektir. Reaksiyona girmeyen ergimiş haldeki alüminyumda pota tabanına doğru ilerleyecektir.

Curuf içerisine geçen yoğunluğu düşük bor elementi curuftaki sirkülasyon ile elektrot altına ilerleyecek ve buradaki tabana doğru ilerleyen demir damlaları içerisinde çözünerek ferrobor oluşturacaktır. Bu arada deneyin ilk anlarında ilave edilen şarjın curufu soğutma etkisi yüksek olacağından curufun sıcaklığı bor oksidin buharlaşma derecesi olan 1860 °C sıcaklığının altında olacaktır. Bu sıcaklıktaki curuf içerisine geçen reaksiyona girmemiş bor oksit, curuf içerisinde alüminyum ve alüminyum borür ile reaksiyona girecektir.

Prosesin ilerleyen kademelerinde enerji girişi artmasından ötürü proses sıcaklığı 2000 °C'ye ulaşmaktadır. Curuf sıcaklığının 1860 °C'yi aşmasıyla bor oksit gazlaşarak bacaya doğru ilerleyecektir. Bu esnada curuf içerisindeki ve şarj içerisindeki alüminyumla reaksiyon verecektir. Proses esnasında gerçekleşen reaksiyonlar şu şekildedir:



Proses esnasında oluşan bölgeler ve bulunan fazlar Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5. 9 Bor oksidin alüminyumla indirgenmesinde oluşan faz ve bölgelerin şematik gösterilmesi

5.2.1.2 Prosesin Kütle Dengesinin İncelenmesi

Proseste bor oksidin alüminyumla indirgenmesinin verimliliğini değerlendirmek açısından E6 deneyinin sonuçları kütle girdi ve çıktıları açısından incelenmiştir. Prosesin girdileri ve bunların ürün, curuf ve baca gazı boyunca dağılımı Çizelge 5.2’de verilmiştir. Prosesin başlangıç aşamasında curuf bileşimini ayarlamak için kullanılan Al_2O_3 , redükleyici alüminyum dağılımını etkilememek açısından ayrı olarak verilmiştir.

Elde edilen ürün ferrobor 358,3 g’dır ve bunun % 15,23’lük kısmını 54,57 g bor elementi oluşturmaktadır. 10,81 g/mol mol ağırlığına sahip bor için 175,7 g bor oksit kullanılmış, yani bor kazanım randımanı % 56 olarak gerçekleşmiştir. Geri kalan % 44’lük kısmı 138,3 g bor oksit ise buharlaşarak baca gazına gitmiştir. Elde edilen bu düşük verime rağmen ürün içerisindeki alüminyumun çok küçük miktarda olması şarj

edilen alüminyumun oksitlenerek curufa geçtiğini göstermektedir. Curuf üzerindeki şarj tabakasının ince olması sebebiyle, şarjın hızlı ısınması sonucu havayla temas eden alüminyum hızlı oksitlenmiştir. Diğer taraftan yüksek gerilimin şarjı oksitlediği literatürde yapılan deneylerce ortaya koyulmuştur [6]. Beslenen şarjın pota ile elektrot arasında askıda kaldığı durumlarda elektrot yukarı kaldırılarak şarjın inmesi sağlanmıştır. Bu esnada gerilim aşırı yükselerek ark oluşturmakta ve alüminyumu oksitlemektedir. Bu oksitlenmeyle yaşanan redükleyici kaybı elde edilen düşük redüksiyon veriminin diğer sebebidir. Daha büyük kapasiteli üretimlerde şarjın daha kalın bir tabaka halinde beslenebilmesini sağlayacaktır. Bu durum sıcaklığı artmış ve havayla reaksiyona girmesi kolaylaşmış alüminyumun hava ile temasını önleyerek yanma kayıplarını azaltacaktır. Kalın şarj tabakası ayrıca gaz faza geçen bor oksidin şarj içerisinden geçerken katılaşmasını ve proses içinde kalmasını sağlayarak hammadde kullanımını azaltacaktır.

54,57 g borun indirgenmesi için kullanılan alüminyum miktarı;



reaksiyonuna göre 2 mol bor atomu için 2 mol alüminyum kullanılması gerektiğinden 136,27 g'dır. Teorik miktarda kullanılan 190 g alüminyum tozu 188 g alüminyum içerdiğinden reaksiyonda kullanılan alüminyum toplam alüminyumun % 72,5'ini içermektedir. Reaksiyon sonucu 257,4 g alüminyum oksit oluşarak curufa geçmiştir. Elde edilen 358,3 g ferroborun alüminyum içeriği % 1,19 yani 4,3 g'dır. Kullanılan alüminyum şarjının % 2,3'ü reaksiyona girmeden metale geçmiştir. Geri kalan 47,4 g Al ise havayla oksitlenerek 89,5 g Al_2O_3 oluşturmuş ve curuf bünyesine geçmiştir. Sonuç olarak % 25,2 düzeyinde alüminyum metali ince şarj tabakası kullanımı sebebiyle curufa geçmiştir.

Küçük miktarda metale geçen alüminyum sebebiyle ağırlığı 1007 g olan curufun son bileşimi % 49,6 Al_2O_3 , % 25,2 CaF_2 ve % 25 CaO olarak değişmiştir.

Çizelge 5. 2 Bor oksidin alüminyumla indirgenmesinde hammaddelerin ürün, curuf ve baca gazına dağılımı

Hammadde	Miktar (g)	Ürün (%)	Curuf (%)	Baca gazı (%)
Fe	297	100		
B	97,5	56		44
Al	190	2,24	97,76	
Al ₂ O ₃	150		100	
CaO	255		100	
CaF ₂	255		100	

Bu veriler baz alınarak 1 tonluk ferrobor üretimi için yapılması gereken şarjın bileşimi Çizelge 5.3'te verilmektedir. Bir ton ferrobor üretimi için başlangıç curufu ihmal edildiğinde 1973 kg curuf oluşacak ve 388 kg bor oksit baca gazına geçecektir. Literatürde uygulanan elektro alüminotermik proseste bir ton ferrobor üretimi için 973 kg Al tüketimi gerçekleştirilmiştir [7]. Yapılan deneylerde demir redüksiyonu için alüminyum harcanmamış ve bu değer 530 kg değerine düşürülmüştür.

Çizelge 5. 3 Bor oksidin alüminyumla indirgenmesinde 1 ton ferrobor üretimi için kullanılması gereken hammaddeler

Hammadde	Elektrot	Bor oksit	Al	CaF ₂	CaO
Miktar (kg)	829	885	530	502	502

E12 nolu deneyde pota çapı artırılarak daha kalın şarj tabakasının beslenmesine olanak sağlanmıştır. Elde edilen ürün 793 g ağırlığındadır ve curuf miktarı ise 2157 g'dır. Yapılan bu deneyde kalın şarj tabakası beslenmesi curuf sıcaklığını düşürerek bor oksidin buharlaşma sıcaklığının altına indirmiştir. Bu sayede bor kazanım verimi % 69,62 değerine çıkarılarak ürün ferroborun % 17,13 bor içermesi sağlanmıştır. 793 g ferrobor içerisinde %17,13 oranında 135,76 g bor bulunmaktadır. İndirgenme reaksiyonları için kullanılan bor oksit miktarı 437,17 g'dır ve şarjda kullanılan boroksit hammaddesinin % 69,62'lik kısmını oluşturmaktadır. Geri kalan % 31,28'lik kısım olan 190,8 g bor oksit ise curufa geçmiştir.

Kalın şarj tabakası kullanımı aynı zamanda alüminyum kaybını azaltmış ve reaksiyon miktarını arttırarak ürün bor bileşiminin ve kalıntı alüminyum miktarının artmasını sağlamıştır. E12 nolu deneyde 380 g alüminyum tozu kullanılmıştır ve içerisindeki alüminyum miktarı 376,2 g'dır. Ürün ferrobordaki alüminyum oranı % 4,32'dir. Bu oran 34,24 g alüminyumun yani kullanılan şarjdaki alüminyumun % 9,1'inin reaksiyona girmeden ürün bünyesine geçtiğini göstermektedir. İndirgenme reaksiyonları için (5,8) reaksiyonuna göre 135,76 g bor için 339,1 g alüminyum kullanılmıştır ve bu oran kullanılan toplam alüminyumun % 90,1'ini oluşturmaktadır. Kalan % 0,76'lık kısım olan 2,86 g alüminyum oksitlenerek curufa kayıp verilmiştir ve 5,40 g alüminyum oksit curufa geçmiştir. Sonuç olarak şarj tabakası kalınlığının arttırılması oldukça olumlu etki yaparak alüminyum kaybını % 25 seviyelerinden % 0,76 değerine kadar düşürmüştür.

E12 no.lu deneyde E6 no.lu deneye göre iki katı hammadde şarj edilmiş ayrıca ürün bileşimi ve curuf sıcaklığı da değiştiğinden curuf miktarı ve bileşimi de değişmiştir. Başlangıç curufuyla birlikte 2157 g ağırlığa sahip curuf % 23,6 CaO, % 23,6 CaF₂ % 8,9 B₂O₃ ve % 43,9 Al₂O₃'ten oluşmaktadır. Bu deneyde bir ton ferrobör üretimi için kullanılması gereken hammadde miktarı aynıdır ancak elde edilen curuf miktarı değişecektir. E12 no.lu deney için 1 ton ferrobör üretilmesi sonucu elde edilecek curuf miktarı başlangıç curufu ihmal edildiğinde 1963 kg'dır.

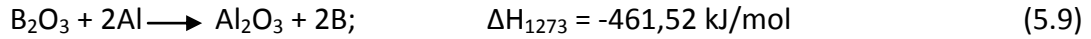
5.2.1.3 Prosesin Isı Dengesinin İncelenmesi

Prosesin ısı dengesi hesabı için E6 nolu deneyde elde edilen veriler baz alınmıştır. Isı dengesi hesabı için kullanılan termodinamik veriler yanında kaynak verilenler hariç olmak üzere HSC 6.0 programından alınmıştır. Isı dengesi hesaplamalarında kullanılan ortam ve sınır şartları ile yapılan kabuller aşağıda verildiği gibidir:

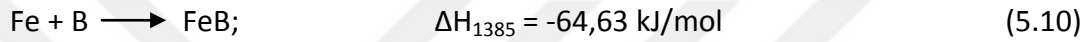
- Şarj giriş sıcaklığı 25 °C olarak alınmıştır.
- Curuf sıcaklığı proses sonunda ulaşılan sıcaklık olan 2000 °C alınmıştır. (Bileşenlerin oda sıcaklığından 2000 °C sıcaklığına çıkması için gerekli enerji miktarları; CaO: 103,3 kJ/mol; Al₂O₃: 247,4 kJ/mol; CaF₂: 228,79 kJ/mol)
- Ürün ferrobörün curufun içerisinde geçerken curuf sıcaklığı olan 2000 °C değerine ulaştığı kabul edilmiştir. Fe, B ve Al dışında kalan küçük miktardaki empüriteler

ihmal edilmiştir (Bileşenlerin oda sıcaklığından 2000 °C sıcaklığına çıkması için gerekli enerji miktarları; Fe: 93,77 kJ/mol; B: 50,09 kJ/mol; Al: 71,39 kJ/mol)

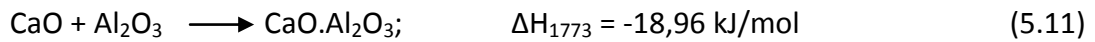
- Ferrobor oluşum reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık alüminyum ve boroksitin tamamen sıvı hale geldiği ve reaksiyon kinetiğinin hızlanacağı 1000 °C sıcaklığı alınmıştır:



- Curufa kaybedilen oksitlenmiş alüminyumun ortamdaki hava ile reaksiyona girerek verdiği enerji daha çok ortama yayılacağından ihmal edilmiştir.
- Metal çözünme reaksiyonlarının tamamı FeB_2 oluşumundan ibaret alınmıştır [7]:



- Potayı gaz fazına geçerek terk eden reaksiyona girmemiş boroksit gazının şarja verdiği ısı ihmal edilerek 2000 °C'de fırını terk ettiği baz alınmıştır, boroksitin oda sıcaklığından 2000 °C'ye ulaşması için gerekli ısı miktarı 262,1 kJ/mol'dür.
- Borun indirgenme reaksiyonu sonucu oluşan alüminyumun CaO ile reaksiyona girerek curuf içerisinde çözünmesinin reaksiyon sıcaklığı curufun ergime derecesi olan 1500 °C alınmıştır:



Çizelge 5.4'te E6 deneyi süresince prosesin ısı girdi ve çıktıları verilmiştir.

Buradaki hesaplamalara göre 3719 kJ enerji prosesin gerçekleşmesi için yeterlidir. Bu enerjinin 1566,6 kJ kısmı kimyasal reaksiyonlar ile elde edilmektedir. Isıl kayıplar göz ardı edildiğinde 2152,4 kJ elektrik enerjisi prosesin gerçekleşmesi için yeterli olacaktır. Ancak ortam şartlarının sebep olduğu ısı kayıplar 4219,6 kJ gibi gerekli enerjinin çok üzerinde elektrik enerjisi harcanmasına sebep olmuştur. Başlangıç curufu oluşması için harcanan enerji miktarı ve burada ergitilen miktar gerçek üretimde önemsiz hale geleceğinden bu aşamada tüketilen enerji ihmal edildiğinde elde edilen ısı denge analizi Çizelge 5.5 'de verilmiştir.

Çizelge 5. 4 Bor oksidin alüminyumla redüksiyonunda prosesin ısı girdi ve çıktıları

Isıl girdi ve çıktılar	Miktar	Enerji (kJ)
Bor indirgenme reaksiyonları	2,52 mol	-1154
Metal çözünme reaksiyonları	5,05 mol	-326,3
Curuf oluşum reaksiyonu	4,55 mol	-86,3
Elektrik enerjisi	1,77 kWh	-6372
Toplam		-7938,6
Ferroborun ısınması		761,5
Fe	5,30 mol	497,3
B	5,05 mol	252,9
Al	0,16 mol	11,3
Curufun ısınması		2433,3
Al ₂ O ₃	4,91 mol	1214,9
CaO	4,55 mol	470,4
CaF ₂	3,27 mol	748
B ₂ O _{3(g)}	2 mol	524,2
Toplam		3719
Isıl kayıplar		4219,6

Başlangıç aşaması ihmal edildiğinde oluşacak curuf miktarı azaldığından gerekli enerji 722,3 kJ azalarak 2996,7 kJ değerine düşmüştür. Curuf çözünme reaksiyonlarından elde edilen küçük miktardaki enerji 60,9 kJ değerine düşmüştür. Başlangıç kademesi ihmal edildiğinde prosese giren elektrik enerjisi 3780 kJ değerindedir ve ısı kayıplar 2323,5 kJ seviyesine düşmüştür. İşlemin toplam süresi 5 dk. gibi kısa bir süre olduğundan, oda sıcaklığındaki potanın ve ortamın sebep olduğu ısı kayıplar oldukça yüksektir. Proses büyük ölçekte sürekli olarak çalıştırıldığında ısı kayıplar ve prosesin başlangıç kademesinde harcanan enerji oldukça düşecek ve % 15,23 B içeren alaşım için 2996,7 kJ değerine doğru yaklaşacaktır. Tüm proses için kg bor başına toplam enerji tüketimi

39,68 kWh/kg bor değerindedir. Başlangıç kademesi ihmal edildiğinde bu değer 26,73 kg bor kWh değerine, ısı kayıpları da ihmal edildiğinde ise 12,59 kWh/ kg bor değerine düşmektedir. Redükleyici alüminyum kaybının önlenerek bor içeriğinin artırılması durumunda ise bu değer 10 kWh/kg bor değerinin altına düşürülebilecektir. Prosesin ana şarj bölümünde harcanan elektrik enerjisinin 497,3 kJ bölümü elektrotun ergitilmesinde, 1456,5 kJ kısmı ise beslenen şarjın ergitilmesinde açığa çıkan kimyasal enerjiye ilave olarak kullanılmıştır.

Proses büyük ölçekte kullanıldığında 1 ton ferrobor üretimi için harcanacak olan elektrik enerjisi 2930 kWh olacaktır. Enerji kayıpları azaldığında bu değer 1130 kWh değerine kadar azaltılabilir. Literatürde bulunan elektro alüminotermik proste bu değer 940 kWh olarak kaydedilmiştir [7]. Demirin redüksiyonu için alüminyum kullanılmaması sebebiyle elde edilen kimyasal enerji azalmış ve kullanılan elektrik enerjisi artmıştır. Büyük tonajlı üretimde bu fark oldukça azalacaktır.

E12 no.lu deney için kalın şarj tabakası beslemesiyle curuf sıcaklığı düşürülmüş ve şarjın ısıtılması için gerekli enerji miktarı düşürülmüştür. Diğer taraftan alüminyum kaybının azaltılması sonucu indirgenme reaksiyonlarının artması reaksiyonlardan elde edilen enerji miktarını da arttırmıştır. Eş miktarda ferrobor ürünü için iki proses karşılaştırıldığında indirgenme reaksiyonları sonucu bor içeriğinin artış oranına paralel olarak artmıştır. Yani % 15,23 değerinden % 17,13 değerine %12,4 değerinde bir artış göstermiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen enerji de % 12,4 değerinde artış göstererek 1154 kJ değerinden 1297 kJ değerine yükselecektir. Sonuç olarak bir ton ferrobor üretimi için gerekli olan 1130 kWh enerji tüketimi pota çapının büyütülmesiyle 1000 kWh değerinin altına indirilmiştir.

Çizelge 5. 5 Başlangıç kademesi ihmal edildiğinde bor oksidin alüminyumla redüksiyonunda prosesin ısı girdi ve çıktıları

Isıl girdi ve çıktılar	Miktar	Enerji (kJ)
Bor indirgenme reaksiyonları	2,52 mol	-1154
Metal çözünme reaksiyonları	5,05 mol	-326,3
Curuf oluşum reaksiyonu	3,21 mol	-60,9
Elektrik enerjisi	1,05 kWh	-3780
Toplam		-5320,2
Isıl çıktılar		
Ferrobörün ısınması		761,5
Fe	5,30 mol	497,3
B	5,05 mol	252,9
Al	0,16 mol	11,3
Curufun ısınması		1711
Al ₂ O ₃	3,44 mol	851
CaO	3,21 mol	332
CaF ₂	2,31 mol	528
B ₂ O _{3(g)}	2 mol	524,2
Toplam		2996,7
Isıl kayıplar		2323,5

5.2.1.4 Prosesin Elektro Curuf Ergitme Açısından İncelenmesi

Uygulanan yöntemle ferrobör üretiminin gerçekleştirilebilmesi için bor üretim reaksiyonlarının yanı sıra başarılı bir şekilde elektro curuf ergitme ile kullanılan çelik elektrotun ergitilmesi gerekmektedir. Yapılan öncü deneylerde doğrudan çelik elektrotla proses başlatılmış ve yeterli miktarda curuf ergitilmesi gerçekleştirilmeden üretilmek istenen ferrobörün içermesi gerekenden daha fazla demir ergimiş ve hızla

katılaşmıştır. Deneylerde üretilen miktarın gram mertebelerinde olması prosesin doğrudan çelik elektrotla başlatılmasını engellemiştir. Başlangıç aşamasında grafit elektrot kullanılarak ve bu esnada yalnızca hedef curuf bileşimi kompozisyonu şarj edilerek bu sorun aşılmıştır.

Grafitle yapılan ergitme sonucu elde edilen ergimiş curufun yüksekliği ve dolayısıyla oluşturduğu direnç, gerilimin 20 V üzerine çıkmasını sağlayarak prosesi çelik elektrotla uygulanabilir hale getirmiştir.

Elektrotun curuf yüzeyine yakın mesafede tutulması sayesinde artan beslemeyle curuf sıcaklığının düşmesi engellenmiş, 2000 °C gibi çok yüksek sıcaklıklara çıkılmasına olanak sağlanmıştır. Uygulanan prosesin elektriksel karakteristikleri ve elektrot dalma derinliği ile ilişkisi Bölüm 5.3'te ayrı başlık olarak açıklanmıştır.

Proseste ferrobor üretimini istenen bileşimde gerçekleştirmek için deney boyunca elde edilen bor indirgenme reaksiyonları ile çelik ergitme hızının belirli bir oranda ve eş olarak yürütülmesi gerekmektedir. Bor oksidi alüminyum ile indirgeyerek yapılan ergitmelerde 4 cm çapında elektrot ve 10 cm çapında pota kullanılarak başarılı bir ergitme sağlanmıştır. Burada elektrot temas alanı/şarj temas alanı $16 \text{ cm}^2/84 \text{ cm}^2$ değerindedir. Yapılan deneylerde bu ölçüler için 1 g/s metal ergitme hızı ve 4,93 g/s şarj ergitme hızı ile başarılı bir şekilde ferrobor alaşımı üretilmiştir.

5.2.2 Kolemanitin Alüminyumla Redüksiyonunun İncelenmesi

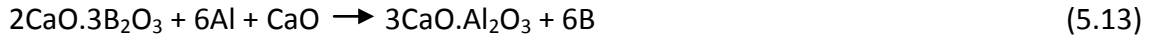
5.2.2.1 Reaksiyon Mekanizmalarının Açıklanması

Kolemanit cevherinin alüminyumla redüksiyonu bor oksitte olduğu gibi termodinamik olarak her sıcaklıkta mümkündür. Ancak benzer şekilde reaksiyonun kinetik olarak ilerleyebilmesi, bor oksit ve alüminyum tanelerinin temas yüzeylerinin artması ve sıcaklık artışı ile mümkün olacaktır.

Kolemanit ile yapılan ergitmede farklı olarak curuf üzerine beslenen şarj 400 °C sıcaklığını aştığında kolemanit kimyasal bağlı suyunu kaybetmeye başlayacaktır.

660 °C'de alüminyum 950 °C'de kolemanitin ergimesiyle kısmen artacak reaksiyonlar curuf yüzeyinin hemen üzerinde curuflaştırıcı katkı maddelerinin de ergimesiyle

maksimum hıza ulaşacaktır. Kolemanitin içerisinde bulunan kalsiyum oksit reaksiyon ürünü alüminyum oksit ve curuflaştırıcı katkı maddeleriyle birleşerek curufa geçecektir. Kolemanitin alüminyum ile indirgenmesiyle bor üretimi için curuf yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar şu şekildedir:



Curuf yüzeyinin alt kademesinde gerçekleşen reaksiyonlar bor oksitle yapılan deneylerle aynı olacaktır. Curuf yüzeyinde reaksiyona girmeden curufa geçen bor oksit curuf içerisinde alüminyumla ve alüminyum diborür fazıyla curuf sıcaklığına bağlı olarak sıvı veya gaz fazda reaksiyona girecektir.

5.2.2.2 Prosesin Kütle Dengesinin İncelenmesi

Kolemanitle yapılan ergitme deneyinde cevherin içerdiği kalsiyum oksit miktarı yüksek olduğundan, aynı curuf bileşimini sağlamak için reaksiyonlar sonucu oluşan alüminaya ilaveten ana şarja alümina ilavesi yapılmış ve şarj edilen florit miktarı cevher içerisindeki kalsiyum miktarına arttırılmıştır. Kolemanit cevherinin içerisinde bulunan küçük miktardaki bazik magnezyum oksit hesaplamalarda kalsiyum oksit içeriğine dahil edilmiştir. Çizelge 5.6'da tüm proses boyunca kullanılan şarjın ürün, curuf ve baca gazında dağılımı verilmiştir.

E10 nolu deneyde yapılan ergitme deneyi sonucu fazla miktarda elektrot ergitilmiş ve 752 g ferrobör ürünü ve 1192 g curuf elde edilmiştir. Ürün ferrobörün kimyasal bileşimi % 85,23 Fe, % 9,60 B, % 4,13 Al, % 0,49 Si içermektedir. Ürüne cevherden geçen

silisyum miktarı elektrottan gelen miktarla kıyaslandığında ihmal edilecek kadar düşük seviyede bulunmaktadır. Kullanılan 785 g kolemanit cevheri % 39,84 yani 314 g bor oksit bulunmaktadır. Bu miktarın % 74,5'ini oluşturan 232,5 g'ı ürün içerisindeki 72,2 g bor elementini oluşturmak üzere alüminyumla reaksiyona girmiş ve ürüne geçmiştir. Geri kalan %25,5'lik kısım ise baca gazına kayıp verilmiştir. Kolemanit cevheriyle yapılan deneyde silisyum dioksitin redüksiyonu için gerekli teorik miktarda alüminyum ilave edilmiştir. Silisyum dioksitin indirgenmemesi sonucu şarjda % 21,6 değerinde fazla alüminyum kullanılmış olup bu miktar bor kazanımını % 74,5 değerine kadar çıkartmıştır. Benzer şekilde ürüne geçen kalıntı alüminyum miktarı da artış göstermiştir.

Şarj edilen 231 g alüminyum tozu 228,7 g alüminyum içermektedir ve bu miktarın % 78,8 oranındaki 180,3 g'ı (5.8) reaksiyonuna göre ürün içerisindeki 72,2 g boru indirgemek için kullanılmıştır ve 341 g alüminyum oksit oluşturarak curufa geçmiştir. 752 g ferrobora % 4,13'ü olan 31 g'ı alüminyumdan oluşmaktadır. Metale geçen 31 g alüminyum şarjdaki toplam alüminyumun % 13,6'sını oluşturmaktadır. Geri kalan 17,4 g'dan ibaret % 7,6'lık kısmı ise 34,8 g alüminyum oksit oluşturarak curufa geçmiştir. Kolemanitle yapılan ergitmede şarj içerisindeki alüminyum oranının cevher içerisindeki diğer bileşenlerden ötürü düşmesi alüminyumun ortamdaki oksijenle reaksiyona girerek curufa kaybedilmesini azaltarak olumlu etki yapmıştır.

Oluşan curufun miktarı cevherin içerdiği yüksek kalsiyum oksit ve hedef curuf bileşimini sağlamak üzere yapılan curuf katkı maddeleri şarjı sebebiyle bir miktar yükselmiştir. Sonuç olarak 1192 g ağırlığa sahip curufun bileşimi % 44,1 alümina, %26,1 kalsiyum florür, % 24,5 kalsiyum oksit, % 3,6 silisyum dioksit ve % 1,6 magnezyum oksitten oluşmaktadır.

Ergitilen elektrot miktarının hedeflendiği gibi 300 g olması durumunda ürün bileşimi % 73,5 Fe, % 17,7 B ve % 7,6 Al olarak değişecektir. Bu bileşim için 1 ton ferrobora üretmek için yapılması gereken şarjın içeriği başlangıç kademesi ihmal edilerek Çizelge 5.7'de verilmektedir.

Çizelge 5. 6 Kolemanitin alüminyumla indirgenmesinde hammaddelerin ürün, curuf ve baca gazına dağılımı

Hammadde	Miktar (g)	Ürün (%)	Curuf (%)	Baca gazı (%)
Fe	297	100		
B	97,5	74,5		25,5
Al	231	13,6	86,4	
SiO ₂	43,57		100	
Al ₂ O ₃	173,7		100	
CaO	75		100	
CaO _(cevherden)	206,5		100	
CaF ₂	311		100	
MgO	19,5		100	
H ₂ O	196 g			100

Çizelge 5. 7 Kolemanitin alüminyumla indirgenmesinde 1 ton ferrobör üretimi için kullanılması gereken hammaddelerin cins ve miktarları

Hammadde	Elektrot	Kolemanit	Al	CaF ₂	Al ₂ O ₃
Miktar (kg)	735	1924	566	579	58

Üretilen 1 ton ferrobör için başlangıç kademesi ihmal edildiğinde 2245 kg curuf oluşacak ve 195 kg bor oksit ve 481 kg su buharı baca gazına gidecektir.

5.2.2.3 Prosesin Isı Dengesinin İncelenmesi

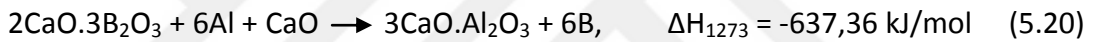
Isı dengesi hesabı için kullanılan termodinamik veriler yanında kaynak verilenler hariç olmak üzere HSC 6.0 programından alınmıştır. Isı dengesi hesaplamalarında kullanılan ortam ve sınır şartları ile yapılan kabuller aşağıda verildiği gibidir:

- Şarj giriş sıcaklığı 25° C olarak alınmıştır.
- Curuf sıcaklığı proses sonunda ulaşılan sıcaklık olan 2000 °C alınmıştır. Curuf içerisindeki cevherden MgO değeri düşük miktarda olduğundan hesaplamalarda

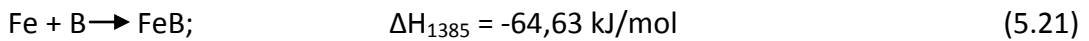
ağırlık olarak CaO miktarına eklenmiştir.(Bileşenlerin oda sıcaklığından 2000° C sıcaklığına çıkması için gerekli enerji miktarları; CaO: 103,3 kJ/mol; Al₂O₃: 247,4 kJ/mol; CaF₂: 228,79 kJ/mol; SiO₂: 153 kJ/mol)

- Oluşan ferroborun curufun içerisinde geçerken curuf sıcaklığı 2000 °C değerine ulaştığı kabul edilmiştir. Fe, B ve Al dışında kalan küçük miktardaki empüriteler ihmal edilmiştir (Bileşenlerin oda sıcaklığından 2000 °C sıcaklığına çıkması için gerekli enerji miktarları; Fe: 93,77 kJ/mol; B: 50,09 kJ/mol; Al: 71,39 kJ/mol)
- 2CaO.3B₂O₃.5H₂O bileşiğinin 400 °C tamamen kimyasal bağlı suyunu kaybetmiştir ve su buharı ortamı 400 °C sıcaklığında terk etmiştir (Kimyasal bağlı suyun oda sıcaklığından 400 °C sıcaklığına ulaşması için gerekli enerji 33,83 kJ/mol'dür):

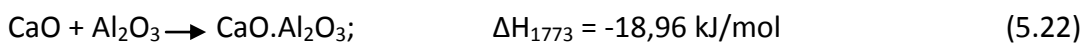
- Ferrobor oluşum reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık alüminyum ve kalsiyum boratın tamamen sıvı hale geldiği ve reaksiyon kinetiğinin hızlanacağı 1000 °C sıcaklığı alınmıştır:



- Curufa kaybedilen oksitlenmiş alüminyumun ortamdaki hava ile reaksiyona girerek verdiği enerji daha çok ortama yayılacağından ihmal edilmiştir.
- Metal çözünme reaksiyonlarının tamamı FeB₂ oluşumundan ibaret alınmıştır (7).



- Potayı gaz fazına geçerek terk eden reaksiyona girmemiş bor oksit gazının şarja verdiği ısı ihmal edilerek 2000 °C'de fırını terk ettiği baz alınmıştır, bor oksidin oda sıcaklığından 2000 °C'ye ulaşması için gerekli ısı miktarı 262,1 kJ/mol'dür.
- Cevherden gelen silikanın indirgenmesinde kullanılan alüminanın curuf içerisinde çözünmesinin reaksiyon sıcaklığı curufun ergime derecesi olan 1500 °C alınmıştır (kalsiyum boratla reaksiyona giren miktarın çözünme enerjisi reaksiyon enerjisine dahildir):



Çizelge 5. 8 Kolemanitin alüminyumla redüksiyonunda prosesin ısı girdi ve çıktıları

Isıl girdi ve çıktılar	Miktar (mol)	Enerji (kJ)
Borun indirgenmesi	1,11	-709,5
Metal çözünme reaksiyonları	5,39	-326,3
Curuf oluşum reaksiyonu	1,92	-36,4
Toplam		-1072,2
Ferrobörün ısınması		913
Fe	5,30	497,3
B	6,68	334,5
Al	1,15	81,2
Curufun ısınması		3014,5
Al ₂ O ₃	5,91	1462,1
CaO	5,38	555,8
CaF ₂	3,87	885,4
SiO ₂	0,72	111,2
B ₂ O _{3(g)}	1,14	363,2
H ₂ O _(g)	10,68	361,3
Toplam		4652
Gerekli elektrik enerjisi		3579,8

Kolemanitle yapılan deneyde 300 g elektrot ergitilerek yapılacak ergitme deneyinde elde edilen kimyasal enerji bor oksitle yapılan üretime göre düşüş göstererek 1072,2 kJ değerine düşmüştür. Kolemanitin CaO içeriğinin yüksekliği curuf ağırlığının arttırarak tüketilmesi gereken enerji miktarını 4652 kJ değerine çıkartmıştır. Bor oksit ile yapılan üretimde verilmesi gereken elektrik enerjisi miktarı 2152,4 kJ iken, kolemanit ile yapılan üretimde bu değer 3579,8 değerine çıkarak % 66 oranında artış göstermiştir. Kolemanit ile yapılan üretimde başlangıç kademesi için harcanan enerji ve gerekli

enerjiler ihmal edildiğinde ısı dengesi Çizelge 5.9'da verilmiştir. Kimyasal reaksiyonlardan elde edilen enerji başlangıç kademesindeki curuf oluşum reaksiyonlarının ihmalıyla 1027,3 kJ değerine düşmüştür. Reaksiyonların gerçekleşmesi ve şarjın 2000 °C'ye ulaşması için gerekli enerji 3904,8 kJ ve verilmesi gereken elektrik enerjisi 2900,7 kJ'dür.

Çizelge 5. 9 Başlangıç kademesi ihmal edildiğinde kolemanitin alüminyumla redüksiyonunda prosesin ısı girdi ve çıktıları

Isıl girdiler	Miktar (mol)	Enerji (kJ)
Borun indirgenmesi	1,11	-709,5
Metal çözünme reaksiyonları	5,39	-326,3
Curuf oluşum reaksiyonu	0,45	-8,5
Toplam		-1027,3
Isıl çıktılar		
Ferroburun ısınması		913
Fe	5,30	497,3
B	6,68	334,5
Al	1,15	81,2
Curufun ısınması		2290,5
Al ₂ O ₃	4,44	1098,5
CaO	4,04	417,3
CaF ₂	2,90	663,5
SiO ₂	0,72	111,2
B ₂ O _{3(g)}	1,14	363,2
H ₂ O _(g)	10,68	361,3
Toplam		3904,8
Gerekli elektrik enerjisi		2900,7

Kolemanitle yapılan üretim için 1 ton ferrobör üretimi için ısı kayıpları ihmal edildiğinde harcanması gereken en düşük enerji 1960 kWh olacaktır.

5.2.2.4 Prosesin Elektro Curuf Ergitme Açısından İncelenmesi

Kolemanit ile yapılan üretimde curuf miktarının 1007 g değerinden 1192 g'a yükselmesi prosesin elektrik direncinin ve geriliminin daha hızlı artışına sebep olmuştur. Sonuç olarak birim zamanda üretilen enerji daha yüksek gerçekleşmiş ve bu enerji artan curuf bileşiminin ve buharlaşan suyun ihtiyacında kullanılmıştır.

Ergitme esnasında üretilen enerjinin daha fazlasının şarja iletilmesi için elektrot alanı bor oksit ile yapılan üretime göre daha küçük tutulmalıdır. Bu amaçla 35 mm çapında elektrot kullanılmış ve elektrot ergitme hızı 1,3 g/s iken şarj ergitme hızı 6,2 g/s değerine çıkarak gerekli elektrot/şarj ergitme hızı oranına ulaşılmıştır. Elektrot dalma derinliğinin fazla tutulması sebebiyle hedeflenenden fazla oranda elektrot eritilmiştir.

5.2.3 Boroksitin Karbonla Redüksiyonunun İncelenmesi

5.2.3.1 Reaksiyon Mekanizmalarının Açıklanması

Bor oksit in karbon ile redüksiyonu termodinamik olarak 1620 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda mümkündür. Reaksiyonun kinetik olarak yüksek verimle gerçekleştirilebilmesi için bu sıcaklığın 1800 °C değerinin üzerine çıkması gerekmektedir.

Yapılan ergitme deneyinde curuf yüzeyinde karbon tabakası oluşmuştur. 2000 °C'deki curufun yüzeyindeki bu tabakanın sıcaklığı curuf sıcaklığına yaklaşmıştır. Yapılan şarj ile eriyen bor oksit karbon atomları arasından geçerken indirgenerek bor oluşturmuştur. Oluşan bu reaksiyon sebebiyle ergitme süresince yeşil alev çıkışı gözlemlenmiştir. Beslenen şarj içerisindeki bor oksit eriyerek ve reaksiyonla indirgenerek karbon atomlarının arasından curuf fazına geçmiş, karbon atomları ise yüzeyde kalarak curuf sıcaklığına ulaşmıştır. Reaksiyonların büyük bir bölümü bu karbon tabakasından geçiş esnasında tamamlanmıştır.

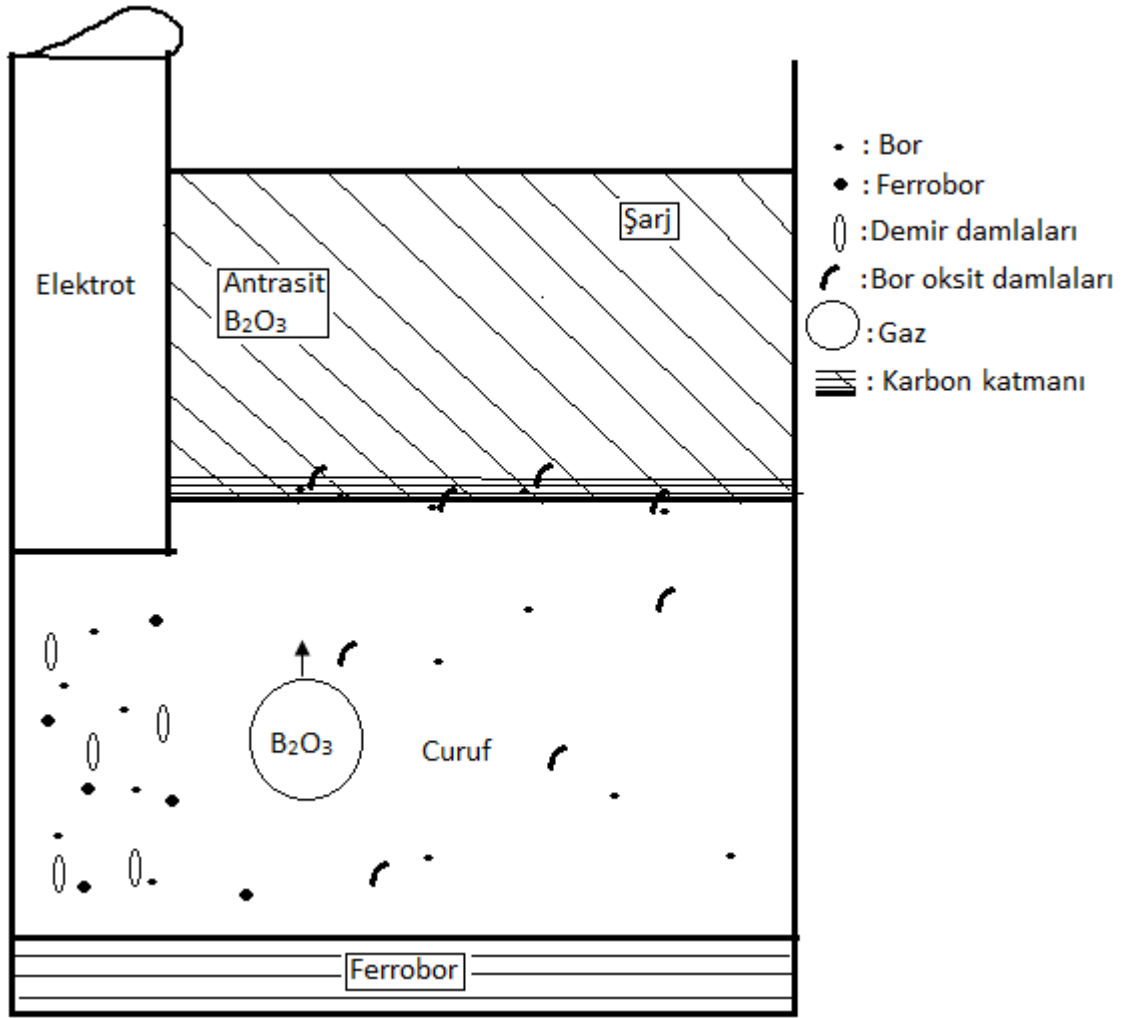
Reaksiyona girmeden curuf fazına geçen bor oksit, sıcaklığa bağlı olarak sıvı veya gaz fazda curuf yüzeyindeki karbonla reaksiyona girmiştir.

Ancak oluşan borun yoğunluğunun düşük olması sebebiyle, ancak elektrot çevresinde oluşan sınırlı miktarda bor atomları demir damlaları içerisinde çözünerek ürün ferrobora geçmiş ve sonuç olarak % 1,87 gibi çok düşük bor içeriğine sahip ürün elde edilmiştir. Elde edilen sonuç karbonla yapılacak üretimde oluşan bor atomlarını demir içerisinde çözdürerek çöktürmek için şarj içerisinde demir talaşı kullanımının gerektiğini göstermektedir.

Proses boyunca gerçekleşen reaksiyonlar şu şekildedir:



Proseste oluşan bölgeler ve fazlar Şekil 5.10'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5. 10 Bor oksidin antrasitle indirgenmesinde oluşan bölge ve fazların şematik gösterilmesi

5.2.3.2 Prosesin Kütle Dengesinin İncelenmesi

Bor oksidin karbonla indirgenmesinde kullanılan hammaddelerin ürün, curuf ve baca gazına dağılımı Çizelge 5.10'da verilmektedir. Antrasit kömürü içerisindeki alümina ve kalsiyum oksit miktarları oldukça küçük olduğu ve curuf karakteristiklerini önemsiz boyutta etkileyeceğinden ihmal edilmiştir. Başlangıç için kullanılan curuflaştırıcı katkı maddelerine herhangi bir ilave yapılmamıştır.

Elde edilen üründe yalnızca % 1,87 içeriğinde bor bulunmaktadır ve 5,81 g ağırlığındaki bu miktar şarj edilen borun sadece % 6'sının indirgenerek metale geçtiğini göstermektedir. Şarj edilen bor oksidin kalanı yüksek curuf sıcaklığı sebebiyle baca gazına geçecektir. Antrasit içerisindeki silisyum dioksidin redüksiyonu ihmal edilecek seviyede düşük miktarda gerçekleşmiştir.

Çizelge 5. 10 Bor oksidin karbonla indirgenmesinde indirgenmesinde hammaddelerin ürün, curuf ve baca gazına dağılımı

Hammadde	Miktar (g)	Ürün (%)	Curuf (%)	Baca gazı (%)
Fe	300	100		
B	97,5	6		94
Si	8,6		100	
Al ₂ O ₃	150		100	
CaO	75		100	
CaF ₂	75		100	

Şarjda talaş kullanımı ile ürüne bor geçişi sağlanarak yapılacak bir üretimde bir ton ferrobor üretimi için kullanılması gereken hammadde miktarı Çizelge 5.11’de verilmiştir. Sistemde sadece başlangıç curufu oluşturmak için katkı maddesi kullanılacağından ve büyük çaplı üretimde önemsiz miktarda kalacağından çizelgede verilmemiştir.

Çizelge 5. 11 Bor oksidin antrasitle indirgenmesinde 1 ton ferrobor üretimi için kullanılması gereken hammaddelerin cins ve miktarları

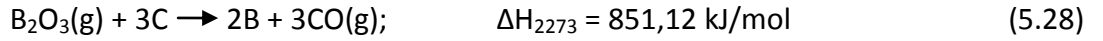
Hammadde	Elektrot	Bor oksit	Antrasit
Miktar (kg)	774	818	481

5.2.3.3 Prosesin Isı Dengesinin İncelenmesi

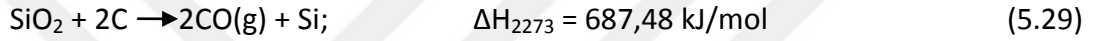
Isı dengesi hesabı için yanında kaynak verilmeyen termodinamik veriler HSC 6.0 programından alınmıştır. Isı modellemesinde kullanılan ortam ve sınır şartları ile yapılan kabuller aşağıda verildiği gibidir:

- Şarj giriş sıcaklığı 25 °C olarak alınmıştır.
- Curuf sıcaklığı proses sonunda ulaşılan sıcaklık olan 2000 °C alınmıştır. (Bileşenlerin oda sıcaklığından 2000 °C sıcaklığına çıkması için gerekli enerji miktarları; CaO: 103,3 kJ/mol; Al₂O₃: 247,4 kJ/mol; CaF₂: 228,79 kJ/mol)

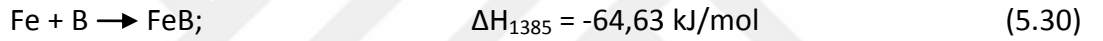
- Oluşan ferroborun curufun içerisinde geçerken curuf sıcaklığı 2000 °C değerine ulaştığı kabul edilmiştir. Fe, B, Si, C dışında kalan küçük miktardaki empüriteler ihmal edilmiştir (Bileşenlerin oda sıcaklığından 2000 °C sıcaklığına çıkması için gerekli enerji miktarları; Fe: 93,77 kJ/mol; B: 50,09 kJ/mol; Si: 102,18 kJ/mol; C: 42,44 kJ/mol)
- Ferrobor oluşum reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık bor oksidin tamamen gaz faza geçerek curuf yüzeyindeki sıcak antrasitle reaksiyona girdiği 2000 °C sıcaklığı alınmıştır:



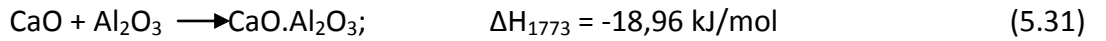
- Cevherden gelen silisyumun redüksiyonu için 2000 °C sıcaklığı alınmıştır:



- Metal çözünme reaksiyonlarının tamamı FeB_2 oluşumundan ibaret alınmıştır:



- Potayı gaz fazına geçerek terk eden reaksiyona girmemiş bor oksit gazının şarja verdiği ısı ihmal edilerek 2000 °C'de fırını terk ettiği baz alınmıştır, boroksitin oda sıcaklığından 2000 °C'ye ulaşması için gerekli ısı miktarı 262,1 kJ/mol'dür.
- Başlangıç curufu için çözünme reaksiyon sıcaklığı curufun ergime derecesi olan 1500 °C alınmıştır:



Havayla yanan karbonun verdiği enerji ihmal edilmiştir.

- CO gazının oda sıcaklığından 2000 °C sıcaklığına ulaşması için gerekli enerji 66,70 kJ/mol'dür.

Ticari bileşimde ferrobor üretiminin başarılması halinde proseste gerçekleşecek ısı denge ve çıktılar çizelge 5. 12'de verilmektedir.

Çizelge 5. 12 Bor oksidin antrasitle indirgenmesinde prosesin ısı girdi ve çıktıları

Isıl girdiler	Miktar (mol)	Enerji (kJ)
Metal çözünme reaksiyonları	5,39	-326,3
Curuf oluşum reaksiyonu	1,34	-25,4
Toplam		-351,7
İndirgenme reaksiyonları		2509,3
Bor oksitin indirgenmesi	3,47	2385,6
Silikanın indirgenmesi	0,18	123,7
Ferrobörün ısınması		772,7
Fe	5,30	497,3
B	5,05	252,9
Si	0,22	22,5
Curufun ısınması		721,7
Al ₂ O ₃	1,47	363,7
CaO	1,34	138,4
CaF ₂	0,96	219,6
B ₂ O _{3(g)}	1,04	272,6
CO(g)	7,58	505,6
Toplam		4781,9
Gerekli ilave enerji		4430,2

Proses karbonla redüksiyon yoluyla uygulandığında ekzotermik reaksiyonlar çözünme reaksiyonları ile sınırlı kalmış ve elde edilen reaksiyon enerjisi 351,7 kJ gibi küçük bir değere düşmüştür. Proses boyunca miktarı sabit olan curufun harcadığı enerji 721,23 kJ değerine düşmüştür. Karbonla yapılan doğrudan indirgenme reaksiyonları için 2509 kJ değerine sahip olup proses için gerekli enerjinin büyük kısmını bu reaksiyonların

gerçekleşmesi oluşturmaktadır. Dışarıdan verilmesi gereken enerji 4430,2 kJ değerine yükselmiştir.

1 ton üretim için sisteme verilmesi gereken minimum enerji curuf ısı ve ısı kayıplar ihmal edildiğinde 2700 kWh değerindedir.

5.2.3.4 Prosesin Elektro Curuf Ergitme Açısından İncelenmesi

Curuf miktarının sabit kalması prosesin sabit akım ve voltaj değeri altında rahatlıkla çalıştırılmasına olanak vermiştir. Yeterli miktar curufun ergitilmesinin ardından çalışılmak istenen akım değerine bağlı olarak sabit elektrot dalma derinliği kullanılabilir. Birim zamanda üretilmek istenen enerji miktarına ve güç ünitesinin gerilim kapasitesine bağlı olarak ilave edilen curuf miktarına karar verilmelidir. Yapılan ergitme deneylerinde aynı başlangıç curufu ilave edilmiş ve ergitme boyunca 23 V ve 600 A değerlerinde sabit gerilim ve akım uygulanmıştır. Elde edilen güç azaldığı için ergitme süresi 10 dakikaya çıkmıştır. Bu esnada elektrot transfer olan ısı miktarını azaltmak, şarj transfer olan ısı miktarını arttırmak amacıyla 40 mm yerine 30 mm elektrot kullanılmış ve hedeflenen miktarda elektrot/şarj ergitme oranı elde edilmiştir.

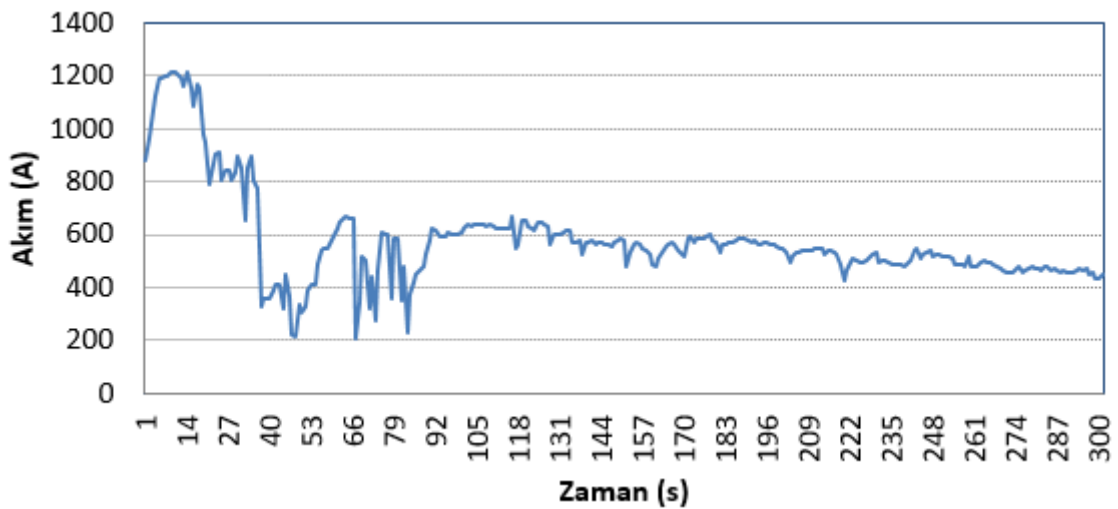
5.3 Elektriksel Karakteristiklerin İncelenmesi

Ergitme deneyleri esnasında uygulanan akım ve voltaj değerleri güç kaynağı ekranı üzerinden anlık olarak kaydedilmiş, elektriksel güç ve direnç değerleri ise hesaplanmıştır.

5.3.1 Akım Değişimi

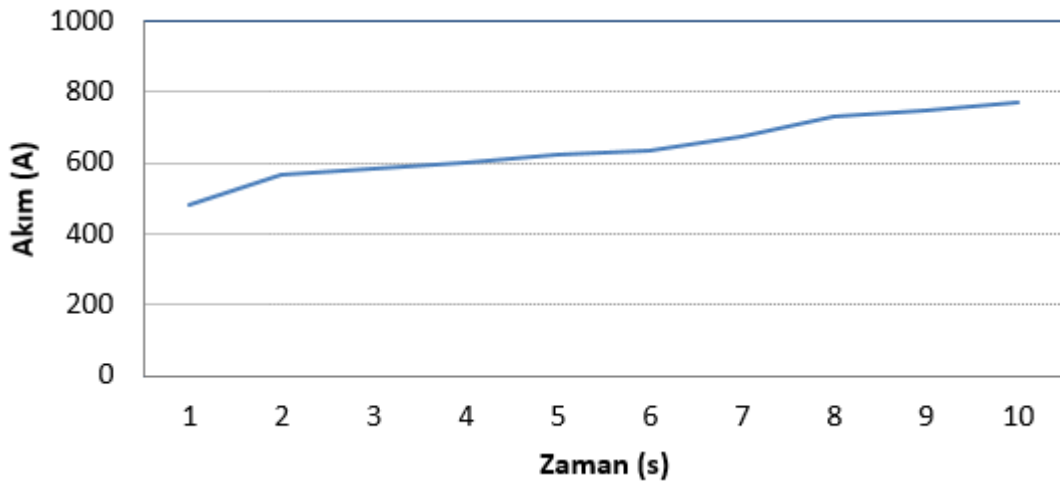
Ergitme deneylerinde oluşan zamana bağlı akım değişiminin karakteristiğini ortaya koymak adına E6 no'lu deneyin akım – zaman grafiği Şekil 5.11'de verilmiştir. Deneyin başlangıcında uygulanan yüksek ark sebebiyle akım 1200 A değerindedir. Ark sebebiyle oluşan ısı bir miktar katkı maddelerini ergitmesiyle elektriksel olarak iletken hale gelen curuf fazı oluşmuş ve akım yaklaşık 20. saniyede oluşan direnç sebebiyle 900 A mertebelerine düşmüştür. Az miktar curufun yeterli derecede direnç boyu oluşturamaması ve katkı maddesi ilavesinin devamının verdiği soğutma etkisi sebebiyle akımın seyri oldukça dalgalı vaziyette devam etmiştir. 35. saniyede curuf ergimesini

arttırmak amacıyla elektrodun yukarı kaldırılmasının direnç yolunu büyüterek akımı sert şekilde düşürmesinin etkisi net bir şekilde gözlemlenmektedir. Bu noktadan sonra sistemin akımı 400-600 A aralıklarında dalgalanarak devam etmiştir. 70. saniyede yüksek arkın sebep olduğu saçılmaları önlemek amacıyla güç kaynağının amper ayarı 500 A kademesine düşürülmüştür ve sistemin akımı yüksek direnç sebebiyle 200 A mertebelerine düşmüştür. 80. saniyeden itibaren ilk şarj bitmiş, sistemin dengeli olarak çalışması için yeterli miktarda curuf oluşmuştur. Bu noktadan sonra curufun ısınarak özgül elektrik direncinin düşmesi sebebiyle prosesin direncinin azalması sayesinde akım değeri 600 A seviyesine artmıştır. 91. saniyeden itibaren curufun sıcaklığının aşırı yükselmesiyle refraktere ve havaya yayılan ısıyla sisteme giren enerjinin dengelenmesiyle sabit seyre geçmiştir. 102. saniyede elektrot değiştirilerek tüketilir elektrot kullanımına başlanmış ve ana karışım şarj edilmiştir. Bu noktadan itibaren ilave edilen şarjın etkisiyle direnç boyu uzamış ve sistemin voltajının yükselmesine bağlı olarak çekilen akım değeri 420 A değerlerine kadar düzenli olarak azalmıştır.



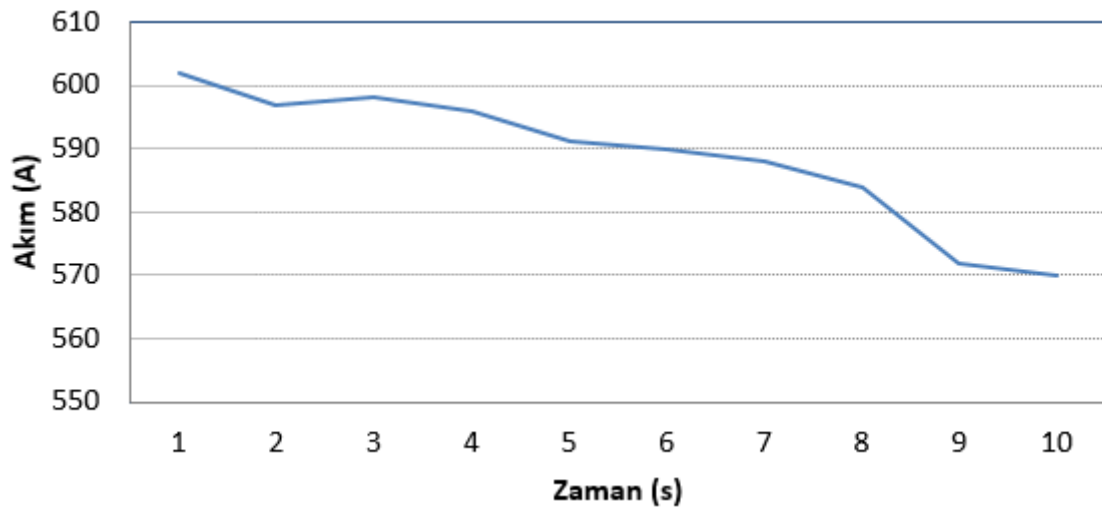
Şekil 5.11 E6 nolu ergitme deneyinde akım-zaman grafiği

Deneyler esnasında sistemden geçen elektrik akımına elektrot dalma derinliğinin etkisini göstermek adına elektrot aşağı yönde hareket ettirilmiş ve curuf yüzeyinden aşağı doğru hareketle akımın nasıl değiştiği Şekil 5.12 'de verilmiştir (elektrot ucundaki ergime sebebiyle elektrotun tam konumu ölçülemediğinden, elektrotun aşağı doğru hareketi esnasında zamana bağlı değişim gösterilmiştir). Grafikten de görüleceği üzere elektro dalma derinliğinin artmasıyla direnç boyu azalmış ve sistemden geçen akım artmıştır.



Şekil 5. 12 Elektrot dalma derinliği – akım ilişkisi

Yüzeydeki şarjın bitmesiyle yeni şarjın ilavesi esnasında curuf ısısının şarja geçmesiyle curuf sıcaklığında düşme meydana gelmektedir. Bu sıcaklık azalmasının curufun özgül direncini azaltması sebebiyle akımda meydana gelen değişim Şekil 5.13'te verilmektedir. Şekil 5.11'deki grafikteki pikler de şarj ilave anlarında akım değişimini göstermekte ve bu piklerin sertliklerinin deney ilerledikçe azalması curuf miktarının artmasıyla şarj esnasında ısı değişiminin azaldığını göstermektedir.

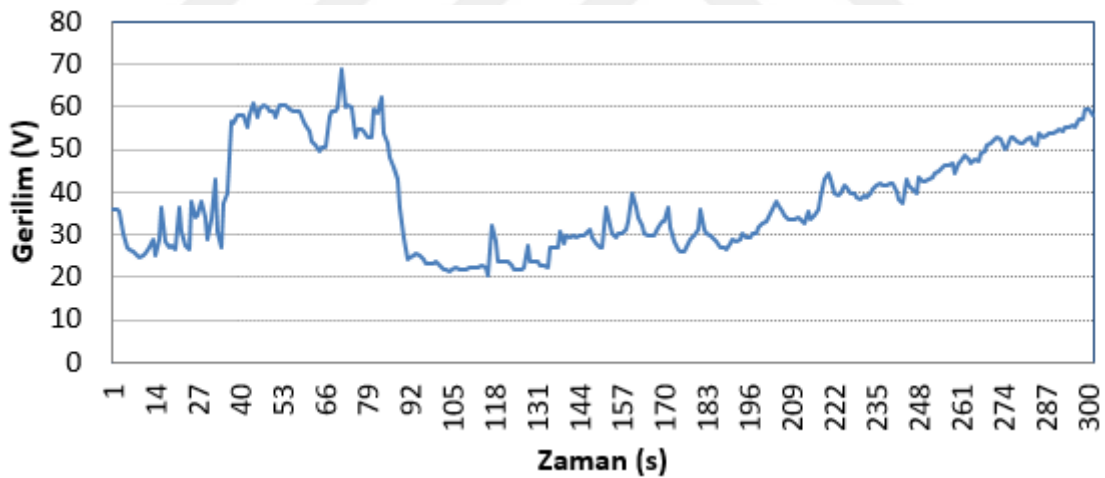


Şekil 5. 13 Şarj ilavesinin proses akımına olan etkisi

5.3.2 Gerilim Değişimi

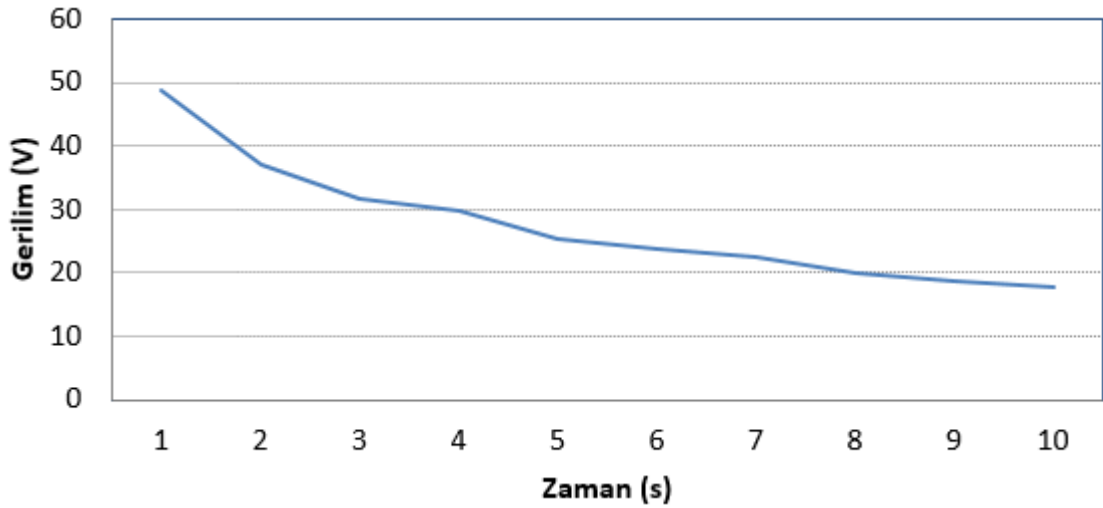
Ergitme deneyleri esnasında oluşan gerilim değişiminin karakteristiğini ortaya koymak adına E6 nolu numune için gerilim – zaman grafiği Şekil 5.14'te verilmiştir. Deneyin başlangıcında grafit elektrotla taban elektrotu arasında oluşan ark ve kısa devre

akımlarının etkisiyle 25-40 V değerleri arasında salınım göstermektedir. Ergimeye başlayan düşük miktarda curufun yeterli elektrik direncine sahip olmamasının gerilimde sebep olduğu salınım oldukça açıktır. Bir miktar curuf oluşmasının ardından curuf ergimesini arttırmak amacıyla elektrotun yukarı kaldırılması sonucu direncin artmasıyla gerilimde meydana gelen yükseliş 35. saniyede açıkça görülmektedir. Elektrotun yukarıda tutulması ve curufun yeterli dirence sahip olmaması sebebiyle voltaj 50-65 V değerleri arasında salınmıştır. 70. saniyede yüksek akım iletmek için oluşan gerilim yüksekliğinin sebep olduğu ark saçılmalarını azaltmak amacıyla, güç kaynağı üzerinden akımın 500 A değerine ayarlanmasıyla gerilim, akımla beraber düşmüştür ve curufun sahip olduğu direncin gerilim için yeterli hale gelmesiyle ark saçılmaları bu noktada kesilmiştir. 80. saniyeden itibaren ilk şarjın bitmesiyle şarj ilavesi durdurulmuştur. Bu noktadan sonra curufun ısınarak özgül elektrik direncinin düşmesi sebebiyle direncin azalması sayesinde gerilim 20 V değerine kadar düşmüştür. 102. saniyede tüketilir elektrot kullanımıyla beraber deney sonuna kadar yapılan şarj ilavesi gerilim seviyesini 60 V değerine kadar çıkartmıştır.



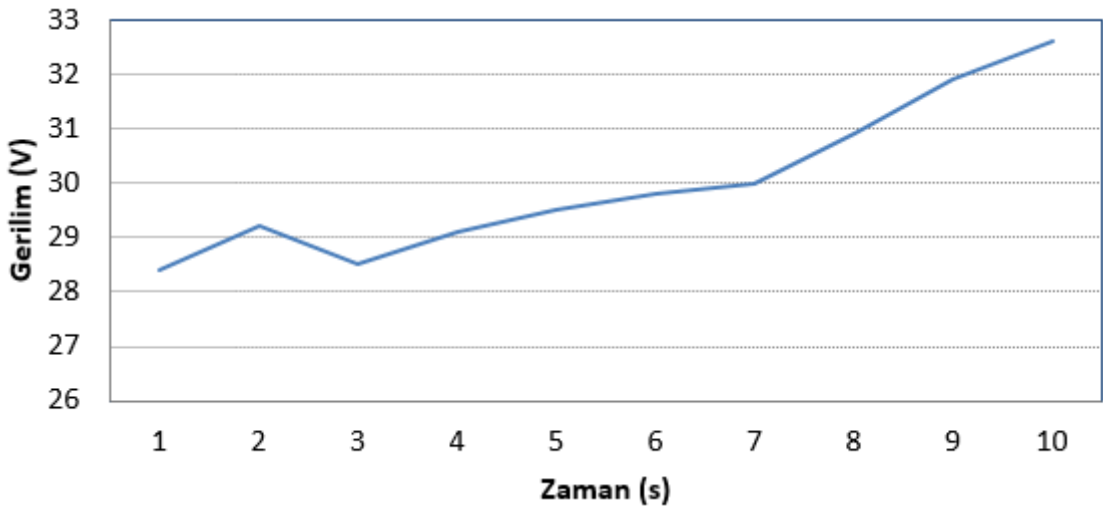
Şekil 5. 14 E6 no 'lu ergitme deneyinin gerilim-zaman grafiği

Elektrot dalma derinliğinin artmasıyla gerilimin nasıl değiştiği Şekil 5.15'te verilmiştir. Grafikten de görüleceği üzere elektro dalma derinliğinin artmasıyla direnç boyu azalmış ve sistemde oluşan gerilim azalmıştır.



Şekil 5. 15 Elektrot dalma derinliği – gerilim ilişkisi

Şarj ilavesi esnasında sıcaklık düşüşü Şekil 5.16’da verildiği üzere curuf özgül direncini arttırarak prosesin direncinin ve gerilimini arttırmaktadır. Şekil 5.14’te şarj ilavesi anında görülen pikler de akım grafiğine benzer şekilde değişim göstererek curuf miktarının artmasıyla azalmaktadır.

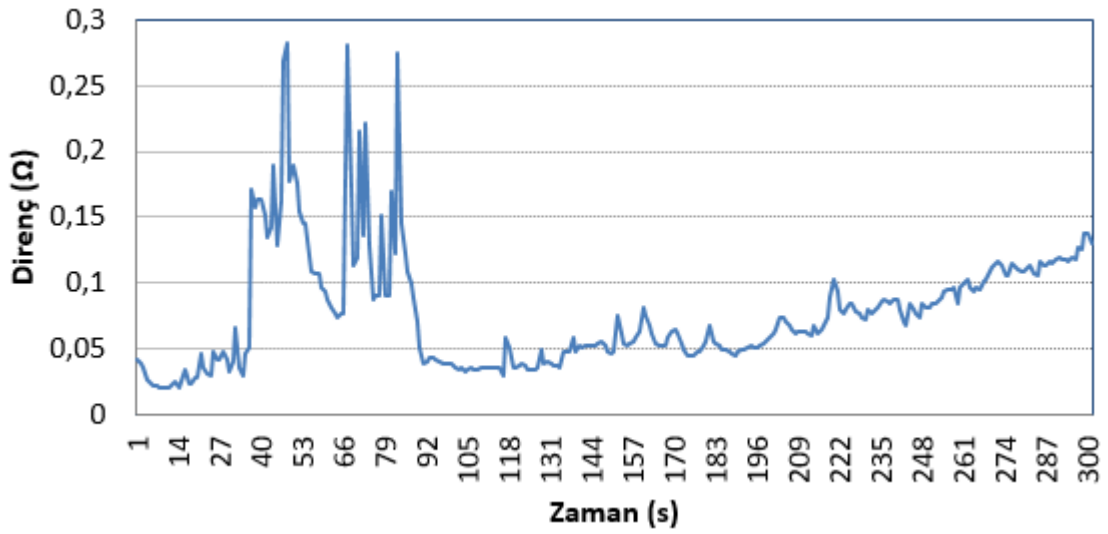


Şekil 5. 16 Şarj ilavesinin proses gerilimine olan etkisi

5.3.3 Direnç Değişimi

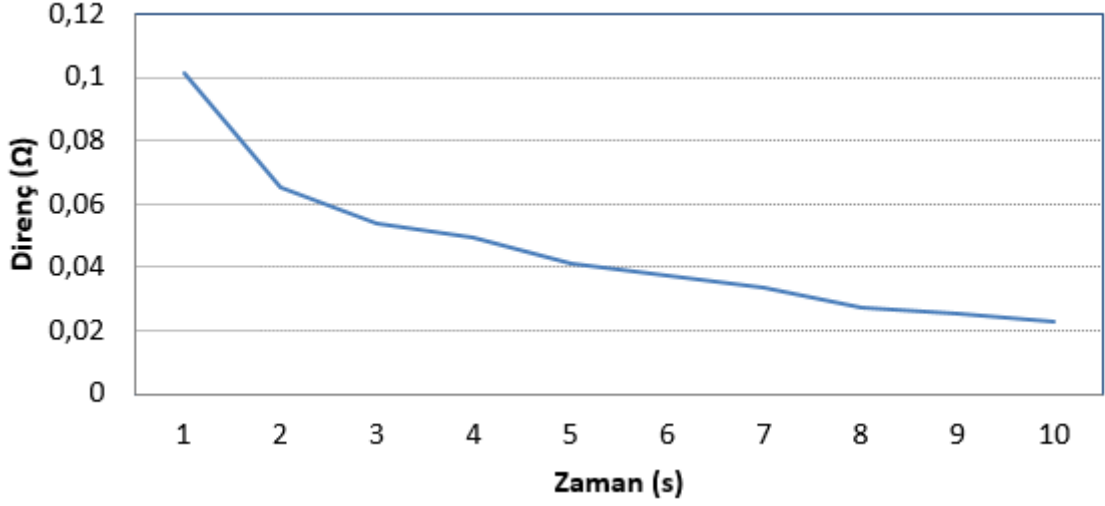
Ergitme deneyleri esnasında direnç değişiminin karakteristiğini ortaya koymak adına E6 nolu numune için direnç – zaman grafiği Şekil 5.17’de verilmiştir. Deneyin 35. saniyesine kadar grafit elektrot ile taban elektrotu arasında kısa devre akımı oluşturulduğundan direnç değeri düşüktür ve ergimiş curuf oluşmaya başlamasıyla ufak miktarda artmıştır. 35. saniyede ergitmeyi yaymak amacıyla elektrotun kaldırılmasıyla

direnç yüksek miktarda artmış ve şarj ilavesi nedeniyle 80. saniyeye kadar yüksek ve dalgalı seyir izlemiştir. Şarj ilavesinin bitmesiyle başlangıç curufunun sıcaklığının yükselmesi curufun özgül direncini düşürerek 92. saniyeye kadar direnç değerini hızlı bir şekilde düşürmüştür. Bu noktadan sonra sıcaklık yükselmesi durmuş ve direnç sabit bir değişim göstermiştir. 102. saniyeden itibaren ana şarjın beslenmeye başlanmasıyla curuf yüksekliğinin arttırılması ve elektrotun curuf yüzeyinde tutulması sebebiyle direnç boyu uzamış ve direnç değeri deney sonuna kadar artmıştır. Şarj beslemesi süreci sistemin direnci $0,4 \Omega$ değerinden $0,14 \Omega$ değerine artmıştır.



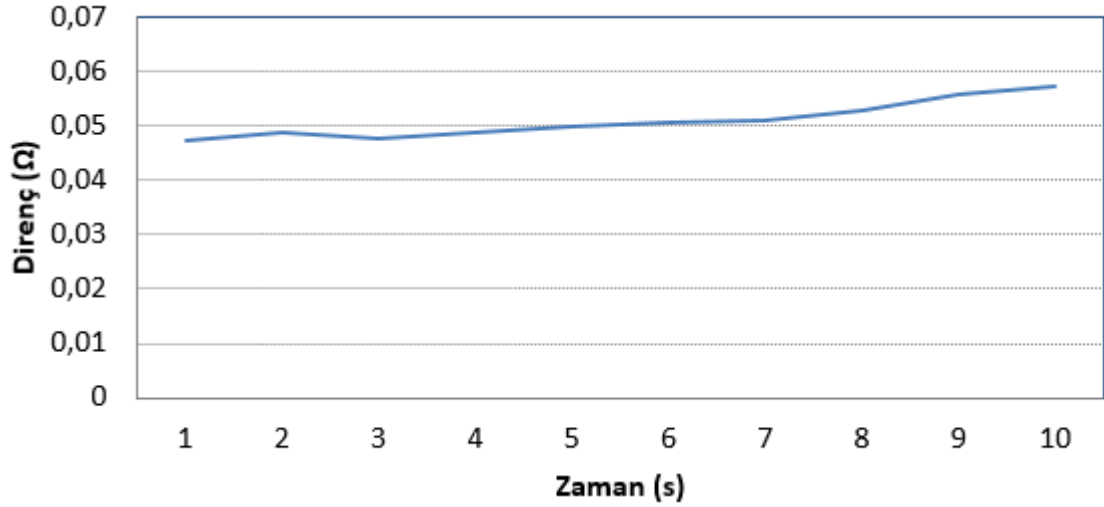
Şekil 5.17 E6 no'lu ergitme deneyine ait direnç-zaman grafiği

Elektrot dalma derinliğinin artmasıyla direncin nasıl değiştiği Şekil 5.18'de verilmiştir. Grafikten de görüleceği üzere elektro dalma derinliğinin artmasıyla direnç boyu azalmış ve sistemde oluşan direnç azalmıştır.



Şekil 5. 18 Elektrot dalma derinliği – direnç ilişkisi

Şarj ilavesi esnasında sıcaklık düşüşü Şekil 5.19’da da verildiği üzere curuf özgül direncini arttırarak prosesin direnç değerini arttırmaktadır. Şarj etkisiyle curufun sıcaklık değişiminin curuf miktarı arttıkça azaldığı Şekil 5.17’de ana besleme esnasında görülen piklerin şiddetinin curuf miktarı arttıkça azalması net şekilde görülmektedir.

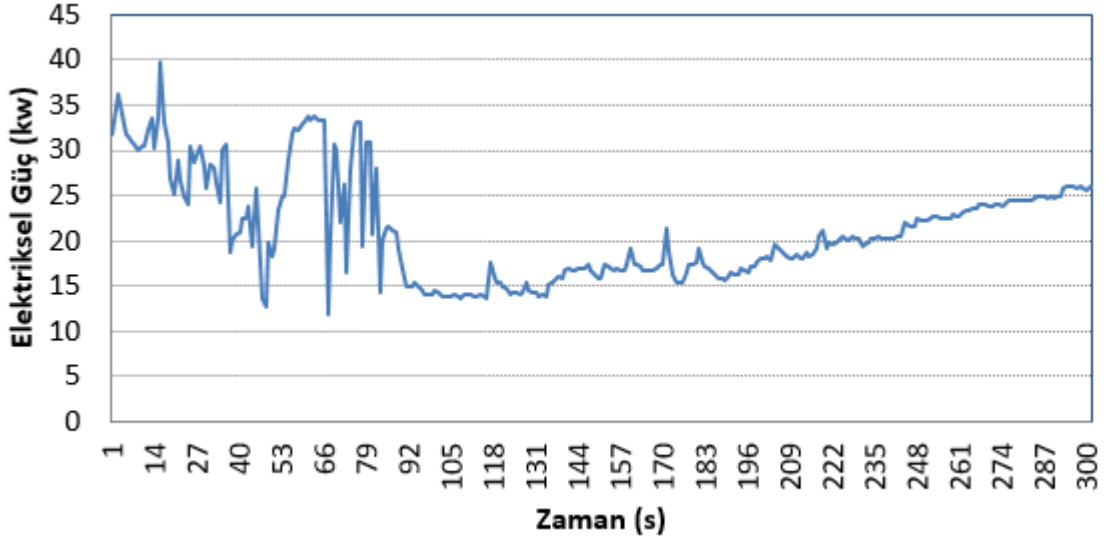


Şekil 5. 19 Şarj ilavesinin proses direncine olan etkisi

5.3.4 Elektriksel Güç Değişimi

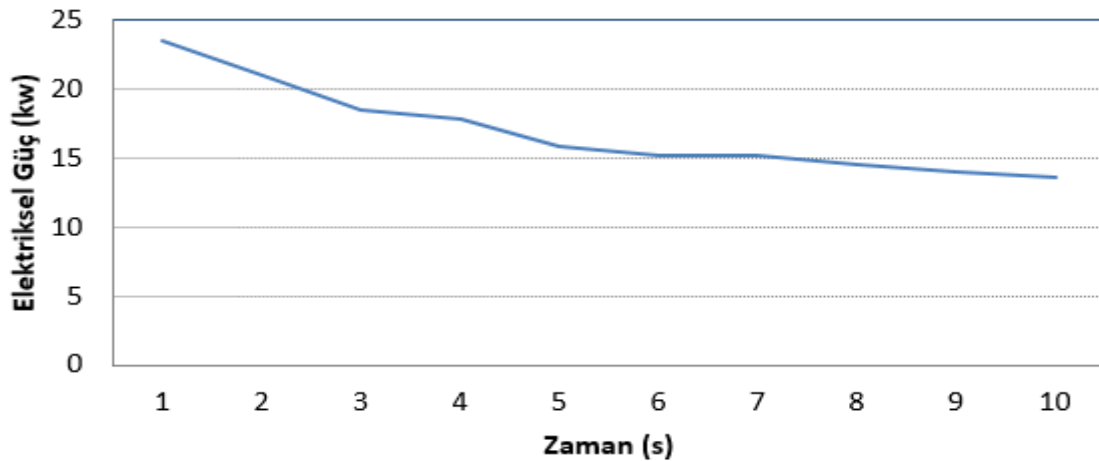
Proseste başlangıç curufu oluşturulması esnasında güç kullanımının ne kadar dalgalı bir seyir izlediği Şekil 5.20’de verilen elektriksel güç – zaman grafiğinde açıkça görülmektedir. Başlangıçta geçen yüksek akım ve az bir miktar curuf oluşmasıyla ortaya çıkan yüksek direnç ve gerilim güç kaynağından çekilen elektriksel gücün çok yüksek seviyelerde olmasına yol açmıştır. 70. saniyede güç kaynağının akım ayarı

düşürülmesine rağmen, tam ergimemiş curuf ve şarjın devamı nedeniyle yüksek direnç oluşmuş ve tüketilen elektriksel güç düşmemiştir. 80. saniyede beslemenin bitmesi ve yeterli derecede curuf ergitilmesiyle tüketilen elektriksel güç azalmış ve 92. saniyeye kadar curufun sıcaklığının artması sebebiyle direncin azalması güç tüketimini azaltmıştır.



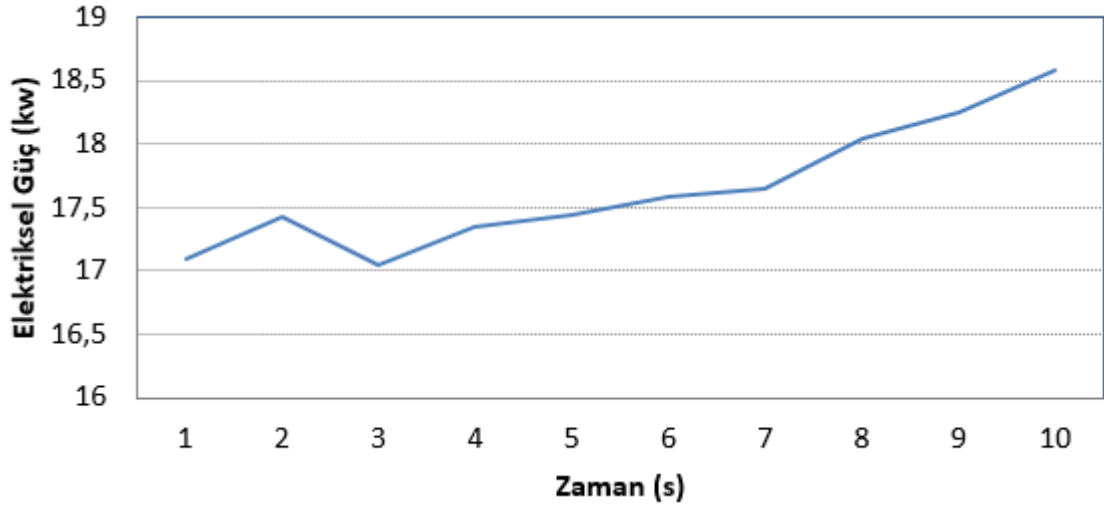
Şekil 5. 20 E6 nolu ergitme deneyine ait elektriksel güç-zaman grafiği

Elektrot dalma derinliğinin artmasına bağlı olarak tüketilen elektriksel gücün değişimi Şekil 5.21’de verilmiştir. Grafikten de görüleceği üzere elektro dalma derinliğinin artmasıyla direncin azalması tüketilen elektriksel güçte azalmaya sebep olmuştur.



Şekil 5. 21 Elektrot dalma derinliği – elektriksel güç ilişkisi

Şarj ilavesi esnasında sıcaklık düşüşü Şekil 5.22’de de verildiği üzere curuf özgül direncini arttırarak direnci ve dolayısıyla güç tüketimini arttırmaktadır.



Şekil 5. 22 Şarj ilavesinin prosese uygulanan elektriksel güce olan etkisi

5.4 Elektrot Dalma Derinliğinin Etkisinin İncelenmesi

Elektrot dalma derinliğinin elektriksel değerler üzerine etkisi bir önceki bölümde detaylı olarak gösterilmiştir. Elektrot dalma derinliği aynı zamanda çelik elektrotun curufla temas ettiği yüzey miktarını dolayısıyla transfer olan ısı miktarını etkilemektedir. E5 no.lu deneyde elektrot dalma derinliğinin fazla tutulması sebebiyle direnç düşmüş ve ergitme boyunca daha düşük gerilim kaydedilmiştir. Sonuç olarak proses boyunca tüketilen elektriksel güç azalmış, elde edilen az enerji sebebiyle deney süresi 5 dakikadan 10 dakikaya çıkmıştır. Şarjın ergitme süresi 10 dakikaya uzarken bu sürede ergitilen elektrot miktarı 694 g'a çıkmıştır. Yapılan bazı ergitmelerde ise elektrot dalma derinliğinin düşük tutulması sebebiyle curufta katılaşmalar başlamış ve deney sonlandırılmıştır.

Özet olarak elektrot dalma derinliğinin artmasının prosese olan etkileri şu şekilde açıklanabilir:

- Direnç azalır,
- Akım artar,
- Gerilim azalır,
- Harcanan elektriksel güç azalır ve proses süresi artar.
- Oluşan ısı curufun alt kademelerinde meydana geldiği için curuf sıcaklığının homojen dağılımı azalır,

- Uzun süren yüksek elektrot dalma derinliğiyle curufun üst kademelerinin sıcaklığı düşer ve katılaşma başlar,
- Elektrot-metal temas yüzeyi arttığı için şarja göre daha hızlı metal ergimesine sebep olur.

Sonuç olarak proses kullanılarak istenen bileşimde üretim yapabilmek için elektrot dalma derinliği kontrolü büyük önem taşımaktadır.

5.5 Prosesin Otomatik Kontrol Sisteminin Tasarlanması

Geleneksel elektro curuf ergitme sisteminde kullanılan fırınlar sabit gerilimde çalışmaktadır. Ayarlanan akım değerini elde edene kadar kumanda sistemi elektrotu aşağı indirir. Ayarlanan akım değerine ulaşıldığında elektrot sabitlenir. Elektrotun ucunun ergimesiyle elektrot dalma derinliği azalır, direnç artar ve akım düşer. Akım düşüşüyle elektrot tekrar aşağı yönde hareketlenir. Bu sayede sabit elektriksel güç altında, sabit akım ve voltaj değerleriyle proses kolaylıkla kontrol edilir.

Karbonla yapılan indirgenme deneylerinde önemli bir curuf artışı olmadığı için bu otomatik kontrol sistemi başarıyla kullanılabilir. Ancak alüminyumla borun indirgendiği deneylerde bu sistemin kullanılması elektrot dalma derinliğinin düzenli olarak artmasına ve sonuç olarak curuf içerisindeki sıcaklık dağılımının bozulmasına neden olur. Devam eden şarj ile curuf şarj ile birlikte katılaşır ve proses sürdürülemez.

Bu sorunun önüne farklı gerilim kademeleri olan bir fırın kullanılarak geçilebilir. Curuf miktarının artmasıyla elektrot dalma derinliğinin arttığı durumda bir üst gerilim kademesine geçilir ve gerilim değerinin artmasıyla akım ani olarak artar. Otomatik kumanda sistemi akım değeri ayardaki değere düşene kadar yukarı kaldırır. Bu sayede elektrot dalma derinliği proses boyunca düşük tutularak curufun soğuması ve aşırı elektrot ergimesi önlenir. Gerilim kademe sayısının yüksekliği elektrot dalma derinliğinin değişim aralığını azaltarak prosesin daha kontrollü sürdürülmesini sağlar.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Demir-bor alaşımı olan ferrobor üretimi için 2 temel üretim yöntemi bulunmaktadır. Bunlar; karbotermik yöntem ve alüminotermik yöntemidir. Ferroborun kullanım alanına bağlı olarak üretim yöntemi seçilmektedir. Ancak redükleyici alüminyumun yüksek maliyeti alüminotermik yöntemin üretim maliyetini arttırmaktadır.

Yapılan çalışmada elektro curuf ergitme yöntemi avantajlarından yararlanılmak üzere ferrobor üretimine uygun hale getirilmiş ve ferrobor üretmek üzere farklı hammadde ve redükleyiciler kullanılarak ergitme deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneyler ile elde edilen genel sonuçlar şu şekildedir:

- Elektro curuf ergitme yöntemi farklı bor hammaddesi ve redükleyici çeşitleri için 2000 °C gibi çok yüksek sıcaklıklara çıkarak, bor indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesine ve iyi bir metal-curuf ayrımının gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır. Proseste tüketilir elektrot kullanımı sayesinde demir cevherinin indirgenme gerekliliğini ortadan kaldırmıştır.
- Bor oksidin alüminyum ile indirgenmesinde farklı curuf bileşimleri altında yapılan ergitme deneylerinde curuf baziklik oranı 1 olan deneylerde en iyi sonuçlar alınmıştır.
- Bor oksidin alüminyum ile indirgenmesinde % 15,23 bor ve % 1,19 kalıntı alüminyum, % 18,39 bor ve % 5,44 kalıntı alüminyum, % 17,13 bor ve % 4,32 kalıntı alüminyum içeriğine sahip ticari ferrobor alaşımı üretilmiştir. Literatürde uygulanan elektro-alüminotermik proseste bir ton ferrobor üretimi için 973 kg olan alüminyum

tüketimi 530 kg'a düşürülmüştür. Prosesin harcadığı elektrik enerjisi değeri ise ısı kayıplar ihmal edildiğinde 1000 kWh/ton ferrobor gibi düşük seviyelerde gerçekleşmiştir.

- Yapılan deneylerde küçük pota kullanılması sebebiyle curuf üzerindeki şarj katmanı yüksek tutulamamış ve kullanılan alüminyumun % 25'i oksitlenerek curufa kaybedilmiştir. Pota çapının 10 cm'den 14 cm'ye yükselmesiyle şarj katmanının yükselmesi sağlanmış ve alüminyumun ortamdaki havayla oksitlenme kaybı % 1'in altına düşmüştür.
- Benzer şekilde düşük şarj katmanı gazlaşan bor oksidi soğutarak sistemde kalmasına yeterli olamamış ve prosesin bor kazanım randımanı % 56 gibi düşük bir değerde kalmıştır. Şarj katmanının yüksekliğinin arttırılmasıyla bu değer % 70 seviyelerine arttırılmıştır.
- Proses kolemanit cevherinin indirgenmesine olanak sağlamıştır. Yapılan ergitmede cevhere silisyumun da indirgenmesi göz önüne alınarak ilave edilen % 21 fazla alüminyum borun indirgenmesine olumlu katkı yapmış ve bor kazanım randımanı % 74,14 gibi yüksek bir değerde gerçekleşmiştir. Ürünün içerisine geçen silisyum miktarı ihmal edilecek kadar düşük değerde gerçekleşmiştir. Elde edilen ürün ergitilen elektrotun yüksekliği sebebiyle % 9,60 B ve % 4,13 kalıntı Al içermektedir.
- Proses borik oksidin antrasitle indirgenmesinde kullanılmış ve curuf yüzeyinde oluşan yüksek sıcaklık sayesinde bor indirgenme reaksiyonlarının kolaylıkla gerçekleştiği görülmüştür. Yapılan bu üretimde curuf miktarının proses boyunca sabit oluşu prosesin kontrolünü kolaylaştırmıştır. Ancak borun yoğunluğunun düşük olması sebebiyle ürüne bor geçişi sınırlı miktarda gerçekleşmiş ve % 1,87 bor içeriğine sahip alaşım elde edilmiştir. Bu sonuç indirgenen bor atomlarının çöktürülmesi için şarjda demir talaşı ilavesinin kullanımının zorunluluğunu göstermektedir. Yüksek bor içeriğine sahip ürün elde etmek ancak tüketilir elektrot yerine grafit elektrot kullanarak ve demir içeriğini demir talaşından elde etmekle mümkün olacaktır.
- Karbon ile yapılan ergitmede borun yoğunluğunun düşük olmasından ötürü indirgenen bor ürüne geçemezken, alüminyum ile yapılan üretimde bu problemin

yaşanmaması, alüminyum ile yapılan ergitmede AlB_2 fazının oluştuğunu ve bu fazın curuf içerisinde tabana doğru ilerleyerek ürünün bor içeriğinin arttırılmasına olanak sağladığını göstermektedir.

- Yapılan deneylerde prosesin başarıyla sürdürülmesi için elektrot dalma derinliğinin kontrolünün en önemli parametre olduğu ortaya koyulmuştur. Elektrot dalma derinliğinin yüksek olması curufun soğumasına, prosesin uzamasına ve istenenden fazla elektrot ergitilmesine yol açmaktadır.
- Yapılan ergitme deneylerinde elektrot curuf yüzeyinde tutularak en yüksek seviyede enerji girişi sağlanmış, curufun homojen olarak yüksek sıcaklıkta tutulması başarılmıştır.
- Kolemanit cevherinin yüksek kalsiyum oksit içeriği sebebiyle kolemanit ile yapılan deneylerde miktar olarak daha fazla curuf oluşmuştur. Artan curuf miktarı direnç boyunu arttırarak birim zamanda daha fazla güç üretilmesini sağlamıştır.
- Proseste istenen bileşimde ferrobör üretmek için reaksiyonların başarıyla gerçekleşmesi kadar, ergitilen elektrot miktarı kontrolü de büyük önem taşımaktadır. Yapılan deneylerde bor oksit için 1 g/s elektrot ergitme hızı ile 4,93 g/s curuf ergitme hızı istenen ferrobör bileşimini sağlamıştır. Kolemanit için aynı değer daha fazla curuf içerdiği için 1 g/s elektrot ergitme hızına karşılık 6,2 g/s curuf ergitme hızıdır.

Bu çalışma daha büyük güç kapasitesine sahip ve otomatik kontrollü bir fırında uygulanarak küçük pota ve manuel kontrol sebebiyle düşen bor kazanım oranı ve artan alüminyum tüketim miktarı detaylı olarak incelenmelidir. Farklı curuf sıcaklıkları için proses çıktıları araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Habashi F., (1997). Handbook of Extractive Metallurgy I, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [2] Yucel O., Addemir O. ve Tekin A., (1992). "The Optimization of Parameters for the Carbothermic Production of Ferroboration", Infacon 6, 1:285-289.
- [3] Yucel O., Addemir O., Çınar F. ve Tekin A., (1995). "Mechanism of Ferroboration Formation in a DC Electric Arc Furnace", Infacon 7, 1:647-654.
- [4] Zambrano A. R., (1985). "Production of Ferroboration", US4509976A.
- [5] Polyakov O., (2013). Handbook of Ferroalloys: Theory and Technology, Twelfth Edition, Elsevier, Oxford.
- [6] Yücel O., (1992). Karbotermik Ferroboration Üretim Parametrelerinin Optimizasyonu, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] Baudis U. ve Fichte R., (2000). "Boron and Boron Alloys", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [8] Birol B., (2013). Elektro Curuf Ergitme (Esr) Yöntemiyle Çelik Hurdalarından Kaliteli Çelik Üretimi ve Curuf Özelliklerinin Modellenmesi, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [9] Kharicha A., Karimi-Sibaki E., Wu M., Ludwig A. ve Bohacek J., (2018). "Review on Modeling and Simulation of Electroslag Remelting", Steel Res. Int., 89:1-20.
- [10] Melgaard D. K., Williamson R. L. ve Beaman J. J., (1998): "Controlling remelting processes for superalloys and aerospace Ti alloys", Jom, 50:13-17.
- [11] Karimi-Sibaki E., Kharicha A., Bohacek J., Wu M. ve Ludwig A., (2015). "A Dynamic Mesh-Based Approach to Model Melting and Shape of an ESR Electrode", Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci., 46(5): 2049-2061.
- [12] Dong Y., Jiang Z., Liu H., Chen R. ve Song Z., (2012). "Simulation of Multi-electrode ESR Process for Manufacturing Large Ingot", ISIJ Int., 52(12):2226-2234.
- [13] Du G., Li J. ve Wang Z. B., (2017). "Effect of Operating Conditions on Inclusion of Die Steel during Electroslag Remelting". ISIJ Int., 58:78-87

- [14] Modeling, Estimation, and Control of Electroslag Remelting Process,” The University Of Texas At Austin, Austin, ABD.
- [15] Ahn S., (2010). “Model-Based Control of Electroslag Remelting Process Using Unscented Kalman Filter”, Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control, 132:011011-9.
- [16] Schwenk M. ve Friedrich B., (2017). “Role and Effects of Slag Components in ESR Processes,” IME Process Metall. Met. Recycl., 1-14.
- [17] Song J., Wang C., and Li S., (2014). “Effects of Electrode Immersion Depth and Remelting Rate on Electroslag Remelting Process”, China Foundry, 11(3):163-167.
- [18] Jackman L. A., (1998). “Specialty Metals Processing Consortium: The Perspective of Industrial Members,” Jom, 50(3):26-29.
- [19] Mitchell A., (1981). “The Chemistry of ESR Slags”, Can. Metall. Q., 20(1):101-112.
- [20] Cameron J., Etienne M. ve Mitchell A., (1970). “Some Electrical Characteristics of a DC Electroslag Unit”, Metall. Trans., 1(7):1839–1844.
- [21] Hara S., Hashimoto H. ve Ogino K., (1983). “Electrical Conductivity of Molten Slags for Electroslag Remelting,” Trans. Iron Steel Inst. Japan, 23(12):1053-1058.
- [22] Mehrabi K., Rahimpour M. ve Shokuhfar A., (2005). “The Effect of Slag Types and Melting Rate on Electro-Slag Remelting (ESR) Processing”, International Journal of Iron And Steel Society of Iran, 2(1):37-42.
- [23] Chiho W. ve Shunhua X., (1993). “Electrical Conductivity of Molten Slags of $\text{CaF}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaF}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ Systems for ESR.,” ISIJ Int., 33(2):239–244.
- [24] Sasaki T. T., Ohkubo T., Une Y., Kubo H., Sagawa M. ve Hono K., (2015). “Effect of Carbon on the Coercivity and Microstructure in Fine-Grained Nd-Fe-B Sintered Magnet”, Acta Mater., 84:506–514.
- [25] Kim A. S., Camp F. E. ve Dulis E. J., (1990). “Effect of Oxygen, Carbon, and Nitrogen Contents on the Corrosion Resistance of NdFeB Magnets”, IEEE Trans. Magn., 26(5):1936-1938.
- [26] Sadullahoglu G., (2014). “Effect of Al and Cu Additions on Microstructure and Magnetic Properties of NdTb-FeCo-B Magnets”, Acta Physica Polonica, 125(5):1172-1175.
- [27] Bhardwaj B., (2014). The Complete Book on Ferroalloys, Niir Project Consultancy Services, New Delhi.
- [28] ASTM A323 - 05, Standart Spefication for Ferrobaboron, ASTM, Philadelphia.
- [29] DIN 17567:2004-02, Ferrobabor-Technische Lieferbedingungen, DIN, Berlin.
- [30] Yücel O., Cinar F., Addemir O. ve Tekin A., (1996). “The Preparation of Ferrobaboron and Ferrovandium by Aluminothermic Reduction,” High Temp. Mater. Process., 15:103-109.
- [31] L. G. E. Sussman, R.C., (1986). Method Of Producing Boron Alloy, US Patent: 4,572,747.

- [32] Singhal S. C., (1986). Production of Ferroboron by the Silicon Reduction of Boric Acid, US Patent: 4602950.
- [33] Fichte R., Breuer F., Hahn R. ve Retalsdof H., (1985). Process for Carbothermic Production of Ferroboron or Ferroborensilicon Alloy, UK Patent: GB2155494(A).
- [34] Hildebrand F. S. ve Wong C. E., (1984). Multistage Process for Preparing Ferroboron, US Patent: 4,486,226.
- [35] Hamada Y., Inatani T. ve Ito T., (1983). Method for Producing Fe-B Molten Metal, US Patent: US4397691A.
- [36] Chandra S., (1987): Process for Carbothermic Production of Ferroboron Alloys, UK Patent: 2180259-A.
- [37] Takeuchi H. S., Yuichi S., (2003). "High- Purity Ferroboron by Using Inexpensive Mass-Produced Steel as a Base Iron, US Patent: US20030183041A1.
- [38] Zhao Z. H. J., Wang S.H. ve Cui X.J., (2012). "Thermodynamic Research of Boron Oxide Reducing with Carbothermic Method", *Appl. Mech. Mater.*, 236:755-758.
- [39] Tas E., (2007). Production of Ferroboron in Direct Current Electrical Arc Furnace, Patent:WO2007026192A1.
- [40] Sibaki E. K., (2015). Multiphysics simulation of electrosag remelting process, Doktora Tezi, Montanuniversität Leoben, Leoben.
- [41] Tweten D. J., (2004). Thermal and electrical model of the electrode of the electrosag remelting process, The University Of Texas At Austin, Austin.
- [42] Arh B., Podgornik B. ve Burja J., (2016) "Electrosag remelting: A Process Overview," *Mater. Tehnol.*, 50(6):971-979.
- [43] Choudhury A., "State of the Art of Superalloy Production for Aerospace and Other Application Using VIM/VAR or VIM/ESR.," *ISIJ Int.*, vol. 32, no. 5, pp. 563–574, 1992.
- [44] Dong Y., Jiang Z., Xiao Z. ve Li Z., (2010). "Calcination of Slags for Electrosag Remelting," *Cent. Iron Steel Res. Inst.*, 17(8):1-5.
- [45] Karimi Sibaki E., Kharicha A., Wu M., Ludwig A., Holzgruber H., Ofner B. ve Ramprecht M., (2013). "A Numerical Study on The Influence of the Frequency of the Applied Ac Current On The Electrosag Remelting Process", *Proceedings of the 2013 International Symposium on Liquid Metal Processing & Casting*, 22-25 Eylül 2013, Austin.
- [46] Karimi-Sibaki E., Kharicha A., Wu M., Ludwig A. ve Bohacek J., (2018). "Confrontation of the Ohmic Approach with the Ionic Transport Approach for Modeling the Electrical Behavior of an Electrolyte" *Ionics*, 24:2157–2165.
- [47] Kharicha A., Ludwig A. ve Wu M. H., (2014). "On Melting of Electrodes During Electro-Slag Remelting", *ISIJ Int.*, 54:1621-1628.
- [48] Dilawari A. H., Szekely J., ve Eagar T. W., (1978). "Electromagnetically and Thermally Driven Flow Phenomena in Electrosag Welding", *Metall. Trans. B*, 9B:371-381.

- [49] Fezi K., Yanke J. ve Krane M. J. M., (2015). "Macrosegregation During Electroslag Remelting Of Alloy 625", Metall. Mater. Trans. B, 46B:766-779.
- [50] Paar A., Schneider R., Zeller P., Reiter G., Paul S. ve Würzinger P., (2014). "Effect of Electrical Parameters on Type and Content of Non-Metallic Inclusions After Electro-Slag-Remelting", Steel Research Int. 85:570-78.
- [51] Wang F., Chen X.C. ve Guo H.J., (2013). "Aluminum deoxidation of H13 hot die steel through inert gas protection electros slag remelting", Iron Steel Technol., 10:99-107.
- [52] Zhang L.F., Thomas B.G., (2003). "State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness", ISIJ Int., 43(3):271-291.
- [53] Chen X.C., Shi C.B., Guo H.J., Wang F., Ren H. ve Feng D., (2012). "Investigation of Oxide Inclusions and Primary Carbonitrides in Inconel 718 Superalloy Refined Through Electros slag Remelting Process", Metall. Mater. Trans. B, 43(6):1596-1601.
- [54] Mitchell A., Reyes-Carmona F. ve Samuelsson E., (1984). "The Deoxidation of Low-Alloy Steel Ingots During ESR", ISIJ Int., 24(7):547-556.
- [55] F. Reyes-Carmona, A. Mitchell, "Deoxidation of ESR Slags", ISIJ Int., 32(4):529-537.
- [56] Zhou D.G., Xu W.G., Wang P., Fu J., Xu J.H., Wang C.S. ve Xu D.M., (1992). "Control and Behavior of Oxygen During Electros slag Remelting of Bearing Steel", Iron Steel., 33:13-17.
- [57] Shi C.B., Chen X.C., Guo H.J., Zhu Z.J. ve Ren H., (2012). "Assessment of Oxygen Control And Its Effect On Inclusion Characteristics During Electros slag Remelting of Die Steel", Steel Res. Int., 83(5):472-486.
- [58] Huang X., Li B. ve Z. Liu A., (2018). "Coupled Mathematical Model of Oxygen Transfer in Electros slag Remelting Process", International Journal of Heat and Mass Transfer, 120:458-470.
- [59] Wang Q., Li G., Gao Y. He Z. ve Li B., (2017). "A Coupled Mathematical Model And Experimental Validation Of Oxygen Transport Behavior In The Electro-Slag Refining Process", J Appl Electrochem, 47(4):445-456.
- [60] Björklund J., (2008). Thermodynamic Aspects on Inclusion Composition and Oxygen Activity during Ladle Treatment, Doktora Tezi, Royal Institute of Technology, Stockholm.
- [61] Chang L. Z., Shi X.F., Yang H.S. ve Li Z.B., (2009). "Effect of Low-Frequency AC Power Supply During Electros slag Remelting on Qualities of Alloy Steel", Journal of Iron and Steel Res Int., 16:7-11.
- [62] Goldstein D. A. ve Fruehan R. J., (1999). "Mathematical Model for Nitrogen Control in Oxygen Steelmaking", Metall Mater Trans B, 30:945-956.
- [63] Wei J. H. ve Mitchell A., (1984). "Changes in Composition During AC ESR—II. Laboratory Results and Analysis", Acta Metall. Sin., 20:280-287.

- [64] Kato M., Hasegawa K., Nomura S. ve Inouye M., (1983). "Transfer of Oxygen and Sulfur During Direct Current Electroslag Remelting", *Trans ISIJ*, 23:618-627.
- [65] Kawakami M., Takenaka T. ve Ishikawa M., (2002). "Electrode Reactions in DC Electroslag Remelting of Steel Rod", *IronmakingSteelmaking*, 29:287-292.
- [66] Zhang G. H., Chou K. C. ve Li F. S., (2014). "Deoxidation of Liquid Steel With Molten Slag by Using Electrochemical Method", *ISIJ Int.*, 54:2767-2771.
- [67] Q., Liu Y., Wang F., Li G., Li B. ve Qiao W., (2017). "Numerical Study on the Effect of Electrode Polarity on Desulfurization in Direct Current Electroslag Remelting Process Wang", *Metallurgical And Materials Transactions B*, 48(5):2649-2663.
- [68] Hou D., Jiang Z. H., Dong Y., Gong W., Cao Y. ve Cao H., (2017). "Effect of Slag Composition on the Oxidation Kinetics of Alloying Elements during Electroslag Remelting of Stainless Steel: Part-1 Mass-transfer Model", *ISIJ Int.*, 57:1400-1409.
- [69] Mitra U. ve Eagar T.W., (1984). "Slag-Metal Reactions During Welding: I. Evaluation and Reassessment of Existing Theories", *Metall. Trans. A*, 15A:217-227.
- [70] Hernandez-Morales B. and Mitchell A., (1999). "Review of Mathematical Models of Fluid Flow, Heat Transfer and Mass Transfer in Electroslag Remelting Process", *Ironmaking&Steelmaking*", 26:423-438.
- [71] Wang Q., Liu Y., Li G., Gao Y., He Z. ve Li B., (2018). "Predicting Transfer Behavior of Oxugen and Sulfur in Electroslag Remelting Process", *Applied Thermal Engineering*, 129:378-388.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : İbrahim Gökhan GÜNDÜZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 25.11.1987/Balıkesir
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : iggunduz@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Met. ve Malz. Müh.	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Çift Lisans	Makine Müh.	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
Lisans	Met. ve Malz Müh.	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
Lise	Fen Bilimleri	Şükrü Şankaya A.L.	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2012	Bursa Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2011	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2010	İGG Metalurji	İşletme Sahibi

YAYINLARI

Makale

1. Gündüz İ.G. ve Ekerim A., (2019). “Production of Ferroboron by Using Redesigned ESR Process Called Electroslag Melting for Alloying by Reductions (ESMAR)”, Materials Research Express, 6(4):046508.

Proje

1. Kompozit Peletlerden Demir Tanesi Üretiminde Redükleyici Olarak Plastik Atık Kullanımının Araştırılması (09/2011-09/2013, Araştırmacı)

ÖDÜLLERİ

1. TÜBİTAK BİDEB Doğrudan Yurt İçi Doktora Bursiyeri
2. İDDMİB 1. Metalik Fikirler Proje Pazarı, Sanayici Kategorisi Üçüncülüğü
3. TÜBİTAK BİDEB Yurt İçi Yüksek Lisans Bursiyeri
4. Yıldız Teknik Üniversitesi 2009-2010 Akademik Yılı Üniversite Üçüncülüğü
Mezuniyet Derecesi
5. Yıldız Teknik Üniversitesi 2009-2010 Akademik Yılı Fakülte Birinciliği Mezuniyet
Derecesi
6. Yıldız Teknik Üniversitesi 2009-2010 Akademik Yılı Bölüm Birinciliği Mezuniyet
Derecesi